

24
13



**“DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED POR
EL METODO DE POLVOS DE DEBIJE-SCHERRER”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de

F I S I C O

P r e s e n t a

ALBERTO CLAVEL HERNANDEZ

Asesor de tesis: Adolfo Ernesto Cordero Borboa

FACULTAD DE CIENCIAS

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E . G E N E R A L .

- I. INTRODUCCION.
- II. ELEMENTOS DE CRISTALOGRAFIA GEOMETRICA.
 - II.1. Introducción.
 - II.2. La Red Cristalina, La Red Puntual y la Celda Unidad.
 - II.3. Los Elementos de Simetría en un Cristal.
 - II.3.1. Introducción.
 - II.3.2. Simetría de Traslación.
 - II.3.3. Simetría de Grupo Puntual.
 - II.4. Las Catorce Redes de Bravais.
 - II.5. Direcciones, Planos y Familias de Planos en una Red Puntual Espacial.
 - II.6. La Red Recíproca y las Distancias Interplanares en la Red Directa.
- III. DIFRACCION DE RAYOS X POR CRISTALES.
 - III.1. Introducción.
 - III.2. Geometría de la Difracción de los Rayos X por Cristales.
 - III.3. Difracción por un Arreglo Unidimensional de Red de Motivos Moleculares.
 - III.4. Difracción por un Arreglo Bidimensional de Red de Motivos Moleculares.
 - III.5. Difracción por un Arreglo Tridimensional de Red de Motivos Moleculares.
 - III.6. La Ley de Bragg.
 - III.7. Reflexiones Sistemáticamente Ausentes.

IV. EL METODO DE DIFRACCION POR POLVOS DE DEBIJE-SCHERRER.

IV.1. El Método de Difracción por un Polvo.

IV.2. El Método de Debye-Scherrer.

IV.3. Identificación de Fases Cristalinas.

V. DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED.

V.1. Introducción.

V.2. Indexación de Patrones de Difracción de Polvos.

V.3. Método de Taupin para Indexar Patrones de Difracción de Polvos.

V.4. Determinación Precisa de Parámetros de Red.

V.4.1. Fuentes Sistemáticas de Error.

V.4.2. La Función de Extrapolación de Nelson y Riley.

V.4.3. El Método de Cohen.

VI. PROGRAMA DE COMPUTO PARA LA DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED POR EL METODO DE POLVOS DE DEBIJE-SCHERRER.

VI.1. Introducción.

VI.2. Descripción Metodológica del Programa.

VI.3. Descripción Operacional del Programa.

VI.4. El Diagrama de Flujo.

VII. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

APENDICE. LISTADO DEL PROGRAMA.

I. INTRODUCCION.

Dentro de las aplicaciones de la difracción de los rayos X, la determinación precisa de los parámetros de la red es una de las más importantes. Esta aparece, por ejemplo: a) cuando se estudian soluciones sólidas, ya que los parámetros de red de una solución sólida varían con la concentración del soluto, b) para determinar coeficientes de expansión térmica, al medir los parámetros de red como una función de la temperatura, etc. Comúnmente, los cambios que ocurren en los parámetros de red son muy pequeños y se hace necesario efectuar la determinación de estos con la máxima precisión posible.

Los cálculos necesarios para determinar parámetros de red con una alta precisión requieren siempre de un proceso previo denominado "indexación", que consiste en la determinación de los índices de reflexión que corresponden a cada una de las reflexiones observadas en el patrón de difracción y, simultáneamente, en la identificación del sistema cristalino al que pertenece la muestra que se estudia. Este proceso, con frecuencia, es muy laborioso y de ordinario, requiere del uso de una computadora, especialmente cuando se analizan muestras cristalinas que pertenecen a sistemas cristalinos de baja simetría.

La importancia del tema ha dado origen a una gran cantidad de trabajo desarrollado al respecto, por ejemplo, los trabajos de P. Scherrer en 1918 para indexar fotografías de polvos de cristales con simetría cúbica, de M. U. Cohen, quien aplicando el método de mínimos cuadrados en 1934, desarrolló un método para la determinación de parámetros de red, de R. Hess

(1948), T. Ito (1949) quienes desarrollaron diferentes métodos para indexar patrones de polvos. Basándose en estos métodos, y/o en el método de Cohen, varios autores han desarrollado algoritmos de cálculo y programas para computadora, para efectuar la indexación de patrones de difracción de polvos y/o el cálculo de parámetros de red de una manera automática, destacándose, por su sencillez, el método para indexar patrones de polvos desarrollado por D. Taupin y A. Guinier en 1966.

El objetivo del trabajo que a continuación se presenta, es el de crear, en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la U.N.A.M., un programa de cómputo que permita efectuar, de una manera confiable, relativamente simple y rápida y económica, trabajos de determinación del sistema cristalino, la red espacial (red de Bravais), la asignación de índices de reflexión y, en especial, el cálculo preciso de los parámetros de red en muestras cristalinas conocidas (de dos fases cristalinas máximo) ó desconocidas puras (de una fase cristalina con una mínima concentración de impurezas).

Se ha escogido a la técnica de polvos de Debye-Scherrer para la detección de los haces difractados por ser particularmente eficiente para determinar parámetros de red con una alta precisión, ya que con el equipo más modesto es posible alcanzar precisiones desde 1 parte en 1,000 hasta 5 partes en 10,000 y utilizando equipo sofisticado, es posible alcanzar valores con precisión de hasta 5 partes en 100,000. Por otra parte, el

aparato empleado es relativamente barato, y la técnica es fácil de dominar en poco tiempo. Por considerarlo como el más sencillo, dentro de los métodos sistemáticos y confiables para indexar patrones de polvos, se utiliza el método de Taupin para efectuar la indexación de las líneas del patrón de difracción. Los errores estocásticos, al determinar los parámetros de red, son tratados mediante el método de mínimos cuadrados de Cohen, ya que es un método muy confiable y relativamente simple. Los errores sistemáticos son tratados analíticamente mediante la función de extrapolación de Nelson-Riley, ya que esta función permite utilizar, con confianza, información proveniente de ángulos de difracción "teta" de hasta 30° . El programa está escrito en lenguaje BASIC para aplicarse en una computadora BURROUGHS B7000/B6000 Series. Se escogió esta máquina, debido a su rapidez de procesamiento y a que en la U.N.A.M. se posee una gran cantidad de terminales para ella. El programa se ha desarrollado para aplicarse a todos los sistemas cristalinos, excepto al triclinico, ya que es el que menos simetrías y más número de incógnitas posee.

Para poder comprender mejor el problema de la indexación de patrones de difracción por polvos y el cálculo preciso de parámetros de red, mediante la técnica de Debye-Scherrer, se presenta primero, en este trabajo, los fundamentos de la cristalografía geométrica y de la difracción de los rayos X por cristales desde un punto de vista geométrico, y se explica el método de polvos de Debye-Scherrer y su aplicación en la iden-

tificación de sustancias cristalinas desconocidas. Sentadas estas bases, se expone, entonces, la teoría necesaria de la indexación de patrones de difracción de polvos y el cálculo preciso de parámetros de red, para, enseguida, presentar el programa de cómputo desarrollado en base a esta teoría y, finalmente, exponer algunas aplicaciones. Un listado del programa se presenta en el apéndice.

II. ELEMENTOS DE CRISTALOGRAFIA GEOMETRICA.

II.1. INTRODUCCION.

Uno de los criterios mas utilizados para describir a la materia en estado sólido, es el de clasificarla según el alcance del orden geométrico de las moléculas que lo constituyen. De acuerdo a esta clasificación, existen sólidos amorfos y sólidos cristalinos. En el primer caso, este alcance es muy pequeño, de únicamente unas distancias intermoleculares (p. ej. 4 Å para el Si amorfo), en contraste, en los sólidos cristalinos este orden llega a ser de mm. o aún más, en el caso de grandes monocristales. Se puede definir a un cristal como un conjunto de átomos ligados químicamente, obtenible en su totalidad mediante tres repeticiones traslacionales periódicas independientes aplicadas un número infinito de veces a una unidad molecular, denominada motivo molecular.

II.2. LA RED CRISTALINA, LA RED PUNTUAL Y LA CELDA UNIDAD.

La estructura material que se obtiene al aplicar las tres repeticiones periódicas traslacionales independientes a el motivo molecular es denominada red cristalina. Es conveniente, para su estudio, representar a la red cristalina mediante un conjunto de puntos ordenados en una disposición regular en el espacio, denominado red puntual espacial, o red puntual espacial directa. Para generarla, se asocia un punto geométrico a un motivo molecular de la red cristalina y se aplican a este punto las traslaciones independientes que caracterizan a la red cristalina. La red puntual representará, entonces, a la periodicidad traslacional de la red cristalina.

Geométricamente, una red puntual espacial se puede definir como un arreglo infinito de puntos en el espacio, en el cual cada punto tiene idénticos alrededores a los de los demás puntos. O sea, que cuando la red puntual se observa en una dirección particular cualquiera desde un punto de la red, tendrá la misma apariencia que cuando se observa en la misma dirección desde cualquier otro punto de la red. Si se unen los puntos de la red espacial, se observa que se van formando una serie de celdas de caras paralelas o paralelepípedos; cada uno de ellos contiene, en el cristal real, unidades completas del motivo del cristal. De acuerdo a la forma en la cual se construyeron, cada uno de estos paralelepípedos será idéntico a los demás y, por consiguiente, se puede tomar a cualquiera de ellos como base o módulo espacial para reproducir completamente a la red puntual espacial. Tales paralelepípedos son denominados celdas unidad. Las dimensiones y la forma de la celda unidad se describen mediante tres vectores \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 que se dibujan a partir de una esquina (tomada como origen) de la celda unidad (Fig. II-1). Las magnitudes de estos tres vectores, y los ángulos entre cada par de ellos, denominados α , β y γ (definidos en la Fig. II-1), son llamados las constantes o los parámetros de la red.

Existen muchas alternativas para seleccionar una celda unidad en una red puntual espacial dada y estas pueden contener a uno o a varios de los puntos de la red puntual espacial.

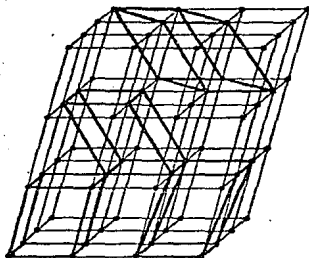


Fig.II-1. Red puntual espacial con varias alternativas de elección para la celda unidad.

En el primer caso se dice que se tiene una celda unidad primitiva (celdas P en la fig.II-2), y en el segundo, una celda unidad no primitiva o múltiplemente primitiva (celda NP en la fig. II-2). Las celdas no primitivas más utilizadas, son aquellas que contienen 2, 3 y 4 puntos de red. La elección de un tipo de celda, de entre las posibles para describir a un cristal, dependerá de cual de ellas sea la que represente mejor a las simetrías que existan en la red cristalina.

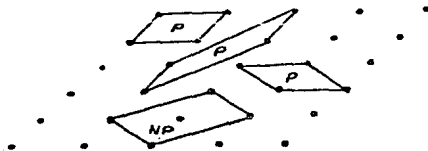


Fig.II-2. Celdas unidad primitivas y no primitiva en una red puntual bidimensional.

II.3. LOS ELEMENTOS DE SIMETRÍA EN UN CRISTAL.

II.3.1. Introducción. El arreglo atómico regular que presentan los cristales puede ser descrito por sus simetrías. Se dice que un cuerpo o estructura es simétrica, cuando las partes que la componen están arregladas de tal forma que coincide consigo misma, es decir, permanece invariante, después de que le son aplicadas ciertas operaciones geométricas denominadas operaciones de simetría. Los elementos geométricos con respecto a los cuales se aplican tales operaciones son llamados elementos de simetría.

Para el estudio de un cristal, es conveniente subdividir a las operaciones de simetría en tres categorías:

- a) de traslación.
- b) de grupo puntual.
- c) de grupo espacial.

Para los objetivos de este trabajo, únicamente se considerará a las dos primeras categorías.

II.3.2. Simetría de Traslación. La operación de simetría de traslación es, de hecho, la que caracteriza a los sólidos cristalinos. Ya que la red puntual espacial se ha obtenido a partir de la estructura cristalina sustituyendo cada motivo molecular por un punto de red, entonces, cada punto de la red puede hacerse coincidir con otro punto mediante la aplicación de un vector de traslación \vec{T} definido de la siguiente forma:

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_0 + n_2 \vec{b}_0 + n_3 \vec{c}_0 \quad \dots \quad (\text{II.1})$$

donde \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 son tres vectores independientes que pasan por puntos de la red y que generan una celda primitiva, denominados vectores primitivos, y n_1 , n_2 y n_3 son números enteros cualesquiera.

II.3.3. Simetría de Grupo Puntual. Una operación de simetría puntual es aquella que se especifica con respecto a un punto en el espacio, el cual permanece fijo durante la aplicación de la operación. Las operaciones de simetría puntual se clasifican en los seis grupos siguientes:

- i) Identidad.
- ii) Rotación.
- iii) Reflexión.
- iv) Inversión.
- v) Rotoinversión.
- vi) Rotoreflexión.

y se describen enseguida.

- i) Identidad. La operación identidad es aquella que al operar sobre un objeto le deja tal y como está. Esto es, le hace nada.
- ii) Rotación. Se dice que un objeto posee un eje de simetría rotacional de orden n , si permanece invariante después de que se le ha aplicado una rotación de $360^\circ / n$ con respecto a tal eje; esta rotación es llamada, también, rotación propia o pura de orden n . Debido a que estos elementos de simetría deben de ser consistentes con la simetría traslacional de la red, solamente pueden existir ejes de

simetría rotacional de orden 1 (que se identifica con la operación identidad), 2, 3, 4 y 6.

- iii) Reflexión. La operación de reflexión a través de un plano consiste en que dado un punto (x,y,z) en el espacio, se traza, imaginariamente, una perpendicular al plano que pase por (x,y,z) y se coloca un nuevo punto sobre esta línea a igual distancia del plano que el punto (x,y,z) , pero en el otro lado del plano. El plano es el elemento de simetría y es denominado plano especular o espejo. El nuevo punto, se dice, es la imagen especular, o el enantiomorfo, del punto (x,y,z) . Por ejemplo, si en el sistema coordinado X,Y,Z el espejo contiene a los ejes X y Z , la imagen especular del punto (x,y,z) será el punto $(x,-y,z)$.
- iv) Inversión. La operación de simetría de inversión es llamada también inversión a través de un punto o centro de simetría, y coloca a el punto de coordenadas (x,y,z) en la posición $(-x,-y,-z)$, cuando se toma a el centro de simetría como origen. De esta manera, se observa que cada punto de red en una red puntual es un centro de simetría de la red. Esto se ve claramente si nos referimos a la ecuación (II.1), ya que los valores para n_1 , n_2 , y n_3 pueden ser positivos o negativos. Sin embargo, puesto que el origen de la red puntual se puede escoger arbitrariamente en cualquier estructura cristalina dada, entonces, en un cristal dado con un centro de simetría, éste no necesariamente coincide con un punto de red.





- v) Rotoinversión. La operación de simetría de rotoinversión es un tipo de operación de simetría compuesta, esto es, consiste de el producto de otras dos operaciones. Por lo general, cada una de estas dos operaciones no será, por sí misma, una operación de simetría para un cristal que posea la simetría de rotoinversión. La operación de rotoinversión consiste en una rotación de orden n alrededor de un eje, seguida por una operación de inversión a través de un centro de inversión contenido en el eje de rotación.
- vi) Rotoreflexión. La operación de rotoreflexión es, al igual que la operación de rotoinversión, una operación de simetría compuesta, y consiste de una rotación de orden n alrededor de un eje, seguida por una reflexión a través de un espejo normal a el eje de rotación. Las rotaciones efectuadas en una operación de rotoinversión o de rotoreflexión, son denominadas rotaciones impropias.

En la tabla I-1 se presentan los símbolos numéricos y gráficos que se utilizan para especificar a cada uno de los elementos de simetría puntual.

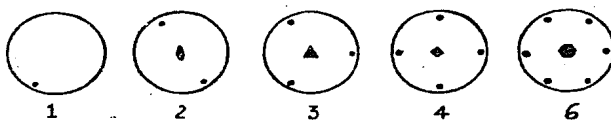
Es posible expresar a las operaciones de rotoinversión en términos de las operaciones de rotoreflexión. Esto se hace enseguida.

En las figuras III.3, se muestran, a manera de ilustración, los patrones obtenidos al aplicar algunas de las operaciones de simetría puntual. La figura III.3(A) ilustra las rotaciones

TABLA II - 1

ELEMENTO DE SIMETRIA.	SIMBOLO NUMERICO	SIMBOLO GRAFICO	
CENTRO DE INVERSION.	$i = \bar{1}$	o	
PLANO ESPECULAR	$m = \bar{2}$	PERPENDICULAR AL PAPEL 	EN EL PLANO DEL PAPEL 
EJE DE ROTACION DE ORDEN 1 2 3 4 6	1 2 3 4 6		
EJES DE ROTACION (ROTACION) DE ORDEN 1 2 3 4 6	1 2 3 4 6 1 2 3 4 6 1 2 3 4 6 1 2 3 4 6 1 2 3 4 6		

puras, la figura II.3(B) las rotoinversiones y la figura II.3-(C) las rotoreflexiones. En estas figuras, cada dibujo esquematiza un estereograma con el polo del eje de simetría en el centro del círculo ecuatorial. Comparando las figuras II.3(B) y (C), es fácil darse cuenta de la equivalencia que existe entre las operaciones de rotoinversión y las de rotoreflexión. Esta equivalencia, como lo muestra la tabla II-1, es la siguiente: $\bar{1} = \bar{2}$, $\bar{2} = \bar{1}$, $\bar{3} = \bar{6}$, $\bar{4} = \bar{4}$ y $\bar{6} = \bar{3}$. La figura II.3(D) muestra la repetición de un objeto por un plano especular y por un centro de inversión. En la figura II.3(D-a) el plano especular es normal a el círculo ecuatorial; se denota mediante una línea gruesa que coincide con el espejo en la proyección estereográfica. En la figura II.3(D-b), el espejo coincide con el círculo ecuatorial. En la figura II.3(D-c), el centro de inversión está en el centro del círculo ecuatorial. Los círculos negros pequeños indican puntos sobre el plano del papel, y los círculos vacíos, puntos debajo de él. Si se compara a la figura II.3(A) con la figura II.3(D), se demuestra que (como se indica en la tabla II-1) $\bar{2} = m$ y que $\bar{1} = i$.



(D)

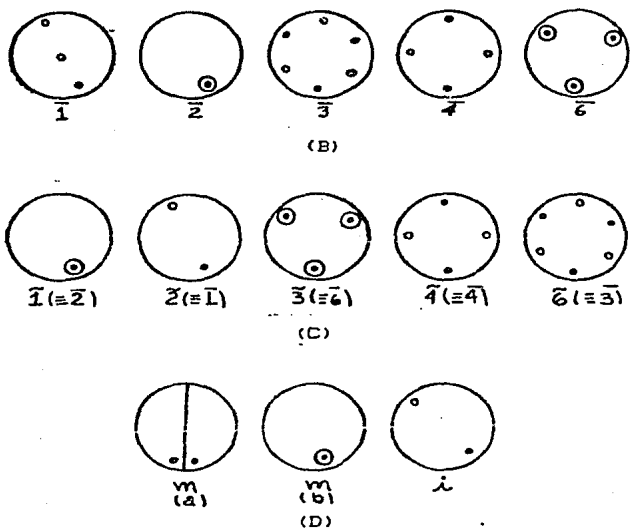


FIG. II.3. Patrones estereográficos de simetrías puntuales cristalográficas. (A) Rotaciones, (B) rotoinversiones, (C) rotoreflexiones, (D) reflexión e inversión.

Los anteriores elementos de simetría puntual son ordenados en grupos de simetría, y se ha demostrado que solamente existen 32 de estos grupos: los 32 grupos puntuales cristalográficos tridimensionales. Estos 32 grupos puntuales describen las simetrías de las propiedades físicas macroscópicas de los cristales, como son: resistencia eléctrica, expansión térmica, índices de refracción, esfuerzos de cedencia, etc.

Los grupos puntuales pueden ser agrupados, a la vez, en siete

TABLA II-2

SISTEMA CRISTALINO	SIMETRIA ROTACIONAL	PARAMETROS DE RED
TRICLINICO	NINGUNA	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
MONOCLINICO	UN EJE DOBLE	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 ; \alpha = \gamma = 90^\circ < \beta$
ORTORROMBICO	TRES EJES DOBLES A 90°	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ROMBOEDRAL*	UN EJE TRIPLE	$a_0 = b_0 = c_0 ; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ*$
TETRAGONAL	UN EJE CUADRUPLE	$a_0 = b_0 \neq c_0 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
HEXAGONAL	UN EJE SEXTUPLE	$a_0 \neq b_0 = c_0 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
CUBICO	CUATRO EJES TRIPLES A $70^\circ 32'$	$a_0 = b_0 = c_0 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

* Lz celda convencional del sistema hexagonal. También se utiliza para cristales del sistema tetragonal.

* También llamado trigonal.

sistemas cristalinos, según el sistema coordinado respecto a el cual sean referidas las redes puntuales espaciales. Cada uno de estos sistemas cristalinos se puede definir rigurosamente en términos de las simetrías rotacionales características de los grupos puntuales que contiene. Los sistemas cristalinos, junto con sus simetrías rotacionales y los parámetros de red asociados son mostrados en la tabla II-2.

II.4. LAS CATORCE REDES DE BRAVAIS.

Es posible combinar arreglos lineales idénticos de puntos de diversas maneras para formar redes puntuales planas. Sin embargo, se ha demostrado que solamente existen cinco tipos de redes puntuales planas consistentes con las simetrías traslacional y rotacional inherentes a las estructuras cristalinas. Estas redes planas son llamadas redes planas cristalográficas y se muestran en la figura II.4. En la columna izquierda de esta figura se presentan cada una de estas cinco redes puntuales, así como las celdas unidad que las caracterizan. Se muestran, también, los parámetros de la red que definen a las celdas unidad. En la columna derecha, correspondiente a cada una de las cinco redes puntuales, se indican los elementos de simetría característicos de cada una de ellas.

Cuando se sobreponen, de una manera sistemática, redes puntuales planas cristalográficas de un mismo tipo, por ejemplo, la cuadrada con la cuadrada, la rectangular con la rectangular, etc., se observa que solamente se pueden construir catorce re -

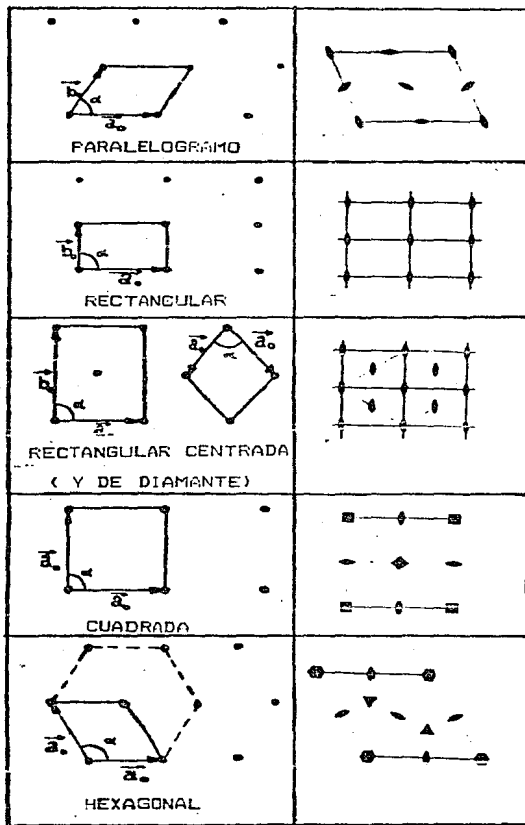


FIG.II.4. Las cinco redes planas cristalográficas y sus celdas unidad (columna izquierda) y elementos de simetría correspondientes (columna derecha).

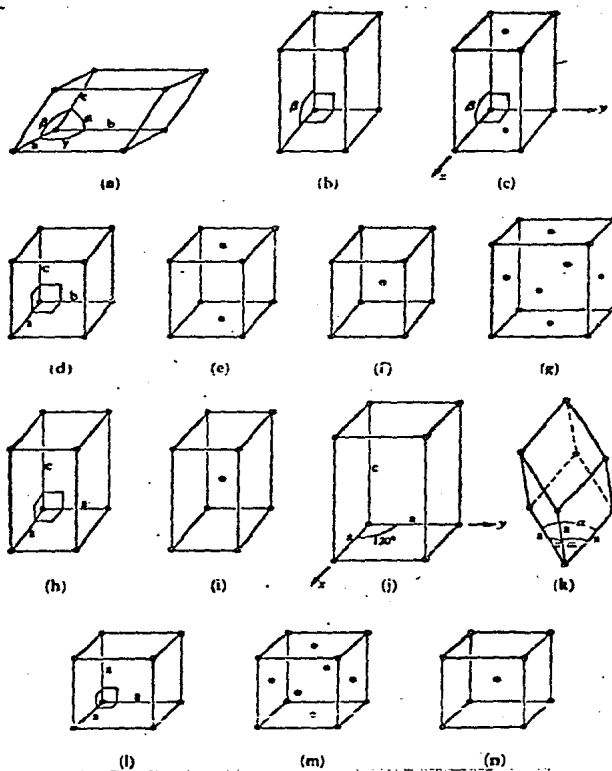


FIG. II. 5. Las catorce redes espaciales puntuales o de Bravais. (a) triclinica P. (b) monoclinica F. (c) monoclinica C. (d) ortorrómbica P. (e) ortorrómbica C. (f) ortorrómbica I. (g) ortorrómbica F. (h) tetragonal P. (i) tetragonal I. (j) hexagonal P. (k) romboedric P. (l) cúbica P. (m) cúbica F. (n) cúbica I.

des puntuales espaciales diferentes, consistentes con las simetrías rotacionales posibles en las redes cristalinas. Estas 14 posibles redes espaciales puntuales son llamadas Redes de Bravais o las catorce redes puntuales espaciales cristalográficas (Fig. II.5). Todos los cristales poseen alguna de las redes anteriores con un motivo molecular asociado con cada punto de la red.

II.5. DIRECCIONES, PLANOS Y FAMILIAS DE PLANOS EN UNA RED PUNTUAL ESPACIAL.

Para describir la dirección de cualquier línea recta en una red puntual espacial, primero se dibuja una segunda línea que pase por el origen y que sea paralela a la primera, después se dan las coordenadas (x, y, z) , no necesariamente enteras, de cualquier punto de la segunda línea - la cual también pasará por los puntos $(2x, 2y, 2z)$, $(3x, 3y, 3z)$, etc - y luego, mediante multiplicación o división, estas coordenadas se convierten a el conjunto de enteros mas pequeños primos entre si: uvw . Estos números encerrados entre paréntesis cuadrados $[uvw]$ son los índices que describen la dirección de la primera línea. Los índices negativos se escriben con una barra sobre el número, por ejemplo, $[\bar{u}vw]$. En la figura II.6a se ilustran algunas direcciones y sus correspondientes índices.

Es posible hacer pasar una infinidad de planos a través de una red puntual espacial. Cuando alguno de estos planos pasa por al menos tres puntos de la red, se le denomina plano racional, en caso contrario se denomina plano no racional.

* Los planos en una red puntual (racionales o no), se pueden agrupar en familias de planos paralelos. Y cada familia se puede caracterizar, a su vez, por una distancia interplanar y/o una orientación dentro de la red espacial.

La orientación de una familia de planos racionales, se describe mediante una terna de índices denominados índices de Miller, los cuales se determinan de la forma siguiente: a) se selecciona al plano de la familia mas cercano al origen sin que pase por él; b) se registran las intersecciones fraccionales que hace este plano con los vectores unidad \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 ; c) se calculan los recíprocos de estas intersecciones, y d) mediante multiplicación o división sobre estos recíprocos, se determinan tres enteros mínimos hkl, primos entre sí. Estos números hkl encerrados entre paréntesis redondos (hkl), son los índices de Miller de la familia de planos considerada (Fig. II. 8b). Los índices negativos se indican colocando un barra encima del número, por ejemplo, ($\bar{h}kl$). Existe una convención considerada en el caso de que un plano sea paralelo a uno o a varios de los ejes de la red. En este caso, se considera que la intersección ocurre en infinito y su recíproco se tomará igual a cero. Cuando se considera a los planos no racionales, el proceso seguido para obtener los índices que representan a la familia de planos paralelos es semejante a el proceso anterior, excepto que los tres enteros obtenidos no se reducen a los enteros mínimos, primos entre sí. Los índices obtenidos se denotan como (HKL) y se denominan índices de reflexión.

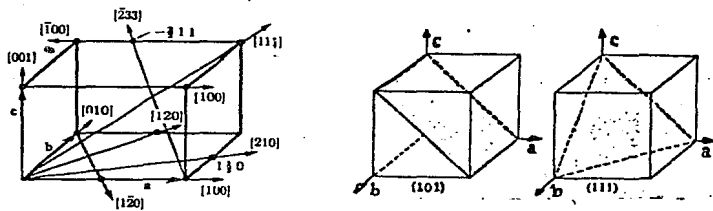


FIG.II.6. Índices de direcciones e índices de Miller para planos de red.

La distancia que existe entre dos planos consecutivos o entre el origen y el plano mas cercano al origen, en una familia de planos racionales o no racionales, es denominada distancia interplanar y se denota como d_{hkl} o bien, d_{HKL} respectivamente.

Los planos $(nh nk nl)$ son paralelos a los planos (hkl) y su distancia interplanar es de $1/n$ de la correspondiente a la de estos últimos planos. Esto se expresa analíticamente mediante la siguiente relación:

$$\dots \text{ (II.2)}$$

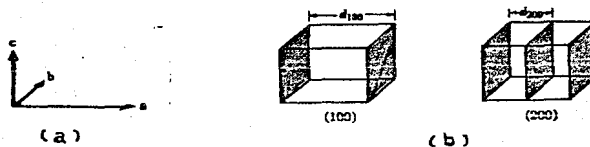


FIG.II.7. Dos familias diferentes de planos en una celda unidad ortogonal (b) y (a) ejes de la celda.

Un mismo plano puede pertenecer a dos familias diferentes, cuando los índices de una de las familias son múltiplos de los de la otra, por ejemplo, el plano (100) de la figura II.7, pertenece tanto a la familia (100) como a la (200).

Al describir planos en una red hexagonal, con frecuencia se utilizan cuatro ejes de referencia, los índices correspondientes son denotados entonces como $(hkil)$, y se conocen como los índices de Miller-Bravais de el plano. El índice adicional i , se obtiene a partir de un cuarto eje coordenado (eje \vec{I}) que se encuentra en el plano formado por \vec{a}_0 y \vec{b}_0 . (Fig. II.8), y forma un ángulo de 120° con el eje \vec{b}_0 positivo. De esta forma, las intersecciones de algún plano con los ejes \vec{a}_0 y \vec{b}_0 , determinan su intersección con el nuevo eje \vec{I} mediante la relación $h + k + i = 0$. Debido a que i es determinado por h y k , algunas veces es sustituido por un punto y el plano se describe mediante los índices de la siguiente manera: $(hk\cdot l)$, o inclusive, en algunas ocasiones el punto es omitido.

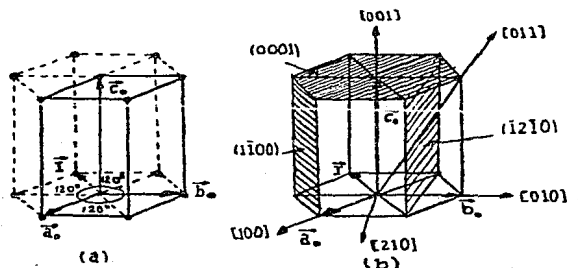


FIG. II.8. (a) Celda unidad hexagonal y (b) índices de planos y direcciones.

La red de Bravais romboedral se puede referir también respecto a el sistema hexagonal, en cuyo caso la celda unidad obtenida es no primitiva, ya que posee tres puntos de red por celda unidad, colocados en las posiciones 000 , $2/3 \ 1/3 \ 1/3$ y $1/3 \ 2/3 \ 2/3$, y su volumen es tres veces el de la celda romboedral. En la figura II.9 se muestra la celda romboedral primitiva con ejes $\vec{a}_1(R)$, $\vec{a}_2(R)$ y $\vec{a}_3(R)$, así como la celda hexagonal centrada con ejes $\vec{a}_1(H)$, $\vec{a}_2(H)$ y $\vec{a}_3(H)$.

Cuando se desea conocer los índices (HK·L) (en este caso las mayúsculas no se refieren a los índices de reflexión, se utilizan solamente para diferenciar a los índices asignados en el sistema hexagonal de los del sistema romboedral), referidos a ejes hexagonales de un plano cuyos índices (hkl) referidos a ejes romboedrales son conocidos, se utilizan las siguientes ecuaciones de transformación:

$$\begin{aligned} H &= h - k \\ K &= k - l \\ L &= h + k + l \end{aligned} \quad \dots \text{ (II.3)}$$

Así, por ejemplo, la cara (001) de la celda romboedral (se muestra sombreada en la figura II.9) tiene índices (01·1) en el sistema hexagonal.

La ecuación (II.3) permite determinar que cuando se describe una red romboedral con respecto al sistema hexagonal, la siguiente relación debe ser siempre cierta.

$$-H + K + L = 3k \quad \dots \text{ (II.4)}$$

Los parámetros de red de la celda romboedral, en términos de los parámetros de red de la celda hexagonal centrada, se expresan mediante las siguientes relaciones:

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c^2} \quad \dots \text{ (II.5)}$$

$$\text{sen } \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2 \sqrt{3 + (c/a_H)^2}} \quad \dots \text{ (II.6)}$$

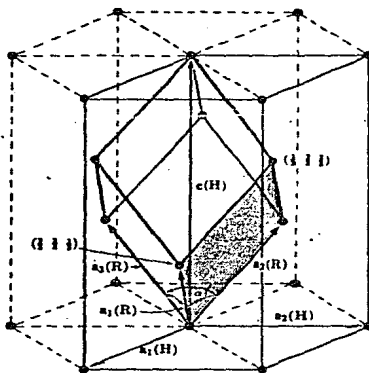


FIG. II.9. Celdas unidad hexagonal y romboedral en una red puntual romboedral.

II.6. LA RED RECÍPROCA Y LAS DISTANCIAS INTERPLANARES EN LA RED DIRECTA.

Un plano tiene dos dimensiones y con frecuencia resulta más cómodo, en difracción de rayos X, trabajar con su normal, la cual únicamente posee una dimensión. De esta manera, como la

dirección de la normal a un plano especifica la orientación de la familia a la cual pertenece ese plano en la red puntual espacial, y si la longitud asignada a cada normal es proporcional a el recíproco de la distancia interplanar de esa familia de planos, entonces los puntos en los extremos de tales normales escaladas, dibujadas a partir de un origen común, constituyen una red de puntos, denominada red recíproca. Existe una relación uno a uno entre cada una de las familias de planos (HKL) y cada uno de los puntos de la red recíproca, es por esto por lo que a cada punto de la red recíproca se le asignan los índices de la familia de planos asociada.

El concepto de red recíproca es muy importante, tanto a nivel teórico como experimental, ya que, junto con la interpretación de Bragg de la difracción de los rayos X por cristales en términos de reflexiones por planos internos (HKL), permite una interpretación más simple de la difracción de los rayos X por cristales.

