

43  
20j

# Universidad Nacional Autónoma de México



Facultad de Ciencias

Difracción de Rayos X  
por el método de Debije-Scherrer  
para detectar cambios dimensionales pequeños  
en la celda unidad de los cristales

Tesis Profesional que para obtener el título de  
Físico  
presenta  
Beatriz Marcela Millán Malo

México, D. F.

1991





## **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.

## INDICE

Introducción	1
--------------	---

### CAPITULO I

#### EL ESTADO CRISTALINO DE LA MATERIA.

1.- Introducción.	5
2.- Elementos básicos de teoría de repeticiones	7
I) Operaciones geométricas de repetición elementales.	7
II) Operaciones compuestas de repetición.	9
III) Patrones periódicos de repetición.	11
3.- Elementos de teoría de simetrías y teoría de grupos.	12
4.- Morfología cristalina y grupos puntuales y espaciales.	20
5.- Red puntual.	21
6.- Las redes de Bravais.	23
7.- Los sistemas cristalinos.	27
8.- Distancias interplanares.	28
9.- La red recíproca.	33
I) Construcción gráfica.	33
II) Construcción algebraica.	34
III) Relaciones entre las dimensiones de la red recíproca y la red directa.	35

### CAPITULO II

#### LOS RAYOS X

1.- Descubrimiento de los rayos X.	39
2.- Naturaleza de los rayos X.	41
3.- Producción de rayos X.	43
A) Tubos convencionales de filamento productores de rayos X.	44
B) Espectro continuo.	45
I) Características generales.	45
II) Origen del espectro continuo.	46
III) Variación de la intensidad del espectro continuo.	47
C) Espectro característico.	48
I) Origen del espectro característico.	48
II) Intensidad.	51

4.- Absorción de rayos X.	51
5.- Filtros.	53

### CAPITULO III

#### DIFRACCION DE RAYOS X POR CRISTALES

1.- Introducción.	55
2.- Descripción general del proceso de dispersión.	57
3.- Dispersión por un par de puntos dispersores.	59
4.- Dispersión de una distribución de puntos dispersores.	62
5.- Dispersión de Thomson.	63
6.- Dispersión de Compton.	68
7.- La dispersión de rayos X por átomos.	69
8.- Dispersión por una celda unidad.	73
9.- Difracción de rayos X por un cristal.	74
A) Difracción de rayos X por un arreglo unidimensional de celdas unidad.	74
B) Difracción de rayos X por un arreglo bidimensional de celdas unidad.	76
C) Difracción de rayos X por un arreglo tridimensional de celdas unidad.	77
10.- Factor de estructura.	78
11.- Ley de Bragg.	80
12.- Construcción de Ewald de la difracción.	82
13.- El problema de la fase.	84
14.- Extinciones sistemáticas.	86
15.- Métodos experimentales.	88

### CAPITULO IV

#### EL METODO DE DEBIJE-SCHERRER

1.- Introducción.	92
2.- Procedimiento experimental.	93
i) Preparación de la muestra.	93
a) Método del tubo capilar.	95
b) Método de la fibra.	96
c) Método del cigarrillo.	97

ii) Montaje de la muestra en la cámara.	100
A) Descripción de la cámara.	100
iii) Alineación de la muestra en la cámara.	107
iv) Colocación de la película en la cámara.	107
v) Colocación de la cámara en el equipo de rayos X.	108
A) Descripción del generador de rayos X.	108
B) Alineación de la cámara en la ventana.	110
vi) Exposición de la muestra a los rayos X.	111
vii) Revelado de la película.	111
viii) Lectura y medición del patrón de la equigráfica de DebiJe-Scherrer.	112
3.- Fundamentos teóricos.	116
i) Geometría de la difracción según el tratamiento de Ewald.	116
ii) Geometría de la difracción según la ley de Bragg.	117
iii) Interpretación del patrón de difracción de DebiJe-Scherrer.	118
a) Relación entre el ángulo de difracción y la longitud de las separaciones entre cada pareja de arcos del patrón.	119
b) Relación entre las posiciones de las líneas y la distancia interplanar.	120
c) Relación entre cada pareja de arcos del patrón de difracción y los índices de reflexión.	121
4.- Aplicaciones.	122
i) Identificación de fases cristalinas.	122
ii) Determinación del sistema cristalino.	124
iii) Determinación de la red de Bravais.	126
iv) Determinación de los parámetros de red.	126
5.- Fuentes de inexactitud e imprecisión en la determinación de los parámetros de red.	129
i) Errores estocásticos.	129
ii) Errores sistemáticos.	129
a) Absorción de rayos X por el espécimen.	130
b) Refracción de los rayos X por el espécimen.	133
c) Distribución inhomogénea en la intensidad de fondo.	134

d) Excentricidad del espécimen con respecto al eje de la cámara.	135
e) Radio real de la cámara.	136
f) Divergencia axial del haz y tamaño de la muestra.	138
g) Saturación de velamiento de la película.	140

#### CAPITULO V

##### INDEXACION DE PATRONES DE DIFRACCION DE DEBIJE-SCHERRER

1.- Introducción.	145
2.- Idea básica de la metodología de indexación.	145
3.- Metodología de indexación.	146
4.- Aplicación a los diferentes sistemas cristalinos.	153
i) Sistema cúbico.	153
ii) Sistema tetragonal.	154
iii) Sistema hexagonal.	155
iv) Sistema ortorrómbico.	156

#### CAPITULO VI

##### CALCULO EXACTO Y PRECISO DE PARAMETROS DE RED

1.- Introducción.	159
2.- Valores relativos de los parámetros de red.	159
3.- Valores absolutos.	162
i) Errores estocásticos.	162
ii) Variaciones en el radio efectivo de la cámara.	163
iii) Divergencia axial del haz y tamaño de muestra.	165
iv) Refracción de los rayos X por el espécimen.	166
v) Distribución inhomogénea de la intensidad de fondo.	166
vi) Excentricidad del espécimen con respecto al eje de la cámara.	167
vii) Saturación de velamiento de la película.	172
viii) Absorción de los rayos X por el espécimen.	172
4.- Resumen.	181

## CAPITULO VII

### PROGRAMAS COMPUTACIONALES ALAEP E INXPAP

1.- Introducción.	183
2.- Programa computacional ALAEP.	183
i) Objetivo.	183
ii) Parámetros de entrada.	183
iii) Datos de entrada.	185
iv) Constantes y variables.	185
v) Matrices.	188
vi) Diagrama de flujo.	192
vii) Archivo de salida.	216
3.- Programa computacional INXPAP.	220
i) Objetivo.	220
ii) Parámetros de entrada.	220
iii) Datos de entrada.	222
iv) Constantes y variables.	222
v) Matrices.	224
vi) Diagrama de flujo.	229
vii) Archivo de Salida.	272

## CAPITULO VIII

### APLICACIONES A LAS METODOLOGIAS DESARROLLADAS

#### A SUSTANCIAS CRISTALINAS CONOCIDAS

1.- Objetivos.	274
2.- Muestras cristalinas utilizadas.	275
3.- Resultados de la aplicación de ALAEP e INXPAP.	276
i) Sistema cúbico.	276
ii) Sistema tetragonal.	297
iii) Sistema hexagonal.	315
a) Carbón (grafito)	315
b) Cloruro de estroncio hidratado.	325
iv) Sistema ortorrómbico.	339
4. Discusión de los resultados.	357

**CAPITULO IX  
CONCLUSIONES**

<b>Conclusiones</b>	<b>363</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>367</b>

## INTRODUCCION

El descubrimiento de la difracción de rayos X por cristales en 1912 por Laue, permitió demostrar, entre otras cosas, que los cristales poseen un orden interno, es decir, que son estructuras atómicas ordenadas con simetrías, y que, además de manifestarse externamente también se refleja en los patrones de difracción. Esto ayuda a determinar la estructura de los cristales, esto es conocer las posiciones de los átomos que los componen. A partir de entonces, la cristalografía por difracción de rayos X se ha desarrollado rápidamente y ha sido de gran importancia en química, física, metalurgia y mineralogía.

Dentro de los métodos experimentales de difracción de rayos X por cristales se encuentra el método de Debye-Scherrer. Su práctica usual es la identificación de fases cristalinas. También se utiliza para medir los parámetros de red de sustancias cristalinas pulverizadas. En la práctica de este método se presentan diversas fuentes de error que limitan los grados de exactitud y precisión con los que los parámetros de red pueden ser determinados. Estas fuentes de error provienen de las componentes geométricas entre los elementos de la cámara de Debye-Scherrer, y de las características físicas que intervienen en el proceso.

El objetivo primordial del presente trabajo es desarrollar una metodología experimental, usando la técnica de Debye-Scherrer, para calcular con alta precisión y exactitud, los parámetros de red de sustancias cristalinas.

Para el cumplimiento de dicho objetivo, ha sido necesario:

- a) estudiar el origen físico de todos los errores presentes en el método experimental de Debye-Scherrer,
- b) conocer el efecto que produce cada uno de ellos sobre las medidas experimentales,

\* Debye, Petrus Josephus Wilhelmus, es conocido en la literatura Inglesa como Debye, Peter Joseph William.

- c) determinar la forma explícita para calcular dichos efectos.
- d) desarrollar una metodología para corregir las medidas experimentales y con éstas calcular los parámetros de red con la mayor exactitud y precisión posibles.

Para el cálculo de parámetros de red a partir de las medidas experimentales de una equisgrafía de Debye-Scherrer, se asignan triadas de índices a las líneas de velamiento producidas por los haces difractados. Este proceso se conoce como indexación, y es fácil realizarlo cuando la sustancia cristalina por analizar es conocida. Sin embargo, cuando dicha fase es desconocida, es necesario tener una metodología alternativa. Con este propósito, un objetivo más de esta tesis es:

- e) desarrollar una metodología que sea capaz de indexar patrones de difracción tipo Debye-Scherrer.

El desarrollo de ambas metodologías se inició en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la UNAM, desde hace aproximadamente seis años (Clavel, 1986). El trabajo alcanzado en la presente tesis abarca sólo una parte de los objetivos en los incisos a), b) c) y d) anteriores, ya que no se estudiaron todos los errores de origen físico de la metodología experimental. Las metodologías de indexación se aplican únicamente a los sistemas cristalinos cúbico, tetragonal, hexagonal y ortorrómbico. No obstante, es posible aplicar los mismos principios de las metodologías a los sistemas cristalinos restantes.

Este trabajo se introduce con tres capítulos. En el capítulo I, *El estado cristalino de la materia*, se exponen las características de la materia en estado cristalino y los principios fundamentales de la cristalografía geométrica. En el capítulo II, *Los rayos X*, se mencionan las principales propiedades de los rayos X y la manera de producirlos por tubos. En el capítulo III, *Difracción de rayos X por cristales*, se desarrolla la teoría fundamental del proceso de dispersión debido a la interacción de la radiación electromagnética con la materia, en particular, el fenómeno de

difracción de rayos X como interacción de rayos X por cristales. Se explican las condiciones necesarias para que ésto pueda ocurrir. Se exponen brevemente los métodos experimentales utilizados para detectar y estudiar la difracción de rayos X por cristales.

En el capítulo IV, *El método de Debye-Scherrer*, se explica detalladamente la metodología experimental para obtener una equisgrafía de Debye-Scherrer. Se interpreta el patrón de difracción obtenido por este método. Se habla de sus aplicaciones en general, y se hace énfasis en la aplicación del cálculo de parámetros de red de cristales. Se plantea el problema de la determinación exacta y precisa de estos parámetros debido a los errores sistemáticos presentes en la metodología experimental, y se propone una forma de calcular el efecto de cada uno de estos errores en las medidas experimentales.

En el capítulo V, *Indexación de patrones de Debye-Scherrer*, se explica detalladamente la metodología desarrollada para indexar patrones de difracción de Debye-Scherrer, la cual se restringió a los sistemas cristalinos cúbico, tetragonal, hexagonal y ortorrómbico.

En el capítulo VI, *Cálculo exacto y preciso de parámetros de red*, se explican detalladamente dos metodologías desarrolladas para medir parámetros de red con alta precisión y exactitud. La primera de ellas se hace en relación a una fase patrón, y se calculan valores relativos. La segunda, en la que se corrigen los errores sistemáticos descritos en el capítulo IV, se calculan valores absolutos.

En el capítulo VII, se presentan los programas computacionales desarrollados para aplicar los métodos de indexación y de cálculo de parámetros de red absolutos y relativos. Se muestran sus diagramas de flujo y una lista de todas las variables, constantes y matrices utilizadas en cada uno de los programas.

El método experimental de Debye-Scherrer se aplicó a cinco sustancias cristalinas conocidas, pertenecientes cada una, a alguno de los sistemas cristalinos para las cuales se desarrollaron las metodologías de indexación y de cálculo de parámetros de red. Se obtuvieron sus equisgrafías y se indexaron cada uno de los patrones por el método expuesto en el capítulo V. Con la indexación encontrada, se calcularon los parámetros de red absolutos para cada fase cristalina, y los valores obtenidos se compararon con los valores reportados por las tarjetas del JCPDS. Los resultados de estos experimentos se muestran en el capítulo VIII.

Por último, en el capítulo IX se discuten los resultados mostrados en el capítulo anterior y se evalúan las metodologías desarrolladas discutiendo posibles mejoras y proyectos a futuro.

## CAPITULO I

### EL ESTADO CRISTALINO DE LA MATERIA

#### 1.- Introducción.

El estado sólido de la materia es aquel en el que los átomos están fuertemente unidos entre sí y se mantienen en posiciones estadísticamente fijas por medio de fuerzas de origen electromagnético. Tradicionalmente se ha clasificado de acuerdo al orden interno de sus átomos en sólidos *cristalinos* y sólidos *amorfos*.

Los sólidos amorfos son aquellos en los que el conglomerado de agregados atómicos no posee orden como la palabra misma lo indica, ya que, amorfo significa sin forma. Los sólidos cristalinos, por el contrario, se caracterizan por la repetición traslacional periódica tridimensional de un motivo atómico o molecular, esto es, poseen un orden.

Otra diferencia entre la materia cristalina y la amorfa es el alcance del orden. Toda la materia posee un orden a nivel atómico que no va más allá de 10 Angstroms, a lo que se le llama de corto alcance; sin embargo, en los cristales, el ordenamiento de las moléculas en el patrón de repetición es por lo menos de 150 Angstroms, se dice entonces que existe un orden de largo alcance.

Sin embargo, hay estructuras que no se clasifican en ninguno de estos dos tipos de materia, sino en una fase intermedia. Por ejemplo los cuasicristales, descubiertos en 1985 por Schechtman, llamados de esta manera por poseer orden traslacional de largo alcance *cuasiperiódico*.

A partir de esta clasificación, es posible, entonces, clasificar toda la materia de acuerdo al grado de ordenamiento interno de sus componentes. La ciencia que se dedica al estudio de la materia en estado cristalino, se llama *cristalografía*. El orden traslacional de los cristales permite el estudio sistemático y detallado de este tipo de materia, dando lugar a una clasificación general de cualquier cristal, como se verá después.

La formación natural de los cristales en la tierra, como los minerales, es un proceso largo (de millones de años), durante el cual debe haber condiciones favorables de temperatura y presión sobre ciertos átomos. Sin embargo, si las condiciones se crean artificialmente en laboratorios, es posible crecer cristales artificiales, mediante un proceso mucho más rápido, el cual puede variar, de acuerdo al tamaño deseado del cristal, de algunas horas a algunos días.

Cualquiera que sea la forma de crecimiento del cristal, el estado cristalino se logra cuando el apilamiento de agregados atómicos se realiza de tal forma que se minimiza la energía libre por unidad de volumen dentro del material. Los tipos de unión de los átomos están determinadas por los enlaces químicos (iónico, covalente, etc). La mínima energía se alcanza cuando se cumple la neutralidad eléctrica, se minimiza la repulsión en todo enlace iónico y se satisface que sea direccional y discreto todo enlace covalente.

El orden interno de los cristales da lugar a ciertas propiedades macroscópicas, tanto físicas como geométricas. Dentro de las características geométricas está la forma externa, llamada *hábito*, la cual, bajo ciertos ambientes de crecimiento, presenta caras planas con ángulos diédricos característicos de la especie cristalina, aunque de tamaño variable de espécimen a espécimen; el estudio de la simetrías de las forma cristalinas es llamada *morfología cristalina*.

Por otra parte se encuentran las propiedades físicas de los cristales determinadas por el tipo de enlace químico predominante, de las cuales, por mencionar una, está la fractura de los minerales, éstos poseen una dirección preferencial de clivaje.

De acuerdo a las características geométricas de los cristales, las teorías apropiadas para su estudio son: teoría de repeticiones, teoría de simetrías y teoría de grupos.

\* Las propiedades físicas de los cristales pueden ser mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas térmicas, etc. Para un estudio completo véase *Cristalografía Física*, Fabregat Guinchart, F. J. Boletín número 99 del Instituto de Geología, UNAM.

Con ayuda de éstas es posible simplificar la determinación de la estructura cristalina, y pasar al estudio de sus propiedades físicas. Esta tesis sólo abarca un estudio cristalográfico geométrico, por lo que en el presente capítulo se mencionarán los principios de dichas teorías.

## 2.- Elementos básicos de teoría de repeticiones.

Desde un punto de vista geométrico cada átomo o molécula que constituye el cristal puede considerarse como una copia, o una *repetición*, de alguna otra unidad molecular escogida, a la que comunmente se le llama *motivo*. En teoría de repeticiones al proceso de repetir un objeto reproduciéndolo en algún otro lugar del espacio, se le llama *operación geométrica de repetición*. Se dice que el objeto original y el repetido son *equivalentes*, éstos pueden ser de dos clases: congruentes o enantiomorfos. Cuando son congruentes además de ser iguales, son idénticos, es decir, al desplazarse uno sobre otro los dos objetos coinciden (figura 1). Dos objetos son enantiomorfos cuando siendo iguales, al desplazarse uno hasta sobreponerse al otro, no coinciden (figura 2).

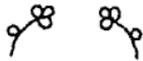
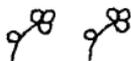


Fig. 1. Objetos congruentes.

Fig. 2. Objetos enantiomorfos

Hay cuatro operaciones geométricas de repetición elementales y cuatro operaciones diferentes que resultan de la combinación de dos de éstas, a las que se les llama compuestas. A continuación se da una descripción de cada una.

### 1) Operaciones geométricas de repetición elementales.

**Traslación:** cada punto del motivo se mueve una distancia  $t$  en una dirección determinada. El resultado de esta operación es un objeto congruente desplazado una distancia  $t$  (figura 3).

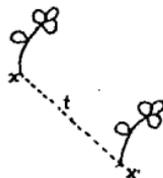


Figura 3. Traslación.

**Rotación:** cada punto del motivo se gira un ángulo constante  $\alpha$ , en un sentido determinado, y con respecto a un eje, llamado de rotación y denotado por  $A_\alpha$ . El resultado de esta operación es un objeto congruente (figura 4).

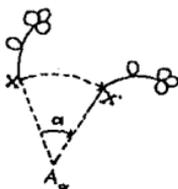


Figura 4. Rotación.

**Reflexión:** esta operación se realiza con respecto a un plano llamado plano especular o espejo, de la siguiente manera: cada punto del motivo se desplaza hacia el espejo y perpendicularmente a él, por una distancia igual a dos veces la distancia que hay entre este punto y el plano especular, dando por resultado un objeto enantiomorfo, (figura 5).

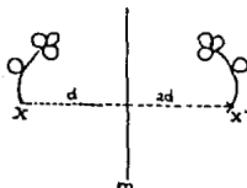


Figura 5. Reflexión.

**Inversión:** esta operación se realiza respecto a un punto, llamado de inversión, de la siguiente manera: cada punto del motivo se desplaza dos veces la distancia que hay entre este punto y el punto de inversión, en la dirección que los une. El resultado es un objeto enantiomorfo (figura 6).

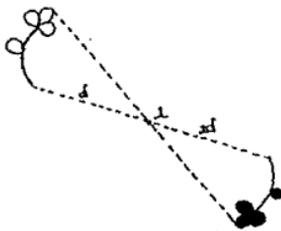


Figura 6. Inversión.

ii) Operaciones compuestas de repetición:

**Deslizamiento:** es la combinación de una reflexión más una traslación. Esta última se realiza paralela al plano de reflexión, al que se le llama entonces plano de deslizamiento y se denota por  $m_{\parallel}$ . El resultado de esta operación es un objeto enantiomorfo (figura 7).

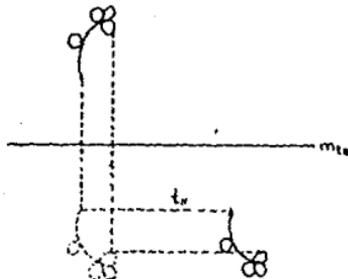


Figura 7. Deslizamiento.

**Hélice o tornillo:** es la combinación de una rotación más una traslación. Esta última se realiza paralela al eje de rotación, llamado entonces eje helicoidal y se denota por

$A_{\alpha, \tau}$ . Esta operación da como resultado un objeto congruente (figura 8).



Figura 8. Hélice o tornillo.

**Rotorreflexión:** es la combinación de una rotación más una reflexión. Esta última se realiza respecto a un plano perpendicular al eje de rotación, al que se le llama plano de rotorreflexión. Esta operación se denota por  $\bar{A}_{\alpha}$ . El resultado de esta operación es un objeto enantiomorfo (figura 9).

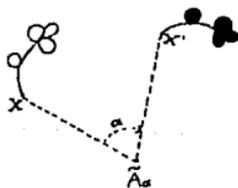


Figura 9. Rotorreflexión.

**Rotoinversión:** es la combinación de una rotación más una inversión. Esta última se realiza respecto a un punto que esté contenido en el eje de

rotación, al que se le llama eje de rotoinversión. Esta operación se denota por  $\bar{A}_n$ . El resultado de esta operación es un objeto enantiomorfo (figura 10).

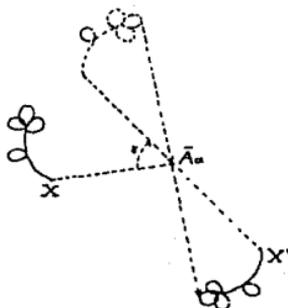


Figura 10. Rotoinversión.

- iii) Patrones periódicos de repetición: la aplicación de una operación de repetición, a un objeto ya repetido por la misma operación, producirá un tercer objeto equivalente a los dos primeros. Si esta misma operación se aplica  $n$  veces cada vez al nuevo objeto repetido, se producirá un conjunto de  $n$  objetos equivalentes entre sí y relacionados por la operación geométrica de repetición. A este conjunto de objetos se le llama *patrón de repetición geométrica periódica*, y a la operación que los produjo, su *generador*. Un ejemplo de un patrón de repetición deslizamiento se muestra en la figura 11.

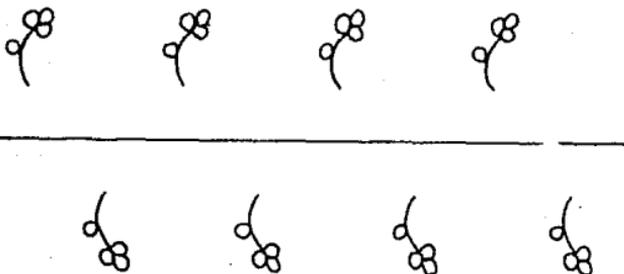


Figura 11. Patrón de repetición periódica deslizamiento.

### 3.- Elementos de teoría de simetrías y teoría de grupos.

Cuando se realiza una operación geométrica de repetición sobre todo un patrón de repetición periódico, y como resultado se obtiene el patrón mismo, se dice que el patrón periódico tiene simetría, y a tal operación se le llama entonces *operación de simetría*. Toda operación de simetría se realiza respecto a un punto, una línea o un plano, a los cuales se les llama *elementos de simetría*.

Cuando una operación de repetición rotacional repite un objeto en su objeto congruente, se le llama *rotación propia* y a su correspondiente elemento de simetría *eje propio de rotación*. Y si el objeto repetido es su enantiomorfo se dice que la rotación es *impropia* y su correspondiente elemento de simetría *eje impropio de rotación*. Las operaciones de rotoinversión y rotorreflexión son operaciones impropias, mientras que las operaciones de rotación y hélice son operaciones propias. Las operaciones de repetición que producen un objeto congruente se llaman *operaciones de primera clase*. A este conjunto pertenecen las traslaciones y las rotaciones puras. Cuando producen objetos enantiomorfos, se les llama *operaciones de segunda clase*. A este conjunto pertenecen las operaciones de reflexión, inversión y rotoinversión.

La operación elemental para la formación de un patrón tridimensional periódico, como por ejemplo un cristal, es la traslación. Si se impone la existencia de un eje de simetría rotacional a este patrón, el orden del eje de rotación se restringe a tomar únicamente los valores 1, 2, 3, 4, ó 6. Ninguna otro eje de rotación puede ser consistente con la traslación. Este hecho conduce a que los ejes de simetría de las operaciones de rotoinversión y hélice en un patrón periódico, traslacional, únicamente puedan tomar los valores  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$  ó  $\bar{6}$ , y,  $1_t$ ,  $2_t$ ,  $3_t$ ,  $4_t$ , ó  $6_t$ , respectivamente. Un estudio completo demuestra que las traslaciones que pueden tomar las operaciones de tornillo, son las que se indican en la tabla 1.A, donde el subíndice  $t$ , significa  $1/t$  de la traslación generadora del patrón.

En las tablas 1.A y 1.B se han resumido los ejes de simetría permitidos cristalográficamente.

Tabla 1  
Elementos de simetría de las operaciones geométricas de repetición.  
A. Ejes rotacionales.

Operaciones de repetición	Elemento de simetría	Símbolo escrito	Símbolo gráfico
Rotación	eje de rotación de orden:		
	uno	1	ninguno
	dos	2	
	tres	3	
	cuatro	4	
	seis	6	
Reflexión	plano de reflexión	$m \sigma \bar{2}$	
Inversión	centro de inversión	$i \sigma \bar{1}$	
Hélice	eje helicoidal de orden:		
	dos	$2, 2_1$	
	tres	$3, 3_1, 3_2$	
	cuatro	$4, 4_1, 4_2, 4_3$	
	seis	$6, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	
	Rotoinversión	eje de rotoinversión de orden:	
dos		$\bar{2}$	
tres		$\bar{3}$	
cuatro		$\bar{4}$	
seis		$\bar{6}$	

Tabla 2

Elementos de simetría de las operaciones geométricas de repetición.

B. Planos.

Operaciones de repetición	Elemento de simetría	Símbolo escrito	Símbolo gráfico
Reflexión	plano de reflexión: perpendicular al plano de proyección paralelo al plano de proyección		
Deslizamiento	plano axial de deslizamiento: perpendicular al plano de proyección	a, b c	
	paralelo al plano de proyección	a, b c	
	plano diagonal de deslizamiento: perpendicular al plano de proyección	n	
	paralelo al plano de proyección	n	
	plano de deslizamiento tipo diamante perpendicular al plano de proyección	d	
paralelo al plano de proyección	d		

Una aplicación repetida dos veces de una operación A a un objeto, matemáticamente se expresa así:

$$A \cdot A = A^2 \quad \dots(1)$$

Una tercera aplicación de la misma operación se expresa como:

$$A \cdot A \cdot A = A^3 \quad \dots(2)$$

La aplicación sucesiva n veces de la misma operación se expresa como un producto de n veces la operación de repetición, es decir:

$$\underbrace{A \cdot A \cdot \dots \cdot A}_{n \text{ veces}} = A^n \quad \dots(3)$$

Por otra parte, supongamos que tenemos una operación de repetición E, tal que aplicada a cualquier objeto no le hace absolutamente nada. Esta operación puede ser por ejemplo una rotación de  $360^\circ$ , o una traslación de magnitud 0, etc.

Consideremos ahora el conjunto de operaciones de repetición  $\{E, A, A^2, A^3, \dots, A^n\}$  tal que forma un patrón de repetición periódica. Por el mismo hecho de que estas operaciones generaron al patrón, la aplicación de cualquiera de estas operaciones al patrón de repetición geométrica lo deja invariante. El conjunto de operaciones de simetrías que deja invariante un patrón de repetición forman un grupo matemático, esto es, cumple con los cuatro postulados de grupo, que son:

- a) cerradura,
- b) asociatividad,
- c) existencia del elemento neutro, y
- d) existencia del elemento inverso para todos los elementos del grupo.