Si llamamos d_{HKL} a la longitud de la normal escalada a la familia de planos (HKL), entonces, por definición:

$$V_{HKL} = \frac{1}{d_{HKL}} \quad \dots \quad (II.7)$$

En la figura II.10 se muestran los tres vectores unidad \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 de una red primitiva. El volumen de una celda unidad en esta red está dado por el área del paralelogramo sombreado de lados $|\vec{b}_0|$ y $|\vec{c}_0|$, multiplicada por la altura, dada por d_{100} :

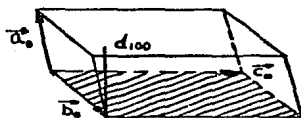


FIG.II.10. Celda unidad primitiva.

$$V = (\text{área}) d_{100} \quad \dots \text{ (II.8)}$$

o bien, utilizando notación vectorial:

$$V = \vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0 = |\vec{b}_0 \times \vec{c}_0| d_{100} \quad \dots \text{ (II.9)}$$

de donde

$$\frac{1}{d_{100}} = \frac{|\vec{b}_0 \times \vec{c}_0|}{\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0} \quad \dots \text{ (II.10)}$$

y, como la dirección de la normal a un plano se puede representar mediante un vector unidad \hat{n} , entonces la ecuación (II.7), en notación vectorial estará dada por:

$$\vec{v}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \hat{n} \quad \dots \text{ (II.11)}$$

combinando (II.10) y (II.11), se tiene que:

$$\vec{v}_{100} = \frac{1}{d_{100}} \hat{n} = \frac{\vec{b}_0 \times \vec{c}_0}{\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0} \quad \dots \text{ (II.12)}$$

De igual manera se pueden obtener expresiones semejantes para \vec{v}_{010} y \vec{v}_{001} pudiendo escribir entonces:

$$\vec{v}_{100} = \frac{\vec{b}_0 \times \vec{c}_0}{\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0}$$

$$\vec{v}_{010} = \frac{\vec{c}_0 \times \vec{a}_0}{\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0}$$

$$\vec{V}_{001} = \frac{\vec{a}_0 \times \vec{b}_0}{\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0} \quad \dots \text{ (II.13)}$$

Estos tres vectores (\vec{a}_0^* , \vec{b}_0^* y \vec{c}_0^*) se escogen como vectores unidad de la red recíproca y son llamados vectores unidad recíprocos. Así, cualquier punto de la red recíproca se localiza moviéndose H unidades en el eje \vec{a}_0^* , K unidades en el eje \vec{b}_0^* y L unidades en el eje \vec{c}_0^* . Esto es;

$$\vec{V}_{HKL} = H\vec{a}_0^* + K\vec{b}_0^* + L\vec{c}_0^* \quad \dots \text{ (II.14)}$$

Utilizando las ecuaciones (II.13) se pueden obtener las siguientes relaciones importantes:

$$\begin{aligned} \vec{a}_0 \cdot \vec{a}_0^* &= 1 & \vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0^* &= 0 & \vec{a}_0 \cdot \vec{c}_0^* &= 0 \\ \vec{b}_0 \cdot \vec{a}_0^* &= 0 & \vec{b}_0 \cdot \vec{b}_0^* &= 1 & \vec{b}_0 \cdot \vec{c}_0^* &= 0 \\ \vec{c}_0 \cdot \vec{a}_0^* &= 0 & \vec{c}_0 \cdot \vec{b}_0^* &= 0 & \vec{c}_0 \cdot \vec{c}_0^* &= 1 \end{aligned} \quad \dots \text{ (II.15)}$$

Las cuales permiten determinar, en forma simple, a los vectores directos en términos de los vectores recíprocos. Por ejemplo, considerese el vector recíproco de \vec{a}_0^* :

$$(\vec{a}_0^*)^* = \frac{\vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*} \quad \dots \text{ (II.16)}$$

multiplicando el miembro derecho por $\vec{a}_0 \cdot \vec{a}_0^*$ y sabiendo de (II.15) que éste es igual a 1, se obtiene:

$$(\vec{a}_0^*)^* = \vec{a}_0 \cdot \vec{a}_0^* \frac{\vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}$$

$$\begin{aligned}
 (\vec{a}_0^*)^* &= \vec{a}_0 \cdot \frac{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*} \\
 &= \vec{a}_0 \quad \dots \text{ (II.17)}
 \end{aligned}$$

De (II.16) y (II.17) se tiene entonces que:

$$\vec{a}_0^* = \frac{\vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}$$

y, de igual forma

$$\begin{aligned}
 \vec{b}_0^* &= \frac{\vec{c}_0^* \times \vec{a}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*} \\
 \vec{c}_0^* &= \frac{\vec{a}_0^* \times \vec{b}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*} \quad \dots \text{ (II.18)}
 \end{aligned}$$

En la tabla II-3 se presentan algunas otras relaciones útiles entre la red recíproca y la red directa.

La red recíproca asociada a una red puntual directa permite visualizar, de una manera fácil, tanto los planos cristalinicos como también su pendiente y su espaciamento. Como un ejemplo de su utilidad teórica, obtendremos enseguida, utilizando las ecuaciones (II.11) y (II.14) una relación simple entre la distancia interplanar de una familia de planos (HKL), los índices de ésta y los parámetros de la red recíproca asociada.

Si se efectúa el producto punto de la ecuación (II.14) con sí misma, y se utiliza la ecuación (II.11), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \vec{V}_{HKL} \cdot \vec{V}_{HKL} &= \frac{1}{d_{HKL}^2} \hat{n} \cdot \hat{n} = HH\vec{a}_0^* \cdot \vec{a}_0^* + HK\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* + HL\vec{a}_0^* \cdot \vec{c}_0^* + KH\vec{b}_0^* \cdot \vec{a}_0^* + \\
 &KK\vec{b}_0^* \cdot \vec{b}_0^* + KL\vec{b}_0^* \cdot \vec{c}_0^* + LH\vec{c}_0^* \cdot \vec{a}_0^* + LK\vec{c}_0^* \cdot \vec{b}_0^* + \\
 &LL\vec{c}_0^* \cdot \vec{c}_0^*
 \end{aligned}$$

simplificando:

TABLA II-3

RELACIONES ENTRE LAS DIMENSIONES DE LAS CELDAS DIRECTA Y RECÍPROCA

Parámetros Angulares

$$\cos \alpha_0^* = \frac{\cos \beta_0 \cos \mu_0 - \cos \alpha_0}{\sin \beta_0 \sin \mu_0}$$

$$\cos \alpha_0 = \frac{\cos \beta_0^* \cos \mu_0^* - \cos \alpha_0^*}{\sin \beta_0^* \sin \mu_0^*}$$

$$\cos \beta_0^* = \frac{\cos \mu_0^* \cos \alpha_0 - \cos \beta_0}{\sin \mu_0^* \sin \alpha_0}$$

$$\cos \beta_0 = \frac{\cos \mu_0 \cos \alpha_0^* - \cos \beta_0^*}{\sin \mu_0 \sin \alpha_0^*}$$

$$\cos \mu_0^* = \frac{\cos \alpha_0 \cos \beta_0 - \cos \mu_0}{\sin \alpha_0 \sin \beta_0}$$

$$\cos \mu_0 = \frac{\cos \alpha_0^* \cos \beta_0^* - \cos \mu_0^*}{\sin \alpha_0^* \sin \beta_0^*}$$

Parámetros Longitudinales

$$a_0^* = \frac{b_0 c_0 \sin \alpha_0}{V}$$

$$a_0 = \frac{b_0^* c_0^* \sin \alpha_0^*}{V^*}$$

$$b_0^* = \frac{c_0 a_0 \sin \beta_0}{V}$$

$$b_0 = \frac{c_0^* a_0^* \sin \beta_0^*}{V^*}$$

$$c_0^* = \frac{a_0 b_0 \sin \mu_0}{V}$$

$$c_0 = \frac{a_0^* b_0^* \sin \mu_0^*}{V^*}$$

Volumen

$$V^* = a_0^* b_0^* c_0^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_0^* - \cos^2 \beta_0^* - \cos^2 \mu_0^* + 2 \cos \alpha_0^* \cos \beta_0^* \cos \mu_0^*}$$

$$V = a_0 b_0 c_0 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_0 - \cos^2 \beta_0 - \cos^2 \mu_0 + 2 \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \cos \mu_0}$$

$$Q_{HKL} \equiv \frac{V_{HKL}^2}{d_{HKL}^2} = \frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} + 2HK a^* b^* \cos \alpha^* + 2KL b^* c^* \cos \alpha^* + 2LH c^* a^* \cos \beta^*}{2KLB^* c^* \cos \alpha^* + 2LH c^* a^* \cos \beta^*} \dots (II.19)$$

Regularmente, por cuestión de notación, se utiliza Q_{HKL} en lugar de d_{HKL}^2 .

La ecuación (II.19) muestra la relación general entre los parámetros de red recíproca, los índices (HKL) de una familia de planos y su distancia interplanar. Si se considera la simetría de la red y se utilizan las relaciones de la tabla II-3, se obtienen algunas simplificaciones para cada uno de los sistemas cristalinos siguientes:

Sistema cúbico ($a^* = b^* = c^*$, $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$):

$$Q_{HKL} = H^2 a^{*2} + K^2 a^{*2} + L^2 a^{*2} \\ = (H^2 + K^2 + L^2) a^{*2} \dots (II.20)$$

$$a^{*2} = (a^2 \sin 90^\circ / a^2)^2 \\ = 1/a^2 \dots (II.21)$$

Sistema tetragonal ($a^* = b^* \neq c^*$, $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$):

$$Q_{HKL} = H^2 a^{*2} + K^2 a^{*2} + L^2 c^{*2} \\ = (H^2 + K^2) a^{*2} + L^2 c^{*2} \dots (II.22)$$

$$a^{*2} = 1/a^2 \dots (II.23)$$

$$c^{*2} = 1/c^2 \dots (II.24)$$

Sistema hexagonal ($a^* = b^* \neq c^*$, $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$, $\gamma^* = 60^\circ$):

$$Q_{HKL} = H^2 a^{*2} + K^2 a^{*2} + L^2 c^{*2} + 2HK a^{*2} \cos 60^\circ \\ = (H^2 + K^2) a^{*2} + L^2 c^{*2} + 2HK a^{*2} (1/2) \\ = (H^2 + HK + K^2) a^{*2} + L^2 c^{*2} \dots (II.25)$$

$$a^{*2} = 4/3 a^2 \dots (II.26)$$

$$c^{*2} = 1/c^2 \dots (II.27)$$

TABLA II-4

SISTEMA CRISTALINO	DISTANCIA INTERPLANAR EN FUNCION DE LOS INDICES DE REFLEXION Y DE LOS PARAMETROS DE LA RED DIRECTA.
CUBICO	$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$
TETRAGONAL	$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2}$
HEXAGONAL	$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3} \frac{H^2 + HK + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2}$
ORTOROMBICO	$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2}$
MONOCLINICO	$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{1}{\sin^2 \gamma_0} \left[\frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{2HK \cos \gamma_0}{a_0 b_0} \right] + \frac{L^2}{c_0^2}$
TRICLINICO	$\frac{1}{d_{HKL}^2} =$ $\frac{H}{a_0} \begin{vmatrix} \cos \gamma_0 \cos \beta_0 \\ \cos \alpha_0 \\ \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \end{vmatrix} + \frac{K}{b_0} \begin{vmatrix} \cos \beta_0 \\ \cos \alpha_0 \\ \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \end{vmatrix} + \frac{L}{c_0} \begin{vmatrix} \cos \alpha_0 \\ \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \\ \cos \alpha_0 \cos \beta_0 \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 1 & \cos \alpha_0 & \cos \beta_0 \\ \cos \alpha_0 & 1 & \cos \beta_0 \\ \cos \alpha_0 & \cos \beta_0 & 1 \end{vmatrix}$

Sistema ortorrómbico ($a^* \neq b^* \neq c^*$, $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$) :

$$Q_{HKL} = H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} + 0 + 0 + 0$$

$$= H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} \quad \dots \text{ (II.28)}$$

$$a^{*2} = 1/a^2, \quad b^{*2} = 1/b^2, \quad c^{*2} = 1/c^2 \quad \dots \text{ (II.29)}$$

Sistema monoclinico ($\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$) :

$$Q_{HKL} = H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} + 2HK a^* b^* \cos \gamma^* \quad \dots \text{ (II.30)}$$

$$a^{*2} = 1/a^2 \sec^2 \gamma, \quad b^{*2} = 1/b^2 \sec^2 \gamma, \quad c^{*2} = 1/c^2$$

$$\cos \gamma^* = -\cos \gamma \quad \dots \text{ (II.31)}$$

Asimismo, utilizando las relaciones indicadas en la tabla II-3, es posible obtener relaciones útiles entre la distancia interplanar de una familia de planos (HKL), sus índices y los parámetros de la red directa (tabla II-4).

III. DIFRACCION DE RAYOS X POR CRISTALES.

III.1. INTRODUCCION.

Si un electrón se encuentra en el camino de un haz de rayos X, absorberá parte de la energía electromagnética, adquiriendo un movimiento oscilatorio. Este electrón oscilante reemitirá radiación X en todas direcciones, por lo que se dice que el electrón dispersa a los rayos X. Cuando la radiación reemitida tiene igual longitud de onda que la incidente, se dice que la dispersión es coherente.

Cuando un haz de rayos X encuentra a un átomo, se podría esperar que el núcleo también tomase parte en el proceso de dispersión coherente, ya que también posee carga eléctrica y es capaz de oscilar bajo la influencia del campo eléctrico del haz incidente. Sin embargo, debido a su enorme masa, comparada con la del electrón, su contribución a la radiación dispersada por un átomo se considera insignificante. El efecto neto es que la dispersión coherente dispersada por un átomo es debida únicamente a los electrones contenidos en ese átomo. Y ya que los electrones ocupan un espacio cuya dimensión es comparable a la distancia entre átomos vecinos, un átomo no será una fuente puntual de rayos X. Sin embargo, para desarrollar la geometría de la difracción de los rayos X, es válido adoptar el esquema simple de que los rayos dispersados desde diferentes partes de un átomo se combinan para dar el efecto de una fuente puntual.

III.2. GEOMETRIA DE LA DIFRACCION DE LOS RAYOS X POR CRISTALES.

Un cristal es un arreglo ordenado, aunque complejo, de á -

tomos. Cuando el cristal se encuentra en la trayectoria de un haz de rayos X, éste será dispersado por todos los átomos del cristal. En general, las ondas dispersadas interfieren y se destruyen mutuamente. Sin embargo, en ciertas direcciones específicas las ondas dispersadas se combinan constructivamente para formar nuevos frentes de onda. Este proceso de dispersión coherente cooperativa es llamado difracción, y los haces asociados con los nuevos frentes de onda son llamados haces difractados. Las direcciones de los posibles haces difractados dependen únicamente de las dimensiones y de la forma de la celda unidad y de la longitud de onda de los rayos X utilizados. Para ciertas direcciones los haces difractados se extinguen sistemáticamente debido a la existencia de redes centradas o de elementos de simetría de grupo espacial. Las intensidades de las ondas difractadas dependen del tipo y arreglo de los átomos en la estructura cristalina. De esta forma, un estudio de la geometría de la difracción proporciona las dimensiones de la celda unidad, un análisis de las reflexiones extinguidas puede proporcionar la red de Bravais y la simetría (el grupo espacial) de la estructura cristalina, y un estudio de sus intensidades nos puede permitir determinar el arreglo de los átomos dentro de la celda unidad.

III.3. DIFRACCION POR UN ARREGLO UNIDIMENSIONAL DE RED DE MOTIVOS MOLECULARES.

A partir de un arreglo unidimensional de motivos molecula-

res regularmente espaciados, es posible abstraer una red puntual lineal. Una vez que una haz de rayos X encuentra este arreglo, todos los átomos de la red actúan como centros dispersores y en ciertas direcciones específicas se producirá la difracción, formándose nuevos frentes de onda. Estas direcciones específicas están determinadas por las diferencias de trayectoria de los rayos incidentes y dispersados a y por los átomos asociados a puntos de red vecinos. Así, la diferencia de trayectoria para un frente de onda llamado de primer orden es de una longitud de onda y el haz difractado es descrito como una difracción de primer orden. Si la difracción ocurre a la izquierda inmediata de el haz incidente, es llamada de orden menos uno. Las condiciones para que ocurra la difracción se ilustran en la figura III.1.

Supongamos que dos rayos de un haz X inciden sobre un arreglo lineal de motivos moleculares de periodicidad a , con un ángulo de incidencia $\bar{\mu}$ con respecto a la línea AC (Fig. III.1). Sea el ángulo de dispersión $\bar{\nu}$, medido desde el extremo positivo de la línea AC. Podemos observar que los rayos dispersados están en fase entre sí, solamente si

$$a(\cos\bar{\nu} - \cos\bar{\mu}) = H\lambda \quad \dots \text{(III.1)}$$

donde H es un entero (incluso cero) y λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes. Es claro que la difracción se efectúa en todas las direcciones dadas por el ángulo $\bar{\nu}$. Estas direcciones determinan un cono cuyo eje es el arreglo lineal de motivos moleculares y con ángulo semiápico $\bar{\nu}$. Una

Para la difracción de orden cero ($H=0$), la ecuación (III.1) queda como:

$$d(\cos \bar{\nu} - \cos \bar{\mu}) = 0$$

esto es, $\bar{\nu}$ es igual a $\bar{\mu}$ independientemente del período de repetición a . Esto quiere decir (Fig.III.1d), que el haz incidente siempre está contenido en el manto del cono de orden cero.

Cuando el haz incidente es normal al arreglo lineal ($\bar{\mu} = 90^\circ$), se tiene:

$$2 \cos \bar{\nu} = H\lambda$$

en consecuencia, en esta situación, el ángulo de difracción de orden cero ($H=0$) también es de 90° y el cono de orden cero tendrá la forma de un disco. Los conos de ordenes superiores aparecen entonces por pares ($H, -H$), colocados simétricamente a los lados del disco de orden cero.

III.4. DIFRACCION POR UN ARREGLO BIDIMENSIONAL DE RED DE MOTIVOS MOLECULARES.

Un arreglo bidimensional de red de motivos moleculares se puede definir mediante dos períodos de traslación a y b a lo largo de dos líneas OA y OB , respectivamente, y el ángulo γ entre ellas (Fig.III.2a). Las direcciones de difracción para la línea OA comprenden un conjunto de conos concéntricos, cuyo eje es OA . Así también, las direcciones de difracción para la línea OB consisten de otro conjunto de conos concéntricos cuyo eje es OB . Ya que una línea generadora del manto de un cono representa una dirección en la cual todos los motivos

moleculares en el eje de tal cono dispersan en fase, entonces una línea formada por la intersección de dos conos con ejes no paralelos, representa una dirección en la cual todos los motivos moleculares alineados en esos dos ejes dispersan en fase y habrá, en esa dirección, un haz difractado. En general dos conos se intersectan en dos líneas (OX y OY en la figura III.2b) que se encuentran colocadas simétricamente respecto al plano de la red. En realidad, todos los motivos moleculares en el plano de la red A-B, difractan en las direcciones OX y OY, ya que cada motivo molecular es la intersección de un renglón del tipo OA y otro del tipo OB, y está, en consecuencia, en el ápice común de un par de conos que se intersectan.

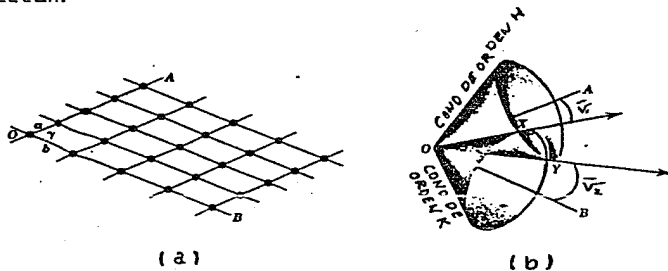


FIG.III.2. Difracción por un arreglo plano de red de motivos moleculares.

Las ecuaciones de Laue para un arreglo bidimensional de red de motivos moleculares se expresan como:

$$\begin{aligned} a(\cos \bar{\nu}_1 - \cos \bar{\mu}_1) &= H\lambda \\ b(\cos \bar{\nu}_2 - \cos \bar{\mu}_2) &= K\lambda \end{aligned} \quad \dots \text{ (III.2)}$$

donde H y K son enteros (inclusive cero) y a y b son los períodos de repetición de los motivos moleculares en las direcciones OA y OB, $\bar{\mu}_1$ y $\bar{\mu}_2$ son los ángulos a los cuales el haz X incidente encuentra a las direcciones OA y OB y $\bar{\nu}_1$ y $\bar{\nu}_2$ son los ángulos de dispersión referidos a tales direcciones. La difracción se produce solamente si las dos ecuaciones anteriores se satisfacen simultáneamente y además, si los ángulos $\bar{\nu}_1$ y $\bar{\nu}_2$ definen la misma dirección. Si estos resultados se aplican a la figura III.2b, querrá decir que el haz incidente encuentra a el plano de red en un ángulo tal que el cono de orden H en OA interseca a el cono de orden K en OB a lo largo de OX y OY respectivamente. El ángulo entre OA y OX (y OY) es $\bar{\nu}_1$ y aquél entre OB y OX (y OY) es $\bar{\nu}_2$.

III.5. DIFRACCION POR UN ARREGLO TRIDIMENSIONAL DE RED DE MOTIVOS MOLECULARES.

Siguiendo los razonamientos de las secciones anteriores, las direcciones de difracción para un arreglo tridimensional de red de motivos moleculares se pueden referir a tres conjuntos de conos de difracción cuyos ejes son tres arreglos puntuales unidimensionales no coplanares. En general, cuando tres conos con ápice común se intersecan, cada cono tiene dos intersecciones con cualquiera de los otros dos. Como resultado

hay seis intersecciones, cada una de las cuales representa una dirección en la cual dos renglones dispersan en fase. Es evidente entonces, que los tres renglones dispersarán en fase únicamente a lo largo de una dirección dada por la intersección común a los tres conos. Una condición que sería satisfecha, por ejemplo, si se hicieran coincidir las líneas OV, OW y OY (Fig. III.3). En consecuencia, un cristal, por lo general, no difractará rayos X en una dirección cualquiera. La difracción ocurre solamente bajo ciertas condiciones especiales, las cuales analíticamente se expresan como el cumplimiento simultáneo de tres ecuaciones llamadas Ecuaciones de Laue. Estas ecuaciones son:

$$a(\cos \bar{v}_1 - \cos \bar{\mu}_1) = H \lambda$$

$$b(\cos \bar{v}_2 - \cos \bar{\mu}_2) = K \lambda$$

$$c(\cos \bar{v}_3 - \cos \bar{\mu}_3) = L \lambda \quad \dots \text{ (III.3)}$$

H, K Y L son enteros (incluso cero).

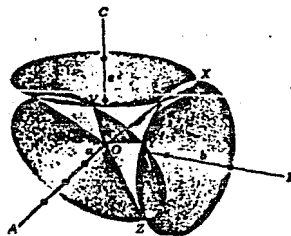


FIG. III.3. Caso general para la intersección de conos de difracción cuyos ejes son tres renglones no coplanares de motivos moleculares.

Se requiere además, para que exista difracción, que los tres ángulos \bar{v}_1 , \bar{v}_2 y \bar{v}_3 definan una dirección común. Los valores de a , b y c son fijos para cada cristal. Por lo tanto, los valores de \bar{v} dependen solamente de los valores de $\bar{\mu}$ y de λ . La posibilidad de satisfacer las tres ecuaciones simultáneamente, alcanzando la condición para que ocurra la difracción, aumenta si se varía el ángulo $\bar{\mu}$ o la longitud de onda λ durante el experimento.

III.6. LA LEY DE BRAGG.

El desarrollo efectuado en la sección anterior ha descrito el fenómeno de difracción por una red de motivos moleculares como una dispersión coherente cooperativa de tres arreglos unidimensionales no coplanares de motivos moleculares. Existe, sin embargo, una manera alternativa de tratar el problema y es la de considerar el fenómeno completo como equivalente a la reflexión cooperativa de planos de motivos moleculares.

Supongase que un haz de rayos X incide sobre un arreglo tridimensional de motivos moleculares referidos a los ranglos OA , OB y OC en la figura III.4, en un ángulo tal que el cono de tercer orden en OA , el cono de segundo orden en OB y el cono de primer orden en OC se intersectan en una línea común que satisface las ecuaciones de Laue. Esto implica que los rayos dispersados en la dirección de difracción, por motivos moleculares adyacentes en OA (p.ej. O y A') tienen una diferencia de camino óptico igual a tres longitudes de onda. De

igual manera, motivos moleculares adyacentes en OB (p.ej. O y B'), y en OC (p.ej. O y C') dispersan en la dirección de difracción con diferencias de camino óptico de dos y una longitud de onda respectivamente.

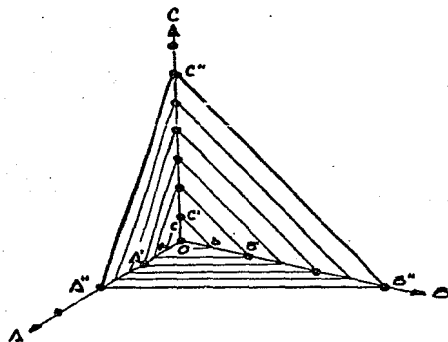


FIG. III.4.

Se deduce entonces, que los rayos dispersados en la dirección de difracción, por A'', B'' y C'' tienen una diferencia de fase de seis longitudes de onda con respecto a los rayos dispersados en el origen O. Estos tres puntos definen un plano con intersecciones de $2a$, $3b$ y $6c$ unidades e índices de Miller (321). Como A'', B'' y C'' dispersan rayos que difieren en fase por el mismo número de longitudes de onda que los dispersados en O, entonces dispersan los rayos con una dife -

rencia de cero longitudes de onda entre si, esto es, en fase. Para mantener la misma longitud de trayectoria, los rayos dispersados en fase por los motivos moleculares de un plano, deben de pasar directamente a través del plano (Fig.III.5a) o ser desviados en el plano a un ángulo tal que sea igual a el ángulo de incidencia, es decir, en el ángulo de reflexión (Fig.III.5b). En consecuencia, el plano A''B''C'' se comporta como si reflejase el haz X incidente.

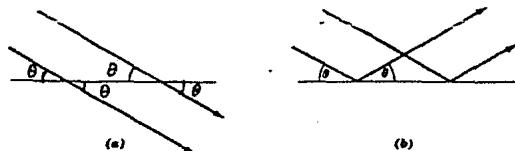


FIG.III.5. Rayos paralelos sin diferencia en la longitud de su trayectoria.

Es evidente que la reflexión no está limitada a el plano A''B''C'', sino que debe ocurrir también desde el conjunto de planos paralelos a él, es decir, desde la familia de planos a la cual pertenece. El concepto de difracción, en este tratamiento, es válido, solamente si se puede demostrar que las reflexiones por planos sucesivos en una familia se refuerzan, es decir, que los rayos reflejados por planos sucesivos de la

misma familia, difieren en la longitud de su trayectoria por un número entero de longitudes de onda.

Hay seis planos (321) desde el origen al plano A''B''C'' (Fig. III.4). Como los rayos reflejados en A''B''C'' tienen una diferencia de fase de seis longitudes de onda respecto a los dispersados en el origen, se deduce entonces que los rayos reflejados por planos sucesivos (321) difieren por una longitud de onda y, en consecuencia, cooperan para formar el haz difractado. En este caso, la reflexión se describe como una reflexión de primer orden. Un haz difractado en una dirección definida (según el tratamiento de Laue) por la intersección del cono de orden h en el eje a, el cono de orden k en el eje b y el cono de orden l en el eje c, es geométricamente equivalente, en la interpretación de Bragg, a una reflexión del haz incidente por la familia de planos (hkl) referida a estos ejes. Sea cual sea la interpretación, a tal haz se le asignan los índices hkl (nótese la ausencia de paréntesis).

Basándose en la discusión anterior, es posible determinar una expresión matemática que exprese las condiciones de la difracción en términos de reflexión por familias de planos en una red puntual espacial. La figura III.6 muestra un haz de rayos X paralelos de longitud de onda λ que penetra en una familia de planos (hkl) de espaciamiento d_{hkl} a un ángulo de incidencia θ_{hkl} . Si las ecuaciones de Laue se cumplen, entonces cada plano reflejará una parte del haz incidente. Los

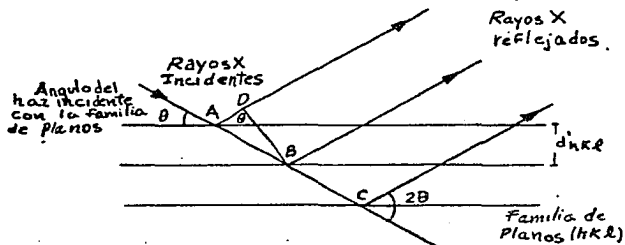


FIG. III.6. La condición para la reflexión (ley de Bragg).

rayos reflejados se combinan para formar un haz difractado si su diferencia de fase es un número entero de longitudes de onda, o sea, si la diferencia de trayectoria es (Fig. III.5):

$$AB - AD = n\lambda \quad n \text{ entero} \quad \dots \text{ (III.4)}$$

pero $AB = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}}$ $\dots \text{ (III.5)}$

y $AD = AB \cos 2\theta_{hkl}$ $\dots \text{ (III.6)}$

sustituyendo la ecuación (III.5) en la (III.6):

$$AD = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}} (\cos 2\theta_{hkl}) \quad \text{(III.7)}$$

Por lo tanto, sustituyendo las ecs. (III.6) y (III.7) en la (III.4):

$$\begin{aligned} n\lambda &= \frac{d_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}} - \frac{d_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}} \cos 2\theta_{hkl} \\ &= \frac{d_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}} (1 - \cos 2\theta_{hkl}) = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta_{hkl}} (2 \sin^2 \theta_{hkl}) \end{aligned}$$

de donde:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad \dots \text{ (III.8)}$$

Esta ecuación representa la condición de Bragg para la difracción y es conocida como la ecuación de Bragg. Indica el ángulo θ_{hkl} para el cual una familia de planos (hkl) con espaciamiento interplanar d_{hkl} refleja radiación λ de longitud de onda λ en el n -ésimo orden. La ecuación tiene un gran número de soluciones para valores específicos de d_{hkl} y de λ , según se observa cuando se reescribe de la siguiente forma:

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \quad \dots \text{ (III.9)}$$

Ya que $\sin \theta \leq 1$, la serie de soluciones posibles corresponden a todos los valores de n para los cuales la expresión $n \lambda / 2 d_{hkl} \leq 1$. Por lo tanto, una condición necesaria, pero no suficiente, para que la difracción sea observable es que:

$$n \lambda \leq 2 d_{hkl}$$

Para muchos conjuntos de planos cristalinos, sobre todo en cristales inorgánicos, d_{hkl} es del orden de 3 \AA o menos, en consecuencia λ no debe exceder de 6 \AA si se desea observar haces difractados en primer orden ($n=1$).

La ecuación de Bragg puede escribirse como:

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta_{hkl}$$

y, ya que en esta ecuación el coeficiente de λ es uno, una reflexión de orden n , puede considerarse ahora como una reflexión de primer orden por planos racionales o no, separados

una distancia de $1/n$ del espaciamiento original d_{hkl} . Este es, una reflexión de n -ésimo orden por los planos (hkl) de espaciamiento d_{hkl} puede ser considerada como una reflexión de primer orden por los planos con índices de reflexión (nh nk nl), o bien (HKL) con $H=nh$, $K=nk$ y $L=nl$ de espaciamiento $d_{HKL} = d_{hkl} / n$. La forma más usual de la ecuación de Bragg es:

$$\lambda = 2d_{HKL} \operatorname{sen} \theta_{HKL} \quad \dots \text{ (III.10)}$$

III.7. REFLEXIONES SISTEMATICAMENTE AUSENTES.

Cuando se analiza un patrón de difracción producido por un cristal, se observa que generalmente algunas de las reflexiones HKL que el cristal pudiera generar, atendiendo al cumplimiento de la ley de Bragg, están ausentes. Esto indica que las reflexiones provenientes de determinados planos de la red o son demasiado débiles para ser detectados en el patrón de difracción, o bien, se han extinguido completamente. Si los índices de reflexión de las extinciones guardan cierta relación entre sí, se dice que tales extinciones son sistemáticas y se producen porque los haces dispersados (en la dirección de difracción) por átomos en un mismo motivo molecular no están en fase y/o porque los haces dispersados (en la dirección de difracción) por motivos moleculares en posiciones diferentes de una misma celda unidad, no están en fase. A continuación se trata con detalle esta última situación para el caso de una celda unidad centrada en la cara C.

En la figura III.7 se muestran, a manera de ejemplo, sec -

ciones de planos pertenecientes a las familias (100), (110) y (111), colocadas en una red centrada en la cara C. Los puntos de red en los centros de las caras se encuentran en los planos (110) y (111), y entre los planos (100). El efecto de un centrado en las caras sobre estas tres familias de planos es el de duplicar la densidad de puntos de red en los planos (110) y (111) y crear nuevos planos con la misma densidad de puntos de red que la de los planos (100) y colocados en medio entre estos planos. Por consiguiente, el espaciamiento de los planos (100) se ha dividido entre dos.

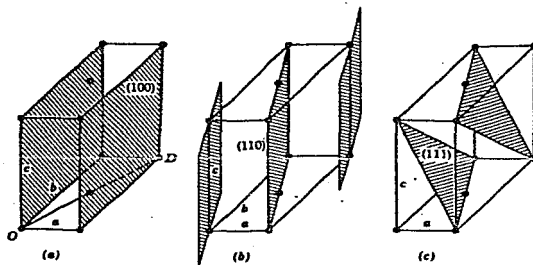


FIG. III.7. Segmentos de planos en una red puntual con celda unidad centrada en la cara C.

(a) de la familia (100), (b) de la familia (110) y (c) de la familia (111).

En general, si la suma $H + K$ es impar, como es el caso de los planos (100), el punto central se encontrará en medio, entre los planos formados por los puntos de la red primitiva (los puntos en las esquinas de las celdas unidad) y el espacio

miento de estos planos se dividirá entre dos. En este caso, cuando la diferencia de trayectoria $BC-BA$ (Fig.III.8), entre los rayos I y II provenientes de los planos con $H + K$ impar en una red primitiva, es de una longitud de onda, estos rayos interferirán constructivamente (como se vió en la sección III.6) y se producirá un haz reflejado.

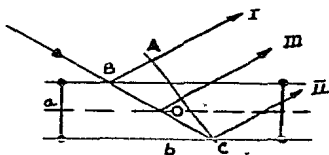


FIG.III.8. Reflexión de planos (100) en una red centrada C.

Sin embargo, si la red es centrada en la cara C, como se indica con el círculo vacío en la figura III.8, la diferencia de trayectoria entre los rayos III producidos por el nuevo plano, que pasa por el círculo vacío, y los rayos I y II, es de exactamente media longitud de onda. Por consiguiente, las ondas reflejadas por planos sucesivos en la red centrada, tendrán fases opuestas e interferirán destructivamente. Sin embargo, si la diferencia de trayectoria entre los rayos I y II es igual a un número par de longitudes de onda, entonces, la diferencia de trayectoria entre los rayos I y II será de un número entero de longitudes de onda y sí se producirá la reflexión. Así, para todas las familias de planos cuyo espaciamiento se ha dividido entre dos, debido al centrado, única

mente se mantendrán presentes las reflexiones de orden par , por lo cual solamente los planos con índices $H + K$ par reflejarán. En este caso los puntos de red centrados se encontrarán en ellos y sus espaciamentos no se verán afectados (p. ej. los planos (110) en la fig.III.7b), por lo tanto, en estos planos, todos los ordenes de reflexión serán posibles. En consecuencia, la condición general para que no se extingan las reflexiones producidas por cualesquiera planos (HKL) en una red centrada en la cara C esta dada por la relación:

$$H + K = 2n$$

con n entero (incluso cero).

La ausencia de reflexiones producidas por planos con índices $H + K$ impar en una red espacial tipo C, puede explicarse de otra manera. Ejemplifiquemos esto con la familia (100), tal familia se caracteriza, en una red centrada en la cara C, porque su espaciamiento se ha dividido entre dos. El espaciamiento real será entonces de $d/2$, el cual corresponde a los planos racionales (200). En consecuencia, los planos (100) se pierden y no producen ninguna reflexión. De manera general, en una red centrada C, todos los planos con índices tales que $H + K$ es impar, desaparecen.

De igual forma, se establece que en redes centradas tipo A y B las reflexiones producidas por planos con índices tales que $K + L$ y $H + L$ son impares, respectivamente, desaparecen.

Otras redes con celda unidad centrada de manera diferente producen extinciones sistemáticas con otras relaciones entre

sus índices de reflexión. Una recopilación de estas relaciones se muestra en la tabla III-1.

TABLA III-1

TIPO DE RED	CONDICION PARA NO EXTINCION
A	$K+L = 2n^*$
B	$H+L = 2n$
C	$H+K = 2n$
F	H,K,L todos pares o todos impares
I	$H+K+L = 2n$
R	$-H+K+L = 3n$ o bien
	$H+K+L = 3n$
P	NINGUNA

*n entero (Incluso cero)

IV. EL METODO DE DIFRACCION POR POLVO DE DEBIJE-SCHERRER.

IV.1. EL METODO DE DIFRACCION POR UN POLVO.

El método de polvo es uno de los métodos usados para estudiar la difracción de rayos X por cristales, se caracteriza porque utiliza una muestra policristalina, la cual puede adoptar muchas formas físicas, sin embargo, regularmente es un polvo que consiste de miriadas de pequeños granos cristalinos orientados al azar.

Idealmente, todas las orientaciones posibles de todos los planos de red posibles se presentan simultáneamente en un polvo. Por lo cual, cuando un haz de rayos X monocromático (p.ej. la componente característica intensa K de la radiación filtrada de un tubo de rayos X) incide sobre la muestra, se satisface la condición de Bragg simultáneamente por todas las familias de planos de red que potencialmente pueden satisfacerla.

En la figura IV.1a se muestra a un conjunto de planos de red con distancia interplanar d_{HKL} , orientado en el ángulo de Bragg θ_{HKL} con el haz directo (no desviado). En esta figura se ilustra solamente una de un número infinito de formas en las cuales éste u otro conjunto de planos, con igual distancia interplanar, en éste o en otro grano del polvo, se puede orientar al mismo ángulo θ_{HKL} con respecto a el haz directo. Los haces reflejados que corresponden a estas orientaciones definen un cono cuyo eje es el haz incidente y su ángulo semiápico es $2\theta_{HKL}$ (Fig. IV.1b). Simultáneamente a estos planos, otros planos de red con diferente espaciamento satisfacen la condición de Bragg y generan conos de reflexión cuyo eje es,

también, el haz incidente, pero con diferente ángulo semiápico $2\theta_{HKL}$ (Fig. IV.1c). Para asegurar la existencia de conos de reflexión densamente poblados de haces difractados, generalmente se hace girar u oscilar a las muestras durante su exposición, o bien, se procura una dimensión adecuadamente pequeña para los granos del polvo.

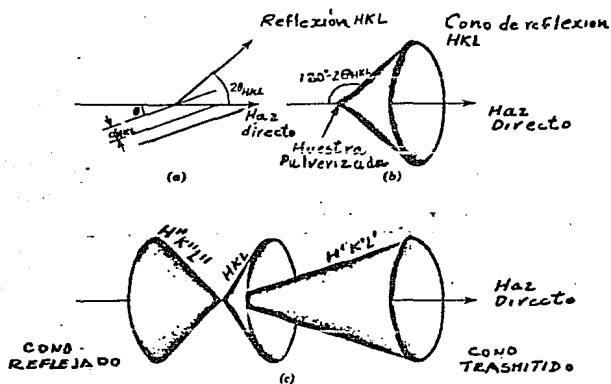


FIG. IV.1. Principio del método de polvo.