El mismo problema se puede ver de manera inversa, esto es, el conjunto de elementos de simetrías que posea un patrón, forman un grupo.

\* Para un tratamiento completo de Teoría de grupos véase, por ejemplo, Engel, Peter, Geometric Crystallography, (1986).

Cuando una operación de repetición después de aplicarla  $n$  veces hace coincidir al objeto  $n$  veces repetido con el original, es decir cuando:

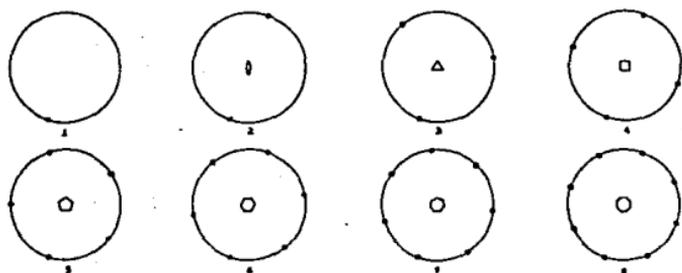
$$E = G^n \quad \dots(4)$$

el conjunto de operaciones  $\{A, A^2, A^3, \dots, A^{n-1}, A^n = E\}$  forman un grupo cíclico de orden  $n$ . El ejemplo más común, es el conjunto de operaciones de rotación  $A_\alpha$  cuando su ángulo de rotación  $\alpha$  cumple la condición:

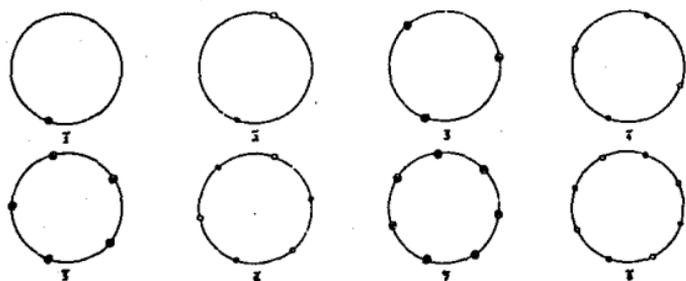
$$\alpha = 2\pi/n \quad \dots(5)$$

donde  $n$  es un número entero. A los elementos de simetría de estos grupos se les denota por el número del orden  $n$ . Los patrones de repetición aplicados a un punto con el eje de rotación perpendicular al papel, para los primeros órdenes, se muestran en la figura 12.a. Otros ejemplos de grupos cíclicos son las reflexiones, con  $n=2$ , las rotoinversiones y las rotorreflexiones cuyos ángulos de rotación cumple la condición (5). Los diagramas de repetición de estos grupos semejantes al de las rotaciones se muestran en las figuras 12.b y 12.c, donde se ha indicado con un punto hueco aquellos que se encuentran debajo del papel. En estos patrones una observación inmediata muestra que cada uno de los patrones de rotorreflexión es igual a uno de los patrones producidos por las operaciones de rotoinversión, por ejemplo  $\bar{6} = \bar{3}$ . Debido a esta equivalencia se puede hacer referencia únicamente a uno u otro de los patrones, por convención se toman las rotoinversiones.

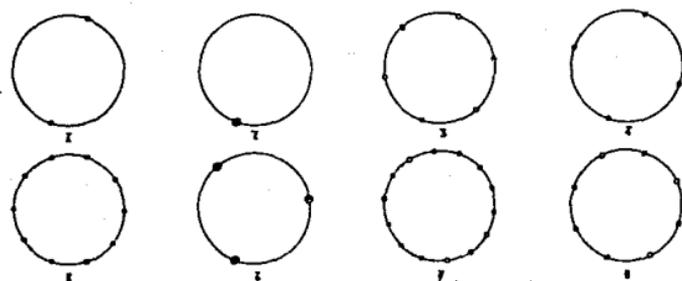
Las mayoría de estas operaciones impropias de rotación puede descomponerse en la combinación de dos operaciones de repetición elementales. Así pues, un eje de rotoinversión de orden  $n$ , se descompone de la siguiente manera: cuando  $n$  es impar, el patrón se obtiene combinando todas las operaciones del grupo rotacional de orden  $n$  con la operación inversión, lo cual se denota como  $n \cdot i$ ; cuando  $n$  es par hay dos casos,  $n/2$  par o impar; si es impar, la combinación de todas las operaciones de rotación del grupo  $n$ , con una reflexión en un espejo perpendicular al eje de rotación, lo cual se denota por  $n/m$ ; cuando  $n/2$  es par, los patrones de rotoinversión y de



(a)



(b)



(c)

Figura 12. Patrones de repetición periódica de algunas operaciones de:  
(a) rotación, (b) rotorreflexión, (c) rotoinversión.

rotorreflexión son iguales y no es posible descomponer estas operaciones en otras elementales. Las equivalencias entre los ejes de rotoinversión y rotorreflexión, y su descomposición en operaciones elementales, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2  
Equivalencias entre ejes de rotoinversión y rotoreflexión.

n impar	n par n/2 impar	n impar	n par n/2 par
$\bar{1} = 1 \cdot l = \bar{2}$	$\bar{2} = 1/m = \bar{1}$	$\bar{3} = 3 \cdot l = \bar{6}$	$\bar{4} = \bar{4}$
$\bar{5} = 5 \cdot l = \bar{10}$	$\bar{6} = 3/m = \bar{3}$	$\bar{7} = 7 \cdot l = \bar{14}$	$\bar{8} = \bar{8}$
$\bar{9} = 9 \cdot l = \bar{18}$	$\bar{10} = 5/m = \bar{5}$	$\bar{11} = 11 \cdot l = \bar{22}$	$\bar{12} = \bar{12}$
$\bar{13} = 13 \cdot l = \bar{26}$	$\bar{14} = 7/m = \bar{7}$	$\bar{15} = 15 \cdot l = \bar{30}$	$\bar{16} = \bar{16}$

Debido a la restricción de los órdenes de los ejes de rotación consistentes con la traslación, en un plano únicamente pueden existir 5 ejes de simetría que lo dejen invariante, los cuales se pueden combinar con la operación reflexión, y formar 10 grupos puntuales bidimensionales, los cuales se denotan así: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm y 6mm.

Sin embargo, en el espacio es posible la combinación de más operaciones de simetría, dando lugar a nuevos elementos de simetría. Por ejemplo, cuando se combinan dos operaciones de rotación cuyos ejes se intersectan, dan lugar a un tercer eje de rotación. Si se combinan dos ejes de rotación cuyos ejes no se intersectan, dan lugar a una traslación. Los posibles conjuntos de combinaciones de operaciones de repetición omitiendo traslaciones, es decir considerando sólo rotaciones propias e impropias, cuyos ejes se intersectan, según la construcción de Euler, están limitadas a ciertos ángulos, que son: 30°, 35°15'52'', 45°, 54°44'08'', 60°, 70°31'44'' y 90°. Estas combinaciones determinan solo 32 grupos llamados *grupos puntuales cristalográficos*, porque al aplicarlos dejan invariante un punto del espacio, es decir no se mueve porque no intervienen las traslaciones. En la figura 20 se representan las proyecciones ortográficas de los 32 grupos puntuales.

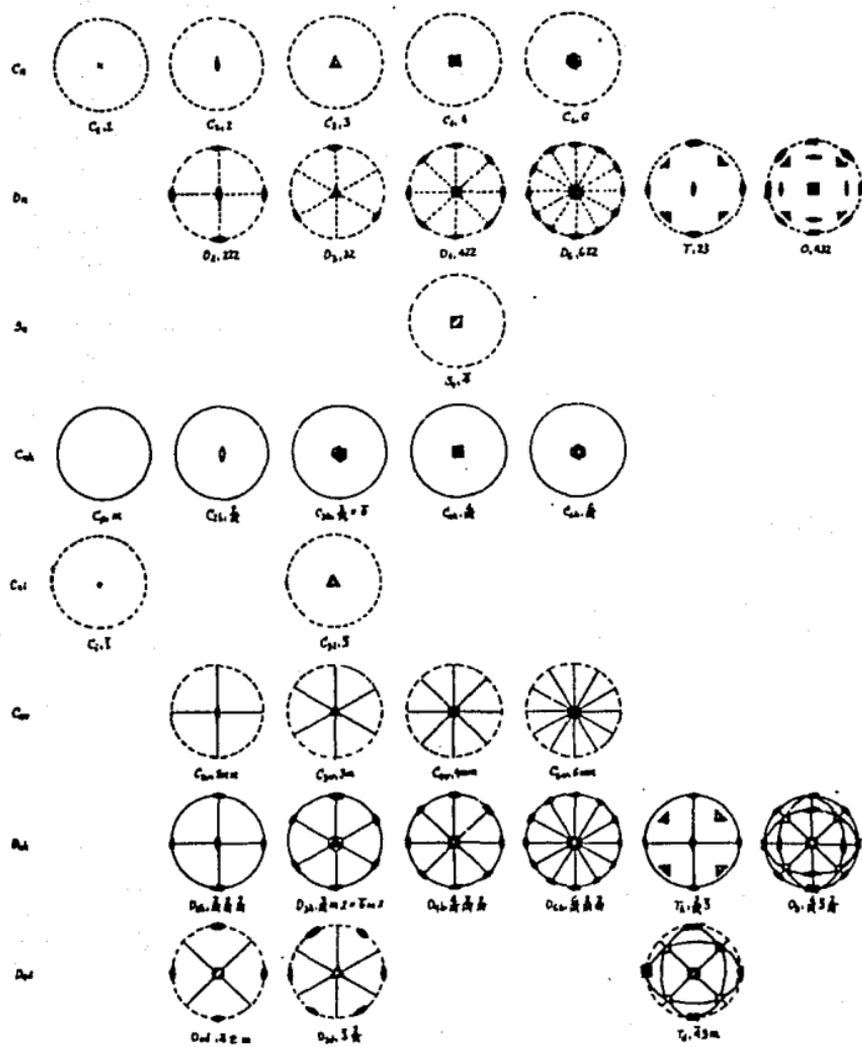


Figura 20. Diagramas de proyección ortográfica de los 32 grupos puntuales.

Una operación que consiste de una rotación, propia o impropia, y una operación que consiste de la combinación de la misma rotación más una traslación, se dice que son *isogonales*, ya que ambas tienen la misma repetición angular. Las combinaciones de rotaciones con traslaciones están limitadas a las mismas combinaciones de sus correspondientes rotaciones isogonales. Las combinaciones permisibles de rotaciones con traslaciones determinan 230 grupos llamados *grupos espaciales*. Estos grupos determinan los 230 diferentes tipos de patrones tridimensionales. Puesto que los cristales están formados por la repetición de una misma molécula repetida sistemáticamente, su arreglo espacial debe pertenecer a alguno de los 230 diferentes tipos de patrones tridimensionales. Las simetrías internas de cualquier cristal corresponden a uno de los 230 grupos espaciales.

#### 4.- Morfología cristalina y grupos puntuales y espaciales.

Como se mencionó en el apartado 1, bajo circunstancias favorables el crecimiento de un cristal da lugar a una superficie externa que consiste de caras planas. Cada cara es paralela a una familia de planos racionales de la red. Aunque la red tiene infinito número de familias de planos racionales sólo unas cuantas, las que tienen índices más simples o menores, se representan en superficies externas del cristal por caras. Esto se debe al llamado Principio de Bravais, (Fabregat, 1971), según el cual las caras presentes son por lo general paralelas a planos con mayor densidad de puntos reticulares. Siendo éstas las de índices más sencillos.

Cuando a un plano  $(hkl)$  se le aplican las operaciones de un grupo espacial, las operaciones de traslación producirán una pila de planos paralelos, y las operaciones de rotación repetirán esta pila de planos en un conjunto de planos relacionados entre sí de acuerdo a la simetría rotacional del grupo. Si al mismo plano  $(hkl)$  se le aplican las operaciones del grupo puntual isogonal, lo que se tiene son planos individuales relacionados con la misma simetría rotacional que

el grupo espacial. Por esta razón, cuando una cara del cristal es paralela al plano  $(hkl)$  será paralela al conjunto de planos relacionados entre sí por la simetría traslacional, es decir, en la morfología cristalina sólo se observan las simetrías rotacionales del grupo espacial, las simetrías traslacionales se suprimen. Esto explica el hecho de que las simetrías de la morfología externa de un cristal corresponden a una de las simetrías del grupo puntual. Isogonal al grupo espacial. Entonces, un cristal puede clasificarse, de acuerdo a su morfología, en uno de los grupos puntuales, a los cuales se les llama *clases cristalinas*.

#### 5.- Red puntual.

El cristal, como se ha mencionado, es la repetición traslacional periódica tridimensional de un motivo atómico, al cual llamaremos *módulo mínimo material* (según Amezcua-López y Cordero-Borboa, 1988). Un modelo del Cloruro de Sodio se muestra en la figura 13, y en la figura 14, se muestra el módulo mínimo material. Asociado a éste, se encuentra el *módulo mínimo espacial*, que es la mínima porción de espacio con el cual se puede generar todo el espacio que ocupa el cristal, con la misma repetición traslacional periódica tridimensional con la que se construye el cristal, (figura 15). Un punto cualquiera de él se puede utilizar para representar la posición del módulo mínimo espacial y a la vez del módulo mínimo material del cristal. El punto equivalente de todos los módulos mínimos espaciales producirá un conjunto de puntos geométricos cuyas posiciones representan las posiciones de todos los módulos mínimos materiales. Todos estos puntos tienen exactamente los mismos alrededores, y son idénticos en posición relativa dentro del módulo mínimo material. Este conjunto de puntos en dos dimensiones constituye una red. El mismo término de red se conserva para tres dimensiones, por lo que se le llama *red puntual espacial cristalina* (figura 16) y al conjunto de motivos atómicos *red cristalina*. Hay que hacer notar que en la red puntual existe un punto por cada motivo molecular, y no un punto por cada átomo de la red cristalina.

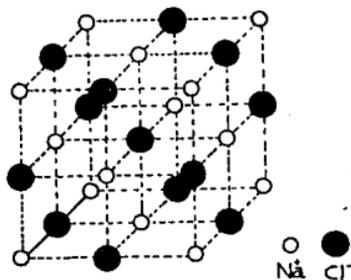


Fig. 13. Red Cristalina

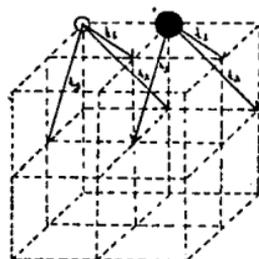


Fig. 14. Módulo mínimo material.

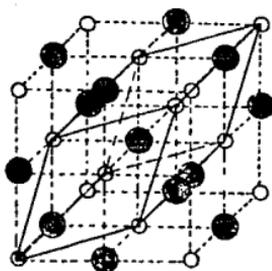


Fig. 15. Módulo mínimo espacial.

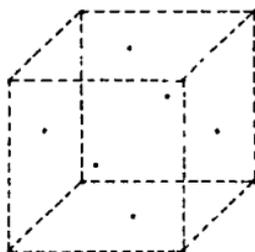


Fig. 16. Red puntual.

Por dos puntos de red puede trazarse siempre una línea a la que se le llama *dirección racional*. Si se scoje un punto de red como origen, se puede crear un sistema de referencia a partir de tres vectores linealmente independientes. Cuando estos vectores van de un punto de red a su vecino más cercano en una dirección racional dada, se les llama *vectores primitivos* (figura 17).

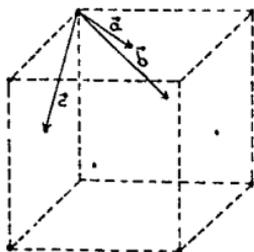


Fig. 17. Vectores primitivos.

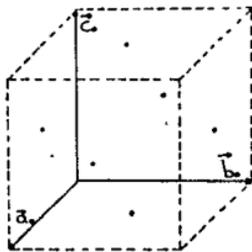


Fig. 18. Vectores unidad.

Con los vectores primitivos se puede formar un paralelepípedo que tenga puntos de red únicamente en sus vértices. A tal paralelepípedo se le llama *celda primitiva*. Sin embargo esta celda no siempre refleja la simetría de la red lo mejor posible. Algunas veces es preferible definir otro sistema de referencia que lo muestre. Los vectores que lo cumplen se llaman *vectores unidad* y definen un paralelepípedo llamado *celda unidad* (figura 19). Las magnitudes de los tres vectores unidad y los ángulos que forman entre ellos se denotan  $a_0, b_0, c_0, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ , y se les llama *parámetros de red* (figura 20).

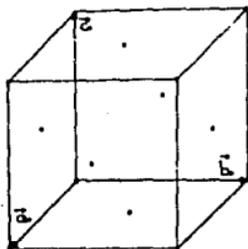


Fig. 19 Celda unidad.

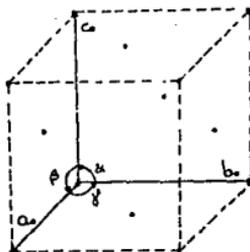


Fig. 20. Parámetros de red.

#### 6.- Las redes de Bravais.

Con las definiciones anteriores se ha podido abstraer la red cristalina a conceptos puramente geométricos. Cualquier punto de la red puntual representa la posición de un módulo mínimo material del cristal. En este conjunto de puntos, que es la red puntual espacial, dos puntos cualesquiera tienen idénticos alrededores. Y, de acuerdo a la forma como se construye, es claro que pueden existir muchos tipos diferentes de redes, cada una con simetrías diferentes. En 1848 August Bravais demostró que solamente existen 14 tipos diferentes de redes espaciales. Esta deducción puede hacerse apilando todos los tipos de redes planas permitiendo que los ejes de simetría entre los diferentes planos sean consistentes (M. J. Buerger, 1956).

Los tipos de redes planas consistentes con la traslaciones periódicas, se pueden deducir aplicando los elementos de simetría de cada uno de los grupos puntuales bidimensionales, (1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $2mm$ ,  $3m$ ,  $4mm$  y  $6mm$ ), a una red plana primitiva y obligando dejarla invariante, al combinarlos con las traslaciones bidimensionales,  $\vec{t}_1$ ,  $\vec{t}_2$  y  $\vec{t}_1 + \vec{t}_2$ .

Esta deducción da lugar a únicamente cinco tipos generales de red: paralelogramo (P), triángulo equilátero (E), cuadrado (S), rectángulo (R), y diamante (D). La distribución de los elementos de simetría en los cinco tipos de redes planas, así como los grupos puntuales planos con los cuales son consistentes, se muestran en la figura 21.

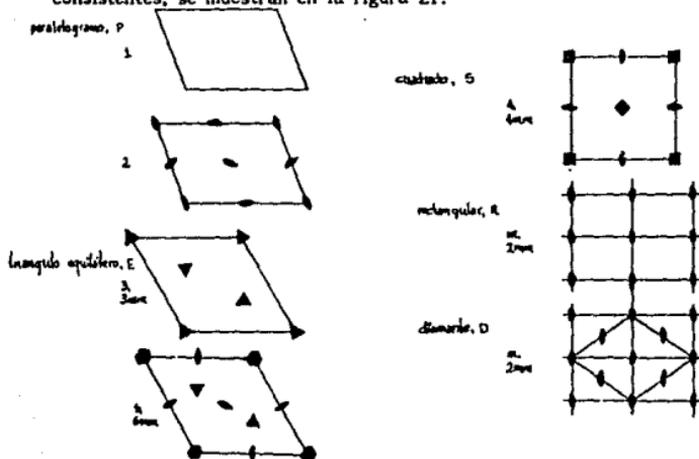


Figura 21. Distribución de los ejes de simetría en los cinco tipos de redes planas.

Así como los grupos puntuales bidimensionales originaron solo cinco tipos de redes planas diferentes, los 32 grupos puntuales tridimensionales originan un número determinado de redes puntuales tridimensionales, las 14 redes de Bravais, como ya se ha mencionado. Las redes planas simétricas se apilan permitiendo que los ejes de simetría entre los diferentes planos sean consistentes. En la tabla 3 se resume la deducción de las redes espaciales.

Tabla 3  
Derivación de las redes espaciales.

Clase Cristalina	Clase Centrosimétrica representativa	Red Plana apilada	Red Espacial
1, $\bar{1}$	$\bar{1}$	P xyz	1P
2, m, $\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	P 00z P $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	2P 2I
222  2mm  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	R 00z R $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ R 0 $\frac{1}{2} z$ D 00z D $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	222P 222I { 222A } 222C 222F
4, $\bar{4}$ , $\frac{4}{m}$ 422, 4mm $\bar{4}2m$ , $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}$ $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	S 00z S $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	4P 4I
3, $\bar{3}$ 32, 3m, $\bar{3} \frac{2}{m}$	$\bar{3}$ $\bar{3} \frac{2}{m}$	E $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ E 00z	3R { 3P }
6, $\bar{6}$ , $\frac{6}{m}$ 622, 6mm $\bar{6}m2$ , $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}$ $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	E 00z	{ 3P }
23, $\frac{2}{m} \bar{3}$ 432, $\bar{4}3m$ $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m} \bar{3}$ $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	S 001 S $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ S 0 $\frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{2}}{2}$	23P 23I 23F

En las primeras dos columnas se muestran los grupos puntuales cristalográficos consistentes con cada tipo de red. En las dos siguientes columnas se especifica el tipo de red plana utilizada y las coordenadas de la celda apilada. En la última columna se da la designación de la red espacial. En la figura 22 se pueden observar las celdas unidad de los diferentes tipos de red. Las celdas que sólo tienen puntos de red en sus vértices se llaman *celdas primitivas*, y se les denomina con P. Las celdas que tienen puntos adicionales se les denomina de acuerdo a la posición de estos puntos. Un resumen de la designación de los diferentes tipos generales de red, así como la localización de los puntos adicionales y el número total de puntos por celda, se encuentra en la Tabla 4.

Tabla 4  
Designación de los tipos generales de red.

Símbolo	Nombre	Localización de puntos adicionales	Número total de puntos por celda
P	Primitiva	—	1
I	Centrada en el cuerpo	centro de la celda	2
{	Centrada en la cara:		
	A	centro de la cara (100)	2
	B	centro de la cara (010)	2
C	centro de la cara (001)	2	
F	Centrada en las caras	centro de las caras A, B, y C	4
R	Romboedral	dos puntos: $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$ y $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$ , a lo largo de la diagonal de la celda	3

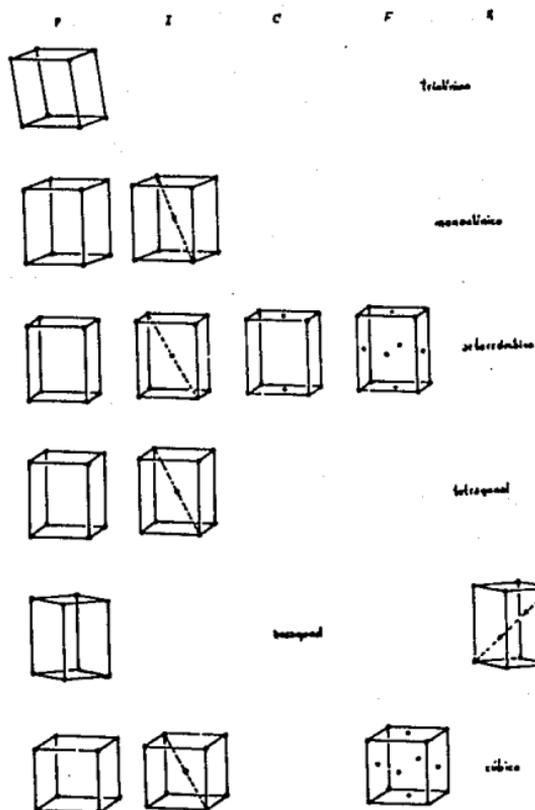


Figura 22. Celdas unidad de las 14 redes de Bravais.

#### 7.- Los sistemas cristalinos.

Todos los cristales poseen uno de los 14 tipos de redes espaciales. Estas redes pueden expresarse analíticamente escogiendo un sistema de coordenadas. Las expresiones más simples se obtienen cuando los ejes coordenados se seleccionan colineales a los ejes de simetría del cristal. Una selección de este tipo no siempre coincide con una celda primitiva aunque ésta sea el sistema de referencia más natural. En la tabla 3 se han agrupado los conjuntos de redes que pueden

representarse por el mismo tipo de celda simétrica. Las aristas de estas celdas forman los sistemas de referencia comunmente utilizados. A estos ejes coordenados se les llama *ejes cristalográficos*.

Al conjunto de clases cristalinas representadas por los mismos ejes cristalográficos se le llama *sistema cristalino*. Existen seis sistemas diferentes (algunos autores consideran que la celda romboedra da lugar a un sistema más). Sus nombres, propiedades y simetrías de cada uno se muestran en la tabla 5.

#### 8.- Distancias interplanares.

Una de las propiedades de la red puntual es que se puede representar por conjuntos de planos paralelos igualmente espaciados. Sin embargo esta representación no es única, pues una red como tal posee Infinidad de conjuntos de planos con estas propiedades. La práctica ha demostrado que es conveniente denominar de alguna manera estos conjuntos de planos pues están íntimamente ligados a observaciones experimentales, (como se verá en el capítulo III). Para denominar a una familia de planos se utilizan los índices de Miller.

Por una parte se define un *plano racional* aquel que contiene por lo menos tres puntos de la red puntual (figura 23). Al conjunto de planos racionales que son paralelos entre sí se les llama *familia de planos racionales* (figura 24).

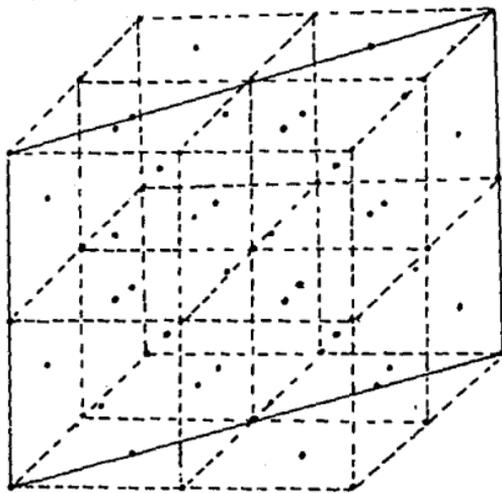


Figura 23. Plano racional.

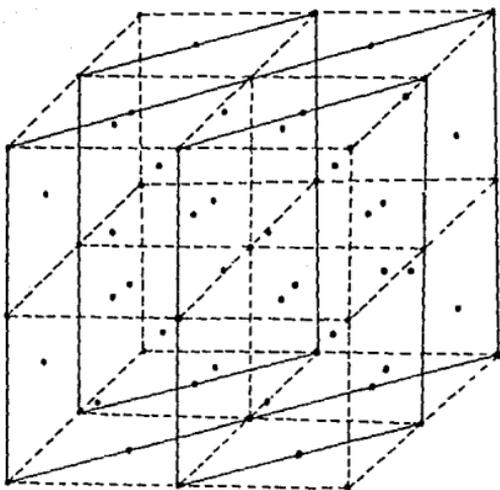


Figura 24. Familia de planos racionales.

Tabla 5  
Los sistemas cristalinos.

Clase Cristalina	Tipo de Red Espacial	Tipo de celda	Sistema Cristalino	Parámetros de red
1, $\bar{1}$	1P	1P	Triclinico	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha_0 \neq \beta_0 \neq \gamma_0$
2, $m$ , $\frac{2}{m}$	2P, 2I	2P	Monoclinico	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha_0 \neq \beta_0 \neq \gamma_0$
222 2mm $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	22P 22I	22P	Ortorrombico	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0$ $\alpha_0 = 90^\circ$
4, $\bar{4}$ , $\frac{4}{m}$ 422, 4mm $\bar{4}2m$ , $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	4P 4I	4P	Tetragonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0$ $\alpha_0 = 90^\circ$
3, $\bar{3}$ 32, 3m, $\bar{3} \frac{2}{m}$	3P 3R	3P	Hexagonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha_0 = \beta_0 = 90^\circ$ $\gamma_0 = 120^\circ$
6, $\bar{6}$ , $\frac{6}{m}$ 622, 6mm $\bar{6}m2$ , $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	3P			
23, $\frac{2}{m} \bar{3}$ 432, $\bar{4}3m$ $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	23P 23I 23F	23P	Cúbico o Isométrico	$a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0$ $\alpha_0 = 90^\circ$

El proceso de asignación de índices de Miller es el siguiente:

- se selecciona de entre toda la familia de planos, el plano más cercano al origen, pero que no pase por él (figura 25),
- se toman los valores fraccionales de las intersecciones de este plano con los vectores unidad,
- se toman los recíprocos de las intersecciones fraccionales,
- se toman los números primos relativos entre sí. A estos números se les llama índices de Miller, y se denotan por  $hkl$ .