Los conos de reflexión que se presentan para ángulos $2\theta_{HKL}$ menores o iguales a 90° , se denominan de transmisión, y los presentados para ángulos mayores de 90° se llaman de retroreflexión. Ambos tipos de conos se registran sobre una película o son detectados por un contador de radiación a partir del cual se puede obtener un registro gráfico.

Las principales características de un espectro de difracción de rayos X por polvo, son los ángulos en los que se pre-

sentan las reflexiones y las intensidades relativas de éstas. Los ángulos de reflexión θ_{HKL} dependen de la longitud de onda λ y de la distancia interplanar d_{HKL} de acuerdo a la ley de Bragg, ec. (III.10), y la distancia interplanar depende, a su vez, de las dimensiones de la celda unidad. Debido esta dependencia, es posible calcular de manera precisa los parámetros de la celda unidad de la fase cristalina a partir de las mediciones de los ángulos semiápico $2\theta_{HKL}$. A este cálculo se dedica la parte restante de éste trabajo.

El proceso que se sigue para analizar el espectro de polvo de una muestra desconocida, consiste en medir los ángulos de reflexión, asignar índices a las reflexiones, calcular las distancias interplanares de los planos reflectantes y después, deducir las dimensiones de la celda unidad de la muestra cristalina.

Algunos de los usos más comunes de el método de polvo son, por ejemplo: la identificación de materiales desconocidos, la determinación de las proporciones relativas de compuestos cristalinos cuando se encuentran en una mezcla, y el estudio estadístico de las orientaciones relativas de los granos que forman la mezcla.

IV.2. EL METODO DE DEBIJE-SCHERRER.

Dentro de los métodos utilizados para el análisis de cristales por las técnicas de polvo, el método de Debye-Scherrer es el más popular, debido a: a) su sencillez, b) su capacidad de proporcionar distancias interplanares con una alta preci -

sión y c) su bajo requerimiento de muestra (aprox. 1 mg.). La utilidad mencionada en el inciso (b) será tratada ampliamente en el capítulo V de éste trabajo. En este método la muestra se hace girar para asegurar que: a) reflejen rayos X todas las familias de planos que potencialmente puedan hacerlo, y b) haya un gran número de reflexiones para cada una de estas familias de planos. El método fué publicado por primera vez por Debije y Scherrer en Alemania en 1916 e independientemente por Hull en E.U.A. en 1917.

El método de Debije-Scherrer utiliza una muestra cilíndrica de 0.5 mm. de diámetro por 1 cm. de longitud, la cual se obtiene a partir del polvo inicial, con un tamaño de grano de 44 μ mezclándolo con un material adhesivo, por ejemplo pegamento, o bien, colocándolo dentro de un pequeño tubo de vidrio; tanto el pegamento como el tubo utilizado deberán de ser transparentes a los rayos X y no presentar patrón de difracción. Se utiliza una película fotográfica cilíndrica (especial para rayos X), cuyo eje coincide con el eje principal de la muestra cilíndrica, el cual debe ser normal a la dirección de los rayos X incidentes. En la figura IV.2 se muestra el arreglo experimental utilizado. Se efectúan dos perforaciones a la película para que los rayos X puedan concentrarse sobre la muestra por medio de un tubo llamado colimador. El haz directo se recibe en otro colimador, llamado captor, para reducir el velamiento de la película en las proximidades del haz directo (arreglo de Straumanis) por la dispersión de los rayos X.

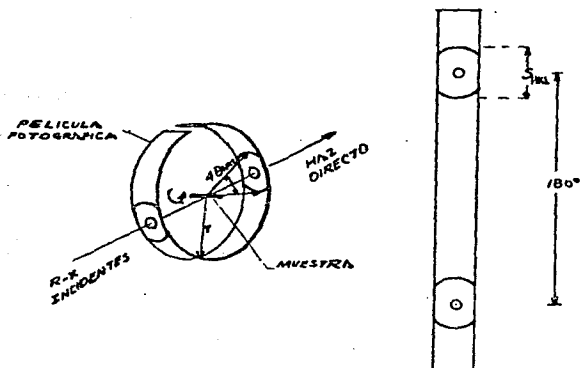


FIG. IV.2. Colocación de la película y registro de los haces difractados en una cámara de Debye-Scherrer.

Cada cono de difracción HKL, interseca a la película en un par de arcos. La distancia S_{HKL} entre ellos, una vez extendida la película, esta dada por la relación:

$$\frac{4\theta_{HKL}}{S_{HKL}} = \frac{360^\circ}{2\pi r} \quad \dots (IV.1)$$

donde r es el radio de la cámara utilizada.

Los radios de las cámaras utilizadas comercialmente son escogidos de tal forma que la distancia S_{HKL} entre los arcos de un mismo cono, esté directamente relacionada con el ángulo de difracción θ_{HKL} . Así, por ejemplo, en la cámara cuyo radio

es de 28.65 mm. ($360^\circ / 4\pi$), 1 mm. equivale a 1° , de esta forma, la medida angular entre los arcos de un mismo cono, se obtiene directamente midiendo la distancia entre ellos y, entonces, el ángulo θ_{HKL} se obtiene directamente de el valor de S_{HKL} . Otra cámara comúnmente usada es aquella cuyo radio es de 57.30 mm. ($360^\circ / 2\pi$), en la cual 1 mm. equivale a 2° , en este caso, el ángulo θ_{HKL} se obtiene dividiendo a S_{HKL} entre dos. La cámara mas grande es mas eficiente para resolver reflexiones muy poco espaciadas, lo que es de una gran ventaja cuando se necesita un alto grado de precisión y exactitud. Sin embargo, requiere de cuatro veces mas de tiempo de exposición respecto a la cámara chica, debido a que la intensidad de los rayos X es proporcional a $1 / r^2$, donde r es la distancia de la fuente a el receptor.

Una vez que se han obtenido los ángulos de difracción a partir de las distancias entre arcos, medidas en la película, y conocida la longitud de onda de los rayos X utilizados, se pueden obtener las correspondientes distancias interplanares d_{HKL} ya sea, utilizando la ecuación de Bragg, o bien, utilizando tablas, las cuales existen para cada una de las longitudes de onda mas usadas en los trabajos de difracción de rayos X.

IV.3. IDENTIFICACION DE FASES CRISTALINAS.

El análisis por difracción de rayos X de una fase cristalina por el método de polvo de Debye-Scherrer, indica no solo los elementos químicos que la constituyen, sino también su relación

química. Por ejemplo, si la muestra contiene el compuesto químico $A_x B_y$, el método permite identificar la presencia de $A_x B_y$ tal como es, y no únicamente la presencia de los elementos A y B. Además, si la muestra contiene tanto a $A_x B_y$ como a $A_x B_{2y}$, los dos compuestos, en principio, podrán ser identificados, ya que sus patrones de difracción correspondientes aparecerán ambos en la película.

El principio de la identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X por polvo, se basa en el hecho de que cada fase específica produce un patrón de difracción característico, independientemente de que esta fase esté presente en estado puro o como componente de una mezcla de varias fases. Un análisis cualitativo para alguna mezcla en particular, consiste en la identificación de las fases cristalinas que produjeron el patrón de difracción de la mezcla. Es posible, también, efectuar un análisis cuantitativo, ya que las intensidades relativas de las líneas de difracción debidas a cada fase de la mezcla dependen, entre otras cosas, de la proporción en que estas se presenten en la mezcla.

Debido a que el patrón de difracción de una fase cristalina es característico de esa fase, si se posee un archivo de patrones de difracción para una gran cantidad de fases, entonces será posible identificar a una muestra desconocida, obteniendo su patrón de difracción para posteriormente compararlo con los patrones conocidos y determinar con cuál o cuáles de ellos coincide exactamente.

El Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) es una organización internacional dedicada a coleccionar, editar, publicar y distribuir datos de difracción de polvo que sirven como referencias patrón para la identificación de materiales cristalinos a partir de sus patrones de difracción. Esta compilación de datos conocida como Archivo de Difracción por Polvo incluía, en 1980, aproximadamente 35,000 patrones de difracción de materiales cristalinos (orgánicos e inorgánicos) y aumenta a la razón de 2000 por año.

V. DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED.

V.1. INTRODUCCION.

La determinación de la forma y dimensiones de la celda unidad de una fase cristalina, es solo un primer paso en la determinación de su estructura cristalina. El interés de éste trabajo se centra en este primer paso, haciendo uso de la técnica de polvo de Debye-Scherrer cuando se coloca la película en el arreglo de Straumanis, en consecuencia, todas las ideas que enseguida se presentan van dirigidas hacia este método. Los otros dos pasos son: la determinación de las simetrías de la estructura cristalina, esto es, su grupo espacial, y la determinación de las posiciones atómicas dentro de la celda unidad. Estos dos últimos pasos se mencionan solamente por completos, ya que no se tratan en este trabajo.

La forma y dimensiones de la celda unidad se determinan únicamente a partir de las posiciones angulares de las líneas de difracción. Primero, mediante un análisis de prueba y error, se determina a cual de los siete sistemas cristalinos pertenece la estructura desconocida, y posteriormente, se asignan los índices de reflexión correspondientes a cada una de las líneas de difracción. A este proceso se le llama indexar el patrón de difracción o indexación; durante el mismo se obtiene un valor aproximado de los parámetros de la red, y una vez indexado el patrón, se puede obtener los valores más probables de estos parámetros mediante, por ejemplo, un ajuste por mínimos cuadrados.

En este capítulo se presentan las ideas generales involucradas en la indexación de un patrón de polvo de Debye-Scherrer,

mencionando brevemente los principales métodos que se han desarrollado para este fin. También se describen las ideas fundamentales de un método de cómputo diseñado por D. Taupin y A. Guinier para efectuar esta indexación de una manera sistemática y automática. En este método se basa el programa de cómputo desarrollado en este trabajo. También se describen las principales fuentes de error que se presentan al determinar los ángulos de difracción a partir del patrón de polvos y se desarrolla un método propuesto por M. Cohen para determinar los parámetros de red más probables a partir de un patrón de polvo.

V.2. INDEXACION DE PATRONES DE DIFRACCION DE POLVOS.

Una vez que se tiene el patrón de difracción del polvo, se miden las distancias S_{HKL} entre todas las parejas de arcos y entonces, se calculan los valores de $\text{sen}^2\theta_{HKL}$ o bien, los valores de las distancias interplanares d_{HKL} para cada cono de difracción y se procede a la identificación del polvo. Se debe tener en cuenta que en algunas ocasiones, las líneas presentes en el patrón de difracción no son producidas todas por difracción de rayos X de una sola longitud de onda y/o por la muestra que interesa. Es decir, en ocasiones algunas de ellas son originadas por radiación X de longitud de onda diferente a la $K\alpha$ y/o por sustancias diferentes a la de interés. En el primer caso la radiación que aparece con mayor frecuencia es la $K\beta$ ya que, por lo general, no se elimina completamente, ni aún utilizando filtros. Esta dificultad puede eliminarse en parte, ya que la presencia de líneas debidas a radiación $K\beta$ sobre un pat-

trón de polvo puede determinarse mediante cálculos, debido a que si un determinado conjunto de planos refleja radiación $K\beta$ en un ángulo θ_β , también refleja radiación $K\alpha$ en un ángulo θ_α . La relación entre este par de ángulos es la siguiente:

$$\operatorname{sen}^2\theta_\alpha = \left(\frac{\lambda^2 K_\alpha}{\lambda^2 K_\beta} \right) \operatorname{sen}^2\theta_\beta \quad \dots (V.1)$$

la cual se obtiene aplicando la ecuación de Bragg a cada una de las dos longitudes de onda anteriores y manteniendo fija la distancia interplanar. Así, si se sospecha que una línea determinada en el patrón de polvo es debida a radiación $K\beta$, al multiplicar su valor correspondiente de $\operatorname{sen}^2\theta$ por el factor de entre paréntesis de la ecuación (V.1) se obtendrá un valor igual, o casi igual, a el correspondiente de $\operatorname{sen}^2\theta$ para alguna línea de la radiación $K\alpha$ en el patrón de polvo. La línea de $K\beta$ que corresponde a una línea de $K\alpha$ dada, esto es, producida por el mismo conjunto de planos, se localiza siempre a un ángulo θ_β mas pequeño que θ_α y tiene una intensidad menor. Sin embargo, ya que las líneas de $K\alpha$ y $K\beta$ de planos diferentes se pueden traslapar, entonces el uso de la ecuación (V.1) solamente puede establecer la posibilidad de que una línea dada sea debida a la radiación $K\beta$ pero no probarlo.

Es evidente que la ecuación (V.1) es aplicable, debidamente modificada, no solo a el caso de que existan líneas extras producidas por radiación $K\beta$ del espectro, sino también a otras longitudes de onda características que llegasen a ser difractadas por la muestra. Por ejemplo, la radiación de tungsteno producida por la contaminación del ánodo del tubo de rayos X por el

tugsteno del filamento del mismo tubo, o bien, una situación que se presenta con frecuencia, es la resolución de las longitudes de onda $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ que ocurre a grandes ángulos de difracción. Este último caso, al igual que el de la radiación $K\beta$ serán de gran ventaja para determinar los parámetros de red mas probables, como se indica en el capítulo siguiente.

Ya que se han obtenido los valores de las distancias interplanares o de los $\text{sen}^2\theta$, se supone que la muestra pertenece a alguno de los siete sistemas cristalinos y se efectúa un cálculo preliminar de los parámetros de red correspondientes. Esto se puede efectuar aplicando la ecuación (II.19) de la sección II.6 a el sistema cristalino que se este probando. El número de líneas experimentales necesarias para el cálculo preliminar de los parámetros de red es el número de incógnitas del sistema cristalino prueba que se haya escogido. Así, por ejemplo, si se escoge el sistema tetragonal, se utilizarán dos líneas experimentales para calcular los parámetros de red prueba. En seguida se intentará indexar a todas las líneas del patrón en base a estos parámetros de red prueba. Una búsqueda sistemática implica, por ejemplo, empezar a probar con el sistema de mayor simetría: sistema cúbico, y terminar con el de menor simetría: sistema triclinico. Cuando se ha conseguido indexar las líneas del patrón de polvo en base a alguno de los sistemas cristalinos, se dice que la muestra pertenece a ese sistema. Podría suceder que probando con dos sistemas diferentes, se llegase a efectuar la indexación con ambos, se tendría entonces que

tugsteno del filamento del mismo tubo, o bien, una situación que se presenta con frecuencia, es la resolución de las longitudes de onda $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ que ocurre a grandes ángulos de difracción. Este último caso, al igual que el de la radiación $K\beta$ serán de gran ventaja para determinar los parámetros de red mas probables, como se indica en el capítulo siguiente.

Ya que se han obtenido los valores de las distancias interplanares o de los $\text{sen}^2\theta$, se supone que la muestra pertenece a alguno de los siete sistemas cristalinos y se efectúa un cálculo preliminar de los parámetros de red correspondientes. Esto se puede efectuar aplicando la ecuación (II.19) de la sección II.6 a el sistema cristalino que se este probando. El número de líneas experimentales necesarias para el cálculo preliminar de los parámetros de red es el número de incógnitas del sistema cristalino prueba que se haya escogido. Así, por ejemplo, si se escoge el sistema tetragonal, se utilizarán dos líneas experimentales para calcular los parámetros de red prueba. En seguida se intentará indexar a todas las líneas del patrón en base a estos parámetros de red prueba. Una búsqueda sistemática implica, por ejemplo, empezar a probar con el sistema de mayor simetría: sistema cúbico, y terminar con el de menor simetría: sistema triclinico. Cuando se ha conseguido indexar las líneas del patrón de polvo en base a alguno de los sistemas cristalinos, se dice que la muestra pertenece a ese sistema. Podría suceder que probando con dos sistemas diferentes, se llegara a efectuar la indexación con ambos, se tendría entonces que

recurrir a otros métodos para poder escoger a alguno de los dos sistemas, como por ejemplo, el método de monocristal.

Un análisis de los índices asignados a cada una de las líneas del patrón puede proporcionar el tipo de red de Bravais, a través de la determinación de las ausencias sistemáticas, tal y como se trató en la sección III.7.

Las ideas expuestas anteriormente, en esta sección, presentan solamente un esquema general del proceso de indexación, ya que el problema de indexar un patrón de polvo es muy complejo y se ha venido investigando desde hace más de cincuenta años. Las principales dificultades que se presentan son: la precisión con la cual se determinan los valores de las distancias interplanares y la gran cantidad de trabajo que se tiene que desarrollar para determinar el sistema cristalino, el cual aumenta considerablemente con el número de parámetros de red por determinar. El uso de equipo cada vez más preciso, por ejemplo, cámaras y medidores de película, ha aumentado la precisión en la determinación de las distancias interplanares, y el uso de computadoras cada vez más rápidas, le ha dado gran agilidad a el proceso de indexación, haciendo este proceso cada vez más práctico y rápido. De los métodos analíticos para indexar patrones de polvo (que son los que se pueden adaptar más fácilmente a un programa de cómputo), los mejores son: el método de Hazz-Lipson y el método de Ito. En el primero se efectúan manipulaciones aritméticas con los valores de los $\sin^2\theta$ para encontrar ciertas relaciones entre ellos y, debido a que cada sistema cristalino

tan sujetos a diversas dificultades prácticas, sin embargo, son los mejores y varios autores se han basado en ellos para desarrollar programas de cómputo que permitan efectuar la indexación de una manera automática. Aunque, por lo general, se restringen a sistemas con alta simetría, o bien, a aquellos con baja simetría.

V.3. METODO DE TAUPIN PARA INDEXAR PATRONES DE DIFRACCION DE POLVOS.

En el año de 1966 D. Taupin y A. Guinier desarrollaron un método, adaptado a un programa de cómputo, para indexar, automáticamente y sistemáticamente, patrones de polvos de sustancias cristalinas con red de simetría cúbica, tetragonal, hexagonal y ortorrómbica; posteriormente, en 1968, Taupin extendió el método a el sistema monoclinico.

En este método se supone que las líneas observadas corresponden todas a la misma fase, sin embargo, se incluye la posibilidad de que pudiese presentarse un número mínimo de líneas producidas por impurezas presentes en la muestra. No obstante, se supone que si estas impurezas se presentan, su proporción debe ser insignificante en relación a la fase principal. Los principios operacionales del método se exponen a continuación.

Se parte de una lista de las distancias interplanares ordenadas de manera decreciente y se obtienen las cantidades $Q_{HKL} = 1/d_{HKL}^2$. Después, si n es el número de incógnitas que corresponden a el sistema cristalino que se prueba ($n=1$ para el sistema cúbico, 2 para el tetragonal y el hexagonal, 3 para el ortorrómbico, 4 para el monoclinico y 6 para el triclinico), se

utilizan n de las N líneas totales consideradas en el patrón de polvo y se forma y resuelve un sistema de n ecuaciones del siguiente tipo (ec. II.19):

$$H_i^2 A + K_i^2 B + L_i^2 C + 2H_i K_i D + 2K_i L_i E + 2L_i H_i F = Q_i \quad \dots \text{ (V.2)}$$

En estas ecuaciones H_i , K_i , L_i son n triadas de índices escogidos arbitrariamente y afectan a la i -ésima línea de difracción representada por el valor $Q_i = 1/d_i^2$ donde las d_i son las distancias interplanares determinadas experimentalmente, A , B , C , D , E y F son las incógnitas, las cuales cumplen las siguientes relaciones, según sea la simetría del sistema que se prueba:

$A = B = C$; $D = E = F = 0$	para el sistema cúbico,
$A = B$; $D = E = F = 0$	para el sistema tetragonal,
$A = B$; $D = A/2$; $E = F = 0$	para el sistema hexagonal
$D = E = F = 0$	para el sistema ortorrómbico
$E = F = 0$	para el sistema monoclinico.

Y, en general (ec. II.19):

$$A = a^2, \quad B = b^2, \quad C = c^2, \quad D = a \cdot b \cdot \cos \gamma, \quad E = b \cdot c \cdot \cos \alpha, \quad F = c \cdot a \cdot \cos \beta \dots \text{ (V.3)}$$

La relación de estos coeficientes con los parámetros de la red directa se muestra en la tabla II-3.

Las n líneas utilizadas (llamadas líneas base) son siempre las n primeras líneas del patrón de difracción, las cuales tienen siempre valores pequeños de Q y también valores pequeños de H , K y L .

Se dispone de una lista con todas las combinaciones posibles de índices HKL que se utilizarán durante el proceso; si se tiene n líneas base, las ternas de índices $H_i K_i L_i$ se seleccionan arbitrariamente a partir de la lista de índices disponible su - jetándolos a las siguientes condiciones:

$$H_i > H_{i-1}, \text{ ó } K_i > K_{i-1}, \text{ ó } L_i > L_{i-1}, \text{ ya que } Q_i > Q_{i-1}$$

Los valores obtenidos de las incógnitas se sustituyen en una ecuación del tipo (V.2) y se van sustituyendo diferentes triádas HKL, se obtiene así, una familia de valores calculados Q_{HKL} y cada uno de estos valores se comparará con los valores Q ex - perimentales. Se dice que se ha obtenido una solución del pro - blema si, con los valores obtenidos de las incógnitas, se con - sigue hacer corresponder una triáda de enteros HKL (con los cuales se determinó un valor Q_{HKL}) a cada valor experimen - tal Q , dentro de un límite de error fijo ϵ .

Así, el método consiste en ensayar sistemáticamente, en al - gún sistema cristalino específico, todas las combinaciones po - sibles de triádas HKL para las n líneas iniciales y mantener aquellos índices que proporcionen una solución del problema; de no ser así, se cambia alguna de las líneas base y se prueba nuevamente. En muestras desconocidas será necesario, quizás, tener que probar con cada sistema.

El valor que se le asigne a el límite de error ϵ restrin - girá el número de sistemas a partir de los cuales se puede e - fectuar la indexación, ya que para grandes valores de ϵ se - án

varios los sistemas con los cuales se consiga indexar las líneas del patrón, por otra parte, si ϵ es muy pequeño, se puede correr el riesgo de que no se puedan indexar algunas líneas que pertenecen a la fase principal (p. ej. si la precisión con la cual se midieron estas líneas es muy baja). De esta forma, se observa que un valor apropiado para ϵ puede determinarse basándose únicamente en la precisión con la cual se hayan obtenido los valores de los ángulos de difracción, ya que es a partir de ellos que se obtienen las distancias interplanares y los valores Q .

Una forma de discernir entre diferentes sistemas, y aún, cuando se obtengan diferentes soluciones para un mismo sistema, es la de escoger aquél que proporcione la celda unidad con el mínimo volumen.

Taupin utilizó su programa en una computadora UNIVAC 1108 de ciclo de base de 0.75 microsegundos y una capacidad de 54,000 palabras de 36 bits, y estimó un tiempo de máquina de 500 segundos para estudiar un patrón de polvo para un sistema ortorrómbico y de 15 minutos a varias horas para uno de un sistema monoclinico.

V.4. DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED.

V.4.1. Fuentes Sistemáticas de Error.

Una vez que se ha determinado la forma de la celda unidad y de que se ha efectuado la indexación, se puede entonces proceder a efectuar una determinación precisa de los parámetros de la celda unidad. En esta sección se describen los factores que

permiten efectuar esta determinación con una alta precisión mediante el caso específico del sistema cúbico, sin embargo, los resultados que se presentan son aplicables a cada uno de los siete sistemas cristalinos.

En el sistema cúbico, el parámetro a_0 es directamente proporcional a la distancia interplanar d_{HKL} de cualquier familia particular (HKL) de planos de red, como se muestra en la siguiente relación:

$$a_0 = d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad \dots \quad (V.4)$$

obtenida a partir de las ecuaciones (II.19), (II.20) y (II.21). Si se mide el ángulo de reflexión θ_{HKL} para cualquier línea del patrón de polvo, utilizando la ecuación de Bragg se puede determinar el valor de la distancia interplanar que ésta representa y posteriormente calcular el valor del parámetro de red a_0 mediante la ecuación (V.4). Sin embargo, es el $\text{sen } \theta$ y no θ lo que aparece en la ecuación de Bragg. Por consiguiente, la precisión obtenida en los valores de la distancia interplanar d_{HKL} y del parámetro de red a_0 , dependerán de la precisión con la que se obtengan los valores de $\text{sen } \theta$ y no de la precisión en θ . Esto es muy importante, ya que el valor de $\text{sen } \theta$ cambia muy lentamente con θ en la vecindad de $\theta = 90^\circ$. Es por esto que es posible obtener un valor muy preciso de $\text{sen } \theta$ a partir de una medida de θ que no sea muy precisa, siempre que θ se encuentre cerca de 90° . Esto se demuestra analíticamente en seguida.

Si se diferencia la ecuación de Bragg (III.8) con respecto a θ se obtiene:

$$0 = 2 \frac{\Delta d}{\Delta \theta} \operatorname{sen} \theta + 2d \cos \theta$$

$$\frac{\Delta d}{d} = - \frac{\cos \theta}{\operatorname{sen} \theta} \Delta \theta = -\cot \theta \cdot \Delta \theta \quad \dots (V.5)$$

de la ecuación (V.4) se tiene que:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad \dots (V.6)$$

y, por lo tanto, sustituyendo (V.6) en (V.5):

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a_0}{a_0} = -\cot \theta \cdot \Delta \theta \quad \dots (V.7)$$

Se observa, en la ecuación (V.7), que ya que $\cot \theta$ se aproxima a cero conforme θ se acerca a 90° , entonces $\Delta a_0/a_0$, la fracción de error en a_0 producida por un error en θ , también se aproxima a cero. La clave para la precisión al determinar el parámetro a_0 se encuentra, por lo tanto, en el uso de los haces reflejados en la zona de retroreflexión, o sea, aquellos haces que tienen valores de 2θ lo más cercanos a 180° . Sin embargo, aunque el error en la determinación en el parámetro desaparece cuando 2θ se aproxima a 180° , no es posible observar un haz reflejado en ese ángulo, ya que se encuentra en la dirección del haz directo. Pero, ya que los valores de a_0 calculados para las diferentes líneas en el patrón se aproximan a el valor real cuanto más grande sea su valor de 2θ , se podría determinar el valor real de a_0 simplemente graficando

los valores medidos de a_0 contra el ángulo 2θ y extrapolando a $2\theta=180^\circ$. Sin embargo, esta curva no es lineal, y la extrapolación de una curva no lineal no es exacta. No obstante, se puede demostrar que si los valores medidos de a_0 se grafican contra ciertas funciones de θ en lugar de contra θ o 2θ directamente, la curva resultante es una línea recta y puede ser extrapolada con confianza. Para encontrar una función de extrapolación, en general, es necesario considerar las diferentes fuentes de error que se presentan al medir los valores de a_0 y determinar como varían estos errores en θ con el ángulo θ mismo. Cuando se utiliza una cámara de polvo de Debije-Scherrer y la película se coloca en el arreglo de Straumanis, los factores que se deben de considerar para determinar la mejor función de extrapolación son los siguientes:

- 1.- Radio real de la película en la cámara.
- 2.- Excentricidad de la muestra.
- 3.- Absorción de la muestra.

Cada una de estas fuentes de error se tratará a continuación.

- 1.- Radio Real de la Película en la Cámara.

Consideremos primero la zona de transmisión (Fig.V.1a). Si el radio supuesto de la película es $R+\Delta R$ y el radio real es R , para un par de líneas separadas por un intervalo S en la película, el ángulo θ_A (en radianes) aparente será $S/4(R+\Delta R)$, mientras que el ángulo real θ_R es $S/4R$. Entonces, el error al medir $\Delta\theta_R$ será:

$$\begin{aligned}\Delta\theta_R &= \theta_A - \theta_R \\ &= \frac{S}{4(R+\Delta R)} - \frac{S}{4R} \\ &= -\frac{S}{4R} \left(\frac{\Delta R}{R+\Delta R} \right)\end{aligned}$$

que puede aproximarse con suficiente exactitud como:

$$\Delta\theta_R = -\theta_R \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \quad \dots (V.8)$$

sustituyendo la ecuación (V.8) en la (V.7), se tiene que el error relativo en a_0 es:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \theta_R \cdot \cot \theta \quad \dots (V.9)$$

Para las líneas de difracción en la zona de retroreflexión (Fig V.1b), se tiene, similarmente a la ec. (V.8), que:

$$\Delta\phi = \phi_R \left(-\frac{\Delta R}{R} \right) \quad \dots (V.10)$$

y como $\phi_R = \pi/2 - \theta_R$ se tiene que:

$$\Delta\theta = -\Delta\phi = \left(\frac{\pi}{2} - \theta_R \right) \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \quad \dots (V.11)$$

entonces, sustituyendo (V.11) en (V.7) se encuentra que el error relativo en a_0 es:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \left(\frac{\pi}{2} - \theta_R \right) \cot \theta \quad \dots (V.12)$$

En las ecuaciones (V.9) y (V.12) es posible observar que el error relativo $\Delta a_0/a_0$ debido a variaciones ΔR en el radio de la película, se aproxima a cero cuando θ_R se acerca a 90° .

Es decir, que los errores en el parámetro de red a_0 , debidos a esta fuente de error, podrán ser minimizados si a_0 se calcula a partir de retroreflexiones con gran ángulo de Bragg.

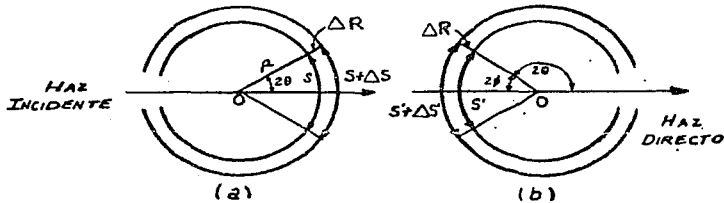


FIG.V.1. Geometría para el cálculo de los parámetros de red tomando en cuenta errores debidos a variaciones en el radio de la película. (a) zona de transmisión y (b) zona de retroreflexión.

2.- Excentricidad de la Muestra.

La excentricidad de la muestra en la cámara puede ser ocasionada por defectos de fabricación de ésta, o bien, porque la cámara haya sido dañada. Entonces el eje de la muestra se desplaza del eje del cilindro y se produce un desplazamiento de las líneas de reflexión mientras la muestra gira durante su exposición. Supóngase que el eje de la muestra se desplaza del eje de la cámara C una cantidad ΔZ . Este desplazamiento siempre se puede descomponer en dos componentes: ΔX , paralelo a el haz incidente y ΔY perpendicular a él (Fig.V.2). En el primer caso la muestra se desplaza una distancia ΔX al punto D (Fig.V.2a) y las líneas de difracción se registran en D y C en lugar de A y B , que son las posiciones de las líneas cuando la muestra está apropiadamente centrada en C' . Así, el error ΔS en el arco

S es $(AC + DB) = 2DB$ que es aproximadamente igual a $2ON$, o bien:

$$\Delta S \approx 2ON = 2\Delta x \operatorname{sen} 2\phi \quad \dots \text{(V.13)}$$

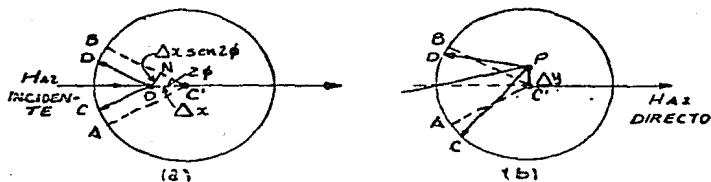


FIG.V.2. Geometría para el cálculo de los parámetros de red tomando en cuenta el error debido a la excentricidad de la muestra en la cámara. (a) excentricidad paralela al haz incidente. (b) excentricidad normal al haz incidente.

El efecto de un desplazamiento Δy , de la muestra, perpendicular al haz incidente (Fig.V.2b), es desplazar las líneas de difracción desde A a C y de B a D; si Δy es pequeño, AC casi es igual a BD y, por consiguiente, en una buena aproximación, no existe error en S. En consecuencia, el error total en S debido a un desplazamiento de la muestra en cualquier dirección con respecto a el haz incidente, esta dado, con buena aproximación, por la ecuación (V.13). Esto, a su vez, produce un error en el ángulo ϕ que de acuerdo a la geometría de la cámara esta dado por la siguiente relación:

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta S}{S} \approx \frac{2\Delta x \operatorname{sen} 2\phi}{4R\phi}$$

$$\Delta\phi_c = \phi \frac{\Delta S}{S} \approx \frac{\Delta x \sin\theta \cos\theta}{R} \dots (V.14)$$

3.- Absorción de la Muestra.

La absorción de los rayos X por la muestra produce también un error en la determinación del ángulo θ . Este error, la mayoría de la veces, es el que mas afecta la determinación de los valores de θ , y es muy difícil de cuantificar con exactitud. Las condiciones apropiadas para disminuir este error se producen solamente en la muestra ideal: trasparente a los rayos X y diámetro cilindrico pequeño. En muchas muestras reales, sin embargo, los haces incidentes y reflejados son absorbidos fuertemente, en tales casos el efecto de la absorción en la determinación de θ depende de la naturaleza del compuesto, de la forma y espesor de la muestra y de la densidad de empaquetamiento del polvo.

En la figura V.3a se muestra que en ausencia de absorción por la muestra M, un haz AA' incidente, produce un haz difractado, el cual vela la película sobre el intervalo E'D' con centro geométrico en C'. Para un polvo altamente absorbente, la difracción ocurre casi exclusivamente a partir de la superficie de la muestra, lo que hace que la línea observada se extienda únicamente sobre la zona B'D'. De esta manera, la absorción hace que el centro de gravedad de la línea de velamiento se desplace de C'. Al medir los arcos sobre la película, este desplazamiento produce un ángulo virtual un poco mas grande que el ángulo real 2θ . Se observa entonces (Fig.V.3b), que el desplazamiento de

la línea disminuye como el ángulo 2θ aumenta.

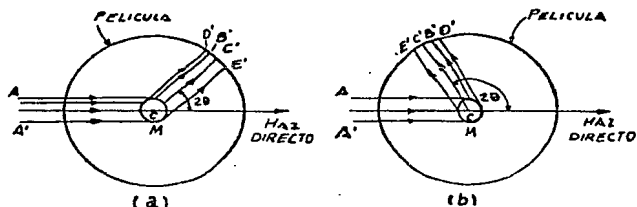


FIG.V.3. Desplazamiento, en la película, de la línea de difracción producido por una muestra altamente absorbente. (a) zona de transmisión. (b) zona de retroreflexión.

Para determinar una expresión del error producido por la absorción de la muestra consideremos únicamente la zona de retroreflexión. Entonces, como una aproximación, el efecto de una muestra correctamente centrada pero altamente absorbente, es semejante al de una muestra no absorbente pero desplazada del centro de la cámara de la forma como se indica en la figura V. 2a. En consecuencia, puede suponerse que el error en ϕ debido a la absorción, $\Delta\phi_A$, está incluido en el error debido a excentricidad dado por la ecuación (V.14). Por lo tanto, el error total $\Delta\phi_{ReA}$ en ϕ debido a los errores ΔR en el radio de la película, Δc de excentricidad y ΔA de absorción, está dado por la suma de las ecuaciones (V.10) y (V.14):

$$\Delta\phi_{ReA} = \left(-\frac{\Delta R}{R}\right)\phi + \frac{\Delta x}{R} \operatorname{sen}\phi \cos\phi \quad \dots \quad (V.15)$$

Además, ya que $\phi = \pi/2 - \theta$, $\Delta\phi = -\Delta\theta$, $\text{sen}\phi = \text{cos}\theta$, $\text{cos}\phi = \text{sen}\theta$ la ecuación (V.7) se transforma en:

$$\frac{\Delta d}{d} = - \frac{\text{cos}\theta}{\text{sen}\theta} \Delta\theta = \frac{\text{sen}\phi}{\text{cos}\phi} \Delta\phi \quad \dots \text{(V.16)}$$

y, en consecuencia, sustituyendo (V.15) en (V.16) se tiene:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\text{sen}\phi}{\text{cos}\phi} \left[\left(-\frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \text{sen}\phi \text{cos}\phi \right] \quad \dots \text{(V.17)}$$

Si se considera la región de retroreflexión en la que ϕ es pequeño, ϕ es aproximadamente igual $\text{sen}\phi$ y $\text{cos}\phi$ a 1, por lo que para valores pequeños de ϕ la ecuación (V.17) se aproxima por:

$$\frac{\Delta d}{d} = \left(-\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{R} \right) \text{sen}^2\phi$$

notemos que el término entre paréntesis es constante para cada patrón de difracción, por lo cual

$$\frac{\Delta d}{d} = K \text{sen}^2\phi = K \text{cos}^2\theta \quad \dots \text{(V.18)}$$

donde K es una constante. Entonces, usando la ecuación (V.6) se tiene:

$$\frac{\Delta a_p}{a_0} = \frac{a - a_0}{a_0} = K \text{cos}^2\theta \quad \dots \text{(V.19)}$$

o bien,

$$a = a_0 + a_0 K \text{cos}^2\theta \quad \dots \text{(V.20)}$$

Así, para sustancias con celda unidad cúbica, si se calcula el valor de a_0 para cada línea del patrón de difracción y se grafica contra $\text{cos}^2\theta$, se obtiene una línea recta y a_0 , el valor real del parámetro de red se puede encontrar extrapolando esta línea a $\text{cos}^2\theta = 0$.

Debido a las aproximaciones efectuadas al deducir la ecuación (V.20), la igualdad indicada es cierta solamente para grandes valores de θ (pequeños valores de ϕ). En consecuencia, solamente deberán utilizarse líneas con valores de θ mayores de 60° en la extrapolación y mientras más líneas se utilicen se obtendrán valores más precisos de a_0 . Para aumentar el número de líneas en la zona de retroreflexión, generalmente se utiliza radiación sin filtrar para que también se pueda detectar la difracción de la radiación $K\beta$ del elemento que constituya el ánodo del tubo productor de rayos X.

V.4.2. La Función de Extrapolación de Nelson y Riley.

Además de los factores indicados anteriormente, una variación en la temperatura de la muestra, durante el experimento, también afecta a la determinación de los parámetros de red en el caso de que se estén efectuando trabajos de muy alta precisión. Por ejemplo, variaciones de varios grados afectan los resultados en la cuarta cifra decimal en la constante de red en casos típicos y, variaciones de aún pocas décimas de grado afectan a la quinta cifra decimal. Para que las medidas de las constantes de red tengan algún sentido general, es necesario que estas medidas se puedan comparar con los resultados de otras investigaciones, por lo cual se requiere no sólo mantener la temperatura constante durante el experimento, sino conocer también con que temperatura se está trabajando.

Los errores considerados anteriormente son errores de tipo sistemático, ya que varían de una forma regular con θ , dismi-

nuyendo conforme θ aumenta. Por otro lado, los errores que intervienen al medir las posiciones de las líneas en la película son considerados errores al azar, ya que pueden ser tanto positivos como negativos y no varían en forma regular con la posición de la línea sobre la película. El error debido a cambios de temperatura en la muestra durante el experimento también se considera de este último tipo.

Nelson y Riley investigaron varias funciones de extrapolación basándose en datos de patrones de polvos obtenidos a una temperatura constante dando énfasis al error por absorción y determinaron, al igual que Taylor y Sinclair en forma independiente, que la relación

$$\frac{\Delta d}{d} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sec \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad \dots (V.21)$$

con k constante, es altamente lineal aún a bajos ángulos de difracción. El análisis de Nelson y Riley demostró que esta ecuación podría utilizarse en muestras con diferentes grados de absorción y utilizando ángulos de difracción θ de hasta 30° , a diferencia de la ecuación (V.18), la cual puede utilizarse con confianza, solamente para ángulos de difracción mayores o iguales que 60° .

Se debe hacer notar que el proceso de extrapolación puede producir automáticamente un valor preciso de d , si las medidas efectuadas sobre la película se han efectuado cuidadosamente. Para obtener una alta precisión, las líneas sobre la película deben de estar muy bien definidas y angostas, lo cual requiere de una cuidadosa preparación de la muestra. Cuando se calcula

el valor de a_0 para cada línea, se debe asignar la longitud de onda apropiada para cada componente del doblete $K\alpha$, cuando este doblete se resuelve, y cuando no, debe de utilizarse la longitud de onda media pesada $\overline{K\alpha}$. $K\alpha_1$ tiene el doble de peso que $K\alpha_2$, ya que es el doble de intensa, por lo que se tiene que:

$$K_{\alpha} = \frac{(2K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2})}{3}$$

Cuando no se utiliza alguna función de extrapolación o no se utilizan técnicas experimentales refinadas, escogiendo solamente una línea del patrón de la región de $\theta > 80^\circ$, se puede obtener una precisión de hasta 0.01 \AA en el parámetro de red. Cuando se utilizan buenas técnicas experimentales, así como una adecuada función de extrapolación, por ejemplo las ecs. (V. 18) o (V. 21), esta precisión se puede aumentar a 0.001 \AA sin mucha dificultad. Si se desea alcanzar una precisión de hasta 0.0001 \AA , o bien, del 0.003% , ya es necesario gastar una gran cantidad de esfuerzo, tanto de cálculo como experimental. Si se requiere de una precisión del orden de 0.00002 \AA , se deben de tomar en cuenta los efectos producidos por la refracción de los rayos X.

V.4.3. El Método de Cohen.

Los métodos de extrapolación mencionados anteriormente son métodos gráficos, en los cuales se grafica el parámetro que se desea determinar contra alguna función de θ . Su exactitud depende de la exactitud con la cual se pueda dibujar una línea

recta a través de un conjunto de puntos experimentales. Debido a que diferentes personas, por lo general, dibujarán líneas ligeramente diferentes sobre el mismo conjunto de puntos, es conveniente tener un método analítico, más objetivo, para encontrar la línea que mejor se ajuste a los datos. Si la dependencia angular de los errores sistemáticos combinados puede expresarse como una función matemática simple, es posible eliminar el efecto de estos errores mediante un tratamiento de mínimos cuadrados de los datos. En 1934, M. U. Cohen hizo esta observación y propuso que el método de mínimos cuadrados podría utilizarse para encontrar la mejor línea recta en la cual los errores al azar se podrían minimizar en una forma objetiva y reproducible, y mientras tanto, los errores sistemáticos se eliminarían mediante una selección apropiada de la función de extrapolación. El proceso es, en principio, el equivalente analítico de una extrapolación gráfica, pero es superior a estos métodos en el sentido de que es aplicable a sustancias con celda unidad no cúbica. Además, tiene también la ventaja de que se puede adaptar a un programa de cómputo en una forma más simple y directa.

Para entender más fácilmente el método de Cohen, enseguida se derivan las expresiones matemáticas para el caso del sistema cúbico; las ideas desarrolladas se extienden fácilmente para los demás sistemas.

Supongase que para tomar en cuenta la combinación de errores sistemáticos se utiliza la función de extrapolación de Nelson-Riley (ec.V.21):

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = K \cos^2 \theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$$

Si se eleva la ecuación de Bragg al cuadrado y se toman logaritmos en ambos lados de la igualdad, se tiene que:

$$\ln \sin^2 \theta = \ln \left(\frac{\lambda^2}{4} \right) - 2 \ln d$$

y diferenciando:

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = - \frac{2 \Delta d}{d} \quad \dots \text{(V.22)}$$

sustituyendo esta ecuación en la ecuación (V.21):

$$\Delta \sin^2 \theta = -2K \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) = D \sin^2 2\theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad \dots \text{(V.23)}$$

donde D es una nueva constante. Ahora bien, como para el caso cúbico:

$$a_0 = d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

entonces, el valor real de $\sin^2 \theta$ para cualquier línea de línea de difracción estará dado, de acuerdo a la ley de Bragg, por:

$$\sin^2 \theta (\text{real}) = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + K^2 + L^2) \quad \dots \text{(V.24)}$$

donde a_0 , el valor real del parámetro de red, es la cantidad que se busca. Como por definición:

$$\sin^2 \theta (\text{observado}) - \sin^2 \theta (\text{real}) = \Delta \sin^2 \theta \quad \dots \text{(V.25)}$$

entonces, sustituyendo las ecs. (V.23) y (V.24) en la (V.25):

$$\sin^2 \theta (\text{observado}) - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + K^2 + L^2) = D \sin^2 2\theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$$

o bien,

$$\sin^2 \theta (\text{observado}) = C_{\alpha} + A \delta \quad \text{(V.26)}$$

donde

$$C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}, \quad \alpha = (H^2 + K^2 + L^2), \quad A = \frac{D}{10}, \quad \delta = 10 \operatorname{sen}^2 2\theta \left(\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$$

Los valores experimentales de $\operatorname{sen}^2 \theta$, α y δ se sustituyen en la ecuación (V.26) para cada una de las n líneas de retroreflexión que se hayan utilizado. La constante D , llamada constante de deslizamiento, es una medida del error sistemático total que interviene al efectuar la determinación del parámetro de red, es una cantidad fija para cada película y difiere de una película a otra. La sustitución de las n líneas en la ecuación (V.26), mencionada en el párrafo anterior, nos da un sistema de n ecuaciones con 2 incógnitas, para éste caso particular. Las cantidades C y A se pueden calcular, entonces, resolviendo simultáneamente, cualquier par de estas n ecuaciones. Si se resuelven todos los pares de ecuaciones posibles para C y A y se promedian los resultados, se pueden obtener valores más exactos y después calcular el valor de la constante de red a partir de la relación (en el caso del sistema cúbico):

$$a_0 = \left(\frac{\lambda^2}{4C} \right)^{1/2}$$

Para aplicar el método de mínimos cuadrados para minimizar el efecto de los errores al azar, se tendrá que considerar, entonces, que la cantidad $C\alpha_i + A\delta_i - \operatorname{sen}^2 \theta_i$ diferirá de cero por una pequeña cantidad v_i para cada línea i sobre la película:

$$C\alpha_i + A\delta_i - \operatorname{sen}^2 \theta_i = v_i \quad \dots \quad (\text{V.27})$$

Y, de acuerdo a la teoría del método de mínimos cuadrados, los mejores valores de los coeficientes A y C serán aquellos para los cuales la suma de los cuadrados de los errores al azar es un mínimo. La condición para que esto sea cierto, es que las primeras derivadas parciales de tal suma respecto a A y a C sean iguales a cero. Es decir:

$$\frac{\partial \sum v_i^2}{\partial C} = \frac{\partial \sum (C\alpha_i + A\delta_i - \text{sen}^2\theta_i)^2}{\partial C} = 0$$

$$\frac{\partial \sum v_i^2}{\partial A} = \frac{\partial \sum (C\alpha_i + A\delta_i - \text{sen}^2\theta_i)^2}{\partial A} = 0$$

... (V.28)

A partir de las condiciones (V.28) se obtienen las siguientes ecuaciones normales:

$$C \sum \alpha_i^2 + A \sum \alpha_i \delta_i = \sum \alpha_i \text{sen}^2\theta_i$$

$$C \sum \alpha_i \delta_i + A \sum \delta_i^2 = \sum \delta_i \text{sen}^2\theta_i \quad \dots (V.29)$$

Para calcular el valor más probable de a_0 a partir de un número determinado de líneas de la región de $2\theta > 60^\circ$, es entonces necesario calcular los coeficientes $\sum \alpha_i^2$, $\sum \alpha_i \delta_i$, $\sum \alpha_i \text{sen}^2\theta_i$, $\sum \delta_i^2$ y $\sum \delta_i \text{sen}^2\theta_i$ sustituirlos en las dos ecuaciones normales anteriores y resolver simultáneamente para C. El factor de 10 introducido al definir las cantidades A y δ fué utilizado para que los coeficientes de las incógnitas en las ecuaciones normales tengan el mismo orden de magnitud. Antes de que se calculen los coeficientes en los que intervienen los valores de $\text{sen}^2\theta$ es necesario que todos los valores sean normalizados a una sola longitud de onda, cuando se han utilizado varias longitudes de

onda al hacer el experimento. Sin embargo, es importante señalar, que el valor de δ para cualquier línea dada, depende del ángulo medido para esa línea y, en consecuencia, δ debe de calcularse a partir del valor de $\sin^2\theta$ calculado, y no de su valor normalizado. Así también, se debe de observar, que en la ecuación (V.26) el término $A\delta$ es de mucho menor magnitud que el término $C\alpha$ por lo cual, los valores de δ solo necesitan calcularse con dos cifras significativas, mientras que $\sin^2\theta$ debe determinarse con cinco o seis cifras significativas.

Hess demostró que se obtenían valores un poco mas precisos para los parámetros de red cuando se utilizaban los valores G 's pesados, estadísticamente, en el ajuste por mínimos cuadrados.

Las ideas expuestas en este capítulo son aplicadas en el siguiente, para desarrollar un programa de cómputo relativamente simple y rápido para determinar parámetros de red mas probables en los siguientes sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, romboedral, ortorómbico y monoclinico. El sistema romboedral se aplica en base a un sistema hexagonal de ejes, por lo cual se considerará como un caso especial de este último sistema y no de manera independiente como los otros sistemas.

VI. PROGRAMA DE COMPUTO PARA LA DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED POR EL METODO DE POLVOS DE DEBIJE-SCHERRER

VI.1. INTRODUCCION.

En este capítulo se presenta un programa que permite obtener, relativamente rápido, a partir de los arcos medidos en un patrón de polvos de Debye-Scherrer, la siguiente información: a) índices de reflexión para todas las líneas de difracción del patrón, b) sistema cristalino al cual pertenece la muestra (con excepción del sistema triclinico) y c) valores precisos de los parámetros de red de la muestra cristalina (0.001 Å o más). Puesto que los arcos S medidos sobre una película de Debye-Scherrer es la información principal en el programa, deben de ser medidos lo mejor posible, es decir, teniendo en cuenta todas las posibles fuentes de error. Un buen método de medición que da cuenta de los errores estocásticos en los valores de los arcos, es el de repetir por lo menos 10 veces cada medida y obtener un promedio, el cual será llamado S_p^t si corresponde al par t -ésimo de líneas de difracción en el patrón. Suponiendo que la distribución de valores del arco para cada par de líneas del patrón es gaussiana, entonces a cada valor S_p^t se le puede asignar una desviación estándar δS_p^t . Los valores experimentales de S_p^t y δS_p^t (con t desde uno hasta el número de pares de líneas por usar en el programa), son el punto de partida del programa. La indexación de las líneas del patrón de polvos se lleva a cabo mediante el método de Taupin (sección V.3). El cálculo de los parámetros de red se realiza usando la función de extrapolación de Nelson-Riley

(sección V.4.2) dentro del método de mínimos cuadrados de Cohen (sección V.4.3). Las incertidumbres en los parámetros de red se cuantifican como el triple de las desviaciones estándar de sus valores. Estas desviaciones estándar son calculadas (como se explica detalladamente en la sección VI.2), a partir de los pesos w^t asignados a los valores de $\text{sen}^2\theta_p^t$ (obtenidos de los valores de S_p^t) a través de las desviaciones estándar $\delta(\text{sen}^2\theta^t)$ (obtenidas de los valores de δS^t). En este capítulo se expondrán detalladamente la metodología usada en el programa (sección VI.2), la descripción operacional del programa (sección VI.3) y el diagrama de flujo (sección VI.4); un listado del programa se presenta en el apéndice.

VI.2. DESCRIPCION METODOLOGICA DEL PROGRAMA.

El método general seguido por el programa, tanto para el proceso de indexación, como también para el cálculo de parámetros de red y de su desviación estándar, es común a todos los sistemas cristalinos que en este trabajo se tratan. En consecuencia, se ha considerado que solo es necesario indicar el método de cálculo del programa con dos de estos sistemas, y se ha elegido a los sistemas ortorrómbico y monoclinico por considerar que en estos sistemas se presentan claramente las características generales del método, sin embargo, también se indican los procesos o características particulares para los demás sistemas cuando así se requiere.

Primeramente, partiendo de la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ), del tipo de cámara utilizada (chica o gran-

de) y de las longitudes de arco promedio S_p^t para cada par de líneas t del patrón de polvos, se calculan los ángulos de difracción θ_p^t de acuerdo las siguientes relaciones (por simplicidad, de aquí en adelante ya no se escribirá el subíndice p):

$$\theta^t = S^t \quad (\text{para cámara chica}) \dots \text{(VI.2)}$$

$$\theta^t = S^t/2 \quad (\text{para cámara grande}) \dots \text{(VI.3)}$$

como se indica en la sección IV.2. Conocidas estas cantidades, se determinan los valores Q^t y las distancias interplanares d^t (utilizando la ecuación de Bragg en su forma usual, ec. III.10, elevada al cuadrado, y la definición II.19), mediante las relaciones siguientes:

$$Q^t = \frac{4 \operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2} \quad \dots \text{(VI.4)}$$

$$d^t = 1/\sqrt{Q^t} \quad \dots \text{(VI.5)}$$

(se utiliza este orden para mayor facilidad de cálculo en el programa). Previamente al cálculo de los valores de Q^t y d^t por medio de las dos últimas ecuaciones, los valores de $\operatorname{sen}^2 \theta^t$ se normalizan a la longitud de onda seleccionada mediante la ecuación (V.1), reescrita de la forma siguiente:

$$\operatorname{sen}^2 \theta_i^t = \frac{\lambda_{K_i}^2}{\lambda_{K_j}^2} \operatorname{sen}^2 \theta_j^t \quad \dots \text{(VI.6)}$$

donde $i = \bar{\alpha}$, α_1 $j = \bar{\alpha}$, α_1 , α_2 , β .

Las desviaciones estándar de cada uno de los valores Q^t , d^t y $\operatorname{sen}^2 \theta^t$ se calculan utilizando la siguiente relación:

$$\sigma_y^2 = \sum_x \left(\frac{\partial y}{\partial z_x} \right)^2 \sigma_{z_x}^2 \quad \dots \text{(VI.7)}$$

cuando $y = y(z_1, z_2, z_3, \dots, z_n)$ aplicada a cada caso de acuerdo a las ecuaciones (VI.4), (VI.5) y (VI.6).

La incertidumbre que se asocia a los valores de las longitudes de arco promedio S^t , los ángulos de difracción θ^t , las distancias interplanares d^t y los valores Q^t de las líneas experimentales se considera, en este trabajo, como el triple de la desviación estándar asignada a cada uno de estos valores. Este es también el caso para las incertidumbres asociadas a los valores de los parámetros de red más probables. De esta manera, en el 99.7 % de los casos se obtendrá, en promedio, errores menores que la desviación estándar.

En lugar de utilizar el peso correspondiente al valor promedio de cada longitud de arco S^t , se considera más conveniente utilizar los pesos w^t asignados a los correspondientes valores de $\text{sen}^2 \theta^t$, ya que son estos los que se utilizan para determinar la desviación estándar de los valores más probables de los parámetros de red en el ajuste por mínimos cuadrados. Estos pesos están dados mediante la siguiente relación:

$$w^t = 1 / \sigma(\text{sen}^2 \theta^t) \quad \dots \text{(VI.8)}$$

donde $\sigma(\text{sen}^2 \theta^t)$ es la desviación estándar de la distribución de valores de $\text{sen}^2 \theta^t$ que dió lugar al promedio $\text{sen}^2 \theta^t$

Una vez que se tiene esta información y de que se ha ordenado a los valores Q^t de menor a mayor, se inicia el intento de indexación de las líneas del patrón de polvos. Este intento se ilustra enseguida para el caso del sistema ortorómbico.

Las cantidades Q^t , sus índices asociados HKL, y los parámetros de red en el sistema ortorómbico están relacionados mediante la ecuación (V.2), haciendo $D=E=F=0$, la cual se puede reescribir de la forma siguiente:

$$Q_{HKL} = H^2A + K^2B + L^2C \quad \dots \text{ (VI.9)}$$

donde de acuerdo a las ecuaciones (V.3) y (II.29),

$$A = 1/a_0^2, \quad B = 1/b_0^2, \quad C = 1/c_0^2 \quad \text{(VI.10)}$$

son las tres incógnitas por determinar.

Para iniciar la prueba de indexación, se considera a las tres primeras líneas experimentales como líneas base y se les asignan las tres primeras tercias de índices HKL, más pequeñas, capaces de dar una solución al sistema:

$$\begin{aligned} Q_1 &= H_1^2A + K_1^2B + L_1^2C \\ Q_2 &= H_2^2A + K_2^2B + L_2^2C \\ Q_3 &= H_3^2A + K_3^2B + L_3^2C \end{aligned} \quad \dots \text{ (VI.11)}$$

y tales que $Q_1 < Q_2 < Q_3$. En el programa se consigue esto, asignando primero los valores más bajos de los índices a la primera línea base, por ejemplo (001), los siguientes más grandes a la segunda línea base: (002), y los siguientes a la tercera línea base: (003). Si este grupo de índices no cumple las condiciones anteriores se cambian los índices prueba de las líneas base en el siguiente orden: $H_3, L_3, K_3, K_2, L_2, H_2, L_1, K_1, H_1$, uno a la vez, y se efectúa un intento de indexación en cada cambio (se considera este orden para evitar situaciones en las cuales el determinante del sistema sea igual

a cero, esto evita cálculos inútiles). Se obtienen así, unos valores prueba para los parámetros A, B y C y, a la vez, usando la ecuación (VI.10), para los parámetros de red a_0 , b_0 y c_0 . Se sustituyen, entonces, los valores obtenidos de A, B y C en la ecuación (VI.9) y se determina una familia de valores Q_{HKL} variando, en esa ecuación, el valor de cada uno de los índices HKL desde cero hasta el valor de 10 (se considera este valor como límite, ya que en los archivos de polvos del JCPDS muy pocas sustancias muestran reflexiones con alguno de sus índices mayores que 10); en total se calculan 1330 valores Q_{HKL} no considerando el caso trivial $Q_{000}=0$. Enseguida se comparan para a cada uno de los valores Q_{exp} experimentales, correspondientes a las líneas del patrón de polvos, con cada uno de estos valores Q_{HKL} prueba calculados. Si para una línea experimental dada se tiene que Q_{exp} menos Q_{HKL} es mayor que un cierto parámetro de control E_0 , para todos los valores prueba calculados de Q_{HKL} , entonces se dirá que tal línea experimental dada no se puede indexar. Si, por el contrario, para una línea experimental dada sucede que Q_{exp} menos Q_{HKL} es menor que E_0 , para algún valor prueba Q_{HKL} , entonces se dirá que tal línea experimental ha sido indexada y que sus índices de reflexión son HKL. Si el número de líneas no indexadas con estos valores prueba es mayor que un parámetro de control N_1 , entonces se dirá que la indexación del patrón no es aceptable. En este caso, se cambia de índices prueba a la tercera línea base y se repite nuevamente el proceso desde el principio. Si

después de haber probado con todos los índices permitidos, para las líneas base (en este caso es la terna de índices (555) como valores máximos para H, K y L, por las mismas razones a las expuestas anteriormente para los valores Q_{HKL} calculados), en la tercera línea base, no se ha obtenido una indexación satisfactoria, esto es, no se ha podido indexar máximo a N1 líneas, entonces un (uno) cambio de índices prueba se efectúa en la segunda línea base y se repite el proceso anterior con la tercera línea base. Estos cambios de índices prueba para las segunda y tercera líneas base se efectúan hasta conseguir una indexación aceptable del patrón de polvos; de no ser así, se cambia entonces, una vez, los índices a la primera línea base y se repite nuevamente el proceso hasta aquí descrito. Todo el proceso se repite hasta que se haya conseguido efectuar una indexación aceptable, o bien, hasta que se hayan probado todos los índices prueba permitidos en cada una de las líneas base y no se haya conseguido efectuar la indexación de las líneas del patrón de polvos. En este segundo caso se mantienen, entonces, las dos primeras líneas experimentales como las dos primeras líneas base y se considera a la cuarta línea experimental como la tercera línea base; la tercera línea experimental se mantiene dentro del grupo de líneas por indexar. Se repite nuevamente todo el proceso con estas tres nuevas líneas base y, en caso de no lograr la indexación, se prueba hasta haber intentado con la línea número N3+2 (N3 es otro parámetro de control) como tercera línea base, ya que entonces

se habrá probado con las N3 últimas líneas experimentales como línea base (en este caso como la tercera). Si aún entonces no se ha obtenido una indexación aceptable, se mantiene a la primera línea experimental como primera línea base y se considera a la tercera y cuarta líneas experimentales como segunda y tercera líneas base respectivamente, y se repite nuevamente todo el proceso anterior. Durante este proceso, la antigua segunda línea base permanece como línea por indexar. Se intenta hasta que se haya probado con la línea experimental N3+1 como segunda línea base. Si entonces no se ha conseguido una indexación aceptable, se considera a la primera línea experimental como línea no identificada y se prueba con la segunda, tercera y cuarta líneas experimentales como primera, segunda y tercera líneas base prueba respectivamente, y se repite todo el proceso anterior. Se intenta hasta que se haya probado con la línea experimental N3 como primera línea base prueba y con las líneas experimentales N3+1 y N3+2 como segunda y tercera líneas base, respectivamente. Si no se consigue, aún así, una indexación aceptable, el programa envía un mensaje para cambiar de valor de los parámetros N1, N3 y E0, o bien, de sistema cristalino prueba.

Si en alguna etapa del proceso se consigue efectuar una indexación aceptable, se procede entonces, al cálculo de los valores más probables de los parámetros de red. Este cálculo se ilustra a continuación con el sistema ortorómbico. Para este sistema el valor real de $\sin^2\theta$ está dado por la siguiente e-

ecuación:

$$\text{sen}^2_{\text{REAL}} \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) \dots \text{(VI.12)}$$

la cual se obtiene a partir de la ecuación de Bragg y de la tabla II-4. Por otro lado, suponiendo válida la función de extrapolación de Nelson-Riley, podemos usar la ecuación (V.23):

$$\Delta \text{sen}^2 \theta \equiv \text{sen}^2_{\text{obs}} \theta - \text{sen}^2_{\text{REAL}} \theta = D(1/\text{sen} \theta + 1/\theta) \text{sen}^2 2\theta \dots \text{(VI.13)}$$

sustituyendo la ecuación (VI.12) en la (V.23):

$$\text{sen}^2_{\text{obs}} \theta - \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) = D(1/\text{sen} \theta + 1/\theta) \text{sen}^2 2\theta$$

de donde:

$$\text{sen}^2_{\text{obs}} \theta = \frac{\lambda^2 H^2}{4 a_0^2} + \frac{\lambda^2 K^2}{4 b_0^2} + \frac{\lambda^2 L^2}{4 c_0^2} + D(1/\text{sen} \theta + 1/\theta) \text{sen}^2 2\theta$$

o bien,

$$\text{sen}^2_{\text{obs}} \theta = A\alpha + B\beta + C\gamma + E\delta \dots \text{(VI.14)}$$

$$\text{con: } A = \frac{\lambda^2}{4 a_0^2}, \alpha = H^2, B = \frac{\lambda^2}{4 b_0^2}, \beta = K^2, C = \frac{\lambda^2}{4 c_0^2}, \gamma = L^2, E = D/10 \dots \text{(VI.15)}$$

$$\delta = 10(1/\text{sen} \theta + 1/\theta) \text{sen}^2 2\theta$$

Aplicando el método de Cohen de mínimos cuadrados (sección V.4.3) a la ecuación (VI.14) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones normales para las n líneas indexadas del patrón (todas las sumas corren de 1 a n):

$$\begin{aligned} A \sum w_i \alpha_i^2 + B \sum w_i \alpha_i \beta_i + C \sum w_i \alpha_i \gamma_i + E \sum w_i \alpha_i \delta_i &= \sum w_i \alpha_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \beta_i \alpha_i + B \sum w_i \beta_i^2 + C \sum w_i \beta_i \gamma_i + E \sum w_i \beta_i \delta_i &= \sum w_i \beta_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \gamma_i \alpha_i + B \sum w_i \gamma_i \beta_i + C \sum w_i \gamma_i^2 + E \sum w_i \gamma_i \delta_i &= \sum w_i \gamma_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \delta_i \alpha_i + B \sum w_i \delta_i \beta_i + C \sum w_i \delta_i \gamma_i + E \sum w_i \delta_i^2 &= \sum w_i \delta_i \text{sen}^2 \theta_i \end{aligned} \dots \text{(VI.16)}$$

donde w_i es el peso asignado a la i -ésima línea de las indexadas del patrón, y está dado por la ecuación (VI.8), iden -

tificando w_i con w^t . Una vez sustituidos los valores experimentales de $w_i, \delta_i, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \theta_i$ y $\text{sen}^2 \theta_i$ en las ecuaciones (VI.16), el sistema se resuelve para obtener los valores mas probables de A, B, C y E, y a partir de tres de ellos, los de a_0, b_0 y c_0 usando las relaciones siguientes (de VI.15):

$$a_0 = \lambda/2\sqrt{A}, \quad b_0 = \lambda/2\sqrt{B}, \quad c_0 = \lambda/2\sqrt{C} \quad \dots \text{(VI.17)}$$

El peso de los valores de A, B y C está dado por:

$$\begin{aligned} w_A &= \frac{\Delta}{A_{11}} \\ w_B &= \frac{\Delta}{A_{22}} \\ w_C &= \frac{\Delta}{A_{33}} \end{aligned} \quad \dots \text{(VI.18)}$$

donde Δ es el discriminante del sistema de ecuaciones normales (VI.16) y A_{11}, A_{22} y A_{33} son algunos de sus menores. Las desviaciones estándar de los valores A, B y C se pueden obtener a partir de los pesos anteriores de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \sigma_A &= \left(\frac{M}{w_A} \right)^{1/2} \\ \sigma_B &= \left(\frac{M}{w_B} \right)^{1/2} \\ \sigma_C &= \left(\frac{M}{w_C} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad \dots \text{(VI.19)}$$

donde el valor de M está dado por:

$$M = \frac{\begin{vmatrix} [w\alpha^2] & [w\alpha\beta] & [w\alpha\gamma] & [w\alpha\delta] & [w\alpha\text{sen}^2\theta] \\ [w\alpha\beta] & [w\beta^2] & [w\beta\gamma] & [w\beta\delta] & [w\beta\text{sen}^2\theta] \\ [w\alpha\gamma] & [w\beta\gamma] & [w\gamma^2] & [w\gamma\delta] & [w\gamma\text{sen}^2\theta] \\ [w\alpha\delta] & [w\beta\delta] & [w\gamma\delta] & [w\delta^2] & [w\delta\text{sen}^2\theta] \\ [w\alpha\text{sen}^2\theta] & [w\beta\text{sen}^2\theta] & [w\gamma\text{sen}^2\theta] & [w\delta\text{sen}^2\theta] & [w\text{sen}^4\theta] \end{vmatrix}}{(N-4) \Delta} \quad \dots \text{(VI.20)}$$

N es el número de líneas indexadas, el 4 indica el número de incógnitas y, a su vez, $[x]$ representa a la suma $\sum_{i=1}^N x_i$. Las desviaciones estándar de a_0 , b_0 y c_0 se obtienen aplicando la ecuación (VI.7) a las ecuaciones (VI.17) así:

$$\begin{aligned}\sigma_{a_0} &= \left(\frac{1}{4A} \sigma_\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16A^3} \sigma_A^2 \right)^{1/2} \\ \sigma_{b_0} &= \left(\frac{1}{4B} \sigma_\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16B^3} \sigma_B^2 \right)^{1/2} \\ \sigma_{c_0} &= \left(\frac{1}{4C} \sigma_\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16C^3} \sigma_C^2 \right)^{1/2}\end{aligned}$$

... (VI.21)

donde σ_λ indica la desviación estándar del valor más probable de la longitud de onda a la cual se normalizaron los valores de $\sin^2\theta$. Debido a que el valor de esta longitud de onda no es un valor medido (su precisión experimental por lo general será muy grande, y en el programa solamente se requerirá un valor aproximado a el valor preciso proporcionado en tablas), entonces σ_λ no tendrá significado estadístico. Sin embargo, una útil aproximación será la de considerar esta desviación estándar igual a 0.29 veces la precisión del valor utilizado de la longitud de onda (desviación estándar correspondiente a una distribución rectangular de probabilidad, véase el capítulo VII, para este caso particular), referido a el valor más preciso y exacto de ésta, que este reportado. En particular, se ha descrito el proceso para calcular los valores y las desviaciones estándar de los parámetros de red de una muestra cristalina perteneciente al sistema ortorómbico, a partir de las medidas de los arcos en su patrón de difracción de

Debije-Scherrer. Para los demás sistemas cristalinos el proceso es similar, excepto que para cada uno de ellos debe utilizarse la respectiva ecuación de la tabla II-4 para calcular los valores reales de $\text{sen}^2\theta$. Estos valores, para los sistemas cristalinos considerados en este trabajo son los siguientes:

$$\text{cúbico} \quad \text{sen}_{\text{REAL}}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + K^2 + L^2) \quad \dots \text{(VI.22)}$$

$$\text{tetragonal} \quad \text{sen}_{\text{REAL}}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2 + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) \quad \dots \text{(VI.23)}$$

$$\text{hexagonal} \quad \text{sen}_{\text{REAL}}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3} \left(\frac{H^2 + HK + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) \quad \dots \text{(VI.24)}$$

$$\text{ortorrómbico} \quad \text{sen}_{\text{REAL}}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) \quad \dots \text{(VI.25)}$$

$$\text{monoclínico} \quad \text{sen}_{\text{REAL}}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a_0^2 \text{sen}^2 \eta_0} + \frac{K^2}{b_0^2 \text{sen}^2 \eta_0} + \frac{L^2}{c_0^2} + \frac{2HK \cos \eta_0}{a_0 b_0 \text{sen}^2 \eta_0} \right) \quad \dots \text{(VI.26)}$$

De los sistemas cristalinos tratados en este trabajo, el sistema monoclínico es el que posee menos simetrías y, por lo tanto, es posible obtener las celdas unidad de los demás sistemas a partir de la celda unidad monoclínica con solo imponer ciertas restricciones sobre los parámetros de red. Estas restricciones se muestran, para cada sistema, en la tabla II-2, es fácil comprobar que cuando se aplican a la ecuación (VI.26), se obtienen las ecuaciones (VI.22) a (VI.25). Por esto, es extremadamente útil indicar algunas características del proceso de obtención de los parámetros de red y sus desviaciones estándar para el sistema monoclínico, siguiendo el desa -

rollo ya presentado para el sistema ortorrómbico. Así, sustituyendo (VI.26) en (VI.13), suponiendo válida la función de extrapolación de Nelson-Riley, se obtiene, para el sistema monoclinico:

$$\text{sen}^2 \theta_{005} = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{1}{\text{sen}^2 \eta_0} \left(\frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{2HK \cos \eta_0}{a_0 b_0} \right) + \frac{L^2}{c_0^2} \right] = D(\sqrt{\text{sen} \theta} + 1/\theta) \text{sen}^2 2\theta \quad \dots \text{(VI.27)}$$

ó,

$$\text{sen}^2 \theta_{005} = A\alpha + B\beta + C\eta + E\mu + F\delta \quad \dots \text{(VI.28)}$$

donde

$$A = \frac{\lambda^2}{4a_0^2 \text{sen}^2 \eta_0}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b_0^2 \text{sen}^2 \eta_0}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4c_0^2}, \quad E = \frac{\lambda^2 \cos \eta_0}{2a_0 b_0 \text{sen}^2 \eta_0}$$

$$F = \frac{D}{10}, \quad \alpha = H^2, \quad \beta = K^2, \quad \eta = L^2, \quad \mu = HK, \quad \delta = 10(1/\text{sen} \theta + 1/\theta) \text{sen}^2 2\theta \quad \dots \text{(VI.29)}$$

aplicando el principio de mínimos cuadrados a la ec. (VI.28)

se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones normales:

$$\begin{aligned} A \sum w_i \alpha_i^2 + B \sum w_i \alpha_i \beta_i + C \sum w_i \alpha_i \eta_i + E \sum w_i \alpha_i \mu_i + F \sum w_i \alpha_i \delta_i &= \sum w_i \alpha_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \beta_i \alpha_i + B \sum w_i \beta_i^2 + C \sum w_i \beta_i \eta_i + E \sum w_i \beta_i \mu_i + F \sum w_i \beta_i \delta_i &= \sum w_i \beta_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \eta_i \alpha_i + B \sum w_i \eta_i \beta_i + C \sum w_i \eta_i^2 + E \sum w_i \eta_i \mu_i + F \sum w_i \eta_i \delta_i &= \sum w_i \eta_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \mu_i \alpha_i + B \sum w_i \mu_i \beta_i + C \sum w_i \mu_i \eta_i + E \sum w_i \mu_i^2 + F \sum w_i \mu_i \delta_i &= \sum w_i \mu_i \text{sen}^2 \theta_i \\ A \sum w_i \delta_i \alpha_i + B \sum w_i \delta_i \beta_i + C \sum w_i \delta_i \eta_i + E \sum w_i \delta_i \mu_i + F \sum w_i \delta_i^2 &= \sum w_i \delta_i \text{sen}^2 \theta_i \end{aligned} \quad \dots \text{(VI.30)}$$

resolviendo este sistema para A, B, C, E y F es posible calcular los parámetros de red con las siguientes ecuaciones (obtenidas de las cuatro primeras ecs. de (VI.29)):

$$a_0^2 = \frac{\lambda^2 B}{4AB - E^2}$$

$$b_0^2 = \frac{\lambda^2 A}{4AB - E^2}$$

$$c_0^2 = \frac{\lambda^2}{2\sqrt{C}}$$

$$\cos \gamma_0 = \left(-\frac{E^2}{4AB} \right)^{1/2} \quad \dots \text{(VI.31)}$$

Los pesos de los parámetros calculados A, B, C, E y F se asignan de acuerdo a la siguiente relación general:

$$\omega_{ij} = \Delta / A_{jj} \quad \dots \text{(VI.32)}$$

donde $i=A, B, C, E, F$ y $j=1, 2, 3, 4, 5$, respectivamente, es decir, si $i=A$, entonces $j=1$, si $i=B$, $j=2$, etc. Δ es el determinante del sistema de ecuaciones normales (VI.30) y las A_{jj} son algunos de sus menores. La desviación estándar para cada uno de estos parámetros esta determinada por la relación:

$$\sigma_i = \left(\frac{M}{\omega_i} \right)^{1/2} \quad \dots \text{(VI.33)}$$

con $i = A, B, C, E$ y F , y M esta dado por la siguiente expresión:

$$M = \frac{\begin{vmatrix} [\omega\alpha^2] & [\omega\alpha\beta] & [\omega\alpha\eta] & [\omega\alpha\mu] & [\omega\alpha\delta] & [\omega\alpha\text{sen}^2\theta] \\ [\omega\beta\alpha] & [\omega\beta^2] & [\omega\beta\eta] & [\omega\beta\mu] & [\omega\beta\delta] & [\omega\beta\text{sen}^2\theta] \\ [\omega\eta\alpha] & [\omega\eta\beta] & [\omega\eta^2] & [\omega\eta\mu] & [\omega\eta\delta] & [\omega\eta\text{sen}^2\theta] \\ [\omega\mu\alpha] & [\omega\mu\beta] & [\omega\mu\eta] & [\omega\mu^2] & [\omega\mu\delta] & [\omega\mu\text{sen}^2\theta] \\ [\omega\delta\alpha] & [\omega\delta\beta] & [\omega\delta\eta] & [\omega\delta\mu] & [\omega\delta^2] & [\omega\delta\text{sen}^2\theta] \\ [\omega\alpha\text{sen}^2\theta] & [\omega\beta\text{sen}^2\theta] & [\omega\eta\text{sen}^2\theta] & [\omega\mu\text{sen}^2\theta] & [\omega\delta\text{sen}^2\theta] & [\omega\text{sen}^4\theta] \end{vmatrix}}{(N-5) \Delta} \quad \dots \text{(VI.34)}$$

Una vez obtenidos los valores de las desviaciones estándar de las incógnitas A, B, C, E y F, entonces las desviaciones estándar de los correspondientes parámetros de red se obtienen aplicando la ecuación (VI.7) a la (VI.31) para obtener:

$$\sigma_{\alpha_0} = \left[\left(\frac{B}{4AB-E^2} \right) \sigma_A^2 + \left(\frac{E^2 A^2}{4(4AB-E^2)^2 B} \right) \sigma_B^2 + \left(\frac{16A^2 B^3}{4(4AB-E^2)^3} \right) \sigma_C^2 + \left(\frac{A^2 E^2}{(4AB-E^2)^3} \right) \sigma_E^2 \right]^{1/2}$$

$$\sigma_{b_0} = \left[\left(\frac{A}{4AB-E^2} \right) \sigma_A^2 + \left(\frac{\lambda^2 E^4}{4(4AB-E^2)^2 A} \right) \sigma_A^2 + \left(\frac{16 \lambda^2 A^3}{4(4AB-E^2)^2} \right) \sigma_B^2 + \left(\frac{\lambda^2 E^2}{(4AB-E^2)^2} \right) \sigma_E^2 \right]^{1/2}$$

$$\sigma_{c_0} = \left[\left(\frac{1}{4C} \right) \sigma_A^2 + \left(\frac{\lambda^2}{16C^3} \right) \sigma_C^2 \right]^{1/2}$$

$$\sigma_{\cos \theta} = \left[\left(\frac{1}{4AB} \right) \sigma_E^2 + \left(\frac{E^2}{16B^2 A} \right) \sigma_B^2 + \left(\frac{E^2}{16A^2 B} \right) \sigma_A^2 \right]^{1/2}$$

$$\sigma_{\delta n} = \frac{1}{\sqrt{1-\cos^2 \theta}} \sigma_{\cos \theta}$$

... (VI.35)

Para determinar si una muestra estudiada pertenece al sistema romboedral, el cual, como se indicó en la sección II.5, se puede considerar como un tipo especial de red hexagonal centrada, se utilizan las relaciones entre los índices de reflexión HKL, para las extinciones sistemáticas, indicadas en la tabla III-1.