Un plano se denota por  $(hkl)$ , y una familia de planos  $\{hkl\}$ .

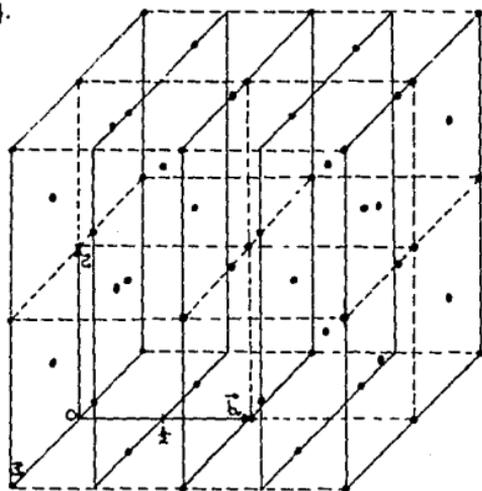


Figura 25. Índices de Miller de la familia de planos 010.

A la distancia entre dos planos adyacentes de una familia de planos racional dada se le llama *distancia interplanar* y se denota por  $d_{hkl}$  (figura 24). Existe una relación muy importante entre la distancia interplanar,  $d_{hkl}$ , de la familia de planos  $\{hkl\}$ , y los parámetros de red. Esta relación en general es muy complicada pero se simplifica para los sistemas de alta simetría. Los valores específicos de  $d_{hkl}$  y  $1/d_{hkl}^2$ , se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

Relación entre la distancia Interplanar y los parámetros de red.

Sistema Cristalino	$d_{hkl}$	$1/d_{hkl}^2$
Cúbico	$\frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_0^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2)/a_0^2 + l^2/c_0^2}}$	$\frac{h^2 + k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{\sqrt{4(h^2 + hk + k^2)/3a_0^2 + l^2/c_0^2}}$	$\frac{4}{3a_0^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c_0^2}$
Ortorrómico	$\frac{1}{\sqrt{h^2/a_0^2 + k^2/b_0^2 + l^2/c_0^2}}$	$\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{a_0 b_0} + \frac{l^2}{c_0^2}}}$	$\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{a_0 b_0} + \frac{l^2}{c_0^2}$
Triclínico	$\frac{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}{\left( \frac{h^2}{a_0^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b_0^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c_0^2} \sin^2 \gamma - \frac{2hk}{a_0 b_0} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{a_0 b_0} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{c_0 a_0} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right)}$	$\left( \frac{h^2}{a_0^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b_0^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c_0^2} \sin^2 \gamma - \frac{2hk}{a_0 b_0} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{a_0 b_0} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{c_0 a_0} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right)$
	$\frac{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}{\left( \frac{h^2}{a_0^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b_0^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c_0^2} \sin^2 \gamma - \frac{2hk}{a_0 b_0} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{a_0 b_0} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{c_0 a_0} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right)}$	$\left( 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma \right)$

## 9.- La red recíproca.

La red recíproca, introducida por Ewald en 1913, es un concepto que facilita la interpretación de la difracción de los rayos X por cristales. Como se ha visto, la propiedad fundamental de un cristal es la periodicidad tridimensional de una unidad básica repetida por operaciones geométricas de traslación. Una descripción de este patrón es lo que denominamos red puntual, y a la que se le acostumbra llamar *red directa*, debido a que está asociada directamente a la geometría del cristal. Por otro lado, la herramienta básica para estudiar un cristal es la difracción de rayos X, ya que la longitud de onda de estos últimos es aproximadamente del mismo orden que el espaciamento de los planos de la red. Como se verá en el capítulo III, la condición para que el fenómeno de difracción por un cristal ocurra es la triple periodicidad de la red directa, y, las propiedades de simetría de la red caracterizan el patrón de difracción. Desde el punto de vista matemático, la difracción puede interpretarse como la transformación del espacio directo a otro espacio llamado espacio recíproco. Este concepto y la relación entre las redes directa y recíproca a través de la transformada de Fourier, lo cual se verá en el capítulo III, las introdujo Ewald en 1921. En este capítulo únicamente se dará la definición de red recíproca a través de la red directa. Primero se explicará la construcción gráfica para hacer notar la relación geométrica entre ambas redes, y después se definirá matemáticamente.

### 1) Construcción gráfica.

Consideremos la familia de planos  $\{hkl\}$  de distancia interplanar  $d_{hkl}$  de la red puntual, y un punto de red cualquiera. El vector normal a la familia de planos dada con origen en el punto de red dado y de magnitud  $1/d_{hkl}$ , da un punto al final de este vector, (figura 26), de la red recíproca, llamado HKL. Siguiendo el mismo procedimiento para todas las familias de planos de la red directa, se obtiene conjunto de puntos llamado red recíproca. Esta red preserva todas las características de la red directa, la dirección del vector conserva la dirección de la familia de

planos, su magnitud la distancia interplanar, y el sentido el sistema de referencia.

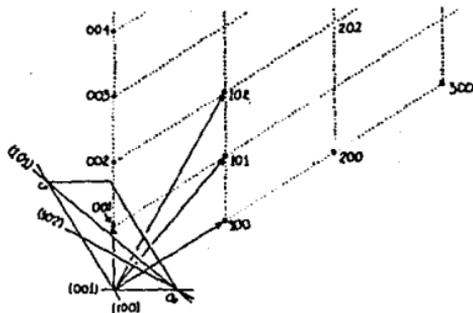


Figura 26. Construcción gráfica de la red recíproca.

- ii) Construcción algebraica: los vectores unidad de la red recíproca, denotados por  $\vec{a}_o^*$ ,  $\vec{b}_o^*$ ,  $\vec{c}_o^*$ , se definen a partir de los vectores unidad de la red directa,  $\vec{a}_o$ ,  $\vec{b}_o$ ,  $\vec{c}_o$ , de la siguiente manera:

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

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

$$\vec{c}_o^* = \frac{\vec{a}_o \times \vec{b}_o}{\vec{a}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o} \quad \dots(6)$$

Hay que hacer notar que  $\vec{a}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o$  es el volumen,  $V$ , de la celda unidad de la red directa. Realizando el producto escalar de las ecuaciones (6) con  $\vec{a}_o$ ,  $\vec{b}_o$ , y  $\vec{c}_o$ , se cumplen las siguientes relaciones:

$$\begin{array}{lll}
 \vec{a}_o \cdot \vec{b}_o = 0 & \vec{a}_o \cdot \vec{c}_o = 0 & \vec{a}_o \cdot \vec{a}_o = 1 \\
 \vec{b}_o \cdot \vec{c}_o = 0 & \vec{b}_o \cdot \vec{a}_o = 0 & \vec{b}_o \cdot \vec{b}_o = 1 \\
 \vec{c}_o \cdot \vec{a}_o = 0 & \vec{c}_o \cdot \vec{b}_o = 0 & \vec{c}_o \cdot \vec{c}_o = 1
 \end{array} \dots(7)$$

Cualquier punto de la red recíproca con coordenadas  $(h,k,l)$  puede expresarse como la combinación lineal de los vectores unidad recíprocos, de la siguiente manera:

$$\vec{h}_{hkl} = h\vec{a}_o + k\vec{b}_o + l\vec{c}_o \dots(8)$$

donde  $h, k$  y  $l$  son números enteros. Este vector tiene las siguientes dos propiedades: es normal a la familia de planos  $\{hkl\}$ , y su magnitud es  $1/d_{hkl}$ .

iii) Relaciones entre las dimensiones de la red directa y la red recíproca: los vectores recíprocos definen una celda unidad recíproca cuyo volumen está dado por:

$$\vec{V} = \vec{a}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o \dots(9)$$

Multiplicando esta expresión por  $V$ , el volumen de la celda unidad de la red directa, tenemos:

$$\vec{V} V = \vec{a}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o \cdot \vec{a}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o \dots(10)$$

utilizando la propiedad conmutativa del producto punto y realizando el doble producto vectorial, tenemos:

$$\vec{V} V = \vec{a}_o \cdot \vec{a}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o \cdot \vec{b}_o \times \vec{c}_o$$

$$\vec{V} V = \vec{a}_o \cdot \vec{a}_o \cdot [(\vec{b}_o \cdot \vec{b}_o)(\vec{c}_o \cdot \vec{c}_o) - (\vec{c}_o \cdot \vec{b}_o)(\vec{b}_o \cdot \vec{c}_o)]$$

aplicando las relaciones (4), nos queda:

$$\vec{V} V = (\vec{a}_o \cdot \vec{a}_o)(\vec{b}_o \cdot \vec{b}_o)(\vec{c}_o \cdot \vec{c}_o)$$

$$V^* V = 1 \quad \dots(11)$$

es decir, el volumen de la celda unidad de la red recíproca es el recíproco del volumen de la red directa.

Sustituyendo la expresión para el volumen de la red directa en la ecuación (8), tenemos:

$$V^* (\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0 \times \vec{c}_0) = 1$$

multiplicando ambos miembros de esta ecuación por  $(\vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*)$ :

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

y realizando otra vez el doble producto vectorial, nos da:

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

o bien:

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

sustituyendo la ecuación (9) en esta última expresión, nos da la expresión del parámetro de red directa en términos de los parámetros de la red recíproca, es decir:

$$\vec{a}_0 = \frac{\vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*} \quad (12)$$

Realizando un procedimiento similar para encontrar los vectores  $\vec{b}_0$  y  $\vec{c}_0$  equivalentes, se encuentran las siguientes expresiones:

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

$$\vec{c}_0 = \frac{\vec{a}_0^* \times \vec{b}_0^*}{\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0^* \times \vec{c}_0^*} \quad \dots(13)$$

Tabla 7  
Relaciones entre los parámetros de red directa  
y los parámetros de red recíprocos.

Parámetros Angulares

$$\cos \alpha_o = \frac{\cos \beta_o \cos \gamma_o - \cos \alpha_o}{\text{sen} \beta_o \text{sen} \gamma_o}$$

$$\cos \alpha_o = \frac{\cos \beta_o^* \cos \gamma_o^* - \cos \alpha_o^*}{\text{sen} \beta_o^* \text{sen} \gamma_o^*}$$

$$\cos \beta_o = \frac{\cos \gamma_o \cos \alpha_o - \cos \beta_o}{\text{sen} \gamma_o \text{sen} \alpha_o}$$

$$\cos \beta_o = \frac{\cos \gamma_o^* \cos \alpha_o^* - \cos \beta_o^*}{\text{sen} \gamma_o^* \text{sen} \alpha_o^*}$$

$$\cos \gamma_o = \frac{\cos \alpha_o \cos \beta_o - \cos \gamma_o}{\text{sen} \alpha_o \text{sen} \beta_o}$$

$$\cos \gamma_o = \frac{\cos \alpha_o^* \cos \beta_o^* - \cos \gamma_o^*}{\text{sen} \alpha_o^* \text{sen} \beta_o^*}$$

Parámetros Longitudinales

$$a_o = \frac{b_o c_o \text{sen} \alpha_o}{V}$$

$$a_o = \frac{b_o^* c_o^* \text{sen} \alpha_o^*}{V^*}$$

$$b_o = \frac{c_o a_o \text{sen} \beta_o}{V}$$

$$b_o = \frac{c_o^* a_o^* \text{sen} \beta_o^*}{V^*}$$

$$c_o = \frac{a_o b_o \text{sen} \gamma_o}{V}$$

$$c_o = \frac{a_o^* b_o^* \text{sen} \gamma_o^*}{V^*}$$

Volumen

$$V^* = a_o^* b_o^* c_o^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_o^* - \cos^2 \beta_o^* - \cos^2 \gamma_o^* + 2 \cos \alpha_o^* \cos \beta_o^* \cos \gamma_o^*}$$

$$V = a_o b_o c_o \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_o - \cos^2 \beta_o - \cos^2 \gamma_o + 2 \cos \alpha_o \cos \beta_o \cos \gamma_o}$$

Las relaciones entre las magnitudes de los parámetros de red directa y red recíproca, se muestran en la Tabla 7.

Como se ha visto, la magnitud del vector recíproco  $\vec{h}_{hkl}$  es  $1/d_{hkl}$ , se acostumbra definir el cuadrado de esta magnitud, como  $Q_{hkl}$ , así:

$$Q = \vec{h}_{hkl} \cdot \vec{h}_{hkl} = 1/d_{hkl}^2 \quad \dots(14)$$

Estos valores en términos de los parámetros de red de la red directa, mostrados en la tabla 3, por lo general son complicados, pero utilizando las relaciones de la tabla 7 se pueden expresar de una manera más sencilla. En la Tabla 8 se muestra la simplificación del valor Q.

Tabla 8  
Relaciones entre la distancia interplanar  
y los parámetros de red recíprocos.

Sistema Cristalino	$1/d_{hkl}^2 = Q_{hkl}$
Cúbico	$(h^2 + k^2 + l^2)a_0^{*2}$
Tetragonal	$(h^2 + k^2)a_0^{*2} + l^2c_0^{*2}$
Hexagonal	$(h^2 + hk + k^2)a_0^{*2} + l^2c_0^{*2}$
Ortorrómico	$h^2a_0^{*2} + k^2b_0^{*2} + l^2c_0^{*2}$
Monoclínico	$h^2a_0^{*2} + k^2b_0^{*2} + l^2c_0^{*2} + 2hka_0^*b_0^*\cos\gamma^*$
Triclínico	$h^2a_0^{*2} + k^2b_0^{*2} + l^2c_0^{*2} + 2hka_0^*b_0^*\cos\gamma^*$ $+ 2kib_0^*c_0^*\cos\alpha^* + 2hlc_0^*a_0^*\cos\beta^*$

## CAPITULO II

### LOS RAYOS X

#### 1.- Descubrimiento de los rayos X.

El descubrimiento de los rayos catódicos, durante la segunda mitad del siglo XIX, y el interés por el conocimiento de su naturaleza conllevó a otros descubrimientos entre los cuales está el de los rayos X.

Los rayos catódicos se producían por descargas eléctricas a través de gases a muy bajas presiones en tubos de vidrio sellados, los cuales podían ser del tipo de Crookes, de Lenard o de Hittorf, debidos a sus inventores, el inglés Sir William Crookes (1832-1919), el checoslovaco Phillip Eduard Anton Lenard, (1862-1947), y el alemán Johan Wilhelm Hittorf, (1824-1914), respectivamente.

En el verano de 1895, el alemán Wilhelm Conrad Röntgen, (1845-1923), quien en ese tiempo era profesor de física de la Universidad de Würzburg, diseñó un experimento con un tubo de rayos catódicos cubierto con cartón negro, con el fin de investigar si podían atravesar las paredes de vidrio del tubo y salir al aire, como lo había hecho Lenard con unas ventanas de metal muy delgadas. El 8 de noviembre del mismo año, en el transcurso de su experimento que realizaba en un cuarto oscuro, mientras enviaba un pulso de rayos catódicos a través del tubo, observó que una pantalla hecha de cristales de Platínicianuro de Bario y colocada a cierta distancia, emitía luz (fluorescía). Röntgen se dio cuenta de que la fluorescencia no se debía a los rayos catódicos, ya que éstos se absorbían fácilmente por el vidrio del tubo, por el cartón que lo cubría y por el aire del cuarto. Por medio de una serie de experimentos subsecuentes dedujo que cuando los rayos catódicos golpeaban el vidrio del tubo, una señal invisible pasaba a través del aire y de los objetos hasta llegar a la pantalla haciendola fluorescer. Desconociendo su naturaleza la llamó rayos X.

Inmediatamente después, Röntgen desarrolló un estudio sobre estos nuevos rayos por medio de experimentos y encontró la

mayoría de las propiedades de los rayos X que se conocieron en los siguientes 16 años. Entre estas propiedades están las siguientes: 1) todos los cuerpos son transparentes a los rayos X en menor o mayor grado; 2) muchos materiales, además del Platinocianuro de Bario, cuando son expuestos a los rayos X, fluorescen; 3) los rayos X sensibilizan las emulsiones fotográficas; 4) los objetos electrificados pierden su carga al ser expuestos a los rayos X; 5) la intensidad de los rayos X varía inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, 6) los rayos X se pueden colimar por rendijas, demostrando que viajan en línea recta; 7) los campos eléctricos o magnéticos no deflecan los rayos X; 8) cuando un haz de rayos catódicos de muy alta energía golpea un objeto, produce rayos X; 9) los elementos pesados son más eficientes para producir rayos X que los elementos ligeros; 10) no se observan ni la reflexión ni la refracción de rayos X.

A partir de estas observaciones Röntgen no pudo encontrar la naturaleza de los rayos X; debido a que había algunos comportamientos comunes a los de la luz visible pero otros que no se observaban, no se podía concluir que fueran ondas electromagnéticas. Sin embargo la seguridad de que no eran rayos catódicos o luz ultravioleta era completa. Röntgen concluyó que se trataba de un nuevo tipo de rayos y sugirió que podrían ser "vibraciones longitudinales en el éter".

El primer comunicado de Röntgen apareció en enero de 1896, en la *Sitzungsberichte*, revista de la Würzburg Physical-Medicine Society, en un artículo llamado *Sobre una Nueva Clase de Rayos*. Su segundo comunicado se publicó dos meses después con una placa de la radiografía de la mano del profesor Källiker, la cual la había realizado en una plática al público en enero de ese mismo año.

Inmediatamente después del descubrimiento de Röntgen otros científicos empezaron a investigar las propiedades de los rayos X y muy pronto se aplicaron para obtener radiografías como una herramienta en los diagnósticos médicos.

## 2.- Naturaleza de los rayos X.

El hecho de que la interferencia de los rayos X con rejillas de difracción, como comunmente se hacía, no se observara era debido a que la longitud de onda de los rayos X es demasiado pequeña lo que requería un enrejado cuyas separaciones fueran del mismo orden de magnitud y la más alta tecnología de esa época no lo lograba. Con las investigaciones de diferentes científicos se fue descubriendo la naturaleza de los rayos X.

Un acontecimiento importante inmediatamente después del descubrimiento de Röntgen fue que, en 1897, el inglés Sir Joseph John Thomson (1856-1940), a partir de una serie de experimentos, en los que determinó que la razón carga/masa era constante, concluyó que los rayos catódicos estaban compuestos de pequeñas partículas cargadas negativamente, los *electrones*. Este hecho sugirió que los rayos X consistían de ondas electromagnéticas de onda corta, pero no era posible afirmarlo hasta que se demostrara el fenómeno de difracción. Otra propiedad de los rayos X que reafirmaba esta teoría fue la propiedad de dispersión de los rayos X al pasar por gases y de la polarización de los rayos X dispersados. Esta demostración fue hecha en 1904 por Charles Glover Barkla (1877-1944), un físico inglés de la universidad de Cambridge. Él utilizó trozos de carbón para dispersar los rayos X. Uno, colocado directamente a los rayos X incidentes provenientes de un tubo, servía como dispersor principal, el otro, colocado en una dirección perpendicular a la dirección del haz incidente, servía como analizador. Si el primer haz dispersado estaba polarizado, el haz secundario solo podría dispersar en la dirección de polarización del haz primario. Para medir la intensidad de los rayos X dispersados por el segundo carbón midió la ionización de dos cámaras colocadas en direcciones mutuamente perpendiculares, una paralela a la dirección de propagación del primer haz dispersado, (H figura 1), y otra perpendicular a ésta, (V, figura 1). Él encontró que la ionización de la cámara H era mucho más intensa que la ionización de la cámara V, lo que demostraba que los rayos X dispersados por el primer carbón estaban polarizados.

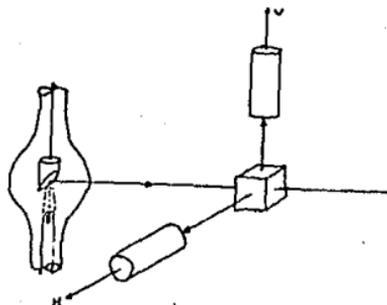


Figura 1. Diagrama del diseño experimental utilizado por Barkla para demostrar la polarización de los rayos X.

Además de esto, Barkla demostró que cuando los rayos X inciden sobre la materia la radiación dispersada consiste de dos tipos: rayos X dispersados iguales a los incidentes, y radiación característica del elemento dispersor. De estos últimos, encontró dos tipos: unos más penetrantes, a los que llamó radiación K, y otros menos penetrantes a los que llamó radiación L. Estas características fueron explicadas hasta que se entendió la estructura del átomo.

Otra demostración que apoyó la teoría ondulatoria de los rayos X fue la de E. Marx, en 1906, quien encontró que la velocidad de los rayos X era aproximadamente igual a la de la luz, con esto se esperaba que los rayos X fueran ondas electromagnéticas de longitud de onda corta pero aún faltaba demostrar el fenómeno de difracción.

En 1909, el alemán Paul Peter Ewald (1888-1985) utilizó un modelo de un cristal como pequeños osciladores separados periódicamente en tres dimensiones con  $10^{-8}$  cm aproximadamente entre uno y otro. El alemán Max Theodor Felix von Laue (1879-1960), sugirió que si esta suposición era correcta entonces los planos de los átomos de los cristales podrían servir como rejillas de difracción como las que se hacían para la luz visible. Con tal hipótesis se llevó a cabo un experimento por los estudiantes Walter Friedrich y Paul Knipping, en el verano de 1912. Irradiaron un cristal de Sulfato de Cobre con rayos X colocando una placa fotográfica sensible detrás del cristal, como resultado obtuvieron un patrón de puntos arreglados regularmente alrededor de un punto

central más intenso. ésta era la prueba de la difracción de rayos X, y así, se estableció la naturaleza exacta de los rayos X como ondas electromagnéticas.

Otras formas de radiación electromagnética son rayos gamma, luz ultravioleta, luz visible, radiación infrarroja y ondas de radio. La posición que ocupan los rayos X en la escala electromagnética está entre los rayos  $\gamma$ , y el lejano ultravioleta (figura 2). Su longitud de onda está aproximadamente entre 0.05 a 100 Å.

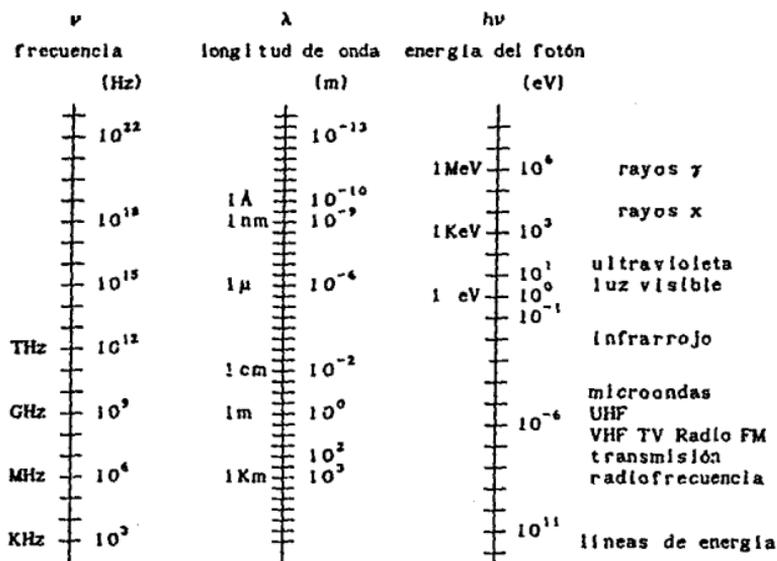


Figura 2. Espectro electromagnético.

### 3.- Producción de rayos X.

Los rayos X se producen por diversos procesos, de los cuales en este trabajo solo trataremos dos: el frenado repentino de electrones viajeros a muy altas velocidades, y las transiciones de los electrones cercanos al núcleo atómico debido a los cambios en el estado energético de los átomos.

Los espectros de emisión que se producen en cada uno de estos dos procesos se conocen como *espectro continuo* y *espectro característico* respectivamente. Antes de pasar a la explicación detallada de cada uno de estos espectros, se analizará la producción de rayos X en tubos convencionales usados para experimentos de difracción de rayos X por cristales.

A) Tubos convencionales de filamento productores de rayos X.

Las partes esenciales de un generador de rayos X (figura 3) son:

- a) un generador de electrones precedentes de un cátodo,
- b) un metal que es bombardeado por los electrones que funciona como blanco y anticátodo o ánodo,
- c) un acelerador de alto voltaje, y,
- d) un sistema de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento del blanco.

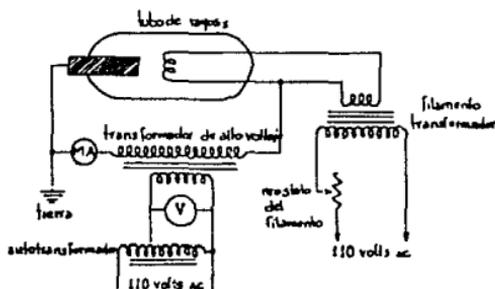


Figura 3. Diagrama de un tubo de filamento productor de rayos X.

A continuación se describen las características generales de un tubo productor de rayos X del tipo empleado en el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM. Este tipo de tubos, llamados de filamento, fueron inventados por el norteamericano William David Coolidge (1873-1975), en 1913. Consisten de un tubo de vidrio pyrex al alto vacío, aprox.  $1 \times 10^{-6}$  mm de Hg., el cual en un extremo tiene un ánodo, que es por lo general una pieza de W, Cu, Co, Fe u otros

metales, y por el otro un cátodo, que es un filamento, por lo general de Tungsteno, (figura 4). Una terminal de alto voltaje se aplica al filamento, y la otra al ánodo, el cual está al mismo tiempo conectada a tierra. El filamento se calienta usando corrientes entre aproximadamente 2 y 3 amperes, produciendo electrones libres fáciles de escapar, por el efecto termoelectrónico. Estos electrones son fuertemente atraídos por la diferencia de potencial, de 20 a 100 KV, aprox., entre éste y el ánodo. Debido a que casi el 98% de la energía cinética de los electrones se convierte en calor al chocar con el ánodo, se introduce un sistema de enfriamiento por circulación de agua. Una pequeña cubierta de metal alrededor del filamento se mantiene al mismo voltaje que éste y repele los electrones emitidos, enfocándolos en una área del ánodo llamada *área focal*. El área focal emite rayos X en todas direcciones escapando del tubo a través de dos o más ventanas. Estas ventanas se fabrican de materiales que sean tanto transparentes a los rayos X como lo suficientemente resistentes para conservar el vacío dentro del tubo; algunos ejemplos son: Berilio, Aluminio o Mica.

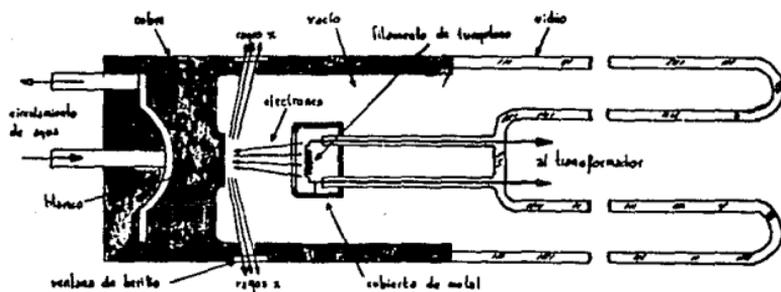


Figura 4. Sección transversal de un tubo de filamento de rayos X.

## B) Espectro continuo.

### i) Características generales.

El espectro continuo es una mezcla de diferentes longitudes de ondas análogo a la luz blanca, por lo que también se le llama *espectro blanco*. Su intervalo

empieza a partir de una longitud de onda llamada *límite de longitud de onda corta*,  $\lambda_{min}$ , en donde la intensidad de la radiación es cero, y a partir de la cual se incrementa rápidamente llegando a un valor máximo para un cierto valor de longitud de onda llamada  $\lambda_{max}$ , y luego decrece de una manera menos abrupta. La intensidad de la radiación aumenta en general para todas las longitudes de onda cuando se aumenta el voltaje del tubo, y los valores de  $\lambda_{min}$  y  $\lambda_{max}$  disminuyen, (figura 5).