VI.3. DESCRIPCIÓN OPERACIONAL DEL PROGRAMA.

El programa principal consiste de tres partes que son:

- 1) Ingreso y procesamiento de información.
- 2) Indexación de las reflexiones del patrón de Debye-Scherrer.
- 3) Cálculo de los parámetros de red más probables y de su desviación estándar.

Las segunda y tercera partes se aplican, de manera independiente, a cada uno de los siguientes sistemas cristalinos: a) cúbico, b) tetragonal, c) hexagonal, d) ortorómbico y e) monoclinico. Como se indicó al final de la sección VI.2, el sistema romboedral se aplica dentro del sistema hexagonal. Por falta de tiempo, el sistema triclinico no se considera en este

trabajo.

- 1) Ingreso y Procesamiento de Información. La información solicitada en el programa es la siguiente: a) el número total N de líneas de difracción que se van a utilizar, b) los valores de las longitudes de onda usadas, junto con su precisión, en armstrongs; que corresponden a: K_{α} , K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β} , c) el número de líneas medidas con cada una de las anteriores longitudes de onda, d) el valor promedio de las longitudes de arco S , junto con su desviación estándar, en milímetros, para las líneas medidas con cada una de las longitudes de onda empleadas, e) el tipo de cámara de Debye-Scherrer utilizada: chica para la de diámetro igual a 57.3 mm. o grande para la de diámetro igual a 114.6 mm., f) la longitud de onda, en armstrongs, a la cual se desea normalizar los valores de $\sin^2\theta$, que se utilizarán en el ajuste por mínimos cuadrados; se permiten dos posibilidades: K_{α} o bien K_{α_1} , g) el número de líneas para probar como líneas base, manejado mediante un parámetro de control denominado $N3$, h) el número de líneas toleradas sin identificar con un grupo de líneas base, un sistema cristalino y una indexación pruebas, este número se maneja mediante un parámetro de control denominado $N1$. Relacionado a los parámetros anteriores: $N1$ y $N3$, se utiliza un parámetro auxiliar $N9$, el cual, al principio de la prueba de indexación, es idéntico a $N1$ y disminuye su valor en una unidad cada vez que se cambia la primera línea base de prueba. La relación

que existe entre estos tres parámetros es la siguiente:

$$N_9 = (N_1+1) - N_3 \quad \dots \quad (VI.36)$$

Cuando se inicia el proceso de indexación, $N_3=1$ y entonces $N_9=N_1$. Si, por ejemplo, con el sistema cúbico, se encuentra uno en la etapa en la cual se intenta indexar a las líneas experimentales con la tercera línea experimental como línea base: $N_3=3$, lo cual significa que las dos líneas anteriores no han sido identificadas y, en consecuencia, $N_9=N_1-2$. N_9 se utiliza entonces, como un discriminador para continuar con el proceso de indexación o detenerlo, y no rebasar el número N_1 de líneas toleradas sin identificar, i) la magnitud del error experimental permitida entre los valores Q calculados con unas líneas base y un sistema cristalino pruebas y los valores Q experimentales, la cual se maneja mediante un parámetro denominado E_0 , j) el sistema cristalino con el cual se desea probar.

Para facilitar el manejo de los datos durante el proceso del programa, se define un arreglo que los contiene. Este arreglo consiste de una matriz G de 13×100 que consiste de 13 conjuntos de datos arreglados en renglones que corresponden hasta a 100 líneas experimentales posibles. Los datos incluidos en el arreglo son: 1) los valores promedio de las longitudes de arco S : $G(1,I)$, 2) su desviación estándar: $G(2,I)$, 3) los valores del ángulo de Bragg θ en grados: $G(3,I)$, 4) su desviación estándar: $G(4,I)$, 5) los valores de $\text{sen}^2\theta$ normalizados: $G(5,I)$, 6) los valores de $\text{sen } 2\theta$:

G(6,I), 7) la desviación estándar de los $\text{sen}^2\theta$ normalizados: G(7,I), 8) los pesos calculados para cada valor de $\text{sen}^2\theta$: G(8,I), 9) los valores Q calculados para cada línea del patrón de difracción: G(9,I), 10) su desviación estándar: G(10,I), 11) los valores calculados de la distancia interplanar d para cada línea del patrón de difracción: G(11,I), 12) su desviación estándar: G(12,I), 13) los valores Q de las líneas experimentales ordenados de menor a mayor: G(13,I). También se define a el coeficiente δ , utilizado en el ajuste por mínimos cuadrados, mediante una función F.

La información impresa que se obtiene, así como las variables que se utilizan para identificar a parte de ésta en el programa, se indican enseguida: 1) las longitudes de arco promedio S y su incertidumbre (en mm), 2) el tipo de cámara utilizada: A#, 3) las longitudes de onda empleadas y su incertidumbre (en armstrongs): K0, K1, K2, K3 y D0, D1, D2 y D3, para K_{α} , K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β} , respectivamente, 4) los valores del ángulo de Bragg θ y su incertidumbre (en grados), 5) la longitud de onda a la cual se normalizaron los valores de $\text{sen}^2\theta$, 6) las distancias interplanares correspondientes a cada par de líneas en el patrón de difracción y su incertidumbre (en armstrongs), 7) los valores Q de las líneas experimentales y su incertidumbre (en \AA^{-2}), 8) la magnitud del error experimental tolerado entre los valores Q experimentales y los teóricos, 9) el sistema cris-

talino con el cual se esta probando: J1.

- 2) Indexación de las Reflexiones del patrón de Debye-Scherrer. Una vez que se ha elegido el sistema cristalino para probar, el programa pasa a las segunda y tercera etapas, en las cuales, primero se genera un conjunto de triadas de índices con los cuales se calculan los valores θ teóricos a partir de un conjunto de parámetros de red prueba, cuando el caso así lo requiere (sistemas cúbico, tetragonal y hexagonal), después se hace un cálculo tentativo de los parámetros de red y de un grupo de valores θ , a partir de estos parámetros, y se procede entonces a tratar de indexar las líneas del patrón de difracción ingresadas como información en el programa.
- 3) Cálculo de los Parámetros de Red más probables y de su Desviación Estándar. Una vez que se consigue efectuar la indexación, se procede a efectuar el cálculo de los valores más probables de los parámetros de red y de su desviación estándar. Las características de estas dos últimas secciones son semejantes para cada uno de los sistemas cristalinos aquí tratados y consisten en el uso de: 1) una matriz I para almacenar los valores θ teóricos y cada uno de los tres índices a partir de los cuales fué determinado, 2) una matriz M con los índices HKL permitidos para las líneas base, 3) una matriz B con las líneas base, 4) una matriz X para los parámetros de red prueba, 5) un vector Z de dimensión 100, para almacenar las diferencias entre los valores

Q de las líneas experimentales y los valores Q teóricos, 6) un vector V de dimensión 10 para almacenar las líneas no identificadas, 7) una matriz C con los coeficientes de las ecuaciones normales, 8) varias matrices auxiliares, necesarias en el cálculo de los parámetros de red mas probables. Las dimensiones de las matrices utilizadas en (1), (2), (3), (4), (7) y (8) dependen de cada sistema cristalino.

La información que se imprime es la siguiente: 1) el número de la línea experimental que se esta utilizando como línea base prueba, 2) los valores de los parámetros de red prueba, 3) cuando se efectúa la indexación, se imprimen: el valor experimental de la distancia interplanar de las líneas identificadas, el valor de la distancia interplanar teórica con la cual haya coincidido, dentro del error experimental permitido E_0 , la diferencia entre estos dos valores (todos en armstrongs), y los índices HKL que le corresponden; cada conjunto se imprime en columnas separadas y sucesivas, 4) la red de Bravais a la que pertenece la muestra considerada, 5) los valores mas probables de los parámetros de red junto con su incertidumbre, y 6) el tiempo de proceso en segundos.

El número de valores Q teóricos es fijo para cada uno de los sistemas cristalinos y está determinado por la simetría que éste posea y por el valor máximo permitido a cada uno de los índices HKL a partir de los cuales se determinan estos valores, el cual es fijo e igual a 10 en todos los sistemas, este

valor puede modificarse fácilmente variando algunas líneas del programa. Se permite un valor máximo de 5 para los índices prueba HKL de las líneas base prueba (sección VI.2); al igual que en el caso anterior, se puede variar fácilmente modificando algunas líneas del programa.

Para poder manejar en el programa algunas de las variables encontradas en el tratamiento expuesto en la sección VI.2, es necesario asignarles alguna clave o símbolo, el cual, para algunas de ellas ya ha sido asignado e indicado, las asignaciones restantes se indican enseguida: N5, N6, N7 y N8 representan el número de líneas medidas con las longitudes de onda K_{α} , K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β} respectivamente, se utiliza el parámetro P1 para manejar el número pi, se usa el parámetro B para distinguir a la longitud de onda con la cual se normalizarán los valores de $\text{sen}^2\theta$, B1, B2, B3, B4, B5, K4, K5, D4, D5, D6, N0 y A0 se utilizan como auxiliares en este proceso de normalización, B# se utiliza para indicar el nombre de la longitud de onda con respecto a la cual se normalizó. Para el caso del sistema monoclinico, S1, S2, S3 y S4 definen cuatro parámetros que se utilizan para evitar cálculos inútiles y no tener que trabajar con índices prueba HKL, para las líneas base, todos iguales a cero, estos índices, a su vez, se manejan mediante los parámetros ABC, DEF, GOF Y QRS, para la primera, segunda, tercera y cuarta líneas base, respectivamente, E3 se utiliza como contador para las líneas no identificadas, M0 se utiliza como contador para las líneas identificadas, las incógnitas del siste-

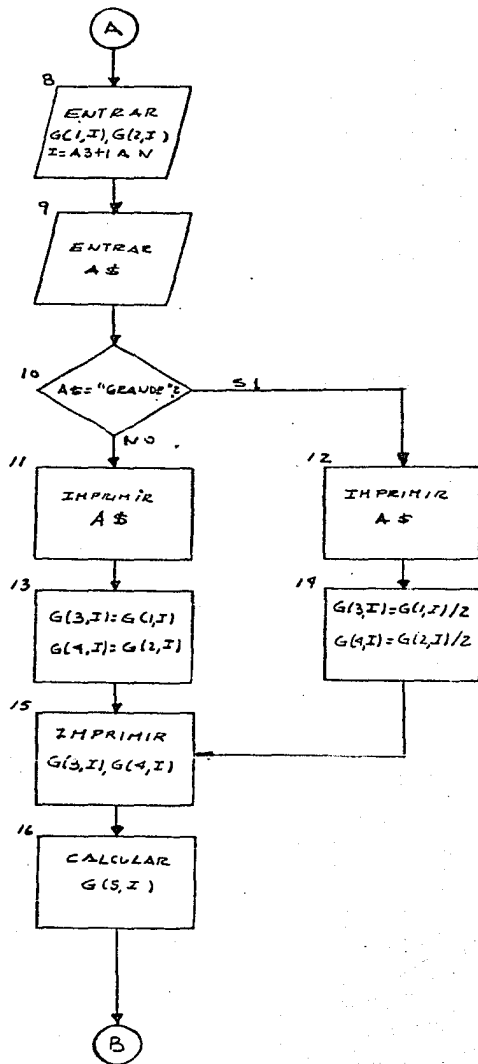
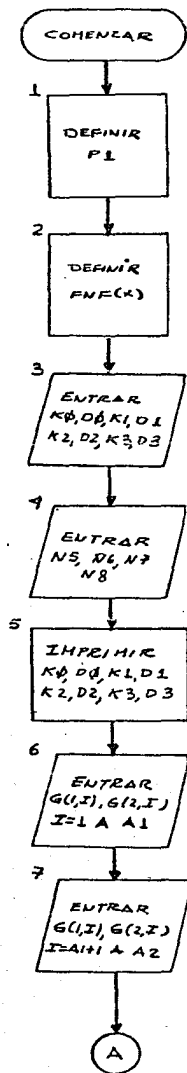
ma de ecuaciones normales a partir de las cuales se obtienen los parámetros de red más probables se identifican mediante los parámetros A1, B1, C1 y D1 y sus desviaciones estándar por los parámetros G7, G1, G4 y G7, respectivamente, los parámetros de red más probables se identifican mediante los parámetros A0, B0 y C0 para los parámetros lineales y G9 para el parámetro angular, y sus desviaciones estándar por R6, S4, S5 y S6, respectivamente.

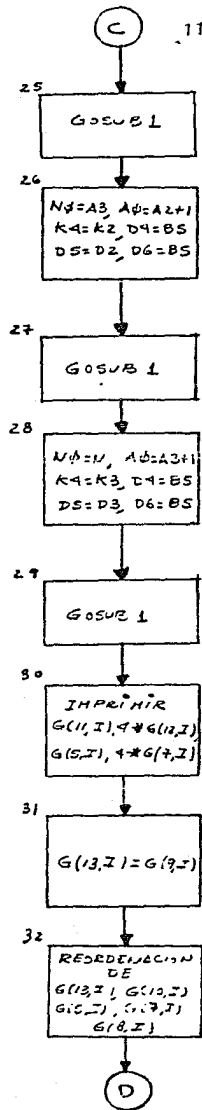
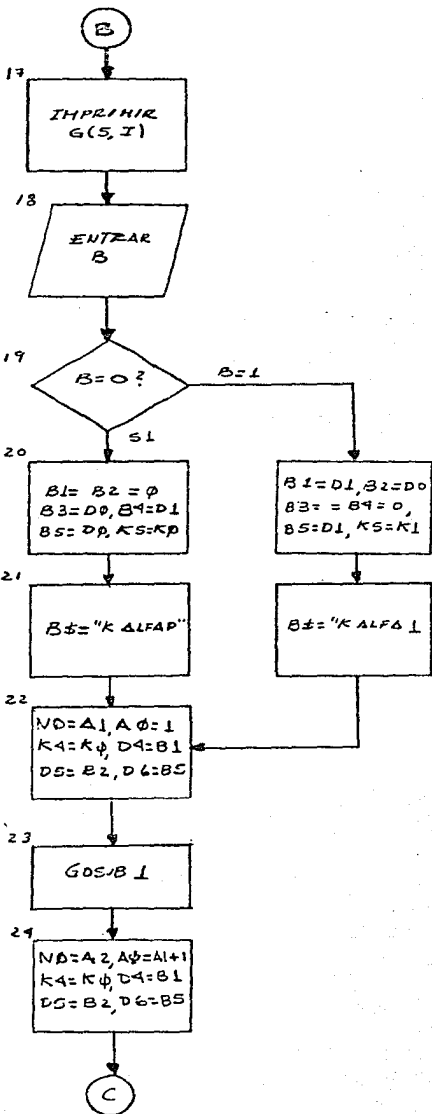
Además, como apoyo del programa principal, se utilizan las siguientes tres subrutinas:

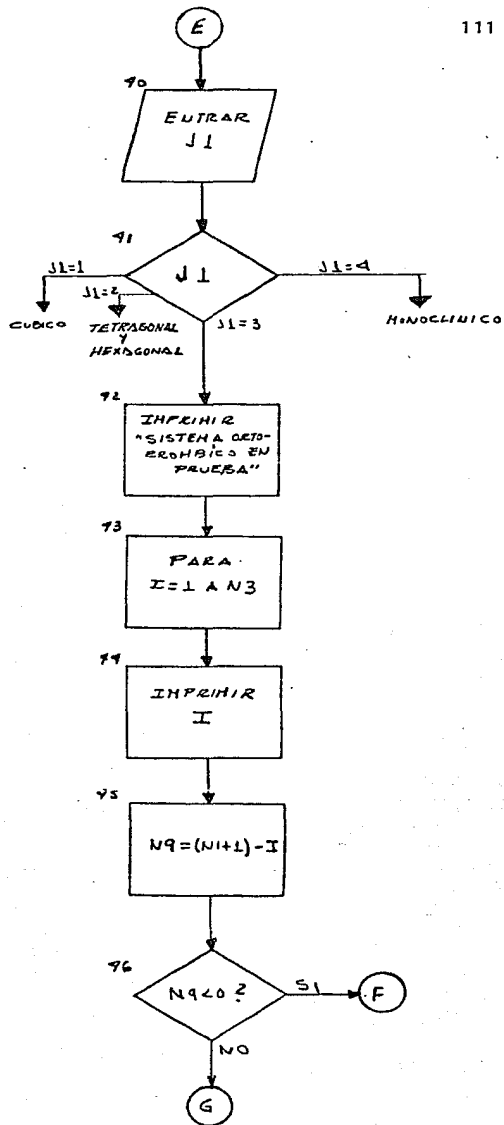
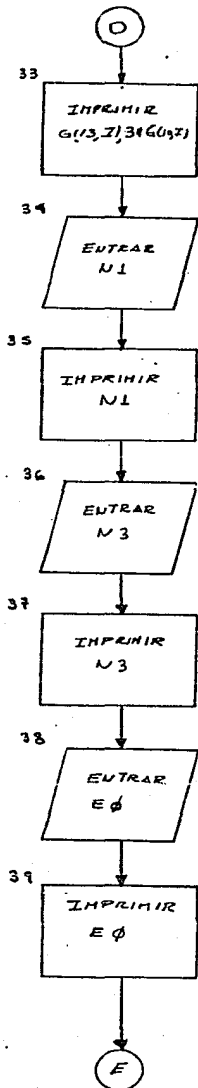
- 1) para procesar la información correspondiente a cada longitud de onda,
- 2) para determinar la red de Bravais, esta subrutina se utiliza, también, para determinar si una muestra específica, identificada con el sistema hexagonal, es romboedral o no,
- 3) para la solución de un sistema de ecuaciones lineales por el método de eliminación de Gauss y para calcular determinantes.

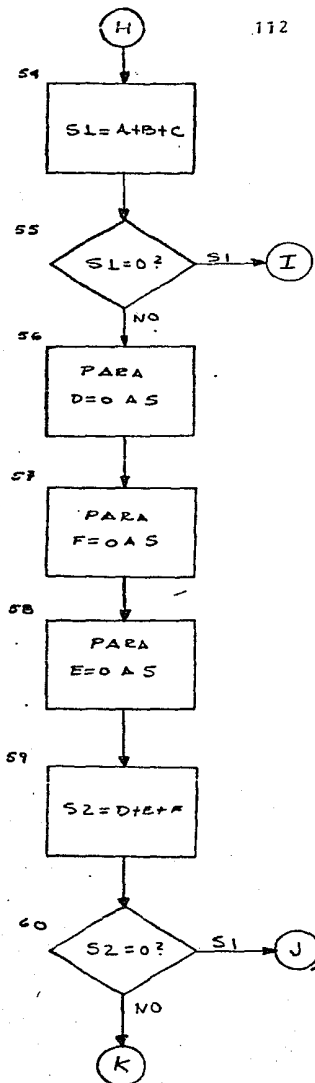
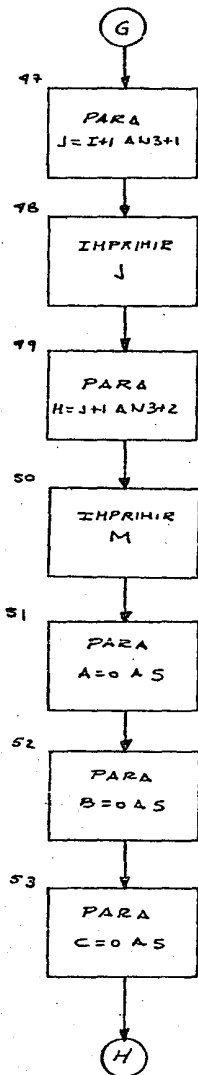
VI.4. DIAGRAMA DE FLUJO.

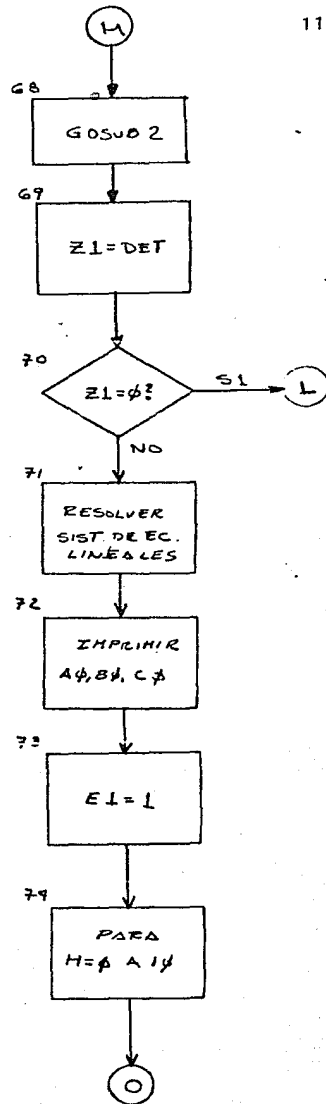
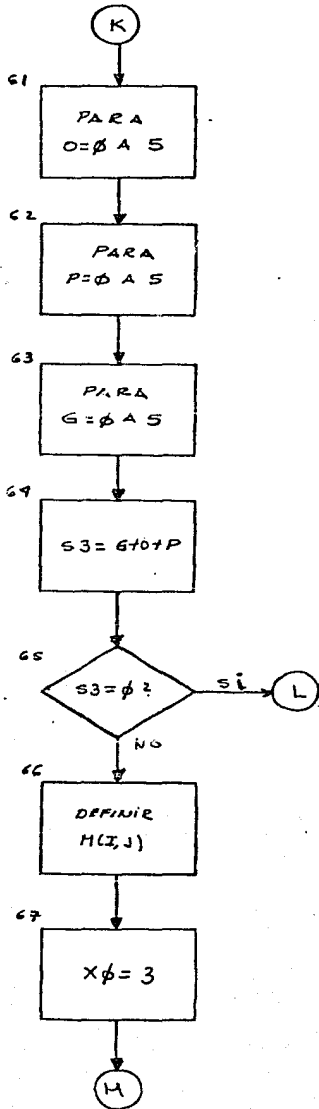
A continuación se presenta el diagrama de flujo del programa, siguiendo, a manera de ejemplo, la línea de flujo del sistema ortorómbico.

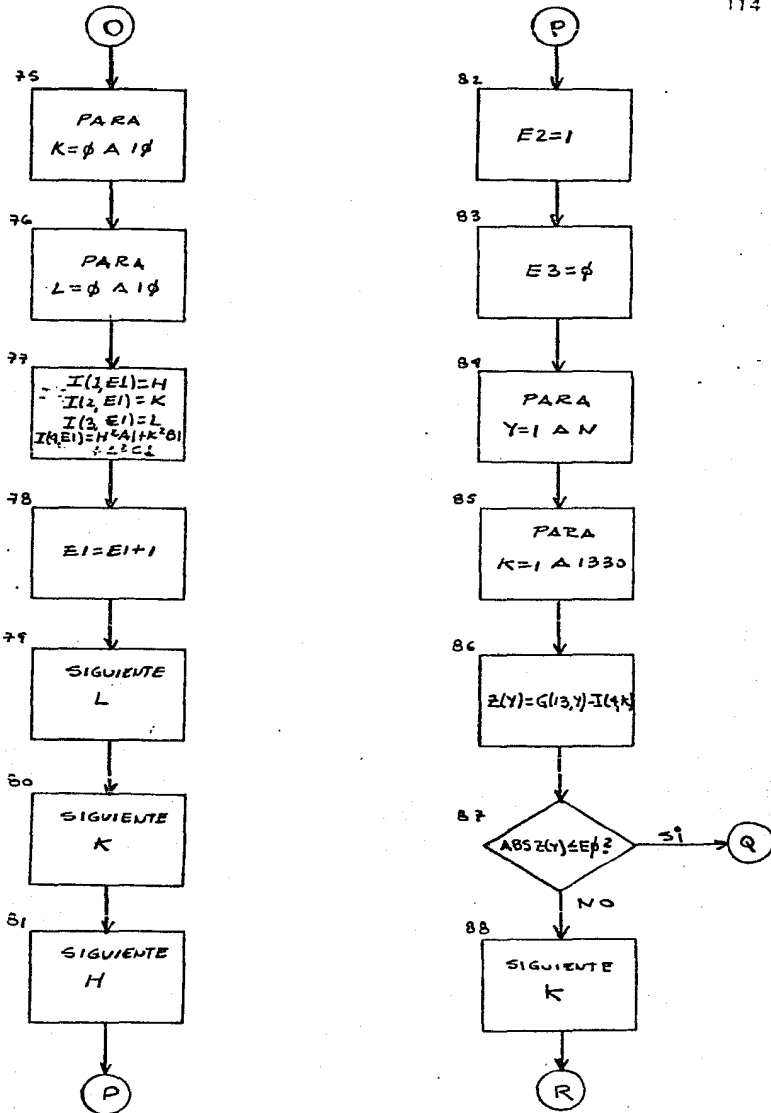


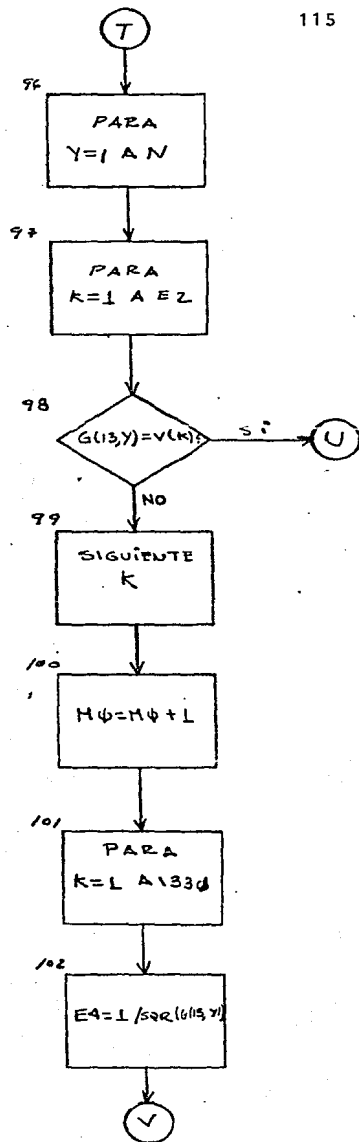
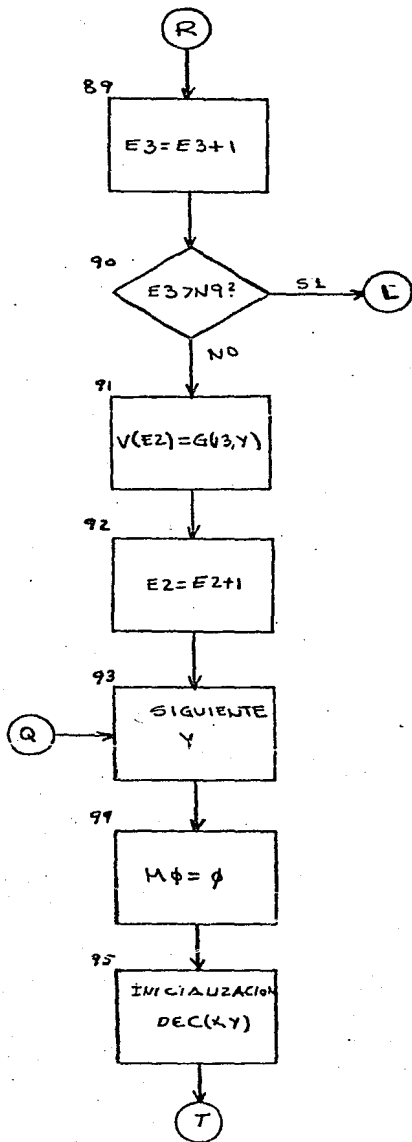


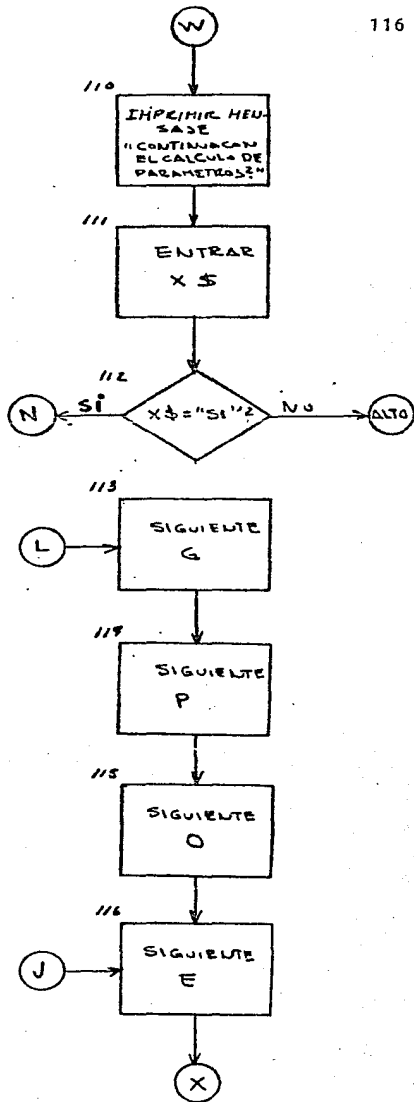
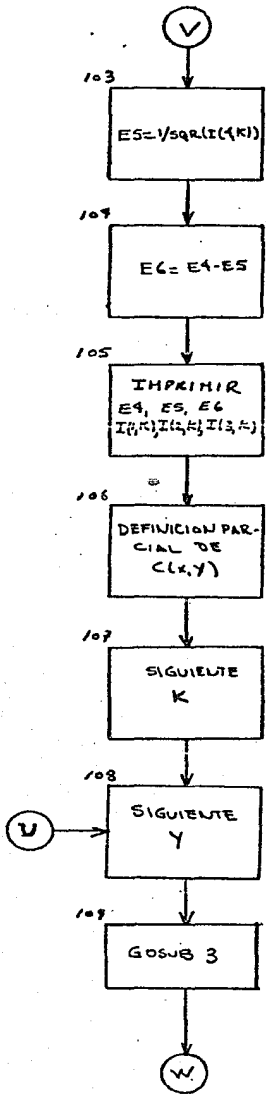


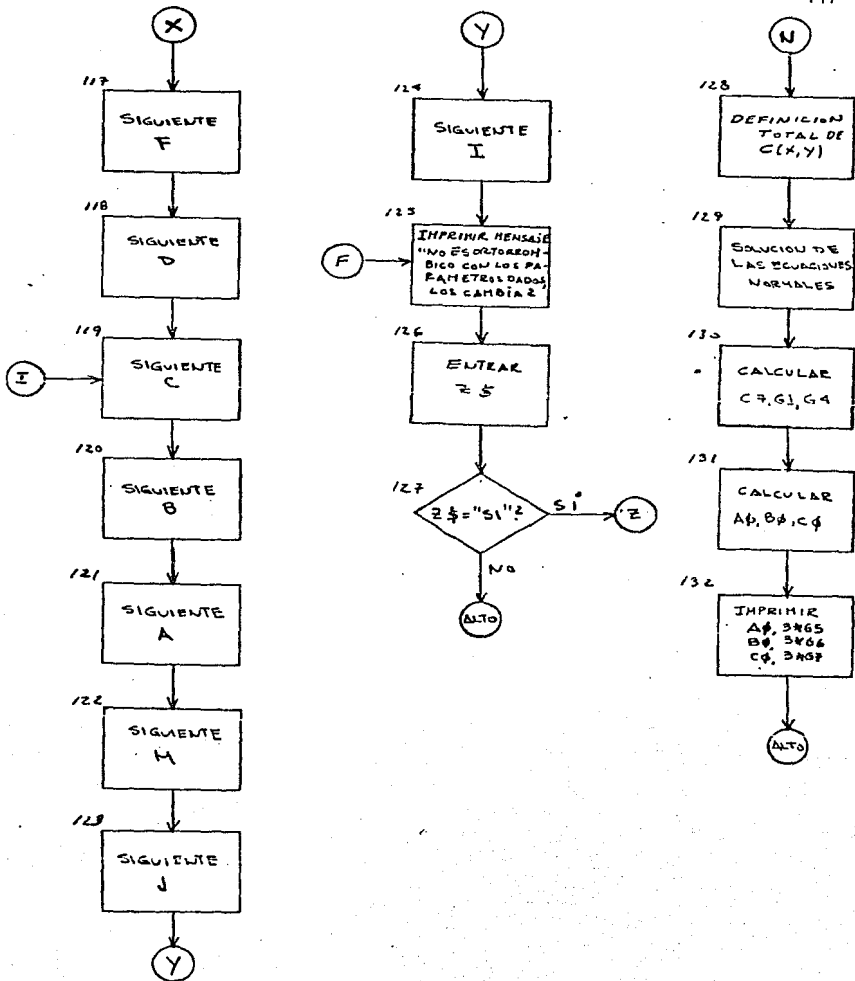


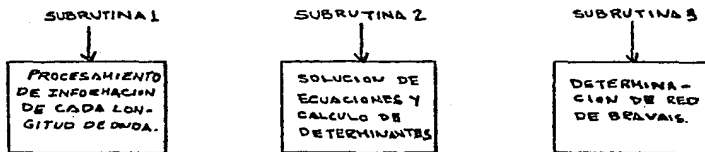












VII. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Con objeto de probar y mostrar la efectividad del programa desarrollado, y para ilustrar la información impresa que éste proporciona, se utilizó la información contenida en los archivos de distancias interplanares, índices y parámetros de red del JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) de los siguientes compuestos:

Compuesto	Archivo	Red Espacial
NaCl	5-628	Cúbica F
SnO ₂	5-467	Tetragonal P
SiO ₂	5-490	Hexagonal P
CaCO ₃	5-453	Ortorómbico P

todos estos son compuestos cuya información en la tarjeta de archivo correspondiente es indicada como de alta confiabilidad. A partir de las distancias interplanares de las 10 líneas más intensas, para el NaCl, ó 15, para los demás casos, se calcularon las longitudes de arco correspondientes, con cuatro cifras significativas. Se supuso que se utilizaba una cámara de 114.6 mm. de diámetro. Para asignarle una desviación estándar a estas longitudes de arco calculadas, se les supuso como obtenidas por un promedio de una serie de n lecturas cuya distribución de probabilidad es una distribución rectangular obtenida con un medidor de películas de resolución igual a 0.01 mm., en consecuencia, la desviación estándar asignada es:

$$\sigma = 0.29 \times 0.01 \text{ mm.}$$

$$\sigma = 0.0029 \text{ mm.}$$

Esta aproximación es justificable, ya que podría representar

una situación real, la cual se presentaría cuando se tuviese un patrón de difracción de polvos de gran calidad, cuyas líneas fueran lo suficientemente delgadas para que la marca de referencia del medidor de películas las cubriera completamente (el medidor de películas que posee el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM tiene una resolución de .05 mm).

La longitud de onda de las radiaciones que se utilizan regularmente para trabajos de difracción de rayos X, es conocida con una precisión de una parte en un millón o más, y debido a que esta precisión es siempre mayor a aquella con la cual se determinan las longitudes de arco en el patrón de difracción, además de que no siempre se utilizan sus valores mas precisos, se utiliza el mismo criterio, para asignarle una desviación estándar en el programa, que el indicado anteriormente para las longitudes de arco al probar el programa. Así, por ejemplo, un valor conocido para la longitud de onda $Cu_{K\alpha}$ con seis cifras decimales es el de 1.541838 Å, en este caso su precisión es de 0.000001 Å y su desviación estándar asignada es de 0.000 000 29 Å. El programa solicita únicamente la precisión del valor de la longitud de onda y calcula, de la manera indicada anteriormente, su desviación estándar.

Se hicieron algunas pruebas para obtener el mejor intervalo $[\epsilon_o , \epsilon_f]$ de valores para la diferencia permitida entre las Q experimentales y las Q teóricas de tal forma que se pudiera indexar a la mayoría de las líneas utilizadas en cada caso, de acuerdo a los índices patrón.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Compuesto	$[\epsilon_0, \epsilon_f] (\text{\AA}^{-2})$
NaCl	0.0157 , 0.165
SnO ₂	0.0008 , 0.0021
SiO ₂	0.0030 , 0.0047
CaCO ₃	0.00037

Un valor para ϵ fuera del intervalo correspondiente indicado, proporciona índices incorrectos en algunas líneas, o bien, valores menos exactos para los parámetros de red, con las líneas base utilizadas. Cualquier valor de ϵ , dentro de este intervalo, puede ser usado para calcular los parámetros de red, obteniendo los mismos resultados. Los resultados que se muestran mas abajo, se efectuaron con el valor mínimo de cada intervalo respectivo.

Se efectuaron varias pruebas para el sistema ortorómbico con el CaCO₃, primero restringiendo el valor máximo de los índices prueba de las líneas base a 5 y a 3, con valores para ϵ entre 0.001 y 0.0005 Å. Se observó, en el primer caso, que se requería de un tiempo de procesamiento mayor de 10 seg., el cual es el máximo disponible con la computadora utilizada, por lo cual no se obtuvo resultado. En el segundo caso, aún con un valor de 0.0005 Å para ϵ , se obtuvieron varias soluciones que permitían indexar a todas las líneas utilizadas, pero ninguna de ellas correspondía al CaCO₃, lo cual sugería utilizar un valor menor para ϵ , y esto, a su vez, implicaba

un mayor tiempo de procesamiento a los 10 seg. Conforme la simetría del sistema disminuye, aumenta el tiempo necesario de procesamiento. Sin embargo, cuando se fijan los valores de los índices prueba de cada una de las líneas base, a los indicados en la información patrón del CaCO_3 , para las tres primeras líneas de las ingresadas al programa y se utiliza un valor pequeño para ϵ , se pueden obtener algunos resultados útiles.

Los resultados obtenidos para cada uno de los ejemplos indicados anteriormente, se muestran en las siguientes páginas.

Sistema Cúbico (NaCl).

LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS:

K ALFA P= 1.541838 +- 8.700000E-7
 K ALFA1 = 0 +- 0
 K ALFA2 = 0 +- 0
 K BETA = 0 +- 0

CAMARA UTILIZADA: GRANDE

VALORES DE S EN MM.

1	27.35000 +- .0087000	K ALFAP
2	31.69000 +- .0087000	K ALFAP
3	45.45000 +- .0087000	K ALFAP
4	56.47000 +- .0087000	K ALFAP
5	66.22000 +- .0087000	K ALFAP
6	73.06000 +- .0087000	K ALFAP
7	75.30000 +- .0087000	K ALFAP
8	83.97000 +- .0087000	K ALFAP
9	110.0400 +- .0087000	K ALFAP
10	119.4900 +- .0087000	K ALFAP

VALORES DE TETA EN GRADOS

1	13.67500 +- .0043500	
2	15.84500 +- .0043500	
3	22.72500 +- .0043500	
4	28.23500 +- .0043500	
5	33.11000 +- .0043500	
6	36.53000 +- .0043500	
7	37.65000 +- .0043500	
8	41.98500 +- .0043500	
9	55.02000 +- .0043500	
10	59.74500 +- .0043500	

VALORES ORDENADOS DE LOS Q (A⁻²)

1	9.404368E-2 +- 5.869003E-5	
2	1.254359E-1 +- 6.710836E-5	
3	2.511025E-1 +- 9.103754E-5	
4	3.765896E-1 +- 1.064899E-4	
5	5.020679E-1 +- 1.169023E-4	
6	5.961726E-1 +- 1.222055E-4	
7	6.278158E-1 +- 1.235671E-4	
8	7.529249E-1 +- 1.270426E-4	
9	1.129598 +- 1.200187E-4	
10	1.255453 +- 1.112049E-4	

VALORES ORDENADOS DE D (A) :

1	3.260883 +- 9.886688E-4
2	2.823508 +- 7.265919E-4
3	1.995604 +- 3.336716E-4
4	1.629543 +- 2.029833E-4
5	1.411298 +- 1.376259E-4
6	1.295132 +- 1.066637E-4
7	1.262071 +- 9.833786E-5
8	1.152455 +- 7.227288E-5
9	9.408884E-1 +- 2.865881E-5
10	8.924827E-1 +- 1.992038E-5

ERROR EXPERIMENTAL PERMITIDO EN LOS VALORES DE Q:

?

.0157000

LINEA PRUEBA COMO PRIMERA LINEA BASE: 1

	D(EXP)	D(CALC)	D(EXP)-D(CALC)	INDICES
1	3.260883	3.260883	0	1 1 1
2	2.823508	2.824007	4.993299E-4	0 0 2
3	1.629543	1.630441	8.982068E-4	2 2 2
4	1.411298	1.412004	7.055312E-4	0 0 4
5	1.295132	1.295743	6.114735E-4	1 3 3
6	1.262071	1.262934	8.631636E-4	0 2 4
7	1.152455	1.152896	4.406548E-4	2 2 4
8	9.408884E-1	9.413358E-1	4.473502E-4	0 0 6
9	8.924827E-1	8.930295E-1	5.468215E-4	0 2 6

RED DE BRAVAIS:CENTRADA EN LAS CARAS

PARAMETRO DE RED (EN A):

A0= 5.644724 +- 9.251838E-4

TIEMPO DE PROCESO (SEG): 2.033333

Sistema Tetragonal (SnO₂).

LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS:

K ALFA P= 1.541838 +- 8.700000E-7
 K ALFA1 = 0 +- 0
 K ALFA2 = 0 +- 0
 K BETA = 0 +- 0

CAMARA UTILIZADA: GRANDE

VALORES DE S EN MM.

1	26.58000 +- .0087000	K ALFAP
2	33.87000 +- .0087000	K ALFAP
3	37.95000 +- .0087000	K ALFAP
4	51.75000 +- .0087000	K ALFAP
5	54.75000 +- .0087000	K ALFAP
6	57.83000 +- .0087000	K ALFAP
7	61.89000 +- .0087000	K ALFAP
8	64.72000 +- .0087000	K ALFAP
9	65.96000 +- .0087000	K ALFAP
10	78.68000 +- .0087000	K ALFAP
11	83.65000 +- .0087000	K ALFAP
12	89.72000 +- .0087000	K ALFAP
13	90.88000 +- .0087000	K ALFAP
14	108.2600 +- .0087000	K ALFAP
15	116.0300 +- .0087000	K ALFAP

VALORES DE TETA EN GRADOS

1	13.29000 +- .0043500
2	16.93500 +- .0043500
3	18.97500 +- .0043500
4	25.87500 +- .0043500
5	27.37500 +- .0043500
6	28.91500 +- .0043500
7	30.94500 +- .0043500
8	32.36000 +- .0043500
9	32.98000 +- .0043500
10	39.34000 +- .0043500
11	41.82500 +- .0043500
12	44.86000 +- .0043500
13	45.44000 +- .0043500
14	54.13000 +- .0043500
15	58.01500 +- .0043500

VALORES ORDENADOS DE LOS Q (A⁻²)

1	8.891692E-2	+-	5.715988E-5
2	1.427654E-1	+-	7.119466E-5
3	1.778955E-1	+-	7.856100E-5
4	3.204575E-1	+-	1.003222E-4
5	3.557491E-1	+-	1.043239E-4
6	3.933655E-1	+-	1.081348E-4
7	4.449098E-1	+-	1.126793E-4
8	4.820311E-1	+-	1.155137E-4
9	4.985778E-1	+-	1.166673E-4
10	6.761651E-1	+-	1.252637E-4
11	7.482536E-1	+-	1.269656E-4
12	8.371918E-1	+-	1.277485E-4
13	8.542241E-1	+-	1.277351E-4
14	1.104908	+-	1.213202E-4
15	1.210502	+-	1.147966E-4

VALORES ORDENADOS DE D (A) :

1	3.353573	+-	1.049048E-3
2	2.646599	+-	6.312898E-4
3	2.370924	+-	4.950683E-4
4	1.766505	+-	2.487901E-4
5	1.676595	+-	2.183031E-4
6	1.594417	+-	1.918306E-4
7	1.499215	+-	1.628259E-4
8	1.440331	+-	1.457795E-4
9	1.416229	+-	1.389990E-4
10	1.216112	+-	8.712134E-5
11	1.156047	+-	7.308945E-5
12	1.092918	+-	5.910764E-5
13	1.081967	+-	5.676222E-5
14	9.513425E-1	+-	3.060672E-5
15	9.089024E-1	+-	2.283270E-5

ERROR EXPERIMENTAL PERMITIDO EN LOS VALORES DE Q :

?

.0008000

* DE LINEA PRUEBA PARA 1A. LINEA BASE: 1

* DE LINEA PRUEBA PARA SER 2A. LINEA BASE: 2

	D(EXP)	D(CALC)	D(EXP)-D(CALC) INDICES			
1	3.353573	3.353573	0	1	1	0
2	2.646599	2.646599	0	0	1	1
3	2.370924	2.371334	4.107113E-4	0	2	0
4	1.766505	1.766114	-3.912492E-4	1	2	1
5	1.676595	1.676787	1.917954E-4	2	2	0
6	1.499215	1.499764	5.482451E-4	1	3	0
7	1.440331	1.440161	-1.707972E-4	1	1	2
8	1.416229	1.416434	2.053317E-4	0	3	1
9	1.216112	1.216020	-9.179577E-5	2	3	1
10	1.156047	1.155551	-4.961294E-4	2	2	2
11	1.092918	1.092512	-4.053926E-4	1	3	2
12	1.081967	1.082045	7.797724E-5	1	4	1
13	9.513425E-1	9.514907E-1	1.482627E-4	0	4	2
14	9.089024E-1	9.091778E-1	2.754339E-4	0	5	1
15	9.089024E-1	9.091778E-1	2.754339E-4	3	4	1

RED DE BRAVAIS:PRIMITIVA

PARAMETROS DE RED (EN A)

A0= 4.740930 +- 1.261756E-3

C0= 3.191064 +- 2.124908E-3

TIEMPO DE PROCESO (SEG.): 4.366667

Sistema Hexagonal (SiO_2).

LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS:

K ALFA P= 1.541838 +- 8.700000E-7
 K ALFA1 = 0 +- 0
 K ALFA2 = 0 +- 0
 K BETA = 0 +- 0

CAMARA UTILIZADA: GRANDE

VALORES DE S EN MM.

1	20.83000	+-	.0087000	K	ALFAP
2	26.64000	+-	.0087000	K	ALFAP
3	36.52000	+-	.0087000	K	ALFAP
4	39.45000	+-	.0087000	K	ALFAP
5	40.28000	+-	.0087000	K	ALFAP
6	42.44000	+-	.0087000	K	ALFAP
7	45.79000	+-	.0087000	K	ALFAP
8	50.16000	+-	.0087000	K	ALFAP
9	54.86000	+-	.0087000	K	ALFAP
10	59.98000	+-	.0087000	K	ALFAP
11	67.74000	+-	.0087000	K	ALFAP
12	68.14000	+-	.0087000	K	ALFAP
13	68.31000	+-	.0087000	K	ALFAP
14	79.89000	+-	.0087000	K	ALFAP
15	90.82000	+-	.0087000	K	ALFAP

VALORES DE TETA EN GRADOS

1	10.41500	+-	.0043500
2	13.32000	+-	.0043500
3	18.26000	+-	.0043500
4	19.72500	+-	.0043500
5	20.14000	+-	.0043500
6	21.22000	+-	.0043500
7	22.89500	+-	.0043500
8	25.08000	+-	.0043500
9	27.43000	+-	.0043500
10	29.99000	+-	.0043500
11	33.87000	+-	.0043500
12	34.07000	+-	.0043500
13	34.15500	+-	.0043500
14	39.94500	+-	.0043500
15	45.41000	+-	.0043500

VALORES ORDENADOS DE LOS Q (A⁻²)

1	5.498790E-2	+ -	4.542625E-5
2	8.931154E-2	+ -	5.727949E-5
3	1.651906E-1	+ -	7.602262E-5
4	1.916662E-1	+ -	8.117102E-5
5	.1994780	+ -	8.259145E-5
6	2.204345E-1	+ -	8.620599E-5
7	2.546707E-1	+ -	9.156775E-5
8	3.023257E-1	+ -	9.808904E-5
9	.3570690	+ -	1.044653E-4
10	4.203973E-1	+ -	1.106105E-4
11	.5226090	+ -	1.182276E-4
12	5.280524E-1	+ -	1.185626E-4
13	5.303705E-1	+ -	1.187032E-4
14	.6936220	+ -	1.257654E-4
15	8.533432E-1	+ -	1.277371E-4

VALORES ORDENADOS DE D (A) :

1	4.264484	+ -	1.732452E-3
2	3.346156	+ -	1.044154E-3
3	2.460409	+ -	5.376457E-4
4	2.284164	+ -	4.552938E-4
5	2.238992	+ -	4.351720E-4
6	2.129905	+ -	3.882364E-4
7	1.981575	+ -	3.281766E-4
8	1.818706	+ -	2.672212E-4
9	1.673493	+ -	2.172798E-4
10	1.542304	+ -	1.757325E-4
11	1.385285	+ -	1.299162E-4
12	1.376136	+ -	1.279737E-4
13	1.373126	+ -	1.271585E-4
14	1.200711	+ -	8.345574E-5
15	1.082525	+ -	5.688123E-5

ERROR EXPERIMENTAL PERMITIDO EN LOS VALORES DE Q:

?

.0030000

* DE LINEA PRUEBA PARA 1A. LINEA BASE: 1

‡ DE LINEA PRUEBA PARA SER 2A. LINEA BASE: 2

	D(EXP)	D(CALC)	D(EXP)-D(CALC) INDICES			
1	4.264484	4.264484	0	0	1	0
2	3.346156	3.346156	0	0	1	1
3	2.460409	2.462101	1.691284E-3	1	1	0
4	2.284164	2.280500	-3.663345E-3	0	1	2
5	2.238992	2.240063	1.070651E-3	1	1	1
6	2.129905	2.132242	2.337045E-3	0	2	0
7	1.981575	1.983115	1.540301E-3	0	2	1
8	1.818706	1.818909	2.029194E-4	1	1	2
9	1.673493	1.673078	-4.150244E-4	0	2	2
10	1.542304	1.544433	2.129196E-3	1	2	1
11	1.383285	1.383813	5.284979E-4	1	2	2
12	1.373126	1.375080	1.953757E-3	0	2	3
13	1.200711	1.200533	-1.783377E-4	1	2	3
14	1.082525	1.083291	7.657325E-4	1	3	2

RED DE BRAVAIS:PRIMITIVA

PARAMETROS DE RED (EN A)

AO= 4.918942 +- 7.004102E-3

CO= 5.398839 +- 1.239480E-2

TIEMPO DE PROCESO (SEG.): 1.733333

Sistema Ortrómbico (CaCO_3).

LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS:

K ALFA P= 1.541838 +- 8.700000E-7
 K ALFA1 = 0 +- 0
 K ALFA2 = 0 +- 0
 K BETA = 0 +- 0

CAMARA UTILIZADA: GRANDE

VALORES DE S EN MM.

1	26.22000 +- .0087000	K ALFAP
2	27.22000 +- .0087000	K ALFAP
3	33.15000 +- .0087000	K ALFAP
4	36.17000 +- .0087000	K ALFAP
5	37.29000 +- .0087000	K ALFAP
6	37.90000 +- .0087000	K ALFAP
7	38.42000 +- .0087000	K ALFAP
8	41.22000 +- .0087000	K ALFAP
9	42.91000 +- .0087000	K ALFAP
10	45.86000 +- .0087000	K ALFAP
11	48.32000 +- .0087000	K ALFAP
12	48.46000 +- .0087000	K ALFAP
13	50.25000 +- .0087000	K ALFAP
14	52.48000 +- .0087000	K ALFAP
15	52.94000 +- .0087000	K ALFAP

VALORES DE TETA EN GRADOS

1	13.11000 +- .0043500
2	13.61000 +- .0043500
3	16.57500 +- .0043500
4	18.08500 +- .0043500
5	18.64500 +- .0043500
6	18.95000 +- .0043500
7	19.21000 +- .0043500
8	20.61000 +- .0043500
9	21.45500 +- .0043500
10	22.93000 +- .0043500
11	24.16000 +- .0043500
12	24.23000 +- .0043500
13	25.12500 +- .0043500
14	26.24000 +- .0043500
15	26.47000 +- .0043500

VALORES ORDENADOS DE LOS Q (A⁻²)

1	8.656656E-2	+ -	5.644093E-5
2	9.316863E-2	+ -	5.843243E-5
3	.1369290	+ -	6.985617E-5
4	1.621448E-1	+ -	7.539406E-5
5	1.719798E-1	+ -	7.739542E-5
6	1.774442E-1	+ -	7.847306E-5
7	1.821618E-1	+ -	7.938468E-5
8	2.084876E-1	+ -	8.417917E-5
9	2.251125E-1	+ -	8.697643E-5
10	2.554079E-1	+ -	9.167651E-5
11	2.818621E-1	+ -	9.541063E-5
12	2.833991E-1	+ -	9.561791E-5
13	3.033411E-1	+ -	9.821748E-5
14	3.289173E-1	+ -	1.013217E-4
15	3.342909E-1	+ -	1.019431E-4

VALORES ORDENADOS DE D (A) :

1	3.398795	+ -	1.079120E-3
2	3.276160	+ -	9.985042E-4
3	2.702417	+ -	6.606936E-4
4	2.483410	+ -	5.488442E-4
5	2.411355	+ -	5.141105E-4
6	2.373936	+ -	4.964761E-4
7	2.342995	+ -	4.821027E-4
8	2.190080	+ -	4.138372E-4
9	2.107658	+ -	3.789524E-4
10	1.978713	+ -	3.270604E-4
11	1.883570	+ -	2.908711E-4
12	1.878455	+ -	2.889761E-4
13	1.815659	+ -	2.661308E-4
14	1.743639	+ -	2.408858E-4
15	1.729568	+ -	2.360728E-4

ERROR EXPERIMENTAL PERMITIDO EN LOS VALORES DE Q:

?

.0003700

DE LINEA PRUEBA PARA PRIMERA LINEA BASE: 1
 # DE LINEA PRUEBA PARA SEGUNDA LINEA BASE: 2
 # DE LINEA PRUEBA PARA TERCERA LINEA BASE: 3

	D(EXP)	D(CALC)	D(EXP)-D(CALC)	INDICES
1	3.398795	3.398795	0	1 1 1
2	3.276160	3.276160	0	0 2 1
3	2.702417	2.702417	0	0 1 2
4	2.483410	2.483078	3.318411E-4	2 0 0
5	2.411355	2.412965	-1.609406E-3	0 3 1
6	2.373936	2.373724	2.125276E-4	1 1 2
7	2.342995	2.344072	-1.077545E-3	1 3 0
8	2.190080	2.191551	-1.471641E-3	2 1 1
9	2.107658	2.107934	-2.753604E-4	2 2 0
10	1.978713	1.978911	-1.978879E-4	2 2 1
11	1.883570	1.883894	-3.240406E-4	0 4 1
12	1.878455	1.878449	5.609210E-6	2 0 2
13	1.815659	1.816061	-4.015425E-4	1 3 2
14	1.743639	1.743442	1.972821E-4	1 1 3
15	1.729568	1.730480	-9.120512E-4	2 3 1

RED DE BRAVAIS:PRIMITIVA

PARAMETROS DE RED (EN A):

A0= 4.964434 +- 6.068335E-3
 B0= 7.972137 +- 9.716594E-3
 C0= 5.744953 +- 6.856358E-3

TIEMPO DE PROCESO (SEG.): 1.800000

De acuerdo a los resultados mostrados anteriormente, se observa que para los sistemas cúbico, tetragonal y hexagonal, el método es relativamente rápido; esto es cierto aún cuando no se conozca el sistema cristalino al que pertenece la muestra. Los valores obtenidos para los parámetros de red más probables coinciden satisfactoriamente, dentro del intervalo de incertidumbre, representado por el triple de su desviación estándar, con los valores reportados, como se muestra enseguida:

Compuesto	Parámetros Reportados (Å)	Parámetros Obtenidos (Å)
NaCl	$a_0 = 5.642$	$a_0 = 5.6447 \pm 9.2 \times 10^{-4}$
SnO ₂	$a_0 = 4.738$	$a_0 = 4.7409 \pm 1.3 \times 10^{-3}$
	$c_0 = 3.188$	$c_0 = 3.1911 \pm 2.1 \times 10^{-3}$
	$a_0 = 4.913$	$a_0 = 4.9189 \pm 7.0 \times 10^{-3}$
SiO ₂	$c_0 = 5.405$	$c_0 = 5.3988 \pm 1.2 \times 10^{-2}$
	$a_0 = 4.959$	$a_0 = 4.9644 \pm 6.1 \times 10^{-3}$
CaCO ₃	$b_0 = 7.968$	$b_0 = 7.9721 \pm 9.7 \times 10^{-3}$
	$c_0 = 5.741$	$c_0 = 5.7449 \pm 6.8 \times 10^{-3}$

esta coincidencia no es necesariamente esperada, ya que para efectuar las pruebas, como se mencionó, solamente se utilizaron las 10 o 15 (según el caso) líneas mas intensas de las líneas patrón, y los valores reportados de los parámetros de red, muy probablemente se obtuvieron utilizando un mayor número de líneas, o bien, otras líneas base que pudieran proporcionar una mejor indexación, así como técnicas estadísticas mas sofisticadas quizá. Los resultados mostrados con el caso del

CaCO_3 , se han obtenido para ilustrar una situación en la cual se conocen tanto el sistema cristalino, como la naturaleza química de la muestra, lo cual ocurre, por ejemplo, cuando se estudian soluciones sólidas.

De acuerdo a lo determinado anteriormente, puede decirse, entonces, que para los sistemas cúbico, tetragonal y hexagonal, el programa es confiable y relativamente rápido cuando se trabaja con sustancias cristalinas de una sola fase completamente desconocida. Cuando se dispone de más de 10 minutos de procesamiento, el programa es útil también, para los sistemas ortorrómbico y monoclinico, sin embargo, aún así, no se asegura que se pueda obtener, siempre, una solución única y que ésta sea la correcta, en todos los casos. Si se dispone de poco tiempo de procesamiento, únicamente es posible aplicarlo a los dos últimos sistemas cuando se conoce la fase cristalina. Esto es debido a que la mayoría del tiempo de procesamiento es invertido en identificar al sistema cristalino a el que pertenece la muestra e intentar indexar correctamente el patrón de difracción. El cálculo de los parámetros de red más probables requiere de poco tiempo de procesamiento.

En todos los casos, la precisión de los resultados obtenidos para los parámetros de red más probables, dependerá, en la gran mayoría de las veces, de la precisión con la cual se determine la longitud de arco de las líneas en el patrón de polvos. La exactitud de estos resultados dependerá, en gran medida, del valor que se le asigne a el error experimental permitido ϵ .

Se considera que el programa cumple con sus objetivos respecto a sencillez, utilidad, confiabilidad, y relativa rapidez para muestras cristalinas de gran simetría y de que es una buena alternativa para cuando se trabaja con muestras de baja simetría, como son aquellas que pertenecen a los sistemas ortorrómbico y monoclinico. Sin embargo, desarrollando el caso para el sistema triclinico y utilizando técnicas de computación mas avanzadas, considerando, también, la posibilidad de utilizar información adicional de la muestra, para disminuir los tiempos de procesamiento, el programa seria más completo y eficiente para aplicarse en la identificación de sustancias cristalinas desconocidas (su fase cristalina), en el estudio de variación de parámetros de red en soluciones sólidas y en los estudios en los cuales se necesite determinar pequeñas variaciones de los parámetros de red en muestras cristalinas en polvo.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

LIBROS.

- 1.- Leonid V. Azaroff. Elements of X-Ray Crystallography (New York:Mc Graw-Hill,1968).
- 2.- Leonid V. Azaroff and Martin J. Buerger. The Powder Method in X-Ray Crystallography (New York:Mc. Graw-Hill, 1958).
- 3.- G. Burns and A. M. Glazer. Space Groups for Solid State Scientists (Academic Press,1978).
- 4.- F. Cernushi y F. I. Greco. Teoría de Errores y Mediciones (Editorial Universitaria de Buenos Aires,1968).
- 5.- A. E. Cordero Borboa. Exámen General de Física (Parte escrita,1981).
- 6.- B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. 2nd. ed. (Reading Mass.:Addison-Wesley).
- 7.- B. S. Gottfried. Programación Basic (Mc. Graw-Hill,Schaum, 1983).
- 8.- A. Kelly and G. W. Groves. Crystallography and Crystal Defects (London,Logman,1970).
- 9.- Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. X-Ray Diffraction Procedures, 2nd. ed. (New York:Wiley,1974).
- 10.- E. W. Nuffield. X-Ray Diffraction Methods (John Wiley and Sons,1966).
- 11.- W. J. and N. Phillips. An Introduction to Mineralogy for Geologists (John Wiley and Sons,1980).
- 12.- E. P. Pugh and G. H. Winslow. The Analysis of Physical Measurements (Addison Wesley,1966).
- 13.- E. Whittaker and G. Robinson. The Calculus Of Observations. 4 ed. (Blackie and Son.).

- 14.- M. Woolfson. An Introduction to X-Ray Crystallography
(Cambridge University Press,1970).

ARTICULOS.

- 1.- Barabash I. A. and Davydov G. V.(1967),Acta Cryst. 23,6.
- 2.- Cohen M. U.(1935).Rev. Sci. Instrum. 6,68; Errata, ibid.,
7,155(1936).
- 3.- Das Gupta D. R.(1954). Acta Cryst. 7,275.
- 4.- Ekstein H. and Siegel S.(1949). Acta Cryst. 2,99.
- 5.- Haar A. A.(1969). Sov. Phys-Crystallogr.,13,938.
- 6.- Hesse R.(1948). Acta Cryst. 1,200.
- 7.- Hesse J. B.(1951). Acta Cryst. 4,209.
- 8.- Ishida T. and Watanabe Y.(1967).J. Phys. Soc. Jap. 23,556.
- 9.- Ishida. T. and Watanabe Y.(1971). J. Appl. Cryst. 4,311.
- 10.- Ito T.(1949). Nature. 164,755.
- 11.- Jamard C., Taupin D. et Guinier A.(1966).Bull. Soc .Franc.
Minér. Crist. 89, 312.
- 12.- Jette E. R. and Foote F.(1935). Jour.Chem.Phys. 3,605.
- 13.- Langford J. I.(1973). J. Appl. Cryst. 6,190.
- 14.- Langford J. I. and Wilson A.J.C.(1973). J. Appl. Cryst.
6,197.
- 15.- Lipson H.(1949). Acta Cryst. 2,43.
- 16.- Nelson J. B. and Riley D. P.(1945). Proc.Phys.Soc. 57,160.
- 17.- Steward E. G.(1948). Acta Cryst. 1,339.
- 18.- Stosick A. J.(1949). Acta Cryst. 2, 271.
- 19.- Straumanis M. E.(1949).J. Appl. Phys. 20,726.
- 20.- Taupin D.(1968). J. Appl. Cryst. 1,178.

- 21.- Taylor A. and Sinclair H. (1945). Proc. Phys. Soc. 57,126.
- 22.- de Wolff P. M. (1957). Acta Cryst. 10,590.
- 23.- de Wolff P. M. (1968). J. Appl. Cryst. 1,108.
- 24.- Zackariasen W. H. (1963). Acta Cryst. 16,784.
- 25.- Zsoldos L. (1958). Acta Cryst. 11,835.

APENDICE. LISTADO DEL PROGRAMA.

```

5  REM PROGRAMA CPARED
10 REM DETERMINACION PRECISA DE PARAMETROS DE RED
15 REM INGRESO DE INFORMACION
20 REM MATRIZ QUE CONTIENE LA INFORMACION
25 DIM G(13,100)
30 REM DEF. DEL COEF. DELTA EN EL AJUSTE POR MIN. CUADRADOS
35 LET P1=4*ATN(1)
40 DEF FNF(X)=10*RSIN(2*P1**X/180)**2*(1/SIN(P1**X/180)+180/(P1**X))
45 PRINT "SI UTILIZO ALGUNA DE LAS SIGUIENTES LONGITUDES DE ONDA DE"
50 PRINT "SU VALOR, SI NO, TECLEE UN CERO"
55 PRINT "K ALFA:"
60 INPUT K0
65 PRINT "PRECISION:"
70 INPUT D0
75 PRINT "DE EL NUMERO DE LINEAS MEDIDAS CON K ALFA P"
80 INPUT N5
85 PRINT "K AKFA 1:"
90 INPUT K1
95 PRINT "PRECISION:"
100 INPUT D1
105 PRINT "DE EL NUMERO DE LINEAS MEDIDAS CON K ALFA 1"
110 INPUT N6
115 PRINT "K ALFA 2:"
120 INPUT K2
125 PRINT "PRECISION:"
130 INPUT D2
135 PRINT "DE EL NUMERO DE LINEAS MEDIDAS CON K ALFA 2"
140 INPUT N7
145 PRINT "K BETA:"
150 INPUT K3
155 PRINT "PRECISION:"
160 INPUT D3
165 PRINT "DE EL NUMERO DE LINEAS MEDIDAS CON K BETA"
170 INPUT N8
175 REM DETERMINACION DE LA DESVIACION ESTANUAR DE C/ LONG. DE ONDA
180 D0=.29*D0
185 D1=.29*D1
190 D2=.29*D2
195 D3=.29*D3
196 PRINT "LONGITUDES DE ONDA UTILIZADAS:"
197 PRINT
200 PRINT "K ALFA P=";K0;"+";3*D0
201 PRINT "K ALFA1 =";K1;"+";3*D1
202 PRINT "K ALFA2 =";K2;"+";3*D2
205 PRINT "K BETA =";K3;"+";3*D3
206 PRINT
210 LET A1=N5
215 LET A2=A1+N6
220 LET A3=A2+N7
225 LET N=A3+N8
230 FOR I=1 TO A1
235 PRINT "VALOR DE S EN MM. MEDIDO CON K ALFA P.:"
240 INPUT G(1,I)
245 PRINT "DESVIACION ESTANDAR:"
250 INPUT G(2,I)
255 NEXT I
260 FOR I=A1+1 TO A2
265 PRINT "DE EL VALOR DE S EN MM. MEDIDO CON K ALFA1:"
270 INPUT G(1,I)
275 PRINT "DE SU DESVIACION ESTANDAR:"
280 INPUT G(2,I)
285 NEXT I
290 FOR I=A2+1 TO A3
295 PRINT "DE EL VALOR DE S EN MM. MEDIDO CON K ALFA2:"
300 INPUT G(1,I)
305 PRINT "DE SU DESVIACION ESTANDAR:"
310 INPUT G(2,I)
315 NEXT I
320 FOR I=A3+1 TO N
325 PRINT "DE VALOR DE S EN MM. MEDIDO CON K BETA:"
330 INPUT G(1,I)
335 PRINT "DE DESVIACION ESTANDAR:"
340 INPUT G(2,I)
345 NEXT I
350 PRINT TAB(14);"VALORES DE S EN MM."
355 FOR I=1 TO A1

```



```

295 PRINT TAB(14);"VALORES DE S EN MM. MEDIDO CON K ALFA1"
300 INPUT G(1,I)
305 PRINT "DE SU DESVIACION ESTANDAR:"
310 INPUT G(2,I)
315 NEXT I
320 FOR I=A3+1 TO N
325 PRINT "DE VALOR DE S EN MM.MEDIDO CON K BETA!"
330 INPUT G(1,I)
335 PRINT "DE DESVIACION ESTANDAR:"
340 INPUT G(2,I)
345 NEXT I
350 PRINT TAB(14);"VALORES DE S EN MM."
355 FOR I=1 TO A1
360 PRINT I;TAB(7);G(1,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(2,I);
361 PRINT TAB(30);"K ALFA1"
365 NEXT I
370 FOR I=A1+1 TO A2
375 PRINT I;TAB(7);G(1,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(2,I);
376 PRINT TAB(30);"K ALFA1"
380 NEXT I
385 FOR I=A2+1 TO A3
390 PRINT I;TAB(7);G(1,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(2,I);
391 PRINT TAB(30);"K ALFA2"
395 NEXT I
400 FOR I=A3+1 TO N
405 PRINT I;TAB(7);G(1,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(2,I);
406 PRINT TAB(30);"K BETA"
410 NEXT I
411 PRINT
412 PRINT
415 PRINT "CAMARA UTILIZADA:"
420 INPUT A#
421 PRINT
422 PRINT
423 PRINT "CAMARA UTILIZADA1 "; A#
424 PRINT
425 PRINT
426 IF A#="GRANDE" THEN 470
431 PRINT
432 PRINT
435 PRINT TAB(5);"VALORES DE TETA EN GRADOS"
440 FOR I=1 TO N
445 LET G(3,I)=G(1,I)
450 LET G(4,I)=G(2,I)
455 PRINT I;TAB(7);G(3,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(4,I)
460 NEXT I
466 PRINT
467 PRINT
468 GO TO 500
470 PRINT TAB(5);"VALORES DE TETA EN GRADOS"
475 FOR I=1 TO N
480 LET G(3,I)=G(1,I)/2
485 LET G(4,I)=G(2,I)/2
490 PRINT I;TAB(7);G(3,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(4,I)
495 NEXT I
496 PRINT
497 PRINT
500 REM CALCULO DE SEN^2(TETA)
505 FOR I=1 TO N
510 LET G(5,I)=SIN(P1*G(3,I)/180)**2
515 NEXT I
520 PRINT "A QUE LONGITUD DE ONDA DESEA NORMALIZART"
525 PRINT "SI ES A K ALFA P, TECLEE UN 0"
530 PRINT "SI ES A K ALFA 1 TECLEE UN 1"
535 INPUT B
540 IF B=0 THEN 550
545 IF B=1 THEN 590
550 LET B1=0
555 LET B2=0
560 LET B3=B0
565 LET B4= D1
570 LET B5=D0
575 LET K5=K0
580 LET B6="K ALFA P"
585 GO TO 620
590 LET B1=B1
595 LET B2=D0
600 LET B3=0
605 LET B4=0
610 LET B5=D1
615 LET K5=K1
620 LET B6="K ALFA1"
625 LET N0=A1
630 LET A0=1
635 LET K4=K0
640 LET B4=B1
645 LET B5=B2
650 LET B6=B5
655 GOSUB 6990
660 LET N0=A2
665 LET A0=A1+1
670 LET K4=K1
675 LET B4=B3
680 LET B5=B4
685 LET B6=B5
690 GOSUB 6990
695 LET N0=A3
700 LET A0=A2+1
705 LET K4=K2
710 LET B4=B5
715 LET B5=B2
720 LET B6=B5
725 GOSUB 6990