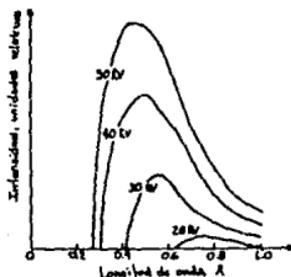


Figura 5. Espectro continuo de rayos X.

## ii) Origen del espectro continuo.

El espectro continuo se produce cuando electrones de muy alta energía cinética son desacelerados al incidir sobre la materia. La energía cinética que alcanzan los electrones acelerados en un tubo de rayos X, antes de llegar al ánodo está dada por (Cullity 1967, p.4):

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad \dots(1)$$

donde  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  coulombs es la carga del electrón,  $m = 9.11 \times 10^{-31}$  kg es su masa,  $v$  [m/s] es su velocidad justo antes del impacto, y  $V$  [Volts] es el voltaje que se mantiene entre el cátodo y el ánodo del tubo. De acuerdo a la relación de Planck-Einstein, la energía de

un fotón de frecuencia  $\nu$  de la radiación emitida está dada por (Bockhoff, 1976, p. 36):

$$E=h\nu=hc/\lambda \quad \dots(2)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Los electrones que pierden toda su energía cinética de un solo impacto, la convierten en energía de radiación cuya longitud de onda corresponde a  $\lambda_{\min}$ . Entonces, igualando las ecuaciones (1) y (2), se llega a la siguiente expresión:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV} \quad \dots(3)$$

Sin embargo, la probabilidad de que esto ocurra es cero, la mayoría de los electrones convierten su energía cinética en energía de radiación en varios decrementos de energía  $\Delta E$  correspondiente a varias colisiones sucesivas con los átomos del ánodo, produciendo fotones de menor energía que la correspondiente a la longitud de onda  $\lambda_{\min}$ . Estos fotones de longitud de onda mayor forman el espectro continuo.

### iii) Variación de la intensidad del espectro continuo.

Un aumento en el voltaje del tubo, produce un aumento en la intensidad del espectro continuo ya que los electrones del filamento del tubo son acelerados hasta lograr una mayor velocidad de impacto. Además, en la ecuación (3) se puede observar que un aumento de voltaje causa que el límite de longitud de onda corta disminuya. Lo mismo ocurre para la longitud de onda  $\lambda_{\max}$ . La intensidad integrada del espectro continuo es proporcional al área bajo una curva, del tipo mostrado en la figura 5, y depende del número atómico  $Z$  del metal del ánodo y de la corriente  $i$  de electrones que pasa por el tubo, de la siguiente manera (Cullity, 1967 p.6):

$$I_{\text{espectro continuo}} = AIZV^m \quad \dots(4)$$

donde  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $m$  es un valor constante aproximadamente igual a 2.

### C) Espectro característico.

Cuando el voltaje de un tubo de rayos X rebasa un cierto valor, característico del metal del ánodo, se observa que sobre el espectro continuo aparecen líneas discretas de intensidad máxima en longitudes de onda características del elemento del ánodo. Estas líneas, llamadas *líneas espectrales*, forman el espectro característico (figura 6).

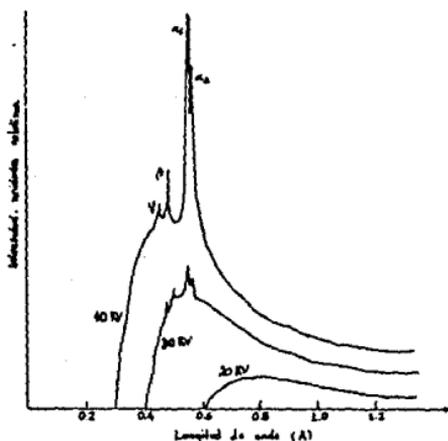


Figura 6. Espectro característico de rayos X, sobre el espectro continuo.

### 1) Origen del espectro característico.

Los electrones de los átomos están agrupados en capas o niveles de energía, designadas K, L, M, N, O, P, Q, en orden de distancia creciente a partir del núcleo. La energía de los electrones que llegan al ánodo del tubo de rayos X puede ser suficiente para sacar uno de los electrones de las capas internas. Cuando un electrón de la capa K sale deja un hueco y se dice que el átomo está en el estado cuántico K. Otro electrón de las capas internas en un nivel superior, o quizás un electrón de

valencia, o un electrón libre, puede caer en ese hueco de la capa K. El cambio energético del electrón, llamado transición, se manifiesta en un fotón cuya energía se encuentra en la región de los rayos X. El electrón que ocupa el hueco de la capa K puede provenir de las capas L, M, N, etc., cuando el electrón proviene de la capa L, a la línea de emisión de rayos X se le denomina  $K\alpha$ , a la que proviene de la capa M,  $K\beta$ , y así sucesivamente  $K\gamma$ , etc. Lo mismo ocurre para las capas L, M, etc. Sin embargo las transiciones son más complejas, pues cada nivel de energía puede tener subniveles de energía. Las transiciones que pueden ocurrir en un átomo deben satisfacer las llamadas *reglas de selección*. Los electrones en cada capa están clasificados con respecto a su momento angular y su dirección de spin. Cada uno de estos parámetros está designado por un número cuántico, los cuales pueden tener sólo ciertos valores, y deben cumplir el principio de exclusión de Pauli, es decir, dos electrones no pueden tener un mismo conjunto de números cuánticos. En la tabla I se muestran las designaciones de los números cuánticos, sus nombres, su significado y las reglas de selección permitidas.

Cuando una transición va del estado K al estado  $L_{III}$  de un átomo, a la línea espectral se le denomina  $K\alpha_1$ , cuando va del estado K al estado  $L_{II}$ , se le denomina  $K\alpha_2$ . Un ejemplo de los niveles de energía para el átomo de Plata se muestra en la figura 6, donde se han indicado las transiciones posibles con flechas, y sus designaciones. La notación empleada para las líneas espectrales debidas a un elemento particular es anteponiéndoles el símbolo del elemento a cada una de ellas, por ejemplo, las líneas espectrales del Cobre son:  $CuK\alpha_1$ ,  $CuK\alpha_2$ , etc.

Tabla 1  
Números cuánticos

Símbolo	Nombre	Significado	Valores Permitidos	Reglas de Selección
$n$	Principal	Especifica la capa ( $n=1$ corresponde a K, $n=2$ a L, etc) y determina la energía del electrón.	$1, 2, \dots, n$	$\Delta n \neq 0$
$l$	Azimutal	Determina su momento angular orbital.	$0, 1, \dots, (n-1)$	$\Delta l = \pm 1$
$m$	Magnético	Proyección del momento angular ( $l$ ) sobre el campo magnético; indica la orientación de el orbital en un campo magnético.	$0, \pm 1, \dots, \pm l$	—
$s$	Spin	Describe la orientación de la dirección de spin.	$\pm \frac{1}{2}$	—
$j$	Precesión interna	Vector suma de $l$ y $s$ .	$l \pm \frac{1}{2} \neq -\frac{1}{2}$	$\Delta j = \pm 1, 0$

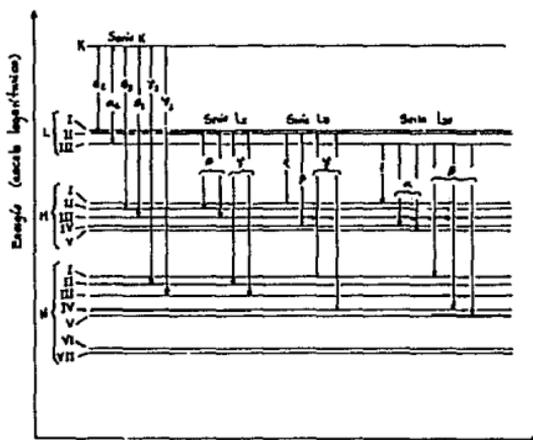


Figura 6. Diagrama de los niveles de energía del átomo de Plata con sus transiciones permitidas indicadas con flechas.

ii) Intensidad: la intensidad de una línea característica de rayos X depende de la probabilidad relativa de que ocurran las transiciones respectivas de electrones. Por ejemplo, en la serie K, las intensidades relativas de  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$  y  $K\beta_3$  son 100, 50, 15 y 5 respectivamente, y son proporcionales a las probabilidades relativas de las transición de un electrón a la capa K de los niveles *LIII*, *LII*, *MIII* y *NIII*. Estas probabilidades cambian con Z, debido al número de electrones que hay en sus capas, por ejemplo, el espectro L no se observa para los elementos ligeros debido a que su capa M no está llena. Debido a que el valor de la longitud de onda de la línea  $K\alpha_1$  es muy parecido al valor de la longitud de onda de la línea  $K\alpha_2$ , en algunos experimentos no se logran distinguir los efectos que producen cada una, observando como si el efecto proviniera de una sola longitud de onda, que es la sobreposición de las dos longitudes de onda. En estos casos se considera un valor de longitud de onda promedio,  $\lambda K_{\alpha}$ , pesada de acuerdo a las intensidades relativas de las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , esto es:

$$\lambda K_{\alpha} = \frac{2\lambda K_{\alpha_1} + \lambda K_{\alpha_2}}{3} \quad \dots(5)$$

Lo mismo ocurre con las líneas  $K\beta_1$ ,  $K\beta_3$ , el símbolo  $K\beta$  indica el promedio de estas dos líneas.

#### 4.- Absorción de rayos X.

Cuando un haz de rayos X atraviesa un material, el rayo transmitido es de menor intensidad que el rayo incidente. Se ha demostrado experimentalmente que la fracción *dl* que decrece la cantidad *I*, es proporcional a la distancia atravesada *dx* y a la intensidad incidente, como se muestra en la siguiente expresión:

$$-\frac{dl}{I} = \alpha dx \quad \dots(6)$$

donde  $\alpha$ , la constante de proporcionalidad, es llamado el

*coeficiente de absorción lineal*, y depende de la sustancia que atraviesa el haz, y de la longitud de onda de los rayos X. El coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  es proporcional a la densidad  $\rho$ , lo que significa que la cantidad  $\alpha/\rho$  es constante. A esta razón se define como el *coeficiente de absorción de masa*  $\mu$ :

$$\mu = \alpha/\rho \quad \dots(7)$$

Integrando la ecuación (6), se obtiene la siguiente expresión:

$$I_x = I_o e^{-\frac{\alpha}{\rho} \rho x} = I_o e^{-\mu \rho x} \quad \dots(8)$$

donde  $I_o$  e  $I_x$  son las intensidades del rayo incidente y del haz transmitido que pasa a través del grosor  $x$ , respectivamente.

El coeficiente de absorción de masa varía dependiendo de la longitud de onda de los rayos X incidentes, como se muestra en la figura 7. La función de variación del coeficiente de absorción de masa con el número atómico de el elemento y la longitud de onda, puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_a = K\lambda^3 Z^3 \quad \dots(9)$$

donde  $K$  es una constante que difiere para cada rama de la curva. El coeficiente de absorción de masa mide dos fenómenos: la *dispersión* y la *absorción*. El fenómeno de dispersión es similar al de la dispersión de la luz por partículas de polvo en el aire. Este fenómeno se analizará con más detalle en el capítulo III. El fenómeno de absorción es causado por transiciones electrónicas dentro del átomo. Así como un electrón con suficiente energía puede excitar un electrón de un átomo y entonces originar emisión característica, un fotón de rayos X con energía suficiente,  $W_k$ , puede expulsar un electrón, al que se le llama *fotoelectrón*, y emitir radiación característica, llamada *radiación fluorescente*. ésta se emite en todas direcciones y tiene exactamente la misma longitud de

onda que el fotón de rayos X que lo originó, que es precisamente la longitud de onda en la que el cambio del coeficiente de absorción de masa sufre un cambio abrupto. A esta discontinuidad abrupta se le llama *arista de absorción*, y es característica del elemento al que incide la radiación X.

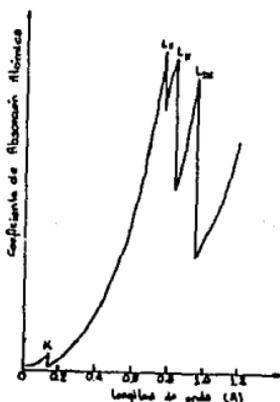


Figura 7. Variación del coeficiente de absorción atómica con respecto a la longitud de onda del haz incidente.

##### 5.- Filtros

La mayoría de los trabajos en difracción de rayos X requieren un haz monocromático, aunque esto no es posible totalmente, se ha encontrado la manera de aislar la línea característica más intensa (la componente  $\alpha$ , en la figura 8) del resto del espectro. Para disminuir la radiación de la línea  $K\beta$  se hace pasar el haz de rayos X incidente a través de un *filtro*.

Estos filtros se hacen de un material cuya arista de absorción esté entre las longitudes de onda de las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$  del ánodo. El material del filtro tiene por lo regular un número atómico menor en 1 ó 2 unidades que el del material del ánodo. Estos filtros absorben más componente  $K\beta$  que la componente  $K\alpha$ , ya que el cambio abrupto de su coeficiente de absorción está entre esas dos longitudes de onda.

En la figura 8 se muestra el resultado de aplicar un filtro de Niquel ( $Z=28$ ) a la radiación característica del Cobre ( $Z=29$ ).

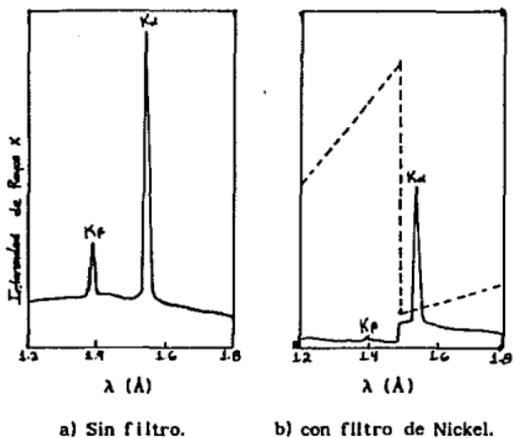


Figura 8. Comparación del espectro de la radiación característica del Cobre: (a) antes, y, (b) después, de pasar a través de un filtro de Niquel. La línea discontinua representa el coeficiente de absorción de masa del Ni en función de la longitud de onda.

### CAPITULO III

#### DIFRACCION DE RAYOS X POR CRISTALES

##### 1.- Introducción.

La interacción de los rayos X con la materia es uno de nuestros intereses predominantes. Cuando una onda electromagnética incide sobre un átomo o molécula interacciona con la nube de electrones enlazados, impartiendo energía al átomo. Podemos imaginar el proceso como si el nivel de energía más baja o base del átomo se pusiera en vibración. La frecuencia de oscilación de la nube electrónica es igual a la frecuencia impulsora  $\nu$ , es decir la frecuencia del campo armónico  $E$  de la onda incidente. La amplitud de oscilación será grande únicamente cuando  $\nu$  esté en la vecindad de la frecuencia de resonancia del átomo. En efecto, en resonancia podemos emplear la descripción simple del átomo como si estuviera primero en su estado base; al absorber un fotón (que tiene la frecuencia de resonancia), hace la transición a un estado excitado. En medios densos, lo más probable es que el átomo regrese a su estado base habiendo disipado su energía en forma de calor. En gases rarificados el átomo generalmente hará la transición hacia abajo emitiendo un fotón, en un efecto conocido como *radiación de resonancia*.

A frecuencias inferiores o superiores a la resonancia, los electrones que vibran con respecto al núcleo se pueden considerar como dipolos eléctricos oscilantes y como tales rerradiarán energía electromagnética con una frecuencia que coincide con la luz incidente. La extracción de energía de una onda incidente y la reemisión subsecuente de alguna porción de esa energía se conoce como *dispersión*. Este es el mecanismo físico operativo básico en la reflexión, refracción y difracción; el efecto de dispersión es por esto fundamental.

Además de los osciladores electrónicos, que generalmente tienen resonancias en el ultravioleta, hay osciladores atómicos que corresponden a la vibración de los átomos que forman una molécula. Debido a sus grandes masas los

osciladores atómicos generalmente tienen resonancia en el infrarrojo. Además, tienen amplitudes vibratorias pequeñas y por consiguiente son de poco interés por el momento.

La amplitud de un oscilador y por consiguiente la cantidad de energía extraída de la onda incidente aumenta conforme la frecuencia de la onda se aproxima a la frecuencia natural del átomo. Para gases de baja densidad donde las interacciones interatómicas son despreciables, la absorción será insignificante y la onda esparcida o rerradiada llevará cada vez más energía conforme la fuerza impulsora se acerca a una resonancia.

Lord Rayleigh fue el primero en deducir la dependencia de la frecuencia de la densidad de flujo esparcido. De acuerdo a la ecuación de la Irradiancia, dada por:

$$I(\theta) = \frac{\rho_o^2 \omega^4}{32\pi^2 c^3 c_o} \frac{\text{sen}^2 \theta}{r^2} \quad \dots(1)$$

que describe el patrón de radiación para un dipolo oscilante, la densidad de flujo esparcido es directamente proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia impulsora. La dispersión de luz por objetos que son pequeños en comparación con la longitud de onda se conoce como *dispersión de Rayleigh*. Este esparcimiento ocurre con frecuencias del fotón incidente diferentes a las que corresponden a los niveles de energía estables del átomo. En este caso el fotón será irradiado sin ningún retraso apreciable y muy a menudo con la misma energía que tenía el cuanto absorbido. El proceso se conoce como *dispersión elástica* o *coherente* porque hay una relación de fase entre los campos incidente y dispersado.

Es también posible que un átomo excitado no regrese a su estado inicial después de la emisión de un fotón. Ya que el átomo cae a un estado provisional, emite un fotón de energía más baja que el fotón primario incidente en lo que generalmente se dice que es una *transición Stokes*. Si el proceso ocurre rápidamente (aprox.  $10^{-7}$  seg.) se llama *fluorescencia*. Mientras que si hay un retraso apreciable (en algunos casos segundos, minutos y aún varias horas), se conoce como *fosforescencia*.

## 2.- Descripción general del proceso de dispersión.

Siempre que cualquier tipo de radiación electromagnética incide con la materia, ocurre, en menor o mayor grado, el fenómeno de dispersión.

Vamos a considerar que la radiación incidente es una haz de rayos paralelos, aunque la radiación dispersada es reemitida en todas direcciones. La distribución espacial de la energía en el haz dispersado depende del tipo de proceso de dispersión que toma lugar pero hay características generales comunes a todos los tipos de dispersión.

Supongamos que un haz de rayos paralelos monocromático incide sobre un centro dispersor O (figura 1). La intensidad de radiación de este haz se define como la energía por unidad de tiempo que pasa a través de una sección transversal perpendicular a la dirección de propagación de la radiación. Así, para la radiación incidente su intensidad se puede describir como la potencia por unidad de sección transversal del haz. Sin embargo, la radiación dispersada radia en todas direcciones con alguna distribución espacial alrededor del punto O. En la figura se muestra un cono de rayos con ápice en O representando los rayos dispersados dentro de un pequeño ángulo sólido en una dirección particular. En este caso la intensidad de la radiación dispersada dependerá de la distancia a partir de O disminuyendo la intensidad según la ley del inverso del cuadrado. De esta manera, la intensidad de la radiación dispersada se describe como la energía dispersada por unidad de tiempo por unidad de ángulo sólido en una dirección particular, lo cual es una medida de lo que sucede en el dispersor mismo.

La variación con el tiempo del desplazamiento de la radiación incidente que llega a O se puede describir por la ecuación:

$$\psi(x=0,t) = A \cos 2\pi\nu t \quad \dots(2)$$

donde  $\nu$  es su frecuencia.

Para la onda dispersada, la función de onda correspondiente cambiará en amplitud y fase en un punto P alejado de O por una distancia  $y$ , de acuerdo a los siguientes tres factores:

- a) Se introduce un corrimiento de fase con respecto a la onda dispersada en O de  $-2\pi y/\lambda$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente. También puede expresarse como  $-2\pi y v/\nu$  donde  $\nu$  es la velocidad de propagación de la radiación.
- b) El mismo proceso de dispersión puede introducir un corrimiento de fase  $\alpha_x$ , al que se le llama *corrimiento de fase dispersor*, con respecto a la onda incidente en O.
- c) La amplitud de radiación dispersada disminuye inversamente proporcional a la distancia  $r$ , conforme la ley del inverso del cuadrado de la intensidad de la radiación.

De acuerdo a esto, el desplazamiento de la radiación dispersada en P se puede describir como:

$$\psi(2\theta, y, t) = f_{2\theta} \frac{\lambda}{y} \cos[2\pi\nu(t-y/\nu) - \alpha_x] \quad \dots(3)$$

La cantidad  $f_{2\theta}$  es una constante de proporcionalidad, a la que llamaremos longitud de dispersión, que tiene dimensiones de longitud y depende del ángulo de dispersión (se le denota como  $2\theta$  para relacionarlo con la teoría de difracción de rayos X como se verá subsecuentemente).

Es más conveniente expresar una ecuación de onda en forma compleja:

$$\psi = \psi_0 \exp[2\pi i\nu(t-x/\nu)]$$

$$\psi = \psi_0 \cos[2\pi i\nu(t-x/\nu)] + i\psi_0 \sen[2\pi i\nu(t-x/\nu)] \quad \dots(4)$$

donde  $\psi_0$  es la amplitud de la onda, la parte real es su desplazamiento y la relación parte imaginaria/parte real es la tangente de la fase del movimiento ondulatorio en el punto  $(x, t)$  con respecto al origen  $(0, 0)$ .

Siguiendo esta nomenclatura la ecuación (3) se puede escribir así:

$$\psi(2\theta, y, t) = f_{2\theta} \frac{\lambda}{y} \exp[2\pi i\nu(t-y/c) - i\alpha_x] \quad \dots(5)$$

Y la amplitud de la perturbación en P debido a un punto dispersor es:

$$\psi_0(2\theta, y) = f_{2\theta} \frac{\lambda}{y} \quad \dots(6)$$

y la fase con respecto a la onda incidente en O es:

$$\alpha_{op} = 2\pi\nu y/c + \alpha_x \quad \dots(7)$$

La intensidad del haz dispersado en términos de la potencia por unidad de ángulo sólido está dado por:

$$j_{2\theta} = K[\psi_0(2\theta, y)]^2 \cdot y^2 = f_{2\theta}^2 K A^2$$

$$j_{2\theta} = f_{2\theta}^2 I_0 \quad \dots(8)$$

donde K es la constante de proporcionalidad e  $I_0 = K A^2$  es la intensidad del haz incidente sobre el dispersor.

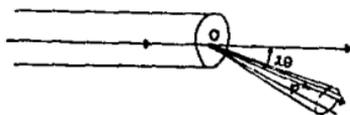


Figura 1. Representación de la radiación incidente y dispersada por un punto dispersor.

### 3.- Dispersión por un par de puntos.

Una vez que hemos considerado el proceso de dispersión por un punto, consideremos la situación cuando la radiación incide sobre dos centros dispersores idénticos  $O_1$  y  $O_2$ , separados entre sí por un vector de posición  $r$ . Si consideramos la onda resultante en un punto P alejado una distancia  $y$  de  $O_1$  siendo ésta muy grande comparada con la distancia de separación,  $r$ , entre  $O_1$  y  $O_2$ , la radiación dispersada que llega a P tendrá aproximadamente el mismo ángulo de dispersión,  $2\theta$ , de  $O_1$  y de  $O_2$ , como se muestra en la figura 2.

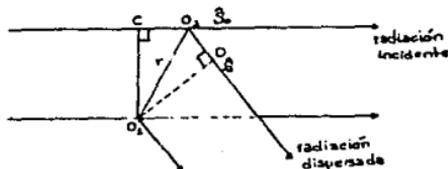


Figura 2. Dispersión por un par de puntos dispersores.

Ya que los dispersores son idénticos, el corrimiento de fase dispersor,  $\alpha_s$ , será el mismo para cada uno, entonces, la diferencia de fase de la radiación que llega a P dispersada por  $O_2$  con respecto a la radiación dispersada por  $O_1$  es:

$$\alpha_{O_1O_2} = -\frac{2\pi}{\lambda} (CO_2 + O_2D) \quad \dots(9)$$

Si definimos dos vectores unidad  $\hat{S}_0$  y  $\hat{S}$  que determinen las direcciones de los haces incidente y dispersado, entonces:

$$CO_2 = r \cdot \hat{S}_0, \quad O_2D = -r \cdot \hat{S}$$

y así, de (9),

$$\alpha_{O_1O_2} = 2\pi r \cdot \left( \frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda} \right) \quad \dots(10)$$

La cantidad entre paréntesis puede remplazarse por un vector equivalente:

$$s = \left( \frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda} \right) \quad \dots(11)$$

dando:

$$\alpha_{O_1O_2} = 2\pi r \cdot s \quad \dots(12)$$

El vector  $s$  tiene un alto significado pues se utiliza para describir una posición en el espacio de difracción, como se verá en la sección 10, de la misma manera que  $r$  se utiliza para describir una posición en el espacio real. En la figura 3 se muestra la relación geométrica.

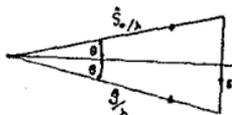


Figura 3. Relación entre  $s$  y  $\hat{S}_0$  y  $\hat{S}$ .

$\hat{S}_0/\lambda$  y  $\hat{S}/\lambda$  en las direcciones de incidencia y de dispersión tienen la misma magnitud  $1/\lambda$ . En la figura se observa que  $s$  es perpendicular al bisector del ángulo entre  $\hat{S}_0$  y  $\hat{S}$  y que su magnitud está dada por:

$$s = (2\text{sen}\theta)/\lambda \quad \dots(13)$$

Si el desplazamiento debido a la radiación incidente en  $O_1$  se describe por la ecuación (2), entonces la perturbación en P, a una distancia  $y$  de  $O_1$ , estará dada por:

$$\begin{aligned} \psi(2\theta, y, t) &= f_{2\theta} \frac{A}{y} \{ \exp[2\pi i v(t-y/u) - i\alpha_s] + \\ &\quad \exp[2\pi i v(t-y/u) - i\alpha_s + 2\pi i r \cdot s] \} \\ &= f_{2\theta} \frac{A}{y} \exp[2\pi i v(t-y/u) - i\alpha_s] (1 + \exp 2\pi i r \cdot s) \quad \dots(14) \end{aligned}$$

La amplitud de esta resultante es:

$$\psi_{oz}(2\theta, y) = f_{2\theta} \frac{A}{y} (1 + \exp 2\pi i r \cdot s)$$

la cual, usando la ecuación (6), se puede expresar en términos de la amplitud de dispersión a partir de un origen común como:

$$\psi_{oz}(2\theta, y) = \psi_o(2\theta, y) (1 + \exp 2\pi i r \cdot s) \quad \dots(15)$$

Esta ecuación se puede interpretar por medio de un diagrama vector-fase como se muestra en la figura 4.a. La amplitud de la perturbación en P debido al dispersor en  $O_1$  está representado por el vector AB y debido al dispersor  $O_2$  por BC. Ambos tienen la misma magnitud  $\psi_o(2\theta, y)$  y el ángulo entre ellos es igual a la diferencia de fase de la radiación dispersada por  $O_1$  y  $O_2$ ,  $2\pi r \cdot s$ . La resultante AC tiene la magnitud  $\psi_{oz}(2\theta, y)$  y difiere en fase de la radiación dispersada en  $O_1$  por el ángulo  $\phi$ . Si ahora, no colocamos el origen en la posición de uno de los dispersores, sino en un punto arbitrario O, y las posiciones de  $O_1$  y  $O_2$  con respecto a O están dadas por los vectores  $r_1$  y  $r_2$ , la ecuación (15) se puede expresar:

$$\psi_{oz}(2\theta, y) = \psi_o(2\theta, y) \exp(2\pi i r_1 \cdot s + 2\pi i r_2 \cdot s) \quad \dots(16)$$

cuyo diagrama vector-fase se muestra en la figura 4.b.