```

```

675 LET M4=B4
680 LET D5=B4
685 LET D6=B5
690 GOSUB 6990
695 LET N0=A3
700 LET A0=A2+1
705 LET K4=K2
710 LET D4=B5
715 LET D5=D2
720 LET D6=B5
725 GOSUB 6990
730 LET N0=N
735 LET A0=A3+1
740 LET K4=K3
745 LET D4=B5
750 LET D5=B3
755 LET D6=B5
760 GOSUB 6990
805 PRINT
814 REM REORDENACION DE LOS VALORES DE 0 Y SEN TETA, DE SUS DESVIACIONES
815 REM ESTANDAR Y DE LOS PESOS. M
820 FOR I=1 TO N
825 LET G(13,I)=G(9,I)
830 NEXT I
835 FOR I=1 TO N-1
840 FOR J=I+1 TO N
845 IF G(13,I)>=G(13,I) THEN 925
850 LET M1=G(13,I)
855 LET G(13,I)=G(13,J)
860 LET G(13,J)=M1
865 LET M2=G(10,I)
870 LET G(10,I)=G(10,J)
875 LET G(10,J)=M2
880 LET M3=G(5,I)
885 LET G(5,I)=G(5,J)
890 LET G(5,J)=M3
895 LET M4=B(7,I)
900 LET G(7,I)=G(7,J)
905 LET G(7,J)=M4
910 LET M5=B(8,I)
915 LET G(8,I)=G(8,J)
920 LET G(8,J)=M5
925 NEXT J
930 NEXT I
935 PRINT TAB(5);"VALORES ORDENADOS DE LOS Q (A)-2"
940 PRINT
945 FOR I=1 TO N
950 PRINT I;TAB(7);G(13,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(10,I)
955 NEXT I
956 PRINT
957 PRINT
960 PRINT TAB(5);"VALORES ORDENADOS DE D ( A ):"
961 PRINT
962 FOR I=1 TO N
963 PRINT I;TAB(7);G(11,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(12,I)
964 NEXT I
965 PRINT
966 PRINT
970 PRINT "NUMERO DE LINEAS TOLERADAS SIN IDENTIFICAR CON UN GRUPO"
975 PRINT "DE LINEAS BASE,UNA INDEXACION Y UN SISTEMA PRUEBAS:"
980 INPUT N1
985 PRINT N1
990 PRINT
995 PRINT "NUMERO DE LINEAS PARA PROBAR COMO LINEAS BASE:"
1000 INPUT N3
1005 PRINT N3
1010 PRINT
1015 PRINT "ERROR EXPERIMENTAL PERMITIDO EN LOS VALORES DE Q:"
1020 INPUT E0
1025 PRINT E0
1030 PRINT
1035 PRINT "SISTEMA A PROBAR:1 PARA CUBICO;2 PARA TETRA Y HEXA"
1040 PRINT "3 PARA ORTORROMBICO;4 PARA MONOCLINICO"
1045 INPUT J1
1050 ON J1 GO TO 1060,1985,3495,4960
1055 REM SISTEMA CUBICO
1060 PRINT "SISTEMA CUBICO EN PRUEBA"
1065 REM MATRIZ CON LOS INDICES PERMITIDOS,LA SUMA CUADRATICA DE
1070 REM ESTOS Y LOS VALORES Q CALCULADOS
1075 DIM I(3,300)
1080 REM VECTOR DE DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES Q DE LINEAS
1085 REM CALCULADAS Y LINEAS EXPERIMENTALES
1090 DIM Z(100)
1095 REM VECTOR DE LINEAS PARASITAS
1100 DIM V(10)
1105 REM MATRICES CON LOS COEF.,LAS INCOGNITAS Y LOS TERMINOS
1110 REM INDEP.EN EL AJUSTE POR MIN.CUADRADOS
1115 DIM C(3,3),X(2,1),E(2,1)
1120 REM MATRICES AUXILIARES
1125 DIM D(3,3),E(2,2),F(3,3),J(2,1),A(2,2)
1130 DIM P(3,300)
1135 REM GENERACION DE INDICES
1140 LET E1=1
1145 FOR H=0 TO 10
1150 FOR K=H TO 10
1155 FOR L=K TO 10
1160 LET S1=H+K+L
1165 IF S1=0 THEN 1195
1170 LET I(1,E1)=H
1175 LET I(2,E1)=K
1180 LET I(3,E1)=L
1185 LET I(4,E1)=H**2+K**2+L**2
1190 LET E1=E1+1

```

```

675 LET D4=B5
680 LET B5=B4
685 LET D4=B5
690 GOSUB 6990
695 LET N0=A3
700 LET A0=A3+1
705 LET K4=K2
710 LET D4=B5
715 LET D5=D2
720 LET D4=B5
725 GOSUB 6990
730 LET N0=N
735 LET A0=A3+1
740 LET K4=K3
745 LET D4=B5
750 LET D5=D3
755 LET D4=B5
760 GOSUB 6990
805 PRINT
814 REM REORDENACION DE LOS VALORES DE Q;SEN'TETA,DE SUS DESVIACIONES
815 REM ESTANDAR Y DE LOS PESOS W
820 FOR I=1 TO N
825 LET G(13,I)=G(9,I)
830 NEXT I
835 FOR I=1 TO N-1
840 FOR J=I+1 TO N
845 IF G(13,I)>G(13,J) THEN 925
850 LET M1=G(13,I)
855 LET G(13,I)=G(13,J)
860 LET G(13,J)=M1
865 LET M2=G(10,I)
870 LET G(10,I)=G(10,J)
875 LET G(10,J)=M2
880 LET M3=G(5,I)
885 LET G(5,I)=G(5,J)
890 LET G(5,J)=M3
895 LET M4=G(7,I)
900 LET G(7,I)=G(7,J)
905 LET G(7,J)=M4
910 LET M5=G(8,I)
915 LET G(8,I)=G(8,J)
920 LET G(8,J)=M5
925 NEXT J
930 NEXT I
935 PRINT TAB(5);"VALORES ORDENADOS DE LOS G (A^-)"
940 PRINT
945 FOR I=1 TO N
950 PRINT I;TAB(7);G(13,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(10,I)
955 NEXT I
956 PRINT
957 PRINT
960 PRINT TAB(5);"VALORES ORDENADOS DE D (A )"
961 PRINT
962 FOR I=1 TO N
963 PRINT I;TAB(7);G(11,I);TAB(17);"+-";TAB(20);3*G(12,I)
964 NEXT I
965 PRINT
966 PRINT
970 PRINT "NUMERO DE LINEAS TOLERADAS SIN IDENTIFICAR CON UN GRUPO"
975 PRINT "DE LINEAS BASE,UNA INDEXACION Y UN SISTEMA PRUEBAS:"
980 INPUT N1
985 PRINT N1
990 PRINT
995 PRINT "NUMERO DE LINEAS PARA PROBAR COMO LINEAS BASE:"
1000 INPUT N5
1005 PRINT N5
1010 PRINT
1015 PRINT "ERROR EXPERIMENTAL PERMITIDO EN LOS VALORES DE Q:"
1020 INPUT E0
1025 PRINT E0
1030 PRINT
1035 PRINT "SISTEMA A PROBAR:1 PARA CUBICO;2 PARA TETRA Y HEXA"
1040 PRINT "3 PARA ORTORRMBICO;4 PARA MONOCLINICO"
1045 INPUT J1
1050 ON J1 GO TO 1060,1985,3495,4960
1055 REM SISTEMA CUBICO
1060 PRINT "SISTEMA CUBICO EN PRUEBA"
1065 REM MATRIZ CON LOS INDICES PERMITIDOS,LA SUMA CUADRATICA DE
1070 REM ESTOS Y LOS VALORES G CALCULADOS
1075 DIM I(5:300)
1080 REM VECTOR DE DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES Q DE LINEAS
1085 REM CALCULADAS Y LINEAS EXPERIMENTALES
1090 DIM Z(100)
1095 REM VECTOR DE LINEAS PARASITAS
1100 DIM V(10)
1105 REM MATRICES CON LOS COEF.-LAS INCOGNITAS Y LOS TERMINOS
1110 REM INDEP.EN EL AJUSTE POR MIN.CUADRADOS
1115 DIM C(5:3),X(2:1),B(2+1)
1120 REM MATRICES AUXILIARES
1125 DIM D(5:3),E(2:2),F(3:3),J(2:1),A(2:2)
1130 DIM P(5:300)
1135 REM GENERACION DE INDICES
1140 LET E1=J
1145 FOR M=0 TO 10
1150 FOR K=H TO 10
1155 FOR L=K TO 10
1160 LET S1=H+K+L
1165 IF S1=0 THEN 1195
1170 LET I(1,E1)=H
1175 LET I(2,E1)=K
1180 LET I(3,E1)=L
1185 LET I(4,E1)=H*K*2+K*K*2+L*L*2
1190 LET E1=E1+1

```

```

1105 REM MATRICES (ON LOS COEF. DE LAS TRIADAS)
1110 REM INDEP. EN EL AJUSTE POR MIN. CUADRADOS
1115 DIM C(3,3);X(2,1),B(2,1)
1120 REM MATRICES AUXILIARES
1125 DIM D(5,3),E(2,2),F(3,3),J(2,1),A(2,2)
1130 DIM P(3,300)
1135 REM GENERACION DE INDICES
1140 LET E1=1
1145 FOR H=0 TO 10
1150 FOR K=H TO 10
1155 FOR L=K TO 10
1160 LET S1=H*K*L
1165 IF S1=0 THEN 1195
1170 LET I(1,E1)=H
1175 LET I(2,E1)=K
1180 LET I(3,E1)=L
1185 LET I(4,E1)=H**24K**2+L**2
1190 LET E1=E1+1
1195 NEXT L
1200 NEXT K
1205 NEXT H
1210 REM ORDENACION DE MENOR A MAYOR DE LAS SUMAS CUADRATICAS DE LOS
1215 REM INDICES
1220 FOR I=1 TO 284
1225 FOR J=I+1 TO 285
1230 IF I(4,J)>I(4,I) THEN 1295
1235 LET L1=I(4,I)
1240 LET I(4,I)=I(4,J)
1245 LET I(4,J)=L1
1250 LET L2=I(1,I)
1255 LET I(1,I)=I(1,J)
1260 LET I(1,J)=L2
1265 LET L3=I(2,I)
1270 LET I(2,I)=I(2,J)
1275 LET I(2,J)=L3
1280 LET L4=I(3,I)
1285 LET I(3,I)=I(3,J)
1290 LET I(3,J)=L4
1295 NEXT J
1300 NEXT I
1305 REM IDENTIFICACION CON CERO DE LAS SUMAS DE CUADRADOS DE INDICES
1310 REM IDENTICAS CON DIFERENTES TRIADAS DE INDICES
1315 FOR I= 285 TO 2 STEP -1
1320 FOR J=I-1 TO 1 STEP -1
1325 IF I(4,I)-I(4,J)<=50-9 THEN 1340
1330 NEXT J
1335 GOSUB 1345
1340 LET I(4,I)=0
1345 NEXT I
1350 REM INICIO DE PRUEBA DE INDEXACION
1355 FOR I=1 TO N3
1360 PRINT "LINEA PRUEBA COMO PRIMERA LINEA BASE:";I
1365 LET N9=(N1+1)-I
1370 FOR J=1 TO 285
1375 IF I(4,J)=0 THEN 1710
1380 LET A5=B(13,I)/I(4,J)
1385 PRINT
1390 PRINT
1395 PRINT "A0-";1/SQR(A5);" (VALOR PRUEBA)"
1396 PRINT
1397 PRINT
1400 REM CALCULO DE LINEAS PRUEBA
1405 FOR K=1 TO 285
1410 LET I(5,K)=A5*I(4,K)
1415 NEXT K
1420 REM COMPARACION DE LINEAS EXPERIMENTALES CON LINEAS PRUEBA
1425 LET E1=1
1430 LET E2=0
1435 FOR Y=1 TO N
1440 FOR K=1 TO 285
1445 IF I(5,K)=0 THEN 1460
1450 LET Z(Y)=G(13,Y)-I(5,K)
1455 IF ABS(Z(Y))<=E0 THEN 1485
1460 NEXT K
1465 LET E2=E2+1
1470 IF E2=N9 THEN 1710
1475 LET V(E1)=G(13,Y)
1480 LET E1=E1+1
1485 NEXT Y
1490 REM IDENTIFICACION CON CERO DE LOS COEFICIENTES EN
1495 REM EL SISTEMA DE EC. NORM. EN AJUST. POR MIN. CUADRADOS
1500 LET M0=0
1505 MAT C=ZER
1510 REM DISCRIMINACION DE LINEAS PARASITAS
1515 PRINT TAB(9);"D(EXP)";TAB(23);"D(CALC)";TAB(35);"D(EXP)-D(CALC)";
1516 PRINT TAB(48);"INDICES"
1517 PRINT
1520 LET E9=1
1525 FOR Y=1 TO N
1530 FOR K=1 TO E1
1535 IF G(13,Y)=V(K) THEN 1680
1540 NEXT K
1545 LET M0=M0+1
1550 LET U1=G(13,Y)-Z(Y)
1555 FOR K=1 TO 285
1560 IF I(5,K)=0 THEN 1675
1565 IF I(5,K)<U1 THEN 1675
1570 REM INDEXACION DE LINEAS IDENTIFICADAS
1575 LET E3=L/SQR(I(5,K))
1580 LET E4=L/SQR(G(13,Y))
1585 LET E5=E3-E4
1600 PRINT E9;TAB(7);E4;TAB(21);E3;TAB(35);E5;TAB(46);I(1,K);
1601 PRINT TAB(48);I(2,K);TAB(51);I(3,K)
1605 REM DE IDENTIFICACION DE REP DE BRAVAIS

```

```

1558 DIM W(10,3),Y(2,3)
1560 IF I(5,K)=0 THEN 1675
1565 IF I(5,K)<=41 THEN 1675
1570 REM IDENTIFICACION DE LINEAS IDENTIFICADAS
1575 LET E3=I/SQR(I(5,K))
1580 LET E4=I/SQR(G(13,Y))
1585 LET E5=E3-E4
1600 PRINT E9;TAB(7);E4;TAB(21);E3;TAB(35);E5;TAB(46);I(1,K);
1601 PRINT I(6,AB);I(2,K)*TAB(51);I(3,K)
1614 REM DETERMINACION DE RED DE BRAVAIS
1615 LET P(1,E9)=I(1,K)
1620 LET P(2,E9)=I(2,K)
1625 LET P(3,E9)=I(3,K)
1630 REM DEF. PARCIAL DE LA MATRIZ DE LOS COEF. DE LAS EC. NORM.
1635 REM EN EL AJUST. POR MIN. CUADRADOS
1640 LET C(1,1)=C(1,1)+I(4,K)**2*(B,Y)
1645 LET C(1,2)=C(1,2)+I(4,K)*FNF(G(3,Y))*G(B,Y)
1650 LET C(1,3)=C(1,3)+I(4,K)*G(G(5,Y))*G(B,Y)
1655 LET C(2,2)=C(2,2)+FNF(G(3,Y))*2*(B,Y)
1660 LET C(2,3)=C(2,3)+FNF(G(3,Y))*G(S,Y)*G(B,Y)
1665 LET C(3,3)=C(3,3)+G(S,Y)**2*(B,Y)
1670 LET E9=E9+1
1675 NEXT K
1680 NEXT Y
1681 PRINT
1682 PRINT
1685 GOSUB 7315
1686 PRINT
1687 PRINT
1690 PRINT 'CONTINUA CON EL CALCULO DE PARAMETROS?'
1695 INPUT X$
1700 IF X$="SI" THEN 1745
1705 STOP
1710 NEXT J
1715 NEXT I
1720 PRINT
1725 PRINT 'NO ES CUBICO,CAMBIA PARAMETROS?'
1730 INPUT Y$
1735 IF Y$="SI" THEN 970
1740 STOP
1745 REM CALCULO DE PARAMETROS DE RED
1750 REM FICHAJETA TOTAL DE LA MATRIZ DE LOS COEFICIENTES DE LAS
1755 REM ECUACIONES NORMALES EN EL AJUST. POR MIN. CUADRADOS
1760 FOR I=1 TO 3
1765 FOR J=1 TO 3
1770 LET C(J,I)=C(I,J)
1775 NEXT J
1780 NEXT I
1785 REM CALCULO DE SU DETERMINANTE
1790 DIM D(3,3)
1795 MAT D=C
1800 LET D$="DET"
1805 LET X0=3
1810 GOSUB 7085
1815 LET C1=40
1820 REM CALCULO DEL DISCRIMINANTE DEL SISTEMA DE EC. NORMALES
1825 FOR I=1 TO 2
1830 FOR J=1 TO 2
1835 LET A(I,J)=C(I,J)
1840 NEXT J
1845 LET B(I,1)=C(I,3)
1850 NEXT I
1855 DIM D(2,2)
1860 MAT D=A
1865 LET D$="DET"
1870 LET X0=2
1875 GOSUB 7085
1880 LET C2=40
1885 REM CALCULO DEL VALOR DE A
1890 MAT B=A
1895 DIM S(2,1)
1900 MAT S=B
1905 DIM X(2,1)
1910 LET D$="SOL EC"
1915 LET X0=2
1920 GOSUB 7085
1930 LET A1=X(1,1)
1935 LET A0=KS/SQR(4*A1)
1940 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE AO
1945 LET P2=C2/C(2,2)
1950 LET C3=(A0-2)*C2*P2
1955 LET C4=SGR(C1/G3)
1960 LET C5=SGR(B5**2+(A*A1)+(K5*C4)**2/(16*A1**3))
1961 PRINT
1962 PRINT 'PARAMETRO DE RED (EN A)!'
1965 PRINT 'A0=';A0;'+-' ;3*C5
1966 PRINT
1970 PRINT 'TIEMPO DE PROCESO (SEG) : '
1975 PRINT TIM
1976 PRINT
1977 PRINT
1980 STOP
1985 REM SISTEMAS TETRAGONAL Y HEXAGONAL
1990 REM MATRIZ DE LOS INDICES H Y K Y LA SUMA CUADRATICA DE ESTOS
1995 DIM Y(3,66)
2000 REM VECTOR CON LOS INDICES L
2005 DIM L(11)
2010 REM MATRIZ DE LAS LINEAS CALCULADAS Y SUS INDICES ASOCIADOS
2015 DIM I(5,726)
2020 REM VECTOR DE DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES Q DE LINEAS
2025 REM CALCULADAS Y DE LINEAS EXPERIMENTALES
2030 DIM Z(100)
2035 REM VECTOR DE LINEAS EXPERIMENTALES

```

```

2015 REM MATRIZ DE DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES O DE LINEAS
2020 REM VECTOR DE DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES O DE LINEAS
2025 REM CALCULADAS Y DE LINEAS EXPERIMENTALES
2030 DIM Z(100)
2035 REM VECTOR DE LINEAS PARASITAS
2040 DIM V(10)
2045 REM MATRICES CON LOS INDICES LINEAS BASE Y PARAMETROS DE
2050 REM RED PRUEBAS
2055 DIM M(2,2),B(2,1),X(2,1)
2060 REM MATRICES AUXILIARES
2065 DIM E(2,2),A(4,4),F(3,3),H(3,1),K(3,3)
2070 DIM W(3,1),J(2,2),C(2,2),Q(2,2),P(3,726)
2075 REM MATRIZ CON LOS COEF.DE LAS EC.NORM.
2080 DIM C(4,4)
2085 REM SELECCION DE SISTEMA
2090 PRINT "DESEA PROBAR CON EL SISTEMA TETRAGONAL,TECLEE UNA T,"
2095 PRINT "CON EL HEXAGONAL TECLEE UNA H,"
2100 PRINT
2105 INPUT S$
2110 IF S$<>"T" THEN 2135
2115 PRINT "SISTEMA TETRAGONAL EN PRUEBA"
2120 PRINT
2125 PRINT
2130 GO TO 2150
2135 PRINT "SISTEMA HEXAGONAL EN PRUEBA"
2140 PRINT
2145 PRINT
2150 REM GENERACION DE INDICES
2155 LET E1=1
2160 FOR H=0 TO 10
2165 FOR K=H TO 10
2170 LET Y(1,E1)=H
2175 LET Y(2,E1)=K
2180 IF S$<>"T" THEN 2195
2185 LET Y(3,E1)=H**2+K**2
2190 GO TO 2200
2195 LET Y(3,E1)=H**2+H**K+K**2
2200 LET E1=E1+1
2205 NEXT K
2210 NEXT H
2215 REM ORDENACION DE MENOR A MAYOR DE LA SUMA DE LOS CUADRADOS
2220 REM DE LOS INDICES H,K
2225 FOR I=1 TO 65
2230 FOR J=I+1 TO 66
2235 IF Y(3,J)>Y(3,I) THEN 2285
2240 LET L1=Y(3,I)
2245 LET Y(3,I)=Y(3,J)
2250 LET Y(3,J)=L1
2255 LET L2=Y(1,I)
2260 LET Y(1,I)=Y(1,J)
2265 LET Y(1,J)=L2
2270 LET L3=Y(2,I)
2275 LET Y(2,I)=Y(2,J)
2280 LET Y(2,J)=L3
2285 NEXT J
2290 NEXT I
2295 FOR I=1 TO 11
2300 LET L(I)=I-1
2305 NEXT I
2310 REM INICIO DE PRUEBA DE INDEXACION
2315 FOR I=1 TO N3
2320 PRINT "*# DE LINEA PRUEBA PARA 1A. LINEA BASE:";I
2325 PRINT
2330 LET N9=(N1+1)-I
2335 IF N9<0 THEN 2930
2340 FOR J=I+1 TO N3+1
2345 PRINT "*# DE LINEA PRUEBA PARA SER 2A. LINEA BASE:";J
2350 PRINT
2355 FOR F=1 TO 5
2360 FOR G=1 TO 26
2365 LET U0=Y(3,G)+L(F)
2370 IF U0=0 THEN 2915
2375 FOR H=1 TO 26
2380 FOR E=1 TO 5
2385 LET U1=Y(3,H)+L(E)
2390 IF U1=0 THEN 2905
2395 REM DEFINICION DE LA MATRIZ DE LOS INDICES PRUEBA
2400 LET M(1,1)=Y(3,G)
2405 LET M(1,2)=L(F)**2
2410 LET M(2,1)=Y(3,H)
2415 LET M(2,2)=L(E)**2
2420 REM CALCULO DE LOS VALORES PRUEBA DE AO Y CO
2425 DIM B(2*2)
2430 MAT B=M
2435 LET B$="DET"
2440 LET X0=2
2450 GOSUB 7085
2455 LET Z1=40
2460 IF Z1=0 THEN 2905
2465 DIM S(2,2)
2470 LET S(1,1)=G(13,I)
2475 LET S(2,1)=G(13,J)
2480 MAT D=M
2485 DIM X(2,1)
2490 LET X0=2
2495 LET D$="SOL EC"
2500 GOSUB 7085
2505 A1=X(1,1)
2505 REM DEFINICION DE LA MATRIZ DE LOS INDICES BASE PRUEBA
2510 IF A1<=0 THEN 2905
2515 LET C1=X(2,1)
2520 IF C1<=0 THEN 2905
2525 IF C1=0 THEN 2905

```

```

2542 REM DEFINICION DE LA MATRIZ DE LOS COEF. DE LAS EC.
2543 IF A1<=0 THEN 2505
2544 LET C1=X(2,1)
2545 IF C1<=0 THEN 2505
2546 IF C1<=0 THEN 2505
2547 IF C1<=0 THEN 2505
2548 LET R9=3/(2*SQRT(3+3*A1/(4*C1)))
2549 REM CALCULO DE LINEAS PRUEBA
2550 LET E2=1
2551 FOR M=1 TO 66
2552 FOR L=1 TO 11
2553 LET U2=Y(3,M)+L(L)
2554 IF U2<=0 THEN 2595
2555 LET I(6,E2)=Y(3,M)+A1+L(L)**2*C1
2556 LET I(1,E2)=Y(1,M)
2557 LET I(2,E2)=Y(2,M)
2558 LET I(3,E2)=L(L)
2559 LET I(4,E2)=Y(3,M)
2560 LET E2=E2+1
2561 NEXT L
2562 NEXT M
2600 NEXT N
2605 REM COMPARACION DE LAS LINEAS EXPERIMENTALES CON LAS
2610 REM LINEAS PRUEBA
2615 LET E3=1
2620 LET E4=0
2625 FOR M=1 TO N
2630 FOR K=1 TO 726
2635 LET Z(Y)=G(13,Y)-I(S,K)
2640 IF ABS(Z(Y))<=E0 THEN 2670
2645 NEXT K
2650 LET E4=E4+1
2655 IF E4>N9 THEN 2905
2660 LET V(E3)=G(13,Y)
2665 LET E3=E3+1
2670 NEXT Y
2675 REM IDENTIFICACION CON CERO DE LOS COEF. DE LAS EC.
2680 REM NORM. EN EL AJUSTE POR MIN. CUADRADOS. DEF. AUXILIAR
2685 LET NO=0
2690 MAT C=ZER
2695 REM DISCRIMINACION DE LAS LINEAS NO IDENTIFICADAS
2700 PRINT
2705 PRINT TAB(9);"D(EXP)";TAB(23);"D(CALC)";TAB(35);"D(EXP-D(CALC))";
2710 PRINT TAB(4R);"INDICES"
2715 PRINT
2720 LET E9=1
2725 FOR Y=1 TO N
2730 FOR K=1 TO E3
2735 IF G(13,Y)=V(K) THEN 2875
2740 NEXT K
2745 LET HO=HO+1
2750 LET U3=G(13,Y)-Z(Y)
2755 FOR K=1 TO 726
2760 IF I(S,K)<=U5 THEN 2870
2765 REM INDEXACION DE LINEAS IDENTIFICADAS
2770 LET ES=1/SQR(I(S,K))
2775 LET E6=1/SQR(G(13,Y))
2780 LET E7=E5-E6
2785 PRINT E9;TAB(7);E6;TAB(21);E5;TAB(35);E7;TAB(46);I(1,K)
2790 PRINT TAB(4B);I(2,K);TAB(51);I(3,K)
2795 REM DETERMINACION DE LA RED DE BRAVAIS
2796 LET P(1,E9)=I(1,K)
2797 LET P(2,E9)=I(2,K)
2800 LET P(3,E9)=I(3,K)
2805 REM DEFINICION PARCIAL DE LA MATRIZ DE LOS COEF. DE
2810 REM LAS EC. NORM. EN EL AJUSTE POR MIN. CUADRADOS
2815 LET C(1,1)=C(1,1)+I(4,K)**2*(G(Y))
2820 LET C(1,2)=C(1,2)+I(4,K)*I(3,K)**2*(G(Y))
2825 LET C(1,3)=C(1,3)+I(4,K)*FNF(G(3,Y))*(G(Y))
2830 LET C(1,4)=C(1,4)+I(4,K)*(G(Y))*(G(Y))
2835 LET C(2,2)=C(2,2)+I(3,K)**4*(G(Y))
2840 LET C(2,3)=C(2,3)+I(3,K)**2*FNF(G(3,Y))*(G(Y))
2845 LET C(2,4)=C(2,4)+I(3,K)**2*(G(Y))*(G(Y))
2850 LET C(3,3)=C(3,3)+FNF(G(3,Y))*(G(Y))
2855 LET C(3,4)=C(3,4)+FNF(G(3,Y))*(G(Y))*(G(Y))
2860 LET C(4,4)=C(4,4)+G(Y)**2*(G(Y))
2865 LET E9=E9+1
2870 NEXT K
2875 NEXT Y
2876 PRINT
2877 PRINT
2880 GDSUB 7315
2882 PRINT
2883 PRINT
2885 PRINT "CONTINUA CON EL CALCULO DE PARAMETROS DE RED?"
2890 INPUT X8
2895 IF X8="SI" THEN 2970
2900 STOP
2905 NEXT E
2910 NEXT H
2915 NEXT G
2920 NEXT F
2925 NEXT J
2930 NEXT I
2935 IF S8<>"T" THEN 2955
2940 PRINT "NO ES TETRAGONAL CON LOS PARAMETROS DADOS,LOS CAMBIA?"
2945 INPUT Y8
2950 IF Y8="SI" THEN 970
2955 PRINT "NO ES HEXAGONAL CON LOS PARAMETROS DADOS,LOS CAMBIA?"
2960 INPUT Y4
2965 IF Y4="SI" THEN 970
2970 REM CALCULO DE PARAMETROS DE RED
2975 REM DEF. TOTAL DE LA MATRIZ DE LOS COEF. EN LAS EC. NORM.
2980 FOR I=1 TO 4
2985 FOR L=1 TO 3

```

```

2940 INPUT Y4
2950 IF Y4="SI" THEN 970
2955 PRINT "NO ES HEXAGONAL CON LOS PARAMETROS DADOS,LOS CAMBIA?"
2960 INPUT Y4
2965 IF Y4="SI" THEN 970
2970 REM CALCULO DE PARAMETROS DE RED
2975 REM DEF. TOTAL DE LA MATRIZ DE LOS COEF. EN LAS EC.NORM.
2980 FOR I=1 TO 4
2985 FOR K=1 TO 4
2990 LET C(K,I)=C(I,K)
2995 NEXT K
3000 NEXT I
3005 REM CALCULO DE SU DETERMINANTE
3010 DIM D(4,4)
3015 MAT D=C
3020 LET X0=4
3025 LET D4="DET"
3030 GOSUB 7085
3035 LET C4=M0
3040 REM CALCULO DEL DETERMINANTE DEL SIST.DE EC.NORM.Y DE LA Y C
3045 DIM S(3,1)
3050 DIM X(3,1)
3055 FOR I=1 TO 3
3060 FOR K=1 TO 3
3065 LET F(K,I)=C(K,I)
3070 NEXT K
3075 LET S(I,1)=C(I,4)
3080 NEXT I
3085 DIM D(3,3)
3090 MAT D=F
3095 LET X0=3
3100 LET D3="DET"
3105 GOSUB 7085
3110 LET C4=M0
3115 MAT D=F
3120 LET D3="SOL EC"
3125 GOSUB 7085
3130 LET A1=X(1,1)
3135 LET C1=X(2,1)
3140 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE A1
3145 REM CALCULO DEL COFACTOR C11
3150 FOR I=2 TO 3
3155 FOR J=2 TO 3
3160 LET D(I-1,J-1)=C(I,J)
3165 NEXT J
3170 NEXT I
3175 DIM D(2,2)
3180 MAT D=D
3185 LET X0=2
3190 LET D2="DET"
3195 GOSUB 7085
3200 LET C5=M0
3205 LET P2=C4/C5
3210 LET C6=(M0-3)*C4*P2
3215 REM DESVIACION ESTANDAR DE A1
3220 C7=SQR(C3/C6)
3225 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE C1
3230 REM CALCULO DEL COFACTOR C22
3235 LET Q(1,1)=C(1,1)
3240 LET Q(1,2)=C(1,3)
3245 LET Q(2,1)=C(3,1)
3250 LET Q(2,2)=C(3,3)
3255 MAT D=Q
3260 LET X0=2
3265 LET D2="DET"
3270 GOSUB 7085
3275 LET C8=M0
3280 LET F3=C4/C8
3285 LET C9=(M0-3)*C4*P3
3290 REM DESVIACION ESTANDAR DE C1
3295 LET G0=SQR(C3/C9)
3300 REM CALCULO DE A0
3305 IF S4<>"T" THEN 3320
3310 LET A0=K5/SQR(4*A1)
3315 GO TO 3325
3320 LET A0=K5/SQR(3*A1)
3325 REM CALCULO DE C0
3330 LET C0=K5/SQR(4*C1)
3335 REM CALCULO DE DESV. STAND. DE A0
3340 IF S4<>"T" THEN 3355
3345 LET G1=SQR(B5**2/(4*A1)+(K5*C7)**2/(16*A1**3))
3350 GO TO 3360
3355 LET G1=SQR(B5**2/(3*A1)+(K5*C7)**2/(12*A1**3))
3360 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE C0
3365 LET G2=SQR(B5**2/(4*C1)+(K5*G0)**2/(16*C1**3))
3370 IF R4="ROMBOEDRAL" THEN 3405
3371 PRINT
3372 PRINT "PARAMETROS DE RED (EN A)"
3375 PRINT "A0=";A0;"+";3*G1
3376 PRINT "C0=";C0;"+";3*G2
3380 PRINT
3385 PRINT
3390 PRINT "TIEMPO DE PROCESO (SEG.): ";
3395 PRINT TIM
3396 PRINT
3397 PRINT
3400 STOP
3405 LET G3=(A0*G1)**2/(3*A0**2+C0**2)
3410 LET G4=(C0*G2)**2/(27*A0**2+3*C0**2)
3415 LET G5=SQR(G3+G4)
3420 LET R9=3/(2*SQR(3+(C0/A0)**2))
3425 LET A0=3/2*G5*G4/(R9/SQR(1-R9**2))/P1

```



```

3376 PRINT
3397 PRINT
3400 STOP
3405 LET G3=(A0*G1)**2/(3*A0**2+C0**2)
3410 LET G4=(C0*G2)**2/(2*A0**2+3*C0**2)
3415 LET G5=SQR(G3+G4)
3420 LET R9=2/(2*SQR(3+(C0/A0)**2))
3425 LET A9=2*IB0*ATAN(R9/SQR(1-R9**2))/PI
3430 LET G6=(3*IB0**2*G1)**2/(4*A0**2*(C0/A0)**2)**3
3435 LET G7=(3*C0*G2)**2/(4*A0*(3*(C0/A0)**2)**3)
3440 LET G8=SQR(G6+G7)
3445 G9=2*G8*IB0/(PI*SQR(1-R9**2))
3450 LET A0=SQR(3*A0**2+C0**2)/3
3455 PRINT "(RED ESPECIAL ROMBOEDRAL)"
3460 PRINT
3465 PRINT "A0=";A0;"I=";I;"G5=";A9;"I=";I;"G8=";
3470 PRINT
3475 PRINT "TIEMPO DE PROCESO (SEG.): ";
3480 PRINT TIM
3481 PRINT
3482 PRINT
3485 STOP
3490 REM SISTEMA ORTOROMBOICO
3495 PRINT "SISTEMA ORTOROMBOICO EN PRUEBA"
3500 REM MATRIZ CON LOS INDICES Y LAS LINEAS CALCULADAS
3505 DIM I(4,1350)
3510 REM MATRICES CON LOS INDICES, LINEAS BASE Y PARAMETROS PRUEBA
3515 DIM H(3,3),K(3,1),X(3,1)
3520 REM MATRIZ CON LOS DGEF. DE LAS EC. NORM.
3525 DIM C(5,5)
3530 REM MATRICES AUXILIARES
3535 DIM E(3,3),G(5,5),J(3,3),K(4,1),L(4,4),M(4,1),F(4,4),D(3,3)
3540 DIM Q(3,3),P(3,1350)
3545 DIM N(3,3)
3550 REM VECTOR DE LAS DIF.ENTRE LOS VALORES 0 DE LINEAS CALCULADAS
3555 REM Y DE LINEAS EXPERIMENTALES
3560 DIM Z(100)
3565 REM VECTOR DE LINEAS PARASITAS
3570 DIM V(10)
3575 REM INICIO DE INDEXACION
3580 FOR I=1 TO N3
3585 PRINT
3590 PRINT
3595 PRINT "S DE LINEA PRUEBA PARA PRIMERA LINEA BASE";I
3600 LET N9=(N1+1)-I
3605 IF N9<0 THEN 4365
3610 FOR J=I+1 TO N3+1
3615 PRINT "S DE LINEA PRUEBA PARA SEGUNDA LINEA BASE";I;J
3620 FOR M=I+1 TO N3+1
3625 PRINT "S DE LINEA PRUEBA PARA TERCERA LINEA BASE";I;J
3630 FOR A=0 TO 5
3635 FOR B=0 TO 5
3640 FOR C=0 TO 5
3645 LET S1=A+B+C
3650 IF S1=0 THEN 4340
3655 FOR D=0 TO 5
3660 FOR F=0 TO 5
3665 FOR E=0 TO 5
3670 LET S2=D+E+F
3675 IF S2=0 THEN 4325
4680 FOR Q=0 TO 5
3685 FOR P=0 TO 5
3690 FOR G=0 TO 5
3695 LET S3=G+H+P
3700 IF S3=0 THEN 4310
3705 REM DEFINICION DE LA MATRIZ DE LOS INDICES PRUEBA
3710 LET M(1,1)=A**2
3715 LET M(1,2)=B**2
3720 LET M(1,3)=C**2
3725 LET M(2,1)=D**2
3730 LET M(2,2)=E**2
3735 LET M(2,3)=F**2
3740 LET M(3,1)=G**2
3745 LET M(3,2)=H**2
3750 LET M(3,3)=P**2
3755 REM CALCULO DE LOS VALORES PRUEBA DE A,B Y C
3760 DIM B(3,3)
3765 MAT B=M
3770 LET X0=3
3775 LET D4=DET*
3780 GOSUB 7085
3785 LET Z1=M0
3790 IF Z1=0 THEN 4310
3795 DIM S(3,1)
3800 DIM X(3,1)
3810 LET S(1,1)=B(13,I)
3815 LET S(2,1)=G(13,J)
3820 LET S(3,1)=G(13,M)
3825 MAT D=M
3830 LET X0=3
3835 LET D4="90L EC"
3840 GOSUB 7085
3845 LET A1=X(1,1)
3850 LET B1=X(2,1)
3855 LET C1=X(3,1)
3860 IF A1<0 THEN 4310
3865 IF B1<0 THEN 4310
3870 IF C1<0 THEN 4310
3875 PRINT
3880 PRINT
3885 PRINT "A0=";I/SQR(A1); " B0=";I/SQR(B1); " C0=";I/SQR(C1);
3890 PRINT
3895 PRINT "VALORES PRUEBA"