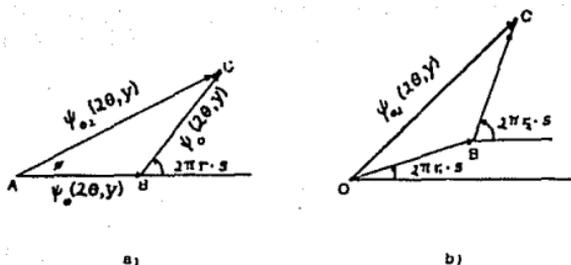


Figura 4. Diagrama vector-fase para un par de puntos dispersores con: (a) uno de los puntos como origen de fase, y (b) un punto general como origen de fase.

4.- Dispersión de una distribución general de puntos dispersores.

Para un caso más general, consideremos ahora la situación de un sistema de puntos dispersores idénticos  $O_1, O_2, \dots, O_n$ . Vamos a encontrar la amplitud de la perturbación en una dirección correspondiente al vector de dispersión  $s$  a una distancia que es grande comparada con la extensión del sistema de los dispersores.

Si la posición del dispersor en  $O_j$  se denota por su vector desplazamiento  $r_j$  a partir de un punto de origen  $O$ , entonces, por extensión del tratamiento anterior expresado en la ecuación 16, encontramos:

$$\psi_{on}(2\theta, y) = \psi_o(2\theta, y) \sum_{j=1}^n \exp 2\pi i r_j \cdot s \quad \dots(17)$$

Esta ecuación se aplica a dispersores idénticos, como puede verse por el factor  $\psi_o(2\theta, y)$  que aparece fuera de la suma. Cuando los dispersores no son equivalentes la amplitud de la dispersión debe escribirse:

$$\psi_{on}(2\theta, y) = \sum_{j=1}^n [\psi_o(2\theta, y)]_j \exp 2\pi i r_j \cdot s$$

$$\psi_{on}(2\theta, y) = \frac{A}{y} \sum_{j=1}^n (f_{2\theta})_j \exp 2\pi i r_j \cdot s \quad \dots(18)$$

donde ahora la longitud de dispersión aparece dentro del símbolo de suma. El diagrama vector-fase para dispersores no idénticos se muestra en la figura 5 para el caso  $n=6$ . Se supondrá que aunque ellos sean dispersores no idénticos, tienen el mismo valor asociado  $\alpha_j$ . Ésta es la situación real en la difracción de rayos X. Sin embargo algunas veces es posible tener los dispersores con un corrimiento de fase diferente. En la sección 7 se verá que la ecuación (18) es la ecuación básica para describir el fenómeno de difracción de rayos X.

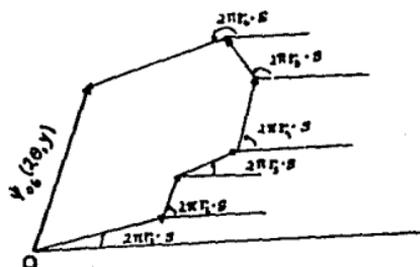


Figura 5. Diagrama vector-fase para seis dispersores no idénticos.

#### 5.- Dispersión de Thomson.

Hemos discutido los resultados de dispersión por una distribución de dispersores sin considerar su naturaleza o el proceso de dispersión. En lo que sigue consideraremos que los dispersores son los electrones. La teoría de dispersión de ondas electromagnéticas por electrones libres fue dada por primera vez por J. J. Thomson.

El mecanismo básico de la dispersión de Thomson es la siguiente: cuando una onda electromagnética incide sobre un electrón el vector de campo eléctrico oscilante imparte al electrón una aceleración oscilante y la teoría electromagnética clásica nos dice que cuando la aceleración de una partícula cargada cambia emite ondas electromagnéticas. Así, el proceso

puede ser tratado como la absorción y reemisión de la radiación y, aunque la radiación incidente va en una dirección, la radiación dispersada será emitida en todas direcciones. Si consideramos el caso de línea recta donde la radiación incidente es una onda continua y monocromática, entonces la aceleración del electrón tendrá una variación armónica simple y tanto la radiación incidente como la reemitida tendrán la misma frecuencia.

Si un electrón en O, de carga  $e$  y masa  $m$ , se ha puesto a oscilar, de tal manera que la aceleración es periódica con amplitud  $a$  (figura 6), entonces la teoría nos dice que la radiación dispersada en P, la cual ha viajado en la dirección OP, tiene un vector eléctrico de amplitud:

$$E = \frac{ea \sin \phi}{4\pi\epsilon_0 rc^2} \quad \dots(19)$$

el cual es perpendicular a OP y está en el plano definido por OP y  $\vec{a}$ .

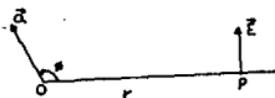


Figura 6. Relación del vector eléctrico de radiación electromagnética dispersada en un punto P al vector aceleración de un electrón en O. Los vectores están en el plano del diagrama.

En la figura 7 un haz paralelo de radiación electromagnética viaja a lo largo de OX incidiendo sobre un electrón en O. Deseamos determinar la naturaleza de la dispersión en P. La amplitud del vector eléctrico, E, de la onda incidente es perpendicular a OX y se puede descomponer en sus componentes  $E_{\perp}$  y  $E_{\parallel}$  perpendiculares entre sí y en el plano OXP. El electrón tendrá sus correspondientes componentes de la aceleración de amplitudes:

$$a_{\perp} = \frac{eE_{\perp}}{m}$$

y

$$a = \frac{eE}{m} \quad \dots(20)$$

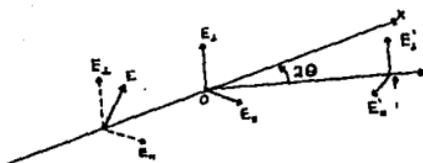


Figura 7. Relación entre las componentes del vector eléctrico de la radiación electromagnética dispersada en P a las componentes del vector eléctrico de la radiación incidente.

Sustituyendo estos valores en la ecuación (19) encontramos las componentes del vector eléctrico de la onda dispersada en P como:

$$E'_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 rc^2 m} E_{\perp}$$

y

$$E'_x = \frac{e^2 \cos 2\theta}{4\pi\epsilon_0 rc^2 m} E \quad \dots(21)$$

La cantidad  $e^2/4\pi\epsilon_0 c^2 m$ , la cual tiene las dimensiones de longitud y es igual a  $2.82 \times 10^{-15}$  m, es considerada en la teoría electromagnética clásica como el radio del electrón.

Aunque hemos considerado una onda electromagnética, simple monocromática y continua, toda la teoría descrita se puede aplicar cuando la radiación incidente es de forma compleja. Una onda incidente complicada se puede analizar en componentes simples y la aceleración del electrón y la rerradiación resultantes se pueden encontrar sumando los efectos de cada componente. Así  $E_{\perp}$  y E se pueden considerar como las componentes de la amplitud de cualquier radiación electromagnética que llega a O.

Si la intensidad de la radiación incidente es  $I_0$  y si la radiación es no polarizada, entonces:

$$\begin{aligned} E_{\perp}^2 &= E^2 \propto \frac{1}{2} I_0 \\ &= CI_0 \end{aligned} \quad \dots(22)$$

La intensidad de la radiación dispersada, definida como la potencia por unidad de ángulo sólido dispersada en un ángulo  $2\theta$  está dada por:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{2\theta} &= \frac{1}{C} r^2 [(E_{\perp}')^2 + (E')^2] \\ \mathcal{J}_{2\theta} &= I_0 \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 r c^2 m)^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \end{aligned} \quad \dots(23)$$

Esta es la llamada *fórmula de Thomson* para radiación de dispersión por una carga libre, y el factor entre paréntesis se le llama *factor de polarización*. El factor  $1/m^2$  muestra porqué los electrones son los únicos dispersores efectivos del átomo, ya que los protones que son los más ligeros del núcleo, aunque tienen igual magnitud de carga que el electrón, tienen 1837 veces la masa del electrón.

La dispersión de Thomson es coherente, es decir, hay una relación de fase definida entre la radiación incidente y la dispersada; en el caso de un electrón libre el corrimiento de fase de dispersión es  $\pi$ . En todos los procesos concernientes con la dispersión de rayos X los electrones están ligados en los átomos y en la sección 8 se investigará la forma de la dispersión de un conjunto de electrones contenidos en un átomo.

Es importante determinar la porción de potencia de un haz incidente sobre un material el cual será dispersado. Primero calculamos la dispersión total por cada electrón individual. En la figura 8 el punto O representa el electrón y OX la dirección del haz incidente. La potencia total dispersada en el ángulo sólido  $d\Omega$ , definida por la región entre las superficies de los conos de semiángulos  $\gamma$  y  $\gamma+d\gamma$ , es:

$$dP = \mathcal{J}_{\gamma} d\Omega$$

y ya que  $d\Omega = 2\pi \sin\gamma d\gamma$  e  $J_\gamma$  está dado por la ecuación (23) tenemos:

$$dP = \pi \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2 m} \right)^2 (1 + \cos^2 2\theta) I_0 \sin\gamma d\gamma \quad \dots(24)$$

De aquí que la potencia total dispersada por un solo electrón es:

$$P = \pi \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2 m} \right)^2 I_0 \int_0^\pi (1 + \cos^2 2\theta) \sin\gamma d\gamma$$

$$= \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2 m} \right)^2 I_0 \quad \dots(25)$$

Para un material que contiene  $n$  electrones por unidad de volumen inmerso en un haz incidente paralelo con área de sección transversal  $\beta$ , la potencia del haz incidente es  $\beta I_0$  (ya que  $I_0$ , la intensidad, es la potencia por unidad de área del haz incidente). El número total de electrones atravesados por el haz por unidad de longitud de trayectoria es  $n\beta$  y de aquí que la potencia total dispersada por unidad de longitud, por la ecuación (25), es:

$$P_1 = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2 m} \right)^2 n\beta I_0 \quad \dots(26)$$

La relación de  $P_1$  a la potencia en el haz incidente,  $\beta I_0$ , es llamada la *potencia de dispersión* del material y es:

$$\sigma = \frac{P_1}{\beta I_0} = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r c^2 m} \right)^2 n \quad \dots(27)$$

La cantidad  $\sigma$  es la fracción de la radiación incidente dispersada por unidad de longitud de la trayectoria (1 m en unidades del SI).

Si se supone que todos los electrones en un material son libres podemos hacer una estimación de la fracción de la radiación incidente que es dispersada. Para un cristal comunmente usado en difracción de rayos X se encuentra que únicamente el 2% o menos del haz incidente de rayos X es dispersado.

## 6.- Dispersión de Compton.

Experimentalmente se ha encontrado que la radiación dispersada por los materiales consiste de dos partes. La primera parte, asociada con la dispersión de Thomson, tiene la misma longitud de onda que la de la radiación incidente; la segunda parte tiene una longitud de onda más grande que la de la radiación incidente dependiendo del ángulo de dispersión. Esta última componente se debe al efecto conocido como dispersión de Compton y es incoherente con la radiación incidente. Se describe mejor en términos de una colisión elástica de un fotón con un electrón. En la figura 10.a el fotón incidente se mueve a lo largo de la trayectoria PO y, después de la colisión con el electrón, se mueve a lo largo de OQ mientras el electrón se desvía por la trayectoria OR.

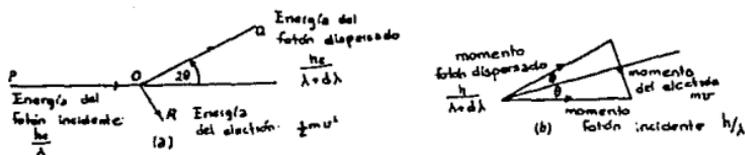


Figura 10. Diagrama de la dispersión de Compton.

De la conservación de la energía en la colisión elástica, encontramos que:

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda+d\lambda} + \frac{1}{2}mu^2$$

o, haciendo aproximaciones:

$$\frac{hc}{\lambda^2} d\lambda = \frac{1}{2}mu^2 \quad \dots(28)$$

Además de la energía, también se conserva el momento como se muestra en la figura 10.b. Es aproximación válida ignorar el cambio en la magnitud del momento del fotón dispersado, y así, se deduce de pura geometría que:

$$\frac{1}{2}mu = \frac{h}{\lambda} \text{sen}\theta \quad \dots(29)$$

Eliminando  $v$  de (28) y (29) tenemos:

$$d\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \theta$$

o

$$d\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos 2\theta) \quad \dots(30)$$

Sustituyendo el valor de las constantes físicas, se encuentra:

$$d\lambda = 0.024(1 - \cos 2\theta) \text{Å} \quad \dots(31)$$

Se observa que el cambio de la longitud de onda es independiente de la longitud de onda de la radiación incidente y depende sólo del ángulo de dispersión. El cambio máximo posible de longitud de onda es para  $2\theta = \pi$  y da  $d\lambda = 0.048 \text{Å}$ . Aunque este cambio en la longitud de onda es muy pequeño, es muy significativo para los rayos X cuya longitud de onda es del orden de 1 Å.

#### 7.- La dispersión de rayos X por átomos.

Ahora vamos a considerar cómo los rayos X son dispersados por los electrones que no están libres sino ligados en estados de energía definidos en los átomos. Ya que el electrón puede existir sólo en estados discretos de energía entonces la dispersión de Thomson debe corresponder a no cambiar la energía del electrón y la dispersión de Compton a cambiarla. Este último cambio podría ser entre un estado energético y otro o la expulsión completa de un electrón del átomo.

En general ocurren ambas, pero para determinar la cantidad relativa de cada tipo se debe hacer un tratamiento completo de mecánica cuántica del proceso de dispersión. Tal tratamiento muestra que para un electrón atómico particular la intensidad total de dispersión, ambas de Thomson y de Compton, igualan el valor dado por la fórmula de Thomson, ecuación (23). Además, se muestra que la componente coherente se puede encontrar de primeros principios tomando en cuenta el hecho de que la carga electrónica está distribuida y no localizada en un punto. La solución de la ecuación de onda de un electrón atómico da una función de onda,  $\Psi$ , de la cual se puede encontrar la distribución de carga electrónica, dada por:

$$\rho = |\Psi|^2 \quad \dots(32)$$

donde  $\rho$  representa la densidad de carga de un electrón por unidad de volumen. En el caso especial cuando  $|\Psi|$ , y entonces,  $\rho$ , tiene simetría esférica, podemos representar la densidad electrónica por  $\rho(r)$ . Si, por ejemplo, expresamos los parámetros posicionales en coordenadas esféricas polares con respecto al centro del átomo como origen, entonces la carga asociada con un pequeño elemento de volumen es  $\rho(r)r^2 \sin\psi dr d\psi d\phi$  (figura 11). Así, si el vector de dispersión es  $\mathbf{s}$  y si el sistema de coordenadas considerado es tal que  $\mathbf{s}$  es paralelo al eje a partir del cual se mide  $\psi$ , entonces la amplitud total de la radiación dispersada se puede encontrar de la ecuación (18) reemplazando la suma por una integral. La amplitud de la onda dispersada por un pequeño elemento de volumen  $\Delta_s$  es proporcional a la carga. Si  $C_s$  es la constante de proporcionalidad que depende del vector de dispersión  $\mathbf{s}$ , la amplitud de un electrón completo es:

$$F(\mathbf{s}) = C_s \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) r^2 \exp(2\pi i r s \cos\psi) \sin\psi dr d\psi d\phi \quad \dots(33)$$

ya que  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{s} = r s \cos\psi$ . Nótese particularmente que los límites de integración para  $\psi$  y  $\phi$  cubren todo el espacio. Si la densidad de distribución electrónica es esféricamente simétrica entonces también es centrosimétrica, y esto simplifica la ecuación (33). Para cada punto P con coordenadas  $(r, \psi, \phi)$  hay otro punto P' con coordenadas  $(r, \pi - \psi, \pi + \phi)$  (ver figura 11), con la misma densidad electrónica. La contribución de los dos elementos de volumen alrededor de P y P' darán una resultante, cuya forma se puede apreciar sumando dos términos tales como:

$$\begin{aligned} & \exp[2\pi i r s \cos\psi] + \exp[2\pi i r s \cdot \cos(\pi - \psi)] \\ & = \exp[2\pi i r s \cos\psi] + \exp[-2\pi i r s \cdot \cos\psi] \\ & = 2 \cos(2\pi r s \cdot \cos\psi) \end{aligned}$$

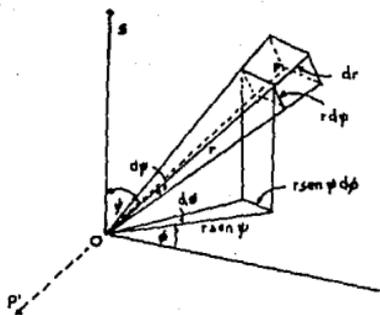


Figura 11. Elemento de volumen en coordenadas esféricas polares.

En este caso de distribución de densidad electrónica centrosimétrica  $F(s)$  es una cantidad real para toda  $s$  y la ecuación (33) se puede reescribir como:

$$f(s) = C \int_s^{\infty} \int_{\psi=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho(r) r^2 \cos(2\pi r s \cos\psi) \sin\psi dr d\psi d\phi \quad \dots(34)$$

El hecho de que  $\rho(r)$  es independiente de  $\psi$  y  $\phi$  esta integral se puede resolver sobre  $d\psi$  y  $d\phi$  dando:

$$f(s) = 4\pi C \int_s^{\infty} \rho(r) r^2 \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} dr \quad \dots(35)$$

Para un valor dado de  $s$  podemos expresar la amplitud dispersada de  $\rho(r)$  como una fracción,  $p_s$ , de la amplitud  $f(0)$  dada por un electrón puntual en el origen. Dando  $\rho(r) = \delta(r)$ , en la ecuación (35), siendo  $\delta$  la función delta de Kronecker que tiene las siguientes propiedades:

$$\delta(r) = 0, \quad r \neq 0,$$

$$\delta(r) = \infty \quad r = 0,$$

$$\int \delta(r) dv = 1$$

donde la integración se puede hacer sobre cualquier volumen finito del espacio alrededor del origen, no hay contribución en la ecuación (35) mas que para el origen, y ya que:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} = 1$$

y, por definición:

$$\int_{r=0}^{\infty} \delta(r)r^2 dr = 1$$

entonces se sigue que:

$$(A_s)_0 = C_s \quad \dots(36)$$

De esto encontramos que:

$$p_s = \frac{f(s)}{f(0)} = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho(r)r^2 \frac{\text{sen } 2\pi rs}{2\pi rs} dr \quad \dots(37)$$

donde se ve que  $p$  depende sólo de la magnitud de  $s$ . Si un átomo contiene  $Z$  electrones entonces la densidad total de electrones,  $\rho_a(r)$ , será la suma de las densidades de cada uno de los electrones individuales, i.e.

$$\rho_a(r) = \sum_{j=1}^Z \rho_j(r). \quad \dots(38)$$

La amplitud de la dispersión coherente de la densidad electrónica total se obtiene al sumar las amplitudes de los electrones tomados individualmente. Ahora definimos el *factor de dispersión atómico*,  $f_a(s)$ , como la relación de la amplitud de la dispersión coherente de un átomo a la de un electrón situado en el centro atómico. Éste derivado de las ecuaciones (37) y (38), es:

$$f_a(s) = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_a(r)r^2 \frac{\text{sen } 2\pi rs}{2\pi rs} dr = \sum_{j=1}^Z (p_s)_j \quad \dots(39)$$

Los factores de dispersión atómico están tabulados en el volumen III de las *International Tables for Crystallography*. La forma exacta de  $\rho(r)$  sólo se conoce para el átomo de Hidrógeno, para otros átomos se han usado varios modelos. Para átomos ligeros se utiliza comunmente el método de Hartree-Fock mientras que para átomos pesados se utiliza la aproximación de Thomas-Fermi.

Ahora investigaremos la naturaleza de la dispersión de Compton para átomos. De la ecuación (8),

$$f_{2\theta} = f_{2\theta}^2 I_0$$

donde en nuestro caso,  $f_{2\theta} = p_s$  y  $(A_s)_0 = I_0$ , podemos ver de la

ecuación 37 que la intensidad de dispersión coherente de un electrón atómico  $A_e$  es  $p_e^2 \mathcal{I}_{2\theta}$  y de aquí, ya que la intensidad total de dispersión según la mecánica cuántica es  $\mathcal{I}_{2\theta}$ , la intensidad de la dispersión de Compton debe ser  $(1-p_e^2)\mathcal{I}_{2\theta}$ . Sin embargo la dispersión de Compton de un electrón atómico es incoherente con respecto a la dispersada de cualquier otro y de aquí que la intensidad total de todos los electrones se obtiene sumando la intensidades individuales de cada uno de los electrones. De esta manera tenemos:

$$\mathcal{I}_{\text{Compton}} = \sum_{j=1}^Z \{1-(p_e)_j^2\} \times \mathcal{I}_{2\theta} \quad \dots(40)$$

$$\mathcal{I}_{\text{Thomson}} = \left\{ \sum_{j=1}^Z (p_e)_j \right\}^2 \times \mathcal{I}_{2\theta} \quad \dots(41)$$

De la ecuación 37 se ve que si  $s=0$  ( $\theta=0$ ) tenemos:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\text{sen} 2\pi r s}{2\pi r s} = 1$$

entonces  $p_0=1$ . De aquí que la radiación dispersada en la dirección del haz incidente no tiene componente incoherente. Conforme  $\theta$  crece  $p$  decrece pero la razón de decrecimiento es menor para los electrones que están más fuertemente atados al átomo.

#### 8.- Dispersión de rayos X por una celda unidad.

Ahora deduciremos la expresión para la dispersión de rayos X por un conjunto de átomos colocados en posiciones definidas en una celda unidad, cada uno descrito por el vector de posición  $r_i$  respecto al origen común O definido por los vectores unidad de la celda. Este cambio de origen respecto al que se consideró en la deducción del factor de dispersión atómica, para el  $i$ -ésimo átomo se expresa como  $r+r_i$ , por lo que la expresión (33) en este caso es:

$$\begin{aligned} f_i(s) &= C \int_{r=0}^{\infty} \int_{\psi=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho(r) r^2 \exp(2\pi i(r+r_i) \cdot s) \text{sen} \psi dr d\psi d\phi \\ &= f_i \exp(2\pi i r_i \cdot s) \end{aligned} \quad \dots(42)$$

donde  $f_l$  es el factor de dispersión atómico para el átomo  $l$ . La onda total dispersada por todos los átomos está dada por la suma de cada uno de ellos dentro de la celda unidad, la cual se expresa por:

$$G(\mathbf{s}) = f_1 + f_2 + \dots + f_N = \sum_{l=1}^N f_l \exp(2\pi i \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{s}) \quad \dots(43)$$

Esta ecuación representa la *transformada de Fourier* de la molécula, a lo que se le llama *transformada molecular*, y representa el patrón de difracción de una sola molécula. Debido a la débil dispersión de rayos X, no es posible observar las transformadas de moléculas individuales, es necesario cristalizar el compuesto para que la suma de cada una, arregladas en forma periódica traslacional, se refuercen unas con otras y juntas formen la transformada molecular.

#### 9.- Difracción de rayos X por un cristal.

Ahora vamos a analizar el caso de la onda de dispersión por un arreglo periódico tridimensional de átomos, es decir un cristal. Primero consideraremos el caso de un arreglo periódico unidimensional de celdas unidad, después pasaremos a un arreglo bidimensional, y, por último, al caso real de tres dimensiones.

##### A) Difracción de rayos X por un arreglo unidimensional de celdas unidad.

Consideremos una hilera de  $n$  celdas unidad separadas una de otra por una distancia  $\vec{a}_0$ . La amplitud de dispersión en la dirección  $\mathbf{s}$  en una distancia grande comparada con  $\vec{a}_0$ , expresada en términos del factor de dispersión atómico o bien de  $G$ , para la primera celda unidad simplemente es  $G(\mathbf{s})$ ; para la segunda celda unidad relativa al mismo origen suponiendo que el ángulo que forma con respecto a  $\mathbf{s}$  es el mismo que para la primera, es  $G(\mathbf{s})\exp(2\pi i \vec{a}_0 \cdot \mathbf{s})$ ; y así sucesivamente, para la  $j$ -ésima celda unidad será  $G(\mathbf{s})\exp(2\pi i (j-1) \vec{a}_0 \cdot \mathbf{s})$ . Entonces la suma de la dispersión de todas las celdas unidad será la onda total dispersada, y se expresa como:

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{j=1}^n G(\mathbf{s}) \exp(2\pi i(j-1)\vec{a}_0 \cdot \mathbf{s}) \quad \dots(44)$$

Si el número de celdas unidad es grande, la onda total dispersada  $F(\mathbf{s})$  será aproximadamente del mismo orden que  $G(\mathbf{s})$ . Sin embargo, cuando las ondas dispersadas de cada una de las celdas unidad tiene una fase que es múltiplo entero de  $2\pi$ , la onda total se refuerza dando una onda de dispersión de intensidad máxima a lo que se le llama haz difractado. La condición para que haya haz difractado se expresa como:

$$2\pi(j-1)\vec{a}_0 \cdot \mathbf{s} = 2\pi m$$

con  $m$  un entero, o bien, ya que  $j-1$  también es un entero,

$$\vec{a}_0 \cdot \mathbf{s} = h \quad \dots(44)$$

donde  $h$  es un entero. Esta es la primera condición para que exista difracción, y se aplica en difracción de rayos X cuando se tienen celdas unidad en una sola dirección.

La misma condición se puede encontrar desde un punto de vista más físico. En la figura 12 se muestra una hilera de átomos pertenecientes a la hilera de celdas unidad, separados entre sí por una distancia  $a_0$ . La radiación incidente en la dirección  $\hat{S}_0$  hace un ángulo  $\alpha_0$  con el renglón. Consideremos la radiación dispersada en la dirección  $\hat{S}$  que hace un ángulo  $\alpha$  con respecto al renglón. Para que la radiación dispersada de los átomos vecinos se refuerce la diferencia de camino óptico a lo largo de la trayectoria descrita debe ser un múltiplo entero de veces la longitud de onda. Haciendo referencia a la figura 12, lo expresamos como:

$$CB - AD = h\lambda$$

donde  $h$  es un entero, o bien:

$$a_0(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \quad \dots(46)$$

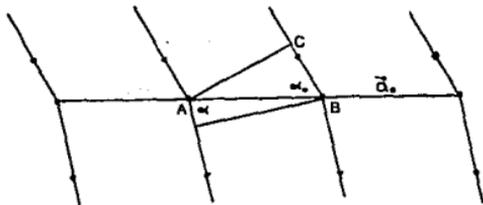


Figura 12. Relación entre el haz incidente y el haz difractado de rayos X con una hilera de átomos separados por el vector  $\vec{d}_0$ .

Se debe hacer notar que las direcciones  $\hat{S}_0$  y  $\hat{S}$  no son necesariamente coplanares. Para un ángulo particular  $\alpha_0$ , el número entero  $h$  define un cono de semángulo  $\alpha$  cuyo eje es el renglón de átomos. Diferentes valores de  $h$  definen una familia de conos cuyas superficies indican direcciones en las cuales la intensidad difractada es diferente de cero. Para  $h=0$ , de la ecuación (46) se obtiene  $\alpha_0 = \alpha$ , y entonces el haz incidente está sobre la superficie de este cono.

Se puede observar que las condiciones (45) y (46) para que la difracción ocurra son equivalentes, ya que, sustituyendo s de la ecuación (11) en la ecuación (45) tenemos:

$$\frac{1}{\lambda}(\vec{d}_0 \cdot \hat{S} - \vec{d}_0 \cdot \hat{S}_0) = h \quad \dots(47)$$

en donde se puede ver que  $\vec{d}_0 \cdot \hat{S}_0 = a_0 \cos \alpha_0$ , y  $\vec{d}_0 \cdot \hat{S} = a_0 \cos \alpha$ .

B) Difracción de rayos X por un arreglo bidimensional de celdas unidad.

Ahora consideremos el caso de dos arreglos unidimensionales de celdas unidad cada uno definido en términos de los vectores  $\vec{d}_0$  y  $\vec{d}'_0$ . La condición para que la radiación dispersada por todos los átomos del arreglo interfiera constructivamente se puede expresar por separado para cada uno de los renglones como se hizo para el caso de una solahilera de celdas unidad. Esto es, que se cumplan

simultáneamente las siguientes dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} \vec{d}_0 \cdot \vec{s} &= h \\ \vec{b}_0 \cdot \vec{s} &= k \end{aligned} \quad \dots(48)$$

donde  $h$  y  $k$  son enteros.