```

```

3843 LET D4='SOL EC'
3840 GOSUB 7085
3845 LET A1=X(1,1)
3850 LET B1=X(2,1)
3855 LET C1=X(3,1)
3860 IF A1<=0 THEN 4310
3865 IF B1<=0 THEN 4310
3870 IF C1<=0 THEN 4310
3875 PRINT
3880 PRINT
3885 PRINT 'A0=';I/SQR(A1);' B0=';I/SQR(B1);' C0=';I/SQR(C1);'
3890 PRINT
3895 PRINT ' (VALORES PRUEBA) '
3900 REM CALCULO DE LINEAS PRUEBA
3905 LET E1=1
3910 FOR H=L TO 10
3920 FOR K=0 TO 10
3925 FOR L=0 TO 10
3930 LET U0=H+K+L
3935 IF U0=0 THEN 3965
3940 LET I(4,E1)=H**2*K+I+K**2*B1+L**2*C1
3945 LET I(1,E1)=H
3950 LET I(2,E1)=K
3955 LET I(3,E1)=L
3960 LET E1=E1+1
3965 NEXT L
3970 NEXT K
3975 NEXT H
3980 REM COMP. DE LINEAS EXP. CON LINEAS PRUEBA
3985 LET E2=1
3990 LET E3=0
3995 FOR Y=1 TO N
4000 FOR K=1 TO 1330
4005 LET Z(Y)=G(13,Y)-I(4,K)
4010 IF ABS(Z(Y))<=E0 THEN 4040
4015 NEXT K
4020 LET E3=E3+1
4025 IF E3>N9 THEN 4310
4030 LET V(E2)=G(13,Y)
4035 LET E2=E2+1
4040 NEXT Y
4045 REM ASIGNACION DE VAL. INICIALES A LOS COEF. DE LAS EC. NORM.
4050 LET H0=0
4055 ROT C=ZER
4060 REM DISCRIMINACION DE LINEAS PARASITAS
4065 PRINT
4070 PRINT
4075 PRINT TAB(9);'D(EXP)';TAB(23);'D(CALC)';TAB(35);'D(EXP)-D(CALC)';
4076 PRINT TAB(48);'INDICES'
4077 PRINT
4080 LET E9=1
4085 FOR Y=1 TO N
4090 FOR K=1 TO E2
4095 IF G(13,Y)=V(K) THEN 4270
4100 NEXT K
4105 LET H0=H0+1
4110 LET U1=G(13,Y)-Z(Y)
4115 FOR K=1 TO 1330
4120 IF I(4,K)<>U1 THEN 4265
4125 REM INDEXACION DE LINEAS IDENTIFICADAS
4130 LET E4=1/SQR(G(13,Y))
4135 LET E5=1/SQR(I(4,K))
4140 LET E6=E4-E5
4145 PRINT E9;TAB(7);E4;TAB(21);E5;TAB(35);E6;TAB(46);I(1,K);
4156 PRINT TAB(48);I(2,K);TAB(51);I(3,K)
4160 REM DETERMINACION DE RED DE BRAVATS
4165 LET P(1,E9)=I(1,K)
4170 LET P(2,E9)=I(2,K)
4175 LET P(3,E9)=I(3,K)
4180 REM DEF. PARCIAL DE LA MATRIZ DE LOS COEF. DE LAS EC. NORM.
4185 LET C(1,1)=C(1,1)+I(1,K)**4*G(B,Y)
4190 LET C(1,2)=C(1,2)+I(1,K)**2*I(2,K)**2*G(B,Y)
4195 LET C(1,3)=C(1,3)+I(1,K)**2*I(3,K)**2*G(B,Y)
4200 LET C(1,4)=C(1,4)+I(1,K)**2*FNF(G(3,Y))*G(B,Y)
4205 LET C(2,5)=C(1,5)+I(1,K)**2*G(S,Y)*G(B,Y)
4210 LET C(2,2)=C(2,2)+I(2,K)**4*G(B,Y)
4215 LET C(2,3)=C(2,3)+I(2,K)**2*I(3,K)**2*G(B,Y)
4220 LET C(2,4)=C(2,4)+I(2,K)**2*FNF(G(3,Y))*G(B,Y)
4225 LET C(2,3)=C(2,3)+I(3,K)**4*G(B,Y)
4230 LET C(3,3)=C(3,3)+I(3,K)**4*G(B,Y)
4235 LET C(3,4)=C(3,4)+I(3,K)**2*FNF(G(3,Y))*G(B,Y)
4240 LET C(3,5)=C(3,5)+I(3,K)**2*G(S,Y)*G(B,Y)
4245 LET C(4,4)=C(4,4)+FNF(G(3,Y))*G(B,Y)
4250 LET C(4,5)=C(4,5)+FNF(G(3,Y))*G(S,Y)*G(B,Y)
4255 LET C(5,5)=C(5,5)+G(S,Y)**2*G(B,Y)
4260 LET E9=E9+1
4265 NEXT K
4270 NEXT Y
4271 PRINT
4272 PRINT
4275 GOSUB 7135
4280 PRINT
4285 PRINT
4290 PRINT 'CONTINUA CON EL CALCULO DE PARAMETROS?'
4295 INPUT X#
4300 IF X#='SI' THEN 4395
4305 STOP
4310 NEXT G
4315 NEXT P
4320 NEXT D
4325 NEXT E
4330 NEXT F

```

```

4271 PRINT
4272 PRINT
4275 GOSUB 7315
4280 PRINT
4285 PRINT
4290 PRINT "CONTINUA CON EL CALCULO DE PARAMETROS?"
4295 INPUT X$
4300 IF X$="SI" THEN 4395
4305 STOP
4310 NEXT G
4315 NEXT F
4320 NEXT D
4325 NEXT E
4330 NEXT F
4335 NEXT D
4340 NEXT C
4345 NEXT B
4350 NEXT A
4355 NEXT M
4360 NEXT J
4365 NEXT I
4370 PRINT
4375 PRINT "NO ES ORTORROMBICO CON LOS PARAMETROS DADOS,LOS CAMBIA?"
4380 INPUT Z$
4385 IF Z$="SI" THEN 970
4390 STOP
4395 REM CALCULO DE PARAMETROS DE RED
4400 REM DEF. TOTAL DE LA MATRIZ DE LOS COEF. DE LAS EC. NORM.
4405 FOR I=1 TO 5
4410 FOR J=1 TO 5
4415 LET C(I,J)=C(I,J)
4420 NEXT J
4425 NEXT I
4430 REM CALCULO DE SU DETERMINANTE
4435 DIM D(5,5)
4440 MAT D=C
4445 LET X0=S
4450 LET D$="DET"
4455 GOSUB 7085
4460 LET C$=M0
4465 REM CALCULO DEL DETERMINANTE DEL SIST. DE EC. NORM.
4470 REM Y DE A, R Y C
4475 DIM S(4,1)
4480 DIM X(4,1)
4485 FOR I=1 TO 4
4490 FOR J=1 TO 4
4495 LET F(I,J)=C(I,J)
4500 NEXT J
4505 LET S(I,1)=C(I,5)
4510 NEXT I
4515 DIM D(4,4)
4520 MAT D=F
4525 LET X0=4
4530 LET D$="DET"
4535 GOSUB 7085
4540 LET C$=M0
4545 MAT D=F
4550 LET D$="SOL EC"
4555 GOSUB 7085
4560 LET A1=X(1,1)
4565 LET B1=X(2,1)
4570 LET C1=X(3,1)
4575 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE A1
4580 REM CALCULO DEL COFACTOR C11
4585 FOR I=2 TO 4
4590 FOR J=2 TO 4
4595 LET Q(I-1,J-1)=C(I,J)
4600 NEXT J
4605 NEXT I
4610 DIM D(3,3)
4615 MAT D=Q
4620 LET X0=3
4625 LET D$="DET"
4630 GOSUB 7085
4635 LET C$=M0
4640 LET P3=C4/C3
4645 LET C6=(M0-4)*C4*P2
4650 REM DESVIACION ESTANDAR DE A1
4655 LET C7=SR(C3/C6)
4660 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE B1
4665 REM CALCULO DEL COFACTOR C22
4670 LET Q(1,1)=C(1,1)
4675 FOR I=3 TO 4
4680 LET Q(I-1,1)=C(I,1)
4685 LET Q(I-1,1)=C(I,1)
4690 NEXT I
4695 FOR I=3 TO 4
4700 FOR J=3 TO 4
4705 LET Q(I-1,J-1)=C(I,J)
4710 NEXT J
4715 NEXT I
4720 MAT D=Q
4725 LET D$="DET"
4730 GOSUB 7085
4735 LET C$=M0
4740 LET P3=C4/C3
4745 LET C9=(M0-4)*C4*P3
4750 REM DESVIACION ESTANDAR DE B1
4755 LET B1=SR(C3/C9)
4760 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE C1
4765 REM CALCULO DEL COFACTOR C33
4770 FOR I=1 TO 2
4775 FOR J=1 TO 2
4780 LET Q(I,J)=C(I,J)

```

```

4743 LET P3=PR*3
4750 REM DESVIACION ESTANDAR DE B1
4755 LET G1=SOR(C3/C9)
4760 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE C1
4765 REM CALCULO DEL COFACTOR C33
4770 FOR I=1 TO 2
4775 FOR J=1 TO 2
4780 LET G(I,J)=C(I,J)
4785 NEXT J
4790 NEXT I
4795 LET Q(1,3)=C(1,4)
4800 LET Q(2,3)=C(2,4)
4805 LET Q(3,1)=C(4,1)
4810 LET Q(3,2)=C(4,2)
4815 LET Q(3,3)=C(4,4)
4820 MAT D=BQ
4825 LET D1="DET"
4830 BUSUR 7005
4835 LET G2=W0
4840 LET F4=C4/B2
4845 LET G3=(W0-4)*K4*P4
4850 REM DESVIACION ESTANDAR DE C1
4855 LET G4=SOR(C3/B3)
4860 REM CALCULO DE A0, B0 Y C0
4865 LET A0=K5/SQR(4*K1)
4870 LET B0=K5/SQR(4*K1)
4875 LET C0=K5/SQR(4*K1)
4880 REM CALCULO DE LAS DESVIACIONES EST. DE A0, B0 Y C0
4885 LET G5=SOR(B5**2/(4*K1)+(K5*K7)**2/(16*K1**3))
4890 LET G6=SOR(B5**2/(4*K1)+(K5*K1)**2/(16*K1**3))
4895 LET G7=SOR(B5**2/(4*K1)+(K5*K4)**2/(16*K1**3))
4900 PRINT
4905 PRINT
4910 PRINT "PARAMETROS DE RED (EN A):"
4915 PRINT
4920 PRINT "A0=";A0;"+";G5*K4
4925 PRINT "B0=";B0;"+";G6*K4
4930 PRINT "C0=";C0;"+";G7*K4
4935 PRINT
4940 PRINT "TIEMPO DE PROCESO (SEG.): ";
4945 PRINT TIM
4946 PRINT
4947 PRINT
4950 STOP
4955 REM SISTEMA MONOCLINICO
4960 PRINT "SISTEMA MONOCLINICO EN PRUEBA"
4965 REM MATRIZ CON LOS INDICES Y LAS LINEAS CALCULADAS
4970 DIM I(4,1800)
4975 REM MATRIZ CON LOS INDICES, LINEAS BASE Y PAR, PRUEBA
4980 DIM H(4,4), B(4,1), X(4,1)
4985 REM MATRIZ CON LOS COEF. DE LAS EC. NORMALES
4990 DIM C(6,6)
4995 REM MATRICES AUXILIARES
5000 DIM A(6,6), D(4,4), F(5,5), E(4,4)
5010 REM DIM H(4,4), L(6,6), P(3,1800)
5015 REM VECTOR DE LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES Q DE
5020 REM LINEAS CALCULADAS Y LINEAS EXPERIMENTALES
5025 DIM Z(100)
5030 REM VECTOR DE LAS LINEAS NO IDENTIFICADAS
5035 DIM V(10)
5040 REM INICIO DE INDEXACION
5045 FOR I=1 TO N3
5050 PRINT
5055 PRINT
5060 PRINT " * DE LINEA EXP. PARA 1A. LINEA BASE:";I
5065 LET N9=(N1+1)-I
5070 IF N9<0 THEN 6165
5075 FOR J=I+1 TO N3+1
5080 PRINT " * DE LINEA EXP. PARA 2A. LINEA BASE:";J
5085 FOR M=J+1 TO N3+2
5090 PRINT " * DE LINEA EXP. PARA 3A. LINEA BASE:";M
5095 FOR U=M+1 TO N3+5
5100 PRINT " * DE LINEA EXP. PARA 4A. LINEA BASE:";U
5105 FOR C=0 TO 5
5110 FOR B=0 TO 5
5115 FOR A=0 TO 5
5120 S1=A+B+C
5125 IF S1=0 THEN 6135
5130 FOR D=0 TO 5
5135 FOR F=0 TO 5
5140 FOR E=0 TO 5
5145 LET S2=D+E+F
5150 IF S2=0 THEN 6120
5155 FOR D=0 TO 5
5160 FOR B=0 TO 5
5165 FOR P=0 TO 5
5170 LET S3=G+D+P
5175 IF S3=0 THEN 6105
5180 FOR S=0 TO 5
5185 FOR Q=0 TO 5
5190 FOR R=0 TO 5
5195 LET S4=Q+R+S
5200 IF S4=0 THEN 6090
5205 REM DEF. DE LA MATRIZ DE LOS INDICES PRUEBA
5210 REM PARA LAS LINEAS BASE
5215 H(1,1)=B**2
5220 H(1,2)=B**2
5225 H(1,3)=C**2
5230 H(1,4)=B*K4
5235 H(2,1)=D**2
5240 H(2,2)=E**2
5245 H(2,3)=F**2
5250 LET H(2,4)=H(1

```

```

5230 ATN(X)=Y
5231 M(1,4)=B**2
5232 M(1,4)=B**2
5233 M(2,1)=D**2
5240 M(2,2)=E**2
5245 M(2,3)=F**2
5250 LET M(2,4)=B**E
5255 M(3,1)=G**2
5260 M(3,2)=D**2
5265 M(3,3)=F**2
5270 M(3,4)=O**G
5275 M(4,1)=Q**2
5280 M(4,2)=R**2
5285 M(4,3)=S**2
5290 M(4,4)=R**Q
5295 REM CALCULO DE LOS VALORES PRUEBA
5300 REM DE LOS PARAMETROS DE RED
5305 DIM B(4,4)
5310 MAT D=M
5315 LET X0=4
5320 LET D4="BET"
5325 GOSUB 7085
5330 LET Z1=W0
5335 IF Z1=0 THEN 6090
5340 DIM S(4,1)
5345 DIM X(4,1)
5350 LET S(1,1)=G(13,I)
5355 LET S(2,1)=G(13,J)
5360 LET S(3,1)=G(13,M)
5365 LET S(4,1)=G(13,U)
5370 MAT D=M
5375 LET X0=4
5380 LET D4="SOL EC"
5385 GOSUB 7085
5390 A1=X(1,1)
5395 B1=X(2,1)
5400 C1=X(3,1)
5405 D1=X(4,1)
5410 IF A1<=0 THEN 6090
5415 IF B1<=0 THEN 6090
5420 IF C1<=0 THEN 6090
5425 IF D1<=0 THEN 6090
5430 L7=D1**2/(4*A1**2)
5435 T0=4*A1*B1-D1**2
5440 IF T0=0 THEN 6090
5445 PRINT
5450 PRINT
5455 PRINT "AO=";SQR(4*B1/T0)
5460 PRINT "BO=";SQR(4*A1/T0)
5465 PRINT "CO=";1/SQR(C1)
5470 PRINT "GAMA"=;ATN(SQR((1-L7)/L7))*180/P: " GRADOS"
5475 PRINT "(VALORES PRUEBA)"
5480 REM CALCULO DE LAS LINEAS PRUEBA
5485 E1=1
5490 FOR H=-5 TO -1
5495 FOR K=1 TO 10
5500 FOR L=0 TO 10
5505 U0=H**2+K**2+L**2
5510 IF U0=0 THEN 5545
5515 I(4,E1)=H**2*A1+K**2*B1+L**2+C1+H**K*D1
5520 IF I(4,E1)<=0 THEN 5550
5525 I(4,E1)=H
5530 I(2,E1)=K
5535 I(3,E1)=L
5540 E1=E1+1
5545 NEXT L
5550 NEXT K
5555 NEXT H
5560 FOR H=0 TO 10
5565 FOR K=0 TO 10
5570 FOR L=0 TO 10
5575 U0=H**2+L
5580 IF U0=0 THEN 5615
5585 I(4,E1)=H**2*A1+K**2*B1+L**2+C1+H**K*D1
5590 IF I(4,E1)<=0 THEN 5550
5595 I(1,E1)=H
5600 I(2,E1)=K
5605 I(3,E1)=L
5610 E1=E1+1
5615 NEXT L
5620 NEXT K
5625 NEXT H
5630 REM ORDENACION DE MENOR A MAYOR DE LOS VALORES DE I(4,I)
5635 FOR W=1 TO 1879
5640 FOR X=W+1 TO 1880
5645 IF I(4,X)<=I(4,W) THEN 5715
5650 L1=I(4,W)
5655 I(4,W)=I(4,X)
5660 I(4,X)=L1
5665 L2=I(1,W)
5670 I(1,W)=I(1,X)
5675 I(1,X)=L2
5680 L3=I(2,W)
5690 I(2,W)=I(2,X)
5695 I(2,X)=L3
5700 L4=I(3,W)
5705 I(3,W)=I(3,X)
5710 I(3,X)=L4
5715 NEXT X
5720 NEXT W
5725 REM COMPARACION DE LAS LINEAS EXP.CON LAS LINEAS TEORICAS
5730 E2=1
5735 E3=0
5740 FOR Y=1 TO N

```

```

5675 L3=I(2,W)
5680 L3=I(2,W)
5690 I(2,W)=I(2,X)
5695 I(2,X)=L3
5700 L4=(3,W)
5705 I(3,W)=I(3,X)
5710 I(3,X)=L4
5715 NEXT X
5720 NEXT W
5725 REM COMPARACION DE LAS LINEAS EXP.CON LAS LINEAS TEORICAS
5730 E2=1
5735 E3=0
5740 FOR Y=1 TO N
5745 FOR K=1 TO 1000
5750 IF I(4,K)=0 THEN 5765
5755 Z(Y)=G(13,Y)-I(4,K)
5760 IF ABS(Z(Y))<=E0 THEN 5790
5765 NEXT K
5770 LET E3=E3+1
5775 IF E3>N9 THEN 6090
5780 V(E2)=G(13,Y)
5785 E2=E2+1
5790 NEXT Y
5795 REM IDENTIFICACION CON CERO DE LA MATRIZ DE LOS
5800 REM COEFICIENTES DE LAS ECS.NORMALES
5805 M0=0
5810 MAT C=ZER
5815 REM DISCRIMINACION DE LAS LINEAS NO IDENTIFICADAS
5820 PRINT TAB(9);"D(EXP)";TAB(23);"D(CALC)";TAB(35);"D(EXP)-D(CALC)";
5821 PRINT TAB(40);"INDICES"
5824 E0=1
5825 PRINT
5830 PRINT
5835 FOR Y=1 TO N
5840 FOR K=1 TO E2
5845 IF G(13,Y)=V(K) THEN 6050
5850 NEXT K
5855 M0=M0+1
5860 U1=G(13,Y)-Z(Y)
5865 FOR K=1 TO 1000
5870 IF I(4,K)<>U1 THEN 6045
5875 REM INDECAACION DE LINEAS IDENTIFICADAS
5880 C=1/SQR(G(13,Y))
5885 ES=1/SQR(I(4,K))
5890 LET E6=E4-E5
5895 PRINT I(TAB(7);E4;TAB(21);E5;TAB(35);E6;TAB(46);I(1,K));
5900 PRINT TAB(40);I(2,K);TAB(51);I(3,K)
5905 REM DETERMINACION DE RED DE BRAVAIS
5910 P(1,E9)=I(1,K)
5915 P(2,E9)=I(2,K)
5920 P(2,E9)=I(3,K)
5925 P(2,E9)=I(3,K)
5930 REM DEF.PARCIAL DE LA MATRIZ DE LOS COEFICIENTES
5935 REM DE LAS ECUACIONES NORMALES
5940 C(1,1)=C(1,1)+I(1,K)**4*G(B,Y)
5945 C(1,2)=C(1,2)+I(1,K)*I(2,K)**2*G(B,Y)
5950 C(1,3)=C(1,3)+I(1,K)*I(3,K)**2*G(B,Y)
5955 C(1,4)=C(1,4)+I(1,K)**3*FNFG(G(3,Y))*G(B,Y)
5960 C(1,5)=C(1,5)+I(1,K)**2*FNFG(G(5,Y))*G(B,Y)
5965 C(1,6)=C(1,6)+I(1,K)**2*G(S,Y)*G(B,Y)
5970 C(2,2)=C(2,2)+I(2,K)**4*G(B,Y)
5975 C(2,3)=C(2,3)+I(2,K)*I(3,K)**2*G(B,Y)
5980 C(2,5)=C(2,5)+I(2,K)**2*FNFG(G(5,Y))*G(B,Y)
5985 C(2,6)=C(2,6)+I(2,K)**2*G(S,Y)*G(B,Y)
5990 C(3,3)=C(3,3)+I(3,K)**4*G(B,Y)
6000 C(3,4)=C(3,4)+I(3,K)*I(1,K)**2*I(2,K)*G(B,Y)
6005 C(3,5)=C(3,5)+I(3,K)*I(2,K)*FNFG(G(3,Y))*G(B,Y)
6010 C(3,6)=C(3,6)+I(3,K)*I(2,K)**2*G(S,Y)*G(B,Y)
6015 C(4,4)=C(4,4)+I(1,K)*I(2,K)*FNFG(G(3,Y))*G(B,Y)
6020 C(4,5)=C(4,5)+I(1,K)*I(2,K)*G(S,Y)*G(B,Y)
6025 C(4,6)=C(4,6)+I(1,K)*I(2,K)**2*G(S,Y)
6030 C(5,5)=C(5,5)+FNFG(G(3,Y))*G(S,Y)*G(B,Y)
6035 C(5,6)=C(5,6)+FNFG(G(3,Y))*G(S,Y)*G(B,Y)
6040 C(6,6)=C(6,6)+G(S,Y)**2*G(B,Y)
6041 E9=E9+1
6045 NEXT K
6050 NEXT Y
6051 PRINT
6052 PRINT
6055 GOSUB 7315
6070 PRINT "CONTINUA CON EL CALCULO DE PARAMETROS DE RED"
6075 INPUT X$
6080 IF X$="SI" THEN 6195
6085 STOP
6090 NEXT R
6095 NEXT G
6100 NEXT S
6105 NEXT P
6110 NEXT G
6115 NEXT O
6120 NEXT E
6125 NEXT F
6130 NEXT D
6135 NEXT A
6140 NEXT B
6145 NEXT C
6150 NEXT U
6155 NEXT H
6160 NEXT J
6165 NEXT I
6170 PRINT
6175 PRINT "NO ES MONOCLINICO CON LOS PARAMETROS DADOS,LOS CAMBIA"
6180 INPUT Z$
6185 IF Z$="SI" THEN 970

```

```

6130 NEXT T
6130 NEXT D
6135 NEXT A
6140 NEXT B
6145 NEXT C
6150 NEXT U
6155 NEXT M
6160 NEXT J
6165 NEXT I
6170 PRINT
6175 PRINT *NO ES MONOCLINICO CON LOS PARAMETROS DADOS,LOS CAMBIA?
6180 INPUT Z#
6185 IF Z#="SI" THEN 970
6190 STOP
6195 REM CALCULO DE PARAMETROS DE RED
6200 REM DEFINICION TOTAL DE LA MATRIZ DE LOS COEFICIENTES EN
6205 REM LAS ECUACIONES NORMALES
6210 FOR M=1 TO 6
6215 FOR X=1 TO 6
6220 LET C(X,M)=C(M,X)
6225 NEXT X
6230 NEXT M
6235 REM CALCULO DE SU DETERMINANTE
6240 DIM D(6,6)
6245 MAT D=C
6250 X0=6
6255 D#="DET"
6260 GOSUB 7085
6265 CS=MO
6270 REM CALCULO DEL DISCRIMINANTE DEL SIST.DE ECS.NORMALES
6275 REM Y DE A1,B1,C1 Y D1
6280 DIM S(5,1)
6285 DIM X(5,1)
6290 FOR I=1 TO 5
6295 FOR J=1 TO 5
6300 F(I,J)=C(I,J)
6305 NEXT J
6310 S(I,1)=C(I,6)
6315 NEXT I
6320 DIM D(5,5)
6325 MAT D=F
6330 X0=4
6335 D#="DET"
6340 GOSUB 7085
6345 CA=MO
6350 MAT D=F
6355 D#="SOL EC"
6360 GOSUB 7085
6365 A1=X(1,1)
6370 B1=X(2,1)
6375 C1=X(3,1)
6380 D1=X(4,1)
6385 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE A1
6390 REM CALCULO DEL COFACTOR C11
6395 FOR I=2 TO 5
6400 FOR J=2 TO 5
6405 Q(I-1,J-1)=C(I,J)
6410 NEXT J
6415 NEXT I
6420 DIM D(4,4)
6425 MAT D=Q
6430 X0=4
6435 D#="DET"
6440 GOSUB 7085
6445 CS=MO
6450 P2=C4/CS
6455 C6=(MO-5)*C4*P2
6460 REM DESVIACION ESTANDAR DE A1
6465 C7=SQR(C3/C6)
6470 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE B1
6475 REM CALCULO DEL COFACTOR C22
6480 Q(1,1)=C(1,1)
6485 FOR I=3 TO 5
6490 FOR J=3 TO 5
6495 Q(I-1,J-1)=C(I,J)
6500 NEXT J
6505 Q(1,1)=C(1,1)
6510 Q(I-1,1)=C(I,1)
6515 NEXT I
6520 MAT D=Q
6525 D#="DET"
6530 GOSUB 7085
6535 CB=MO
6540 P3=C4/CB
6545 C9=(MO-5)*C4*P3
6550 REM DESVIACION ESTANDAR DE B1
6555 G1=SQR(C3/C9)
6560 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE C1
6565 REM CALCULO DEL COFACTOR C33
6570 FOR I=1 TO 2
6575 FOR J=1 TO 2
6580 Q(I,J)=C(I,J)
6585 Q(I,J+2)=C(I,J+3)
6590 Q(I+2,J)=C(I+3,J)
6595 Q(I+2,J+2)=C(I+3,J+3)
6600 NEXT J
6605 NEXT I
6610 MAT D=Q
6615 D#="DET"
6620 GOSUB 7085
6625 G2=MO
6630 P4=C4/G2
6635 G3=(MO-5)*C4*P4

```

```

6605 NEXT I
6610 MAT =DET*
6615 D#="DET"
6620 GOSUB 7085
6625 G2=0
6630 F4=C4/G2
6635 G3=(M0-5)*C4*F4
6640 REM DESVIACION ESTANDAR DE C1
6645 G4=SQR(C3/G3)
6650 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE D1
6655 REM CALCULO DEL COFACTOR C44
6660 FOR I=1 TO 3
6665 FOR J=1 TO 3
6670 D(I,J)=C(I,J)
6675 NEXT J
6680 Q(4,I)=C(5,I)
6685 Q(I,4)=C(I,5)
6690 NEXT I
6695 G(4,4)=C(5,5)
6700 MAT D#Q
6705 D#="DET"
6710 GOSUB 7085
6715 G5=0
6720 F5=C4/G5
6725 G6=(M0-5)*C4*F5
6730 REM DESVIACION ESTANDAR DE D1
6735 G7=SQR(C3/G6)
6740 REM CALCULO DE A0
6745 R1=4*A1*B1-D1**2
6750 IF R1<0 THEN 6780
6755 PRINT
6760 PRINT "NO SE PUEDEN CALCULAR LOS PARAMETROS DE RED"
6765 PRINT "PARAMETROS AUX. DEL AJUS. POR MIN.CUADRADOS INCOMPAT."
6770 PRINT "D1=";D1" 4*A1*B1=";4*A1*B1
6775 STOP
6780 A0=SQR(K5**2*B1/R1)
6785 REM CALCULO DE B0
6790 B0=SQR(K5**2*A1/R1)
6795 REM CALCULO DE C0
6800 C0=K5/SQR(4*K1)
6805 REM CALCULO DE GAMA
6810 G8=SQR(D1**2/(4*A1*B1))
6815 X2=SQR(1-R8**2)
6820 G9=ATN(X2/G8)*180/P1
6825 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE A0
6830 R2=B1/R1
6835 R3=D1**4*K5**2/(4*R1**3*B1)
6840 R4=16*K5**2*B1**3/(4*R1**3)
6845 R5=K5**2*B1**2/R1**4
6850 REM DESVIACION ESTANDAR DE A0
6855 R6=SQR(R2*B5**2+R4*C7**2+R3*G1**2+R5*G7**2)
6860 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE B0
6865 V1=A1/R1
6870 V2=K5*B1/A1
6875 V3=R4*A1**3/B1**3
6880 REM DESVIACION ESTANDAR DE B0
6885 S4=SQR(V1*F5**2+V2*G7**2+V3*G1**2+K5*G7**2)
6890 REM DESVIACION ESTANDAR DE CO
6895 S5=SQR(B5**2*(4*K1+K5**2*G4**2)+(16*K1**3))
6900 REM CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR DE GAMA
6905 X3=G7**2*(4*A1*B1)+(61*B1)**2/(16*A1*B1**3)
6910 X4=(C7**2)**2/(16*B1*A1**3)
6915 X5=SQR(X3+X4)
6920 S6=X5/X2
6925 PRINT
6930 PRINT
6935 REM IMPRESION DE RESULTADOS
6936 PRINT
6937 PRINT "PARAMETROS DE RED (EN A):"
6940 PRINT "A0=";A0;" A1=";A1;" I3R6
6945 PRINT "B0=";B0;" I3R4
6950 PRINT "C0=";C0;" I3R5
6955 PRINT "GAMA=";G9;" I3R56
6960 PRINT
6961 PRINT
6965 PRINT "TIEMPO DE PROCESO (SEG.):"
6970 PRINT TIM
6975 STOP
6980 REM SUBROUTINA PARA PROCESAR DATOS DE CADA
6985 REM LONGITUD DE ONDA
6990 FOR I=A0 TO N0
6995 LET G(6,I)=SIN(2*P1*G(3,I)/180)
7000 LET G(5,I)=(K5/K4)**2*G(5,I)
7005 LET G(7,I)=G(6,I)*G(4,I)*F1/180
7010 LET H1=(K5/K4)**4*G(7,I)**2
7015 LET H2=(2*K5*G(5,I)+B4)**2/K4**4
7020 LET H3=4*K5**4*G(5,I)**2*B5**2/K4**6
7025 LET G(7,I)=SQR(H1+H2+H3)
7030 LET G(8,I)=1/(2*G(7,I))
7035 LET G(9,I)=4*G(5,I)/K5**2
7040 LET H4=(4*G(7,I))**2/K5**4
7045 LET H5=(8*G(5,I)*H6)**2/K5**6
7050 LET G(10,I)=SQR(H4+H5)
7055 LET G(11,I)=1/SQR(G(9,I))
7060 LET H6=(K5*G(4,I)*F1/360)**2/TAN(G(3,I)*F1/180)**4
7065 LET H7=B6**2/(4*G(5,I))
7070 LET G(12,I)=SQR(H6+H7)
7075 NEXT I
7080 RETURN
7085 REM SUBROUTINA PARA SOLUCION DE ECUACIONES Y
7090 REM PARA CALCULO DE DETERMINANTES
7095 FOR X=1 TO X0
7100 LET H0=ABS(D(X,X))
7105 LET L=X

```



```

7025 LET H4=(K5G(7,I)+46G(1,I)+46K(4H2H3H4H5))
7030 LET G(8,I)=1/(2*(7,I))
7035 LET G(9,I)=46G(5,I)/K5**2
7040 LET H4=(46G(7,I)+46K(4H2H3H4H5))
7045 LET H5=(8*G(5,I)+46K(4H2H3H4H5))
7050 LET G(10,I)=SOR(H4+H5)
7055 LET G(11,I)=SOR(G(9,I))
7060 LET H6=(K54G(4,I)+46I/360)**2/TAN(G(3,I)*PI/180)**4
7065 LET H7=D6**2/(4*G(5,I))
7070 LET G(12,I)=SOR(H6+H7)
7075 NEXT I
7080 RETURN
7085 REM SUBROUTINA PARA SOLUCION DE ECUACIONES Y
7090 REM PARA CALCULO DE DETERMINANTES
7095 FOR X=1 TO XO
7100 LET H0=ABS(D(X,X))
7105 LET L=X
7110 FOR W=X+1 TO XO
7115 IF H0<ABS(D(W,X)) THEN 7130
7120 LET H0=ABS(D(W,X))
7125 LET L=W
7130 NEXT W
7135 IF H0=0 THEN 7305
7140 IF X=L THEN 7190
7145 FOR R=X TO XO
7150 LET I0=D(X,R)
7155 LET D(X,R)=D(L,R)
7160 LET D(L,R)=I0
7165 NEXT R
7170 IF D6="DET" THEN 7190
7175 LET I1=5*(X+1)
7180 LET S(X,I1)=S(L,I1)
7185 LET S(L,I1)=I1
7190 FOR T=X+1 TO XO
7195 LET P0=D(T,X)/D(X,X)
7200 FOR Q=X+1 TO XO
7205 LET D(T,Q)=D(T,Q)+P0*D(X,Q)
7210 NEXT Q
7215 IF D6="DET" THEN 7225
7220 LET S(T,I1)=S(T,I1)+P0*S(X,I1)
7225 NEXT T
7230 NEXT X
7235 IF D6="DET" THEN 7280
7240 FOR X=X0 TO 1 STEP -1
7245 LET S0=S(X,1)
7250 FOR T=X+1 TO X0
7255 LET S0=S0-D(X,T)*S(T,1)
7260 NEXT T
7265 LET X(X,1)=S0/D(X,X)
7270 NEXT X
7275 RETURN
7280 LET W0=1
7285 FOR X=1 TO XO
7290 LET W0=ABS(W0*D(X,X))
7295 NEXT X
7300 GO TO 7310
7305 LET W0=0
7310 RETURN
7315 REM SUB. PARA DET. DE RED DE BRAVAIS.
7320 LET F1=0
7325 LET F2=0
7330 LET F3=0
7335 LET F4=0
7340 LET F5=0
7345 LET F6=0
7350 LET F7=0
7355 FOR X=1 TO M0
7360 LET J2=((P(3,X)+P(2,X))/2)-INT((P(3,X)+P(2,X))/2)
7365 IF J2=0 THEN 7380
7370 LET J3=0
7375 GO TO 7390
7380 LET F1=F1+1
7390 LET J4=((P(1,X)+P(2,X))/2)-INT((P(1,X)+P(2,X))/2)
7395 IF J4=0 THEN 7410
7400 LET J5=0
7405 GO TO 7420
7410 LET J5=1
7415 LET F2=F2+1
7420 LET J6=((P(1,X)+P(3,X))/2)-INT((P(1,X)+P(3,X))/2)
7425 IF J6=0 THEN 7440
7430 LET J7=0
7435 GO TO 7450
7440 LET J7=1
7445 LET F3=F3+1
7450 LET JB=J7*100+J5*10+J3
7455 IF JB=0 THEN 7475
7460 IF JB<111 THEN 7475
7465 LET F4=F4+1
7470 GO TO 7570
7475 LET J9=(P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/2
7480 LET J9=J9-INT((P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/2)
7485 IF J9=0 THEN 7500
7490 LET F5=0
7495 GO TO 7505
7500 LET F5=F5+1
7505 LET R2=(-P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/3
7510 LET R2=R2-INT((-P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/3)
7515 IF R2=0 THEN 7530
7520 LET F6=0
7525 GO TO 7540
7530 LET F6=F6+1

```

```

7335 LET I1=0
7340 LET F5=0
7345 LET F6=0
7350 LET F7=0
7355 FOR X=1 TO M0
7360 LET J2=((P(3,X)+P(2,X))/2)-INT((P(3,X)+P(2,X))/2)
7365 IF J2=0 THEN 7380
7370 LET J3=0
7375 GO TO 7390
7380 LET J3=1
7385 LET F1=F1+1
7390 LET J4=((P(1,X)+P(2,X))/2)-INT((P(1,X)+P(2,X))/2)
7395 IF J4=0 THEN 7410
7400 LET J5=0
7405 GO TO 7420
7410 LET J5=1
7415 LET F2=F2+1
7420 LET J6=((P(1,X)+P(3,X))/2)-INT((P(1,X)+P(3,X))/2)
7425 IF J6=0 THEN 7440
7430 LET J7=0
7435 GO TO 7450
7440 LET J7=1
7445 LET F3=F3+1
7450 LET J8=J7K100+J5K10+J3
7455 IF J8=0 THEN 7475
7460 IF J8<111 THEN 7475
7465 LET F4=F4+1
7470 GO TO 7570
7475 LET J9=(P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/2
7480 LET J9=J9-INT((P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/2)
7485 IF J9=0 THEN 7500
7490 LET F5=0
7495 GO TO 7505
7500 LET F5=F5+1
7505 LET R2=(-P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/3
7510 LET R2=R2-INT((-P(1,X)+P(2,X)+P(3,X))/3)
7515 IF R2=0 THEN 7530
7520 LET F6=0
7525 GO TO 7540
7530 LET F6=F6+1
7535 GO TO 7570
7540 LET R3=(P(1,X)-P(2,X)+P(3,X))/3
7545 LET R3=R3-INT((P(1,X)-P(2,X)+P(3,X))/3)
7550 IF R3=0 THEN 7565
7555 LET F7=0
7560 GO TO 7570
7565 LET F7=F7+1
7570 NEXT X
7575 PRINT "RED DE BRAVAIS:"
7585 IF F4>=M0-2 THEN 7655
7590 IF F1>=M0-2 THEN 7655
7595 IF F2>=M0-2 THEN 7655
7600 IF F3>=M0-2 THEN 7645
7605 IF F5>=M0-2 THEN 7665
7610 IF F6>=M0-2 THEN 7675
7615 IF F7>=M0-2 THEN 7675
7620 GO TO 7690
7625 PRINT "CENTRADA EN CARA A"
7630 RETURN
7635 PRINT "CENTRADA EN CARA B"
7640 RETURN
7645 PRINT "CENTRADA EN CARA C"
7650 RETURN
7655 PRINT "CENTRADA EN LAS CARAS"
7660 RETURN
7665 PRINT "CENTRADA EN EL CUERPO"
7670 RETURN
7675 PRINT "ROMBOEDRAL"
7680 LET R$="ROMBOEDRAL"
7685 RETURN
7690 PRINT "PRIMITIVA"
7695 RETURN
7700 END

```