Haciendo la misma interpretación que en el caso anterior, donde el haz incidente hace ángulos  $\alpha_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_0$  y  $\beta$ , con las direcciones  $\vec{d}_0$  y  $\vec{b}_0$  respectivamente, las condiciones para que haya difracción se pueden escribir como:

$$\begin{aligned} a_0(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda \\ b_0(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda \end{aligned} \quad \dots(49)$$

Estas dos ecuaciones definen dos familias de superficies cónicas con ejes a lo largo de las direcciones  $\vec{d}_0$  y  $\vec{b}_0$  respectivamente, y la dirección del haz difractado está en la intersección de esos dos conos.

C) Difracción de rayos X por un arreglo tridimensional de celdas unidad.

Similar a los casos anteriores, la condición para que exista la difracción se puede expresar como tres condiciones por separado, siendo cada una la condición de los arreglos unidimensionales definidos en términos de los vectores  $\vec{d}_0$ ,  $\vec{b}_0$  y  $\vec{c}_0$ , (figura 13). Las tres condiciones son:

$$\begin{aligned} \vec{d}_0 \cdot \vec{s} &= h \\ \vec{b}_0 \cdot \vec{s} &= k \\ \vec{c}_0 \cdot \vec{s} &= l \end{aligned} \quad \dots(50)$$

o:

$$\begin{aligned} a_0(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda \\ b_0(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda \\ c_0(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad \dots(51)$$

donde los ángulos están definidos como en los casos anteriores. Estas ecuaciones son conocidas como la *ecuaciones de Laue*, quien fue el primero en dar una explicación al fenómeno de difracción, y son de primordial.

### Importancia en cristalografía de rayos X.

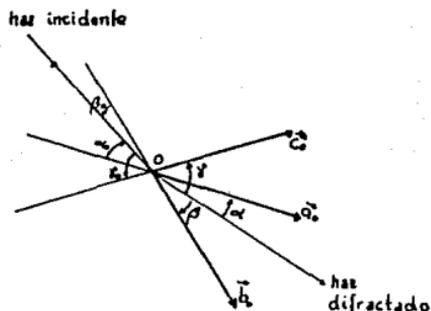


Figura 13. Relación entre el haz incidente y el haz difractado de rayos X, con los vectores que definen el arreglo tridimensional de átomos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ .

Cada una de las ecuaciones (51) define una familia de conos para cada valor entero de  $h$ ,  $k$  y  $l$ . Un haz difractado se produciría en la dirección de la intersección de los tres conos con un origen común. Sin embargo, es muy difícil que esto ocurra cuando el haz incidente tiene una dirección arbitraria en relación al arreglo determinado por los vectores  $\vec{a}_0$ ,  $\vec{b}_0$  y  $\vec{c}_0$ . Si queremos conocer la condición para que el haz difractado exista debemos encontrar los ángulos de incidencia,  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  y  $\gamma_0$ , apropiados para que los valores  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , sean direcciones posibles del haz difractado, ya que estos ángulos no son independientes. Otra manera de ver el problema es buscar el vector  $s$  que satisfaga las ecuaciones (50). Si se encuentra este vector existen un número completo de familias de soluciones, pues como se verá en la sección 15, cuando se hace girar al cristal respecto a un eje en la dirección de alguno de los vectores unidad, la familia de conos correspondiente queda inalterada mientras que las otras dos giran hasta que en algún momento intersectan con ella. En esta solución se puede observar que para un vector de dispersión  $s$  dado, los haces

incidente y difractado deben estar en una dirección tal que los vectores  $\hat{S}_0$ ,  $\hat{S}$  y  $s$  sean coplanares.

10.- Factor de estructura.

Reescribiendo la ecuación (44) de la siguiente forma:

$$F(s) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i r_j \cdot s) \quad \dots(52)$$

donde el vector de posición  $r_j$  del  $j$ -ésimo átomo tiene coordenadas fraccionales  $x_j, y_j, z_j$ , es decir:

$$r_j = x_j \vec{a}_0 + y_j \vec{b}_0 + z_j \vec{c}_0 \quad \dots(53)$$

entonces:

$$r_j \cdot s = x_j \vec{a}_0 \cdot s + y_j \vec{b}_0 \cdot s + z_j \vec{c}_0 \cdot s$$

y por las ecuaciones de Laue, podemos expresarlo de la siguiente manera:

$$r_j \cdot s = x_j h + y_j k + z_j l \quad \dots(54)$$

sustituyendo la ecuación (54) en la ecuación (52) tenemos:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)) \quad \dots(55)$$

A  $F(hkl)$  se le conoce como *factor de estructura*, y se acostumbra escribir como:

$$F(hkl) = F(hkl) e^{i\alpha(hkl)} \quad \dots(56)$$

donde  $F(hkl)$  es la amplitud de la onda y  $\alpha(hkl)$  es su fase, que están dadas por:

$$|F(hkl)|^2 = A(hkl)^2 + B(hkl)^2 \quad \dots(57)$$

$$\tan \alpha(hkl) = \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad \dots(58)$$

donde  $A(hkl)$  y  $B(hkl)$  son:

$$A(s) = \sum_{j=1}^N f_j \cos(2\pi r_j \cdot s)$$

$$B(s) = \sum_{j=1}^N f_j \sin(2\pi r_j \cdot s) \quad \dots(59)$$

La intensidad del rayo difractado de todo el cristal es proporcional al cuadrado de la magnitud del factor de estructura, ésto es:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(hkl) &\propto F(hkl) \cdot F^*(hkl) \\ &\propto |F(hkl)|^2 \quad \dots(60) \end{aligned}$$

Por lo que, de las ecuaciones (57) y (59), tenemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(hkl) &\propto \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \cos(2\pi r_j \cdot s) \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \sin(2\pi r_j \cdot s) \right\}^2 \\ &\propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j (\cos 2\pi r_i \cdot s \cos 2\pi r_j \cdot s + \sin 2\pi r_i \cdot s \sin 2\pi r_j \cdot s) \\ &\propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi (r_i - r_j) \cdot s \quad \dots(61) \end{aligned}$$

De aquí podemos ver que la intensidad de un haz difractado depende sólo de las posiciones relativas entre los átomos y no de las coordenadas de los átomos dentro de la celda unidad.

#### 11.- Ley de Bragg.

En 1913 W. L. Bragg dio la primera interpretación matemática de las posiciones de los puntos en un patrón de difracción de un cristal por rayos X. Consideremos un haz de rayos X que incide sobre el cristal. Al cristal lo podemos representar por una familia de planos  $hkl$  de la red puntual cuya distancia interplanar es  $d_{hkl}$ , (figura 14).

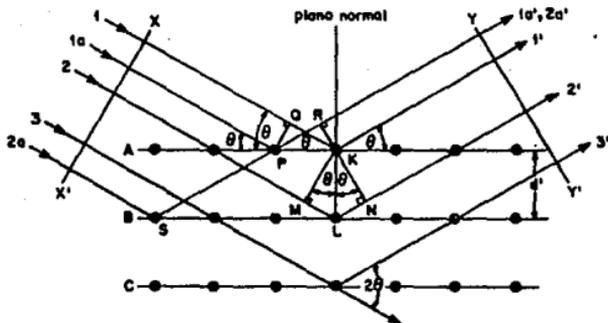


Figura 14. Condición para la difracción de rayos X según Bragg.

Si el haz consiste de rayos paralelos, tendrán un frente de ondas común y estarán todos en fase en  $XX'$  como se muestra en la figura, e inciden con un ángulo  $\theta_i$  respecto a los planos de la familia de planos  $hkl$ . Cuando el rayo 1a llega al punto A, el rayo 1a está en el punto C. Cuando el rayo 2 llega a B, el rayo 1a está en D. La diferencia de trayectorias recorridas por los dos rayos es  $CB-AD$ . Para que la suma de los rayos dispersados sea constructiva, es necesario que esta diferencia sea un número entero de longitudes de onda de la radiación incidente, es decir:

$$CB - CA = n\lambda \quad \dots(62)$$

donde  $n$  es un entero.

De la figura se observa que  $CB=AB\cos\theta_i$ , y que  $AD=AB\cos\theta_d$ , donde  $\theta_d$  es un ángulo cualquiera de dispersión. Sustituyendo estos valores en la ecuación (62), tenemos:

$$AB (\cos\theta_i - \cos\theta_d) = n\lambda \quad \dots(63)$$

tomando el caso particular cuando  $n=0$ , tendremos:

$$\cos\theta_i = \cos\theta_d \quad \dots(64)$$

lo cual se cumple cuando  $\theta_i = \theta_d$ . Ésta es la primera condición:

para que exista difracción: el ángulo de difracción debe ser igual al ángulo de incidencia.

Ahora, analizando los rayos 1 y 2, la diferencia de trayectoria es  $FE + EG$ . Para que en  $YY'$  lleguen en fase, es necesario que se cumpla:

$$FE + EG = n\lambda \quad \dots(65)$$

donde  $n$  es un entero. Y como  $FE = d_{hkl} \sin\theta$  y  $EG = d_{hkl} \sin\theta$ , entonces:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \dots(66)$$

esta expresión es conocida como la *Ley de Bragg*, y nos permite conocer el ángulo de difracción,  $\theta_{hkl}$ , en términos de la longitud de onda, y de la distancia interplanar  $d_{hkl}$  de la familia de planos  $hkl$ . Aquí se observa porqué a los haces difractados se les acostumbra llamar "reflexiones" y porqué el ángulo entre el haz incidente y el difractado forman un ángulo  $2\theta$ . El haz difractado de primer orden ocurrirá cuando se cumpla la ley de Bragg a un ángulo  $\theta_{hkl}$  para  $n=1$ , el de segundo orden cuando  $n=2$ , etc. En una reflexión de primer orden los rayos dispersados 1' y 2' podrían diferir en longitud de trayectoria por una longitud de onda, los rayos 1' y 3' por dos longitudes de onda, y así a través de todo el cristal. Los rayos dispersados por todos los átomos en todos los planos estarán completamente en fase y se reforzarán uno con otro para formar un haz difractado en la dirección mostrada.

Una manera equivalente a la ley de Bragg, y que se usa comúnmente es la siguiente:

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta_{hkl} \quad \dots(67)$$

definiendo:

$$\frac{d_{hkl}}{n} = d_{hkl} \quad \dots(68)$$

la ecuación (67) queda:

$$\lambda = 2 d_{HKL} \text{ sen } \theta_{HKL} \quad \dots(69)$$

Puesto que  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de la familia de planos  $hkl$ ,  $d_{HKL}$  será una distancia entre planos no racionales. A los índices HKL se les llama *índices de plano o índices de reflexión*.

Otra forma de la expresión (66) es la siguiente:

$$\frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} = \text{sen } \theta_{hkl} \quad \dots(70)$$

Aquí podemos ver que, ya que la función  $\text{sen}(x)$  es menor o igual a uno, se tiene que  $n\lambda \leq 2 d_{hkl}$ , o bien, cuando  $n=1$ ,

$$\lambda \leq 2 d_{hkl} \quad \dots(71)$$

En un cristal cuya distancia interplanar sea del orden de 3 Å, es necesario que  $\lambda$  sea del orden de 6 Å. De esta manera se puede determinar la longitud de onda de la radiación incidente para que exista difracción, si se conocen las separaciones entre centros dispersores.

## 12.- Construcción de Ewald de la difracción.

La condición para que la difracción de rayos X por un cristal ocurra, puede ser expresada ya sea en términos de la ley de Bragg, ecuación (69), o bien, en términos de las ecuaciones de Laue, ecuaciones (50).

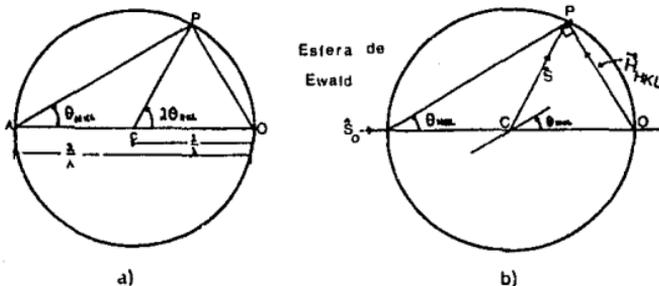
Ewald (1921) propuso una construcción geométrica muy simple que relaciona las dos condiciones anteriores, y da una descripción muy útil de la difracción, que se ilustrará en seguida.

Sea una circunferencia de radio  $1/\lambda$  (figura 15). Ya que un triángulo inscrito en una circunferencia cuyo diámetro coincide con la hipotenusa del triángulo, resulta ser un triángulo rectángulo, entonces, escribiendo la ley de Bragg de la siguiente manera:

$$\text{sen } \theta_{HKL} = \frac{1/d_{HKL}}{2/\lambda} \quad \dots(72)$$

se puede relacionar el segmento OP del triángulo de la figura 15.a, con  $1/d_{HKL}$  y el ángulo opuesto con  $\theta_{HKL}$ . Se demuestra enseguida que el ángulo PCO es  $2\theta_{HKL}$ .

Los ángulos PAO y PCO tienen la misma longitud de arco PO. El triángulo CPA, es isósceles, por lo que tiene dos ángulos iguales, CAP y APC, que es  $\theta_{HKL}$ . El ángulo PCO es un ángulo externo de este triángulo, por lo que la suma de los ángulos iguales del triángulo CPA debe ser igual al ángulo externo del ángulo diferente, es decir:  $\angle PCO = 2\theta_{HKL}$ .



a) b)  
Figura 15. Construcción de la esfera de Ewald.

Recordando que a cada conjunto de índices se le asocia un vector de la red recíproca  $\vec{H} = h\vec{a}_0^* + k\vec{b}_0^* + l\vec{c}_0^*$ ; cuya magnitud es  $1/d_{HKL} = (2\text{sen}\theta_{HKL})/\lambda$ , donde  $\theta_{HKL}$  es el ángulo de Bragg, y su dirección es normal a la familia de planos  $\{hkl\}$ , encontramos las siguientes relaciones: el segmento OP coincide con  $\vec{H}_{HKL}$ ; la dirección del haz incidente dada por  $\vec{S}_0$ , hace un ángulo  $\theta_{HKL}$  con la familia de planos  $\{hkl\}$  del cristal colocado en C, el segmento CP coincide con  $\vec{S}$ , y, de acuerdo a la ecuación (11), el vector  $\vec{H}_{HKL}$  coincide con el vector  $\vec{s}$ , esto es:

$$|\vec{s}| = \frac{2\text{sen}\theta_{HKL}}{\lambda} = \frac{1}{d_{HKL}} \quad \dots(73)$$

Desde este punto de vista la condición para que la difracción ocurra, es que la punta del vector  $\vec{s}$  esté justamente sobre la superficie de una circunferencia de radio  $1/\lambda$ . En tres dimensiones el círculo se convierte en una esfera, a la que se le conoce como *esfera de Ewald* o *esfera de reflexión*.

13.- El problema de la fase.

En la ecuación (18) se expresa la amplitud de dispersión de una distribución de  $n$  dispersores por:

$$\psi_{\text{on}}(2\theta, y) = \sum_{j=1}^n \{\psi_0(2\theta, y)\}_j \exp 2\pi i r_j \cdot s \quad \dots(74)$$

donde  $\{\psi_0(2\theta, y)\}_j$  es la amplitud de dispersión a una distancia  $y$  del  $j$ -ésimo dispersor a un ángulo  $2\theta$  con respecto a la radiación incidente. Si en vez de una distribución discreta de centros dispersores tenemos una distribución de densidad electrónica  $\rho(r)$ , expresada en electrones por unidad de volumen, entonces una diferencial de volumen tendrá una carga puntual efectiva  $\rho(r)dv$  electrones. De esta manera, la amplitud total dispersada de la distribución de densidad electrónica, está dada por:

$$F(s) = \int_V \rho(r) \exp(2\pi i s \cdot r) dv \quad \dots(75)$$

donde la integración se realiza sobre todo el volumen del espacio en el cual  $\rho(r)$  es diferente de cero.  $F(s)$  es la transformada de Fourier de  $\rho(r)$ . Si suponemos que la transformación inversa es válida, entonces:

$$\rho(r) = \int_{V^*} F(s) \exp(2\pi i s \cdot r) dv^* \quad \dots(76)$$

donde la integración se lleva a cabo en el volumen del espacio recíproco donde  $s$  está definido.

Hay un resultado muy importante en cristalografía que se llega a través de considerar la naturaleza periódica de la densidad electrónica en el cristal. Así pues, se dice que la amplitud de dispersión total del cristal es el producto de la transformada de la densidad electrónica dentro de una celda unidad del cristal con la transformada de un conjunto de funciones  $\delta$  colocadas en puntos de una red representando las celdas unidad cubriendo todo el volumen del cristal. La transformada de este conjunto de funciones delta, es otro conjunto de funciones delta colocadas en los puntos de la red recíproca. Así pues, la amplitud difractada para todo el

crystal, se puede considerar como la transformada de Fourier de la densidad electrónica de una celda unidad,  $F(\mathbf{s})$ , colocada en puntos de la red recíproca,  $\mathbf{s} = k\mathbf{a}_0^* + l\mathbf{b}_0^* + m\mathbf{c}_0^*$ , donde la amplitud de dispersión correspondiente al punto  $(hkl)$  de la red recíproca está dado por  $(1/V)F_{hkl}$ .

Reemplazando la integral de la ecuación (76) por sumatorias ya que  $F(\mathbf{s})$  es diferente de cero únicamente en los puntos de red recíproca, tenemos:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp(-2\pi i(hx+ky+lz)) \quad \dots(77)$$

De esta manera, si se conoce el factor de estructura para todas las reflexiones del patrón de difracción, es posible conocer la densidad electrónica para cada punto  $xyz$ , dentro de la celda unidad. La función de densidad electrónica representa la estructura del cristal.

Del patrón de difracción sólo es posible conocer las intensidades, y de ellas la amplitud del factor de estructura. Sin embargo, toda la información sobre la fase se pierde. De aquí que sea imposible determinar la estructura del cristal directamente del patrón de difracción.

Este problema, llamado *problema de la fase*, es el problema básico para la determinación de cualquier estructura cristalina. Para resolver el problema hay varios métodos de los cuales sólo se mencionan algunos a continuación: método de Patterson, métodos directos, método del átomo pesado, y método de dispersión anómala.

#### 14- Extinciones sistemáticas.

A partir de la ecuación (55) es posible calcular el factor de estructura para casos muy simples como los siguientes.

a) Factor de estructura para un solo átomo: supongamos que el átomo se encuentra en el origen, entonces:

$$F = f \exp(2\pi i 0) = f$$

$$F^2 = f^2 \quad \dots(78)$$

- b) Factor de estructura para una celda centrada en la base: esta celda tiene dos puntos equivalentes localizados en 000, y en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ , por lo que:

$$F = f \exp(2\pi i 0) + f \exp(2\pi i (H/2 + K/2))$$

$$= f (1 + \exp(\pi i (H + K))) \quad \dots(79)$$

ya que  $(H + K)$  es siempre un número entero, y:

$$y, \quad \begin{array}{ll} \exp(n\pi i) = -1 & \text{cuando } n \text{ es impar,} \\ \exp(n\pi i) = 1 & \text{cuando } n \text{ es par,} \end{array}$$

entonces:

$$F = 2f \quad \text{cuando } H \text{ y } K \text{ son ambos pares o impares,}$$

$$y, \quad F = 0 \quad \text{cuando } H \text{ y } K \text{ son mixtos.}$$

Cuando sucede que  $H$  y  $K$  son mixtos, es decir, uno es par y el otro impar, el haz de difracción correspondiente a estos índices no aparece. Se dice entonces que se han extinguido sistemáticamente.

- c) Factor de estructura para una celda centrada en el cuerpo: esta celda tiene dos puntos equivalentes cuyas coordenadas son: 000 y  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ , entonces:

$$F = f \exp(2\pi i 0) + f \exp(2\pi i (H/2 + K/2 + L/2))$$

$$= f (1 + \exp(\pi i (H + K + L)))$$

por lo tanto:

$$y, \quad \begin{array}{ll} F = 2f & \text{cuando } (H + K + L) \text{ es par} \\ F = 0 & \text{cuando } (H + K + L) \text{ es impar.} \end{array}$$

- d) Factor de estructura para una celda centrada en las caras: los puntos equivalentes para una celda de este tipo son: 000,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ , y  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , entonces:

$$\begin{aligned}
 F &= f \exp(2\pi i 0) + f \exp(2\pi i (H/2 + K/2)) + f \exp(2\pi i (H/2 + L/2)) + \\
 &\quad f \exp(2\pi i (K/2 + L/2)) \\
 &= f(1 + \exp(\pi i (H + K)) + \exp(\pi i (H + L)) + \exp(\pi i (K + L)))
 \end{aligned}$$

Si H, K y L son todos pares o todos impares, es decir, no mixtos, entonces las tres sumas (H + K), (H + L) y (K + L), son todas pares. Si H, K y L son todos impares entonces la suma de los tres términos es -1, entonces:

$$\begin{aligned}
 y, \quad F &= 4f && \text{para índices no mixtos,} \\
 F &= 0 && \text{para índices mixtos.}
 \end{aligned}$$

Un resumen de las extinciones sistemáticas para cada tipo de red espacial se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 -  
Extinciones sistemáticas en los diferentes tipos de red.

Red de Bravais	Reflexiones presentes	Reflexiones ausentes
Primitiva	Todas	Ninguna
Centrada en:		
cara A	K y L no mixtos	K y L mixtos
cara B	H y L no mixtos	H y L mixtos
cara C	H y K no mixtos	H y K mixtos
el cuerpo	H + K + L par	H + K + L impar
las caras	H, K y L no mixtos	H, K y L mixtos

#### 15.- Métodos experimentales.

Como se recordará en la sección 9 se expresó el hecho de que la condición para que exista un haz difractado cuando un haz de rayos X incide sobre el cristal no ocurre en cualquier dirección de éste, sino está determinada por las ecuaciones de Laue, ecuaciones (50). Sin embargo es posible encontrar un número de soluciones cuando se alinea correctamente el cristal, o se gira con respecto a un eje colineal a uno de los vectores unidad.

En esta sección se verá cómo se puede mover el cristal hasta colocarlo en una posición en la que un haz de difracción particular exista.

Supongamos que tenemos un cristal al que le incide un haz de rayos X monocromático, de longitud de onda  $\lambda$ , en la dirección  $\hat{S}_0$  y consideremos un vector de la red recíproca  $s = h\vec{a}_0 + k\vec{b}_0 + l\vec{c}_0$  como se muestra en la figura 16 en donde también se ha dibujado la esfera de Ewald. Si el cristal se gira con respecto a un eje perpendicular al papel, entonces toda la red recíproca gira con él y el vector  $s$  determina una trayectoria circular como se indica en la figura. Después de haber girado un ángulo  $\alpha$  al cristal, el vector  $s$  interseca con la esfera de Ewald y un haz difractado emerge de él en la dirección  $\hat{S}$ .

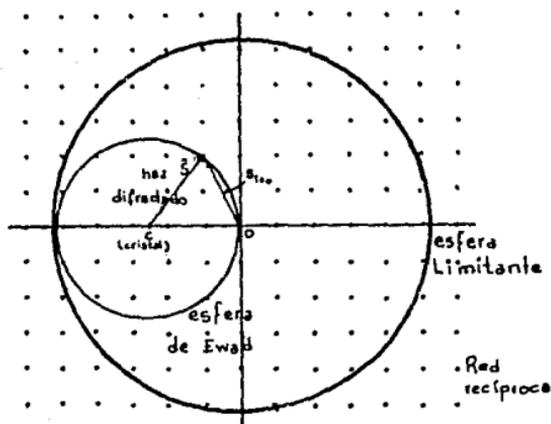


Figura 16. Movimiento del vector  $s$  para originar un haz de difracción en la dirección  $\hat{S}$ .

Como se observa en la figura, todos los puntos de la red recíproca que están dentro de la esfera de Ewald en algún momento la intersectarán produciendo cada uno un haz de difracción particular. Además, no sólo estos puntos, sino en total todos aquellos cuya magnitud cumpla la relación

en algún momento intersectarán la esfera de Ewald. Este proceso lo podemos generalizar a tres dimensiones, girando el cristal con respecto a toda una serie infinita de ejes dando posibilidad a todos los vectores de la red recíproca cuya magnitud cumplan la condición (80) a producir un haz de difracción. Esta condición establece sólo un número determinado de puntos de la red recíproca capaces de difractar a los rayos X incidentes para una longitud de onda dada. A la esfera de radio  $2/\lambda$  centrada en O, se le llama *esfera limitante*.

En un experimento de rayos X lo que se obtiene es un diagrama de los haces de difracción producidos durante el experimento. Este diagrama normalmente se registra sobre una película fotográfica o por medio de un contador electrónico, el cual permite:

- a) identificar el cristal (si es desconocido),
- b) reconocer la simetría del cristal y las dimensiones de la celda unidad, y
- c) determinar las posiciones de los átomos en la celda unidad, esto es, determinar la estructura cristalina.

Distintos métodos nos dan diferente información, si se quiere obtener información sobre la distribución de los átomos en la celda unidad del cristal es necesario tener un monocristal; si, por el contrario, lo que se quiere es sólo caracterizar un determinado compuesto a partir de su diagrama de difracción, es posible identificarlo a partir de una pequeña cantidad de polvo cristalino, aunque no es posible determinar su estructura cristalina.

Los métodos experimentales más utilizados en cristalografía de rayos X se muestran en la Tabla 2, en donde se ha especificado el tipo de muestra, radiación y detector utilizados, así como la información suministrada que se puede obtener del método.

En el presente trabajo lo que se requiere es el cálculo de parámetros de red con alta precisión y exactitud, por lo que se utiliza el método de polvos de Deblje-Scherrer. El siguiente capítulo se dedicará a este método.

Tabla 2  
Métodos Experimentales de Difracción de Rayos X más utilizados.

Método	Radiación	Muestra	Detector	Información Suministrada
Laue	Policromática	Monocristal	Película Fotográfica	Simetría cristalina (Grupo de Laue)
Giro u Oscilación	Monocromática	Monocristal	Película Fotográfica	Parámetros cristalinos
Weissenberg y Precesión	Monocromática	Monocristal	Película Fotográfica	Simetría cristalina (Grupo espacial) Parámetros cristalinos Identificación de estructura cristalina por medio de las intensidades difractadas <sup>1</sup>
Difractómetro	Monocromática	Monocristal	Contador Electrónico	Simetría Cristalina (Grupo espacial)
		Polvo Cristalino	Contador Electrónico	Parámetros de Red Análisis cuantitativo de fases cristalinas por medio de las intensidades difractadas
Deblje-Scherrer	Monocromática	Polvo Cristalino	Película Fotográfica	Parámetros de Red Identificación de fases desconocidas <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Por las tablas de identificación: *Crystal Data*, U.S. Department of Commerce (N.B.S.) y Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

<sup>2</sup> Por las tarjetas de identificación: *Powder Data*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

## CAPITULO IV

### EL METODO DE DEBIJE-SCHERRER

#### 1.- Introducción.

Dentro de los métodos de difracción de rayos X para estudiar sustancias cristalinas, se encuentra el método de polvos de Debiije-Scherrer, llamado así debido a sus iniciadores alemanes P. Debiije y P. Scherrer en 1916. Aunque en un principio se utilizaba sólo para estudiar propiedades cristalográficas, actualmente se utiliza como un medio de identificación de fases cristalinas ya que, a partir del diagrama de difracción, es relativamente fácil y directo, el cálculo de distancias interplanares que cumplen la ley de Bragg, las cuales son características de cada sustancia. Además para el análisis es necesario sólo una cantidad muy pequeña de material cristalino pulverizado, es decir no es necesario tener un monocristal para su identificación. Otra de sus aplicaciones es el cálculo de parámetros de red con alta precisión y exactitud, los cuales se pueden calcular, aunque de manera menos directa, a partir de las distancias interplanares. Sin embargo, el valor real de estos valores, se ve alterado por las fuentes de error involucradas en la metodología experimental. En este capítulo se dará una explicación detallada del método experimental tal y como se realiza actualmente en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la UNAM. Después, haciendo uso de la teoría de difracción de rayos X por cristales, se explicará el fenómeno de difracción de rayos X por el polvo cristalino para poder interpretar su patrón de difracción. Con estos elementos será posible obtener la información necesaria para sus aplicaciones, de las cuales se hará énfasis en el cálculo de parámetros de red, ya que es el tema central de esta tesis. Dentro de este tema se incluyen los estudios de los factores tanto físicos como geométricos, que alteran la determinación precisa y exacta de los valores experimentales, y la forma de corregirlos.

## 2.- Procedimiento experimental.

La muestra por analizar puede ser cualquier fase cristalina, natural o artificial, orgánica o inorgánica. Un ejemplo es el monocristal de NaCl que se muestra en la figura 1, el cual fue crecido artificialmente en el Instituto de Física de la UNAM.

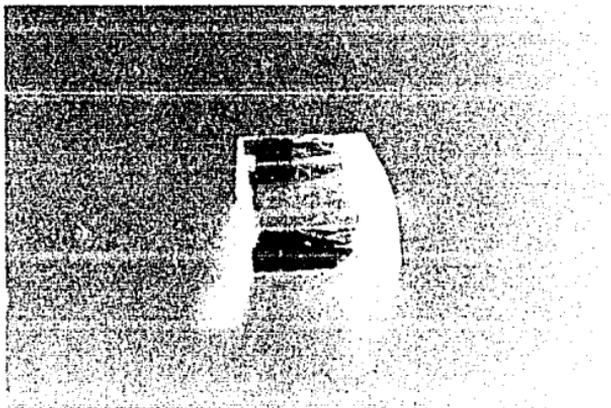


Figura 1. Cristal de NaCl puro.

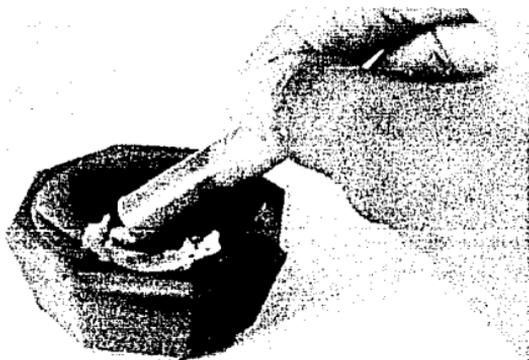
### 1) Preparación de la muestra.

Para pulverizar el cristal, se puede moler en un mortero de ágata como se muestra en la figura 2, o si se trata de un metal puede limarse. Para homogeneizar el tamaño de grano del polvo, se cierne por un tamiz o cedazo con claro de .05 mm aproximadamente (figura 3).

Con el polvo cernido se forma una muestra cilíndrica de 0.5 mm de diámetro y 1 cm de altura aproximadamente. El espesor de la muestra (T) puede calcularse con la siguiente fórmula:

$$T = \frac{2}{\mu} \quad \dots(1)$$

donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal de la muestra para la longitud de onda utilizada.



**Figura 2. Cristal de NaCl pulverizándose en el mortero de ágata.**



**Figura 3. Polvo cristalino de NaCl cirniéndose por un cedazo de .05 mm de diámetro.**

Aunque idealmente la muestra debería contener sólo el polvo cristalino bajo estudio, para mantener unidos los granos de polvo es necesario introducir algún otro material. Éste debe ser tal que no afecte el patrón de difracción de la muestra por analizar. Escencialmente hay tres formas de preparar la muestra las cuales se describen a continuación.

a) Método del tubo capilar: se introduce el polvo dentro de un tubo capilar, ya sea directamente, o bien, mezclado con algún diluyente (Licopodium, tragacanth o algún almidón) para obtener una consistencia óptima. El tubo capilar debe ser lo más delgado posible pues la radiación lo atraviesa dos veces disminuyendo su intensidad. Los capilares utilizados tienen entre 0.3 a 1 mm de diámetro y están hechos de vidrio Lyndemann muy delgado. Una de las terminales del tubo capilar se cierra con una pequeña flama, y por la otra, se introduce el polvo haciendo que calga al fondo con ligeros golpes en la pared del tubo, (figura 4). Una vez lleno se observa a través del microscopio para cerciorarse de que el polvo esté compacto y no haya huecos. Entonces se sella con cera suave (figura 5).

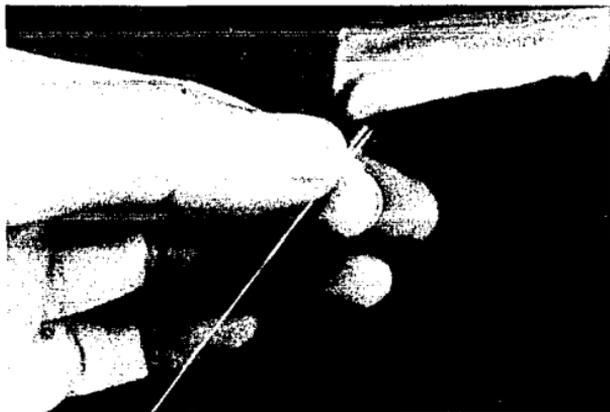


Figura 4. Polvo cristalino introduciéndose en un capilar de vidrio.

Figura 5. Muestra preparada por el método del capilar.

b) Método de la fibra: se coloca el polvo en un portaobjetos. Se sumerge una fibra de vidrio Lyndemann o vidrio pyrex, de aproximadamente .1 mm de diámetro, en cemento, goma, celulosa u otro adhesivo que sea compatible con el material bajo estudio, y en seguida, se rueda sobre el polvo hasta que se cubra con él (figura 6).



Figura 6. Preparación de la muestra por el método de la fibra

c) Método del cigarrillo: se coloca el polvo en un portaobjetos y se le agrega un aglutinante, por ejemplo, cemento Duco (figura 7), con el cual se mezcla hasta formar una pasta suave uniformemente densa (figura 8).

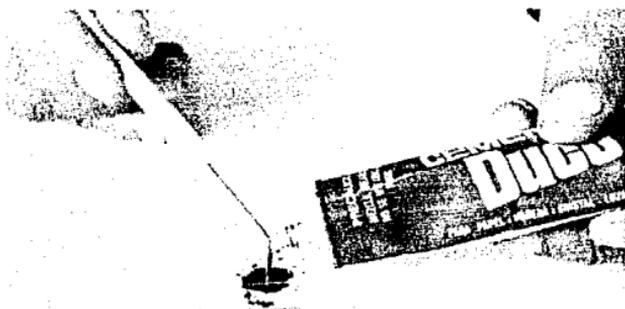


Figura 7. Preparación de la muestra por el método del cigarrillo



Figura 8. Preparación de la muestra por el método del cigarrillo

Se coloca sobre ella un segundo portaobjetos comprimiendo la pasta por presión de los dedos sobre los vidrios (figura 9), hasta formar una película de la mezcla entre los dos vidrios. Se desliza el segundo portaobjetos sobre el primero hasta que se separen quedando una película delgada sobre cada uno de los dos vidrios (figura 10).



Figura 9. Preparación de la muestra por el método del cigarrillo



Figura 10. Preparación de la muestra por el método del cigarrillo

En seguida, sin dejar que la mezcla endurezca, se corta un rectángulo de aproximadamente 0.5 a 1.0 cm y se levanta del vidrio con una navaja (figura 11) obteniéndose una laminilla de la muestra la cual se enrolla con los dedos formando un cigarrillo lo más delgado y homogéneo posible (figura 12).



Figura 11. Preparación de la muestra por el método del cigarrillo



Figura 12. Preparación de la muestra por el método del cigarrillo

La muestra, preparada por cualquiera de estos tres métodos, se coloca en un casquillo de cobre cuidando que el eje del cilindro de la muestra coincida con el eje del casquillo. Este casquillo está listo para montarse en la cámara (figura 13).



Figura 13. Muestra preparada por el método del capilar montada en un casquillo de cobre.

ii) Montaje de la muestra en la cámara.

Este paso consiste en colocar el portacasquillos con la muestra en la cámara. Para la mejor comprensión de este paso y los siguientes, se da una descripción detallada de la cámara de polvos de Debijs-Scherrer.

A) Descripción de la cámara. La cámara está hecha de metal cromo plateado, (figuras 14 y 15), y consta esencialmente de cinco partes que son las siguientes:

- 1) Cuerpo de la cámara (a) y tapadera (b),
- 2) Sistema para el haz incidente y el haz transmitido: colimador (c) y captor (d),
- 3) Portacasquillos (e) y sistema de alineamiento: tornillo de alineamiento (f), y tornillo cardioide (g),
- 4) Sujetador de la película (h), y
- 5) Base o soporte del cuerpo de la cámara (i).

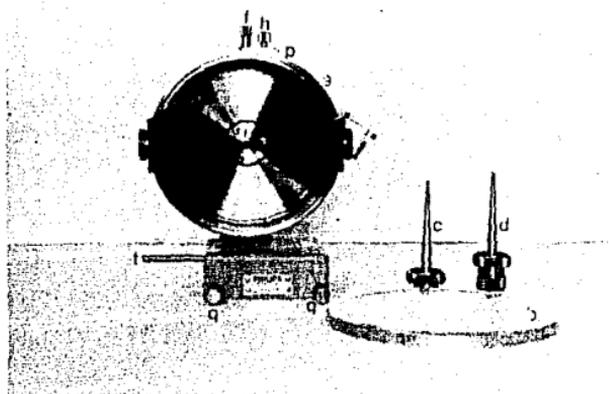


Figura 14. Cámara de Debye-Scherrer, vista frontal.

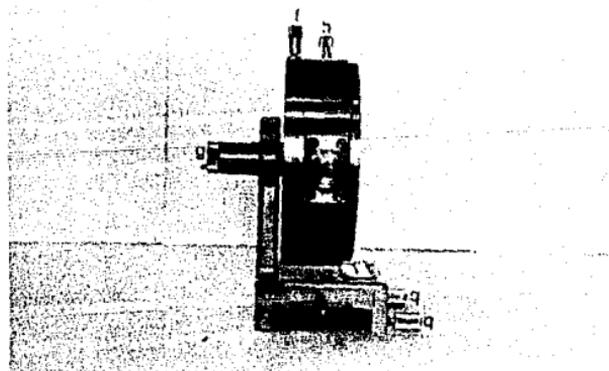


Figura 15. Cámara de Debye-Scherrer, vista lateral.

Cada una de estas partes se describe a continuación:

- 1) Cuerpo de la cámara y tapadera: el cuerpo de la cámara es un cilindro de metal de 3.937 cm de altura. Una de sus bases está pegada a él, y la otra es la tapadera que sella perfectamente para evitar el paso de luz al interior de la cámara. Su radio puede ser de dos tamaños: 57.296 cm, a la que se le llama cámara *grande*, ó 28.648 cm, a la que se le llama cámara *chica*. Ambas son iguales excepto por el tamaño, por lo que la presente descripción se aplica a cualquiera de ellas.
- 2) Sistema de haz incidente y transmitido: la superficie del cilindro tiene dos orificios uno frente a otro. Por uno se introduce el colimador, y, por el otro, el captor, ya sea que se atornillen, o entren a presión. Por el colimador entra la radiación al interior de la cámara, y el captor detiene el haz transmitido.

El colimador consiste de un tubo hueco de forma cónica apuntando hacia el centro de la cámara. En la parte interna tiene dos discos de plomo con una abertura central para definir el haz incidente que entra en la cámara en un haz de rayos lo más paralelos posibles (figura 16).

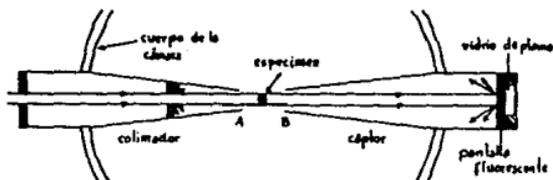


Figura 16. Sección transversal del esquema del colimador y del captor en la cámara de Debiije-Scherrer.

La forma como se colima el haz incidente se muestra en la figura 17. La fuente de radiación (S) se muestra en forma cuadrada de altura  $h$ , y las dos aberturas circulares, de diámetros  $d$ , separados por una distancia  $u$ , donde  $u$  es grande comparada con  $d$ .

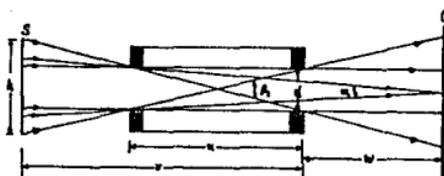


Figura 17. Esquema de un colimador circular de radio  $d$ .

Los rayos convergentes de los vértices de la fuente se cruzan en el centro del colimador y entonces divergen. El ángulo máximo de divergencia está dado por:

$$\beta_2 = \frac{2d}{u} \text{ radianes} \quad \dots(2)$$

y el centro del colimador se puede considerar como el origen virtual de estos rayos divergentes. Del colimador emergen no sólo rayos paralelos y divergentes, sino también convergentes, cuyo ángulo máximo está dado por:

$$\alpha = \frac{d}{u + w} \text{ radianes} \quad \dots(3)$$

donde  $w$  es la distancia de la salida del colimador al cristal. De estas dos ecuaciones se puede calcular la diferencia máxima entre rayos no paralelos. Para valores típicos de  $d=0.5$  mm,  $u=5$  cm, y  $w=3$  cm, nos da  $\beta = 1.15^\circ$  y  $\alpha = 0.36^\circ$ , lo que da una diferencia de  $0.79^\circ$ .

Al pasar los haces por la abertura 2, el plomo puede producir líneas de difracción, por lo que se coloca un tercer diafragma (figura 16) al final del colimador, para detener esos haces difractados y no se confundan con el patrón de difracción de la muestra por analizar.

Hay dos tipos de colimadores de acuerdo a la forma de las aberturas de los discos internos del tubo, circulares y lineales. Los primeros tienen forma circular, y los segundos forma rectangular. Los colimadores lineales tienen los lados mayores del rectángulo paralelos al eje de la muestra, por lo que aumenta el volumen de muestra expuesta a la radiación. Esto tiene la ventaja de disminuir el tiempo de exposición, pero requiere mayor precisión en la alineación de la muestra en la cámara.

El captor es un tubo similar al colimador, pero no tiene hendiduras internas, y el final está cerrado por tres discos de diferente material en el siguiente orden: papel negro para impedir el paso de luz externa al interior de la cámara, pantalla fluorescente con vista al frente para asegurarse que hay haz transmitido cuando se monta la cámara a la fuente de rayos X, y, finalmente, una pieza densa de vidrio de plomo para prevenir la salida del haz transmitido al exterior y proteger al operador cuando realiza las observaciones.

Además de las funciones descritas del colimador y del captor, ambos tienen la función de minimizar la extensión de aire que atraviesan el haz incidente y el haz transmitido, y así, disminuir la dispersión por aire. La separación entre los vértices del colimador y del captor es de 11 mm para una cámara grande. Su forma afilada evita, lo más posible, la interferencia de los haces difractados a pequeño y grande ángulo.

3) Portamuestras y sistema de alineamiento: en la base del cuerpo de la cámara se encuentra centrado un disco (a, figura 18) que a su vez tiene centrado un cilindrito hueco (b, figura 18) donde entra el casquillo que porta la muestra. Este disco puede girarse por medio de un tornillo cardíode que se encuentra en la parte trasera de la cámara (g figura 15).

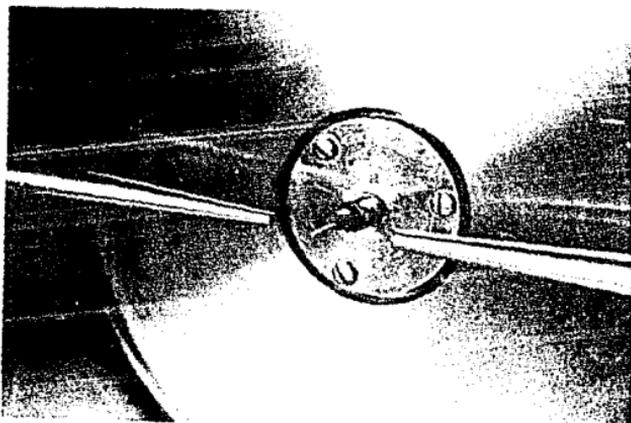


Figura 18. Portacasquillos de la cámara de Debye-Scherrer.

En la parte superior del cuerpo de la cámara se encuentra el tornillo de alineamiento (f figuras 14 y 15), el cual permite desplazar el disco hacia abajo como se muestra en la figura 19.

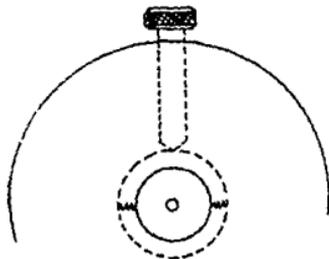


Figura 19. Esquema del sistema de alineamiento.

- 4) Sujetador de la película: la película se pega sobre la superficie interna del cilindro de la cámara, dejando una de sus terminales en un sujetador fijo (s' figura 20), y la otra en un sujetador deslizante (s figura 20), que se mueve por medio de una placa (p figura 13) que se encuentra en la parte superior del cuerpo de la cámara. Un tornillo (h figura 13) mantiene fija la posición correcta de la película. Este arreglo geométrico de colocar la película en la cámara se le debe a Straumanis (1949). La forma de la película, para este arreglo, debe ser un rectángulo cuyas medidas sean, casi el perímetro de la cámara, es decir casi 360 mm para cámara grande, o casi 180 mm para cámara chica, de lado mayor, y de lado menor, un poco menos que la altura del cilindro de la cámara, es decir, 35 mm aprox. A la película se le hacen dos orificios por donde pasan el colimador y el captor.

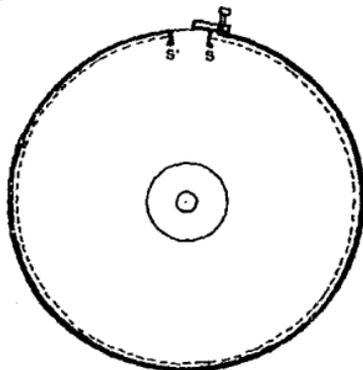


Figura 20. Sujetador de la película en una cámara de Debijs-Scherrer preparada para un arreglo de Straumanis.

- e) Base o soporte del cuerpo de la cámara: la base de la cámara está hecha de metal pesado, tiene forma rectangular con hendiduras por debajo para deslizarse en el brazo del equipo de rayos X.

Dos tornillos (q y q' figuras 14 y 15) sujetan la posición de la cámara en el brazo, y un tornillo largo (t figura 13) en la parte delantera sirve para abrir la ventana del generador de rayos X.

Para colocar la muestra en el portacasquillos de la cámara, es más fácil introducir el casquillo con unas pinzas y habiendo retirado previamente el colimador y el captor.

iii) Alineación de la muestra en la cámara.

Una vez que se ha colocado el casquillo de cobre en la cámara, el siguiente paso es de primordial importancia para obtener una buena eqsgrafía, y consiste en alinear la muestra en el eje de la cámara. La forma básica para una buena alineación es la siguiente.

Se coloca el colimador a la cámara, una lente de aumento en la entrada del colimador y una pantalla iluminada en la entrada del captor. Con el tornillo cardioide se gira la muestra observándola simultáneamente a través de la lente. Cuando la muestra se encuentra en la parte más alta del claro del colimador, se desplaza hacia abajo con ayuda del tornillo de alineamiento, hasta que la muestra se observe en la parte media del campo visual. Se regresa el tornillo de alineamiento, y se vuelve a girar la muestra. Si se observa que ésta sube y baja, se vuelve a repetir el proceso de bajarla con el tornillo de alineamiento, hasta que se observe que la muestra ya no se mueve. De esta manera el eje del cilindro de la muestra habrá coincidido con el eje central de la cámara, y se dice que la muestra está alineada.

iv) Colocación de la película en la cámara.

Una vez que la muestra ha sido alineada, se prosigue a colocar una película virgen, sensible a los rayos X, en la cámara, para lo cual es necesario trabajar en la oscuridad total.

La película previamente cortada y perforada, se expande con los dedos sobre la superficie interna del manto del cilindro. Una vez bien colocada se sujeta con el tornillo de ajuste. Se colocan el colimador y el captor, y se tapa. De esta manera la cámara ha quedado cargada.

v) Colocación de la cámara en el equipo de rayos X.

El siguiente paso es colocar la cámara directamente en el generador de rayos X para la exposición, pero muchas veces es necesario hacer un paso previo de alineación de la cámara, por lo que antes de proseguir, se hará una breve descripción del generador utilizado en el desarrollo de este trabajo, y después del proceso de alineamiento.

A) Descripción del generador de rayos X.

El generador de rayos X del Laboratorio de Rayos X del IFUNAM, es de marca Philips, modelo PW 1729 (figura 21). Tiene cuatro ventanas, dos de las cuales pueden utilizarse para cámaras de Deblje-Scherrer (2 y 3 figura 22). Debajo de cada una de estas ventanas, y casi perpendicularmente, hay un riel por donde puede deslizarse la cámara (r y r' figura 22).

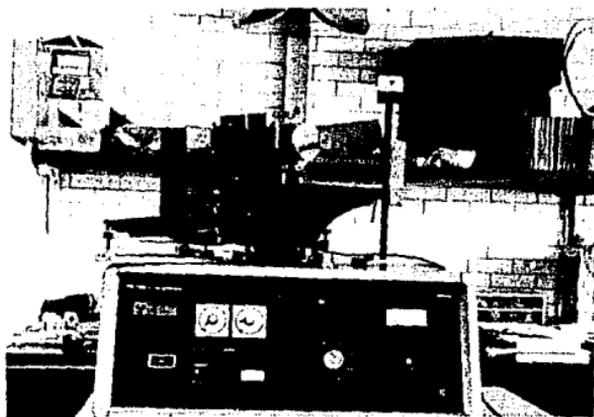


Figura 21. Generador de rayos X, marca Philips PW 1729.

La ventana tiene una abertura circular que se cubre con un disco (f figura 23) que gira para permitir el paso del colimador a la ventana. Esta se abre por medio de un botón (b figura 22) que se encuentra debajo de este disco y por encima del riel.

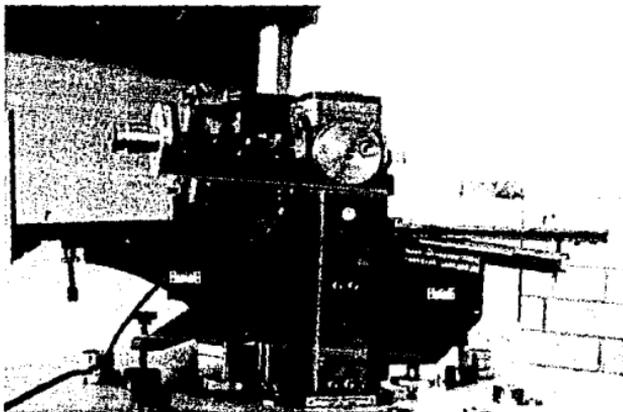


Figura 22. Ventanas del generador de rayos X.



Figura 23. Cámara de Debye-Scherrer colocada a la ventana del generador de rayos X.

Al introducir la cámara por el brazo del riel, el tornillo largo de la base de la cámara aprieta este botón simultáneamente a la posición correcta del colimador en la ventana (figura 23). Para evitar la salida de radiación al exterior al pasar de la ventana al colimador, se coloca un dispositivo de metal llamado *túnel Azárof* (a figura 23), que consiste de un pequeño tubo de cobre cuyas terminales embonan perfectamente, por una parte al colimador, y por la otra a la ventana del equipo. Detrás de la ventana hay un disco (d figura 23) que contiene diversos tipos de filtros: V, Mn, Fe, Ni y Zr. Este disco se gira para escoger el filtro deseado, o también hay una posición para la cual no se filtra la radiación.

#### B) Alineación de la cámara en la ventana.

Quando el haz de rayos X entra a la cámara, la pantalla del captor debe fluorescer, si ésto no sucede, quiere decir que el haz de rayos X no ha entrado a la cámara. Puede ser por dos razones: que la ventana no haya sido abierta, o que la posición del colimador en la ventana no esté a la altura adecuada y sea el mismo túnel azárof el que impide entrar la radiación en la cámara. Cuando se trata del primer caso, simplemente debe asegurarse que el tornillo abra la ventana. En el segundo caso debe hacerse un alineamiento del riel para subir o bajar la cámara, según sea necesario. Para este alineamiento se utilizan los tornillos niveladores que se encuentran en la base del brazo (t figura 21). Durante este proceso se debe emplear la cámara vacía pero cerrada y observar la pantalla del captor. Cuando ésta fluoresca a su máxima intensidad, entonces se tendrá la altura adecuada, y se dice que la cámara está alineada. Para mayor eficiencia de trabajo este paso debe ser previo a la preparación de la cámara, para que no sea necesario descargarla y volverla a cargar.

vi) Exposición de la muestra a los rayos X.

Durante la exposición de la muestra a los rayos X, se gira la muestra con un motor eléctrico (figura 24). El tiempo de irradiación depende de la muestra, de la intensidad y longitud de onda del haz de rayos X, y del tipo de película sensible.

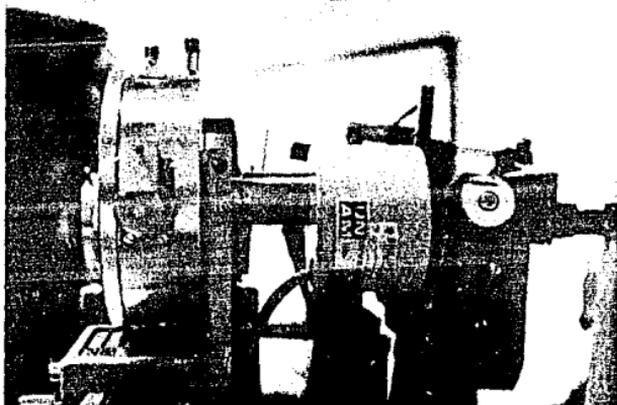
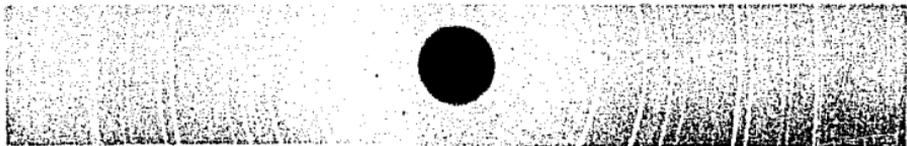


Figura 24. Motor eléctrico para girar la muestra durante la exposición a los rayos X.

vii) Revelado de la película.

Al término de la exposición, se revela la película obteniéndose un patrón como el que se muestra en la figura 25.



Zona de transmisión.



Zona de retrorreflexión.

Figura 25. Patrón de Debye-Scherrer de  $TiO_2$ .

viii) Lectura y medición de la equisgrafía de Debye-Scherrer.

Para el análisis experimental, una vez que se ha obtenido la equisgrafía de Debye-Scherrer, se prosigue a medir directamente de la película, la longitud de las separaciones entre cada pareja de arcos. Para esto se utiliza un vernier-caja de luz (figura 26).

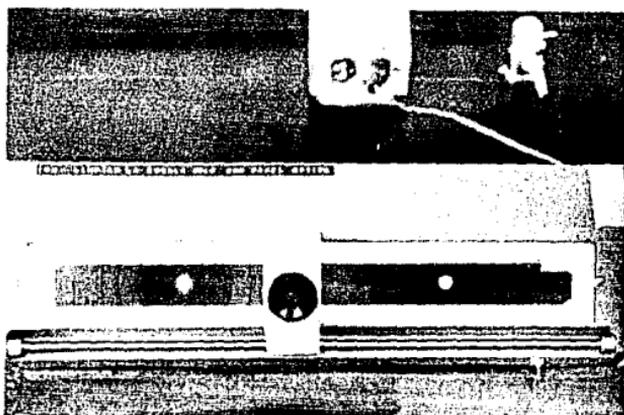


Figura 26. Equisgrafía de Debye-Scherrer sobre el vernier-caja de luz.

Esta caja tiene una pantalla de vidrio ópalo traslúcido que se ilumina con una fuente de luz fría que se encuentra en el interior de la caja, y suficientemente separada de la pantalla para evitar expansiones térmicas de la escala milimétrica que tiene la pantalla. Esta escala abarca 360 mm. Por medio de un cursor se desliza una lente de aumento cuyo aumento es de 2.5 X. Debajo de la lente hay una marca lineal, delgada, perpendicular a la escala. El cursor puede deslizarse paralelo a la escala de dos formas: manualmente para colocarlo en alguna marca de la escala milimétrica, y con la ayuda de un tornillo micrométrico, cuya resolución es de .025 mm, para desplazarlo entre milímetro y milímetro.

Para medir las separaciones entre arcos, se coloca la película sobre la pantalla de manera que la zona de transmisión quede al lado izquierdo del observador, y la zona de retroreflexión, al lado derecho (la zona de retroreflexión se distingue de la zona de transmisión porque en ella se resuelven los dobletes de la radiación  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ ). Al colocar la película hay que cuidar que la

dirección del lado mayor de la película quede paralela a la escala de la pantalla (figura 27).

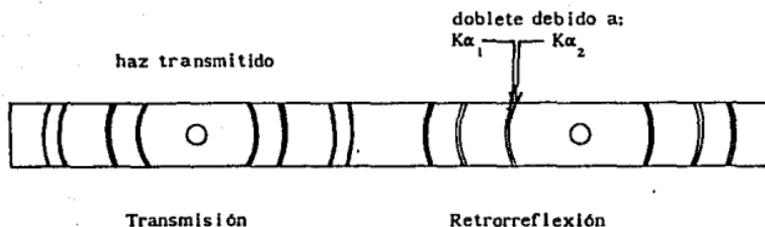


Figura 27. Diagrama de una equisgrafía de Debije-Scherrer.

Para facilitar el procedimiento, se siguen las siguientes definiciones y convenciones: cada pareja de arcos tiene un arco derecho y un arco izquierdo, donde izquierdo y derecho se definen sobre la película, así colocada, con respecto al haz transmitido (figura 28). Cada uno de estos arcos tiene un límite externo y un límite interno, es decir cada arco tiene un ancho determinado. El límite interno es el más cercano al haz transmitido, y el límite externo es el más alejado. Cada pareja de arcos se numera en forma creciente conforme la separación entre arcos aumenta. A los arcos provenientes de la radiación  $K\bar{\alpha}$  se les asignarán números enteros, a los provenientes de la radiación  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  se les asignará el número entero correspondiente más .1 y .2 respectivamente, y a los arcos provenientes de la radiación  $K\beta$ , se les sumará .4.

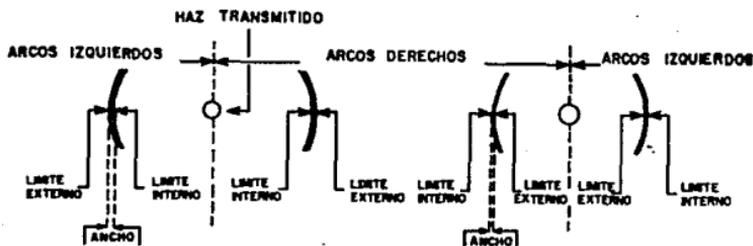


Figura 28. Definiciones y convenciones de la equisgrafía de Debije-Scherrer para su medición.

### 3.- Fundamentos teóricos.

A continuación se interpretará el patrón de Debye-Scherrer con base en los fundamentos teóricos explicados en el capítulo III, y se obtendrá una relación entre las medidas experimentales y las propiedades físicas de la muestra pulverizada.

#### i) Geometría de la difracción según el tratamiento de Ewald.

La muestra pulverizada que se utiliza en este método consiste de un gran número de pequeños cristallitos, cada uno de ellos tiene su red puntual, y por lo tanto su red recíproca, orientadas al azar respecto al haz incidente.

Debido al gran número de orientaciones es muy probable que existan todas las orientaciones posibles que la red recíproca puede tener, de tal manera que un vector cualquiera de la red recíproca, digamos  $\vec{H}_{HKL}$ , tendrá todas las orientaciones posibles respecto a un origen común, al cual llamaremos O. El número infinito de puntos de las posiciones de este vector formarán la superficie de una esfera (figura 29).

La red recíproca del espécimen será la superposición de todas las redes recíprocas. En total, la red recíproca del espécimen es una familia de esferas concéntricas en O, de radios  $|\vec{H}_{HKL}|$ .

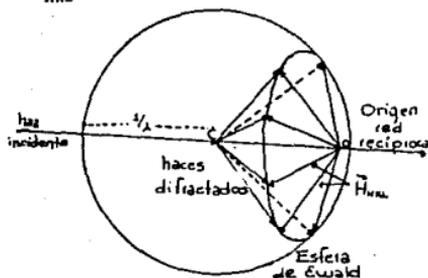


Figura 29. Interpretación de la difracción según Ewald.

Las esferas de la red recíproca que intersectan con la esfera de Ewald, son aquellas que cumplen:

$$|\vec{r}_{HKL}| < 2/\lambda \quad \dots(9)$$

La intersección de una esfera de la red recíproca con la esfera de Ewald es una circunferencia, por lo que las direcciones de los haces difractados, son conos de difracción como se muestra en la figura 30. Así, los haces difractados por toda la muestra, darán lugar a un conjunto coaxial de conos de haces de difracción. Cada uno de estos conos se identifica con la triada de índices HKL del vector recíproco  $\vec{r}_{HKL}$ .

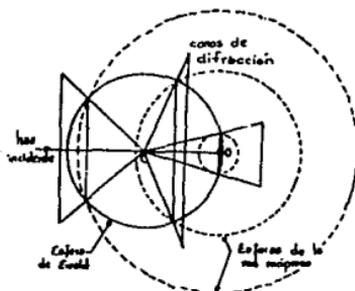


Figura 30. Intersección de la red recíproca con la esfera de Ewald.

## ii) Geometría de la difracción según la ley de Bragg.

Como hemos dicho el espécimen de este método consiste de un gran número de pequeños cristallitos orientados al azar. Cuando un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre ella hay una gran posibilidad de que un subconjunto de los cristallitos estén orientados con respecto al haz incidente de tal manera que alguna de sus familias de planos de red, por ejemplo la familia  $\{HKL\}$  con distancia interplanar  $d_{HKL}$ , forme con el haz un ángulo  $\theta_{HKL}$ , que satisfaga la Ley de Bragg:

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

donde HKL son los índices de reflexión, no de Miller.

Cuando esto ocurre, cada grano del subconjunto difracta un

haz a un ángulo  $2\theta_{HKL}$  con respecto al haz incidente. El conjunto de haces difractados por este subconjunto de granos forma el manto de un cono cuyo ángulo semiapical es  $\theta_{HKL}$  y cuyo eje coincide con la dirección del haz incidente. Lo mismo sucede para todas las familias de planos de la red cristalina del espécimen, cuyas distancias interplanares tengan posibilidad de satisfacer la ley de Bragg con la longitud de onda de la radiación incidente. De esta manera, los haces difractados por toda la muestra, dan lugar a un conjunto coaxial de conos de haces de difracción. Cada uno de estos conos se identifica con la triada de índices (HKL) de la familia de planos que le dió origen.

Hemos encontrado que ambas interpretaciones, la de Bragg y la de Ewald, son completamente equivalentes.

iii) Interpretación del patrón de difracción de Debye-Scherrer.

Cada cono de difracción velará la película, colocada alrededor de la muestra, produciendo un par de arcos o líneas denominadas HKL (figura 31). El conjunto de estos pares constituye el patrón de difracción de rayos X de Debye-Scherrer.

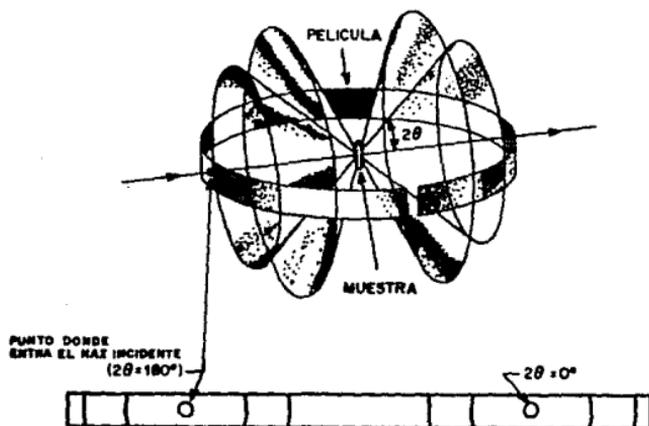


Figura 31. Intersección de los conos de difracción con la película.

Los arcos que se encuentran alrededor del orificio del captor son producidos por los conos de difracción con ángulos  $2\theta_{HKL}$  menores que  $90^\circ$ . A esta zona de la película se le llama *zona de transmisión*. Los arcos HKL producidos por los conos de difracción con ángulos semiapicales mayores que  $90^\circ$ , se encuentran alrededor del orificio del colimador. A esta zona de la película se le llama *zona de retrorreflexión*. Una característica importante del patrón en esta zona es que resuelve los pares producidos por la radiación  $K\alpha_1$  de los producidos por la radiación  $K\alpha_2$ .

- a) Relación entre el ángulo de difracción y la longitud de las separaciones entre cada pareja de arcos del patrón: si el ángulo semiapical de un cono de difracción es  $2\theta_{HKL}$ , el ángulo de la apertura total de un cono será  $4\theta_{HKL}$ , como se muestra en la figura 32.

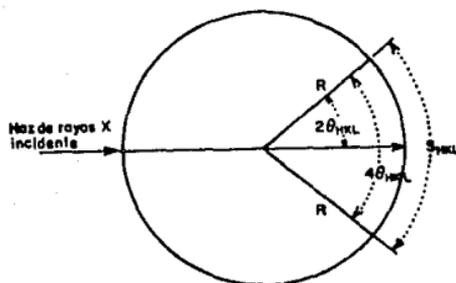


Figura 32. Relación entre el ángulo de difracción  $\theta_{HKL}$  y la longitud entre la separación entre arcos  $S_{HKL}$ .

Las longitudes de arco  $S_{HKL}$  medidas sobre la película, guardan la siguiente relación con el ángulo  $\theta_{HKL}$ :

$$4\theta_{HKL} R = S_{HKL} \quad \dots(11)$$

donde  $R$  es el radio de la cámara y el ángulo está en radianes. Despejando  $\theta_{HKL}$  de esta última obtenemos:

$$\theta_{HKL} [\text{rad}] = \frac{S_{HKL} [\text{mm}]}{4R [\text{mm}]} \quad \dots(12)$$

y convirtiendo a grados se tiene:

$$\theta_{HKL} [\text{grados}] = \frac{180^\circ}{\pi} \frac{1}{4R [\text{mm}]} S_{HKL} [\text{mm}] \quad \dots(13)$$

Pero la cámara ha sido construida expresamente con un radio de:

$$R = \frac{180}{\pi} [\text{mm}] \quad \dots(14)$$

para cámara grande, y:

$$R = \frac{90}{\pi} [\text{mm}] \quad \dots(15)$$

para cámara chica.

Sustituyendo (14) y (15) en (13), nos queda:

$$\theta_{HKL} [\text{grados}] = \frac{S_{HKL}}{4} \quad \dots(16)$$

para cámara grande, y:

$$\theta_{HKL} [\text{grados}] = \frac{S_{HKL}}{2} \quad \dots(17)$$

para cámara chica.

b) Relación entre las posiciones de las líneas y la distancia interplanar.

A partir de la medición de las separaciones entre arcos del patrón de difracción, es posible calcular el ángulo de Bragg por medio de las ecuaciones (16) ó (17) según sea el caso. Con él, entonces, se pueden calcular las distancias interplanares correspondientes a cada pareja de arcos del patrón, sustituyendo  $\theta_{HKL}$  en la ley de Bragg, ecuación (10), y despejando  $d_{HKL}$ :

$$d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{HKL}} \quad \dots(18)$$

y las incertidumbres son:

$$\Delta^+ d_{HKL} = \left| \frac{\lambda + \Delta\lambda}{2 \sin(\theta_{HKL} - \Delta\theta_{HKL})} - d_{HKL} \right| \quad \dots(19)$$

$$\Delta^- d_{HKL} = \left| \frac{\lambda - \Delta\lambda}{2 \sin(\theta_{HKL} + \Delta\theta_{HKL})} - d_{HKL} \right| \quad \dots(20)$$

De la ecuación (18), se puede observar que el valor de la distancia interplanar disminuye conforme el ángulo de Bragg aumenta.

- c) Relación entre cada pareja de arcos del patrón de difracción y los índices de reflexión.

Cada pareja de arcos del patrón es producida por una familia de planos  $\{HKL\}$ . Al proceso de asignar a cada pareja de arcos del patrón sus índices  $HKL$  correspondientes, se le conoce como *indexación*.

Sin embargo, no hay una manera directa de realizar este proceso, pues la única información que se obtiene del patrón de difracción, es el ángulo de Bragg, y, a partir de él se puede calcular la distancia interplanar de la familia de planos correspondiente, pero no así, sus índices. La forma como se relacionan los índices con la distancia interplanar, es por medio de las ecuaciones de la Tabla 3 del capítulo I. Estas ecuaciones relacionan la distancia interplanar con los índices, por medio de los parámetros de red de la celda unidad del cristal. Así, si se conocieran estos últimos valores, se podría indexar fácilmente el patrón de difracción, pero en realidad estos valores son desconocidos inicialmente. Hay varios métodos para la indexación de patrones de difracción de Debye-Scherrer, en el capítulo siguiente se muestra la metodología desarrollada que es parte del presente trabajo, para indexar este tipo de patrones.

#### 4.- Aplicaciones.

##### 1) Identificación de fases cristalinas.

Esta es una de las aplicaciones más usuales del método de polvos, determinar la composición química de un cristal. No importa que el cristal sea la mezcla de varias fases, por este método es posible determinar sus componentes, y de alguna manera, el porcentaje de cada elemento. Existen otros métodos para la determinación de la composición química de un compuesto, como son métodos químicos, microscopio polarizador, espectroscopia óptica, fluorescencia y absorción de rayos X, etc., pero únicamente por difracción de rayos X es posible identificar todas las sustancias cristalinas. Los otros métodos son análisis complementarios, particularmente cuando se trata de una mezcla muy compleja.

Cada fase cristalina diferente origina un patrón de difracción característico de esa fase. De la misma manera, si dos polvos originan patrones de difracción iguales, querrá decir que los dos materiales son el mismo, no hay materiales iguales que den patrones diferentes. Ésta es la base para la identificación de fases cristalinas desconocidas. El método fue propuesto por J. D. Hanawalt, H. W. Rinn y L. K. Frevel en 1938. Actualmente se le conoce como Método Hanawalt. Existe un catálogo llamado *Powder Diffraction file*, publicado por el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), consiste de un índice y una colección de tarjetas individuales. El índice contiene todas las sustancias cristalinas estudiadas por alguno de los métodos de polvos, (difractómetro, Debye-Scherrer o Gandolfi) y las tarjetas contienen la información de cada sustancia. Cada tarjeta contiene la siguiente información:

- a) Los valores de las distancias interplanares e intensidades relativas, de las tres líneas más intensas en orden de mayor a menor intensidad. Las intensidades se determinan con base a 100 sobre la línea más intensa.

- b) El nombre del material, fórmula química, nombre mineral o fórmula estructural, según se trate de un mineral o de un compuesto orgánico.
- c) Técnicas y condiciones experimentales utilizadas. Grupo o personas que hicieron el estudio.
- d) Datos cristalográficos como son: parámetros de red, grupo espacial, etc.
- e) Datos ópticos.
- f) Observaciones del material bajo estudio.
- g) Una lista completa de las distancias interplanares de todos los haces de difracción observados en el patrón del método empleado, las intensidades relativas y los índices de reflexión determinados, si es posible.

En la esquina superior izquierda aparece un número por el cual se identifica la tarjeta, el primer número se refiere al volumen de la colección de tarjetas, y el segundo al número de tarjeta de ese volumen. El National Bureau of Standards ha publicado durante años, datos de alta precisión para los compuestos más comunes. Estas sustancias están marcadas con una estrella.

El índice se utiliza para encontrar la tarjeta, ya sea, conociendo el nombre químico de la sustancia o conociendo los valores de las distancias interplanares del patrón de difracción. Consiste de dos volúmenes, uno para fases orgánicas, y otro para fases inorgánicas. Ambos se publican anualmente. En la primera parte de cada volumen, se ordenan, en orden decreciente, tríadas de los valores de  $d_{HKL}$  de las líneas más intensas con sus intensidades relativas. En la segunda parte se ordenan las sustancias por su nombre químico, en orden alfabético. Hay una segunda lista de las sustancias que sean minerales, o bien, si se trata de compuestos orgánicos, los nombres químicos seguidos del contenido de carbón en orden creciente. Cada lista da el número de volumen y de tarjeta que contiene toda la información.

El método Hanawalt para identificar una sustancia cristalina a partir de los valores experimentales de las distancias interplanares de cada una de las líneas del patrón de difracción, y de sus intensidades relativas, es el siguiente: primero, se escogen las distancias interplanares de las tres líneas más intensas del patrón de difracción y se buscan en el índice; segundo, se busca la tarjeta que contiene la información, si el valor de todas las distancias interplanares del archivo coincide con todo el conjunto medido, así como sus intensidades, entonces la fase bajo estudio podría ser identificada como la fase archivada.

## ii) Determinación del sistema cristalino.

En el método de polvos las simetrías del sistema cristalino se pierden en el patrón de difracción. Sin embargo, cada sistema cristalino tiene cierta distribución general de líneas.

Para el sistema cúbico las reflexiones pueden ocurrir en una de las tres secuencias ilustradas en la figura 33. Cuando la red es primitiva se observan siete líneas espaciadas regularmente seguidas de un espacio y siete líneas más, etc. Para las redes centradas en el cuerpo, y centradas en la cara la secuencia se reduce de siete líneas a tres y dos.

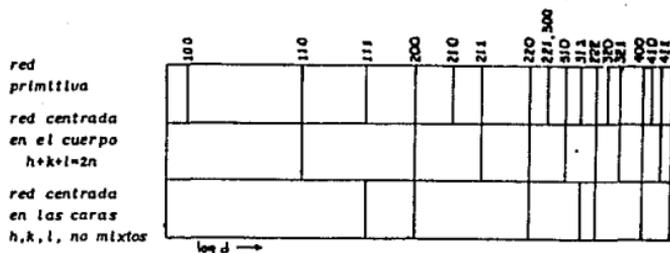


Figura 33. Distribución de las líneas de difracción en un patrón de Debye-Scherrer producido por un cristal perteneciente al sistema cúbico.

Cuando el número de líneas es aún bastante más pequeño, pero las reflexiones están agrupadas en grupos menos regulares, es muy probable que el material pertenezca a uno de los sistemas uniaxiales. Conforme la densidad de líneas aumenta, es muy probable que la simetría decrezca. Un ejemplo del incremento de líneas en el patrón de difracción, conforme la simetría de la celda unidad decrece, se muestra en la figura 34. Aquí se muestra la representación gráfica de los patrones de difracción calculados por Gerward et al. (1986). Los autores presentan la forma de desdoblamiento de las líneas del patrón de difracción, a partir de las deformaciones de una red con celda FCC (cúbica centrada en las caras).

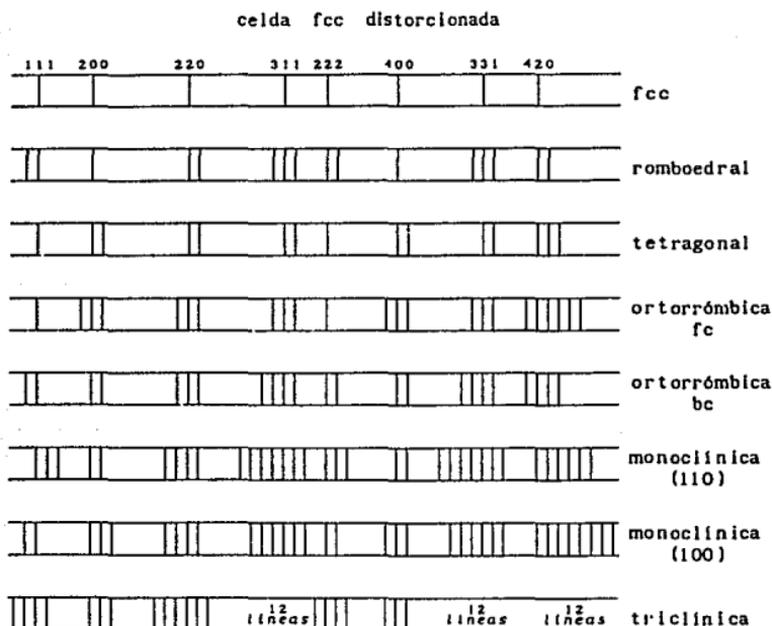


Figura 34. Efectos de la distorsión de una celda FCC sobre los patrones de difracción de Debye-Scherrer.

### III) Determinación de la red de Bravais.

A partir de las extinciones sistemáticas, es posible determinar el tipo de red de Bravais que forma el compuesto. Si ya se tiene indexado el patrón de difracción, bastará observar qué relaciones guardan los índices entre sí. De acuerdo a la tabla 1 del capítulo III, si los índices  $KL$  son no mixtos, se trata de una red tipo C, etc.

### IV) Determinación de los parámetros de red.

Cuando se tiene indexado el patrón de difracción de Debye-Scherrer, es fácil calcular los parámetros de red por medio de las relaciones entre los parámetros de red y las distancias interplanares, Tabla 6 del capítulo I.

Para cada sistema cristalino hay que resolver un sistema de  $N$  ecuaciones con  $N$  incógnitas. Por ejemplo el caso más sencillo es el sistema cúbico, el cual tiene solamente una incógnita,  $a_0$ . Así, para este sistema sustituyendo  $d_{HKL}$ , se tiene:

$$a_0 = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{\sin \theta_{HKL}} \quad \dots(22)$$

Es decir, conociendo el ángulo de Bragg y los índices correspondientes de cualquier línea del patrón, en principio, se podría calcular el parámetro de red de una fase cristalina perteneciente al sistema cúbico.

En los sistemas tetragonal y hexagonal hay dos incógnitas,  $a_0$  y  $c_0$ , por lo que se necesita resolver un sistema de dos ecuaciones conocidos dos cualesquiera ángulos de Bragg del patrón de difracción,  $\theta_{h_1 k_1 l_1}$  y  $\theta_{h_2 k_2 l_2}$  por ejemplo. De esta manera, se tendrían los siguientes dos sistemas de ecuaciones siendo las incógnitas  $1/a_0^2$  y  $1/c_0^2$ ,

$$\frac{h_1^2 + k_1^2}{a_o^2} + \frac{l_1^2}{c_o^2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1}} \quad \dots(23)$$

$$\frac{h_2^2 + k_2^2}{a_o^2} + \frac{l_2^2}{c_o^2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{h_2 k_2 l_2}}$$

para el sistema tetragonal, y,

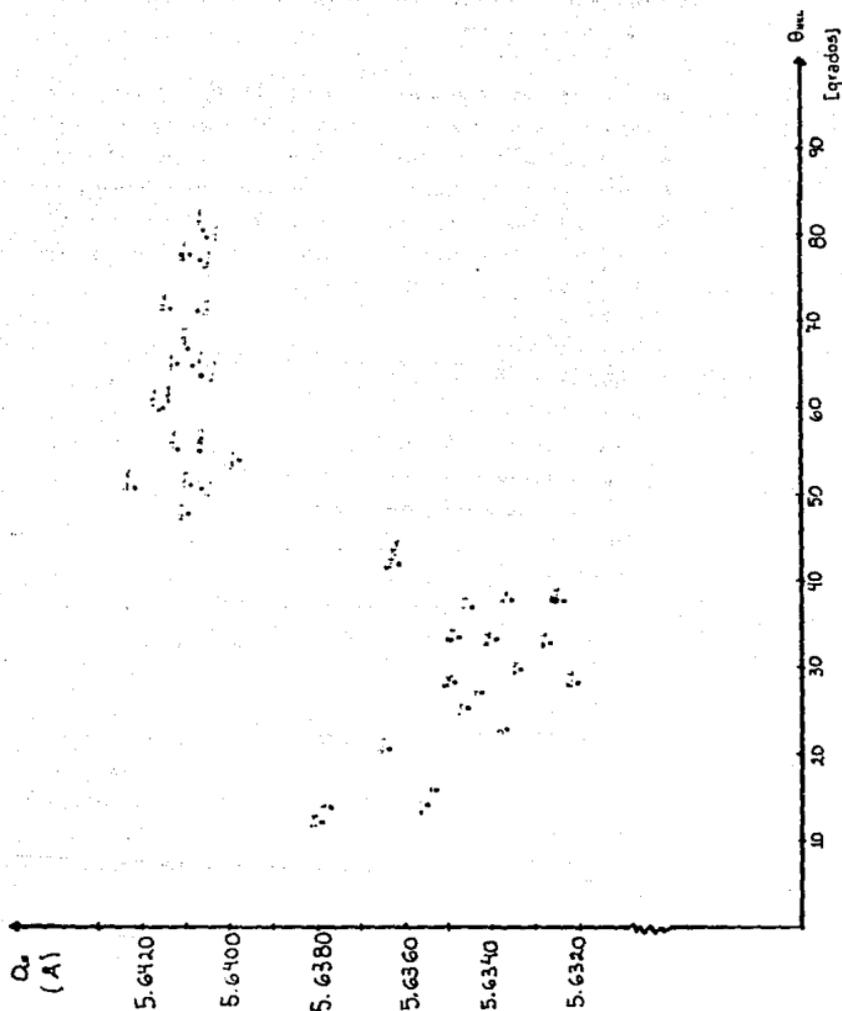
$$\frac{h_1^2 + hk + k_1^2}{a_o^2} + \frac{l_1^2}{c_o^2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{h_1 k_1 l_1}} \quad \dots(24)$$

$$\frac{h_2^2 + hk + k_2^2}{a_o^2} + \frac{l_2^2}{c_o^2} = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{h_2 k_2 l_2}}$$

para el sistema hexagonal.

Sin embargo el procedimiento que se sigue en general para calcular los parámetros de red es más largo, pues en la práctica se observa que no se obtiene el mismo valor al calcular los parámetros de red con diferentes ángulos de Bragg. El caso más sencillo de observar es el de una fase perteneciente al sistema cúbico. Por ejemplo, para el NaCl, el comportamiento del valor del parámetro de red en función del ángulo de Bragg se observa en la Gráfica 1.

Este comportamiento se debe a los errores involucrados en la metodología experimental. Hay dos tipos de errores asociados con cualquier medida experimental, estocásticos y sistemáticos. La dispersión de los puntos a una curva ajustada, se debe a los errores estocásticos, mientras que el comportamiento en general de la curva, la cual en ausencia de errores sistemáticos debería ser una recta, se debe a los errores sistemáticos. En lo que resta de este capítulo se analizan las diferentes fuentes de error presentes en el método de polvos difracción de rayos X de Debye-Scherrer para determinar el comportamiento de esta curva.



Gráfica 1. Parámetro de red del NaCl calculado a partir de datos experimentales, en función del ángulo de difracción  $\theta_{HKL}$ .

5.- Fuentes de inexactitud e imprecisión en la determinación de los parámetros de red.

En esta sección se estudian todas las fuentes de error que intervienen en el método de polvos de Debye-Scherrer. Esto es, conocer su origen físico, la forma como alteran el valor experimental de la longitud de arco entre cada pareja de líneas del patrón de difracción, y la manera de corregirla. La metodología experimental desarrollada para corregirlos se explica detalladamente en el capítulo VI.

i) Errores estocásticos.

Estos errores provienen de la lectura de las posiciones del cursor sobre las líneas de la película para la determinación de las separaciones  $S_{HKL}$ . La incertidumbre asociada a esta medida es comunmente la mitad de la resolución del tornillo micrométrico con la que se mide. O bien, si se quiere una mayor precisión, se puede realizar un conjunto de medidas y obtener el promedio y la desviación estándar. En el caso más pesimista, la incertidumbre asociada puede ser hasta la mitad del ancho de la línea.

ii) Errores sistemáticos.

Hay diferentes tipos de errores sistemáticos, todos ellos afectan la posición correcta de las líneas de velamiento en la película de una manera sistemática, lo que ocasiona una discrepancia entre el valor medido y el teórico. Sin embargo, el error relativo del parámetro de red disminuye conforme el ángulo de Bragg tiende a  $90^\circ$ . Esto se puede demostrar diferenciando la ley de Bragg con respecto a  $\theta_{HKL}$ :

$$2 \frac{\Delta d_{HKL}}{\Delta \theta_{HKL}} \sin \theta_{HKL} + 2d_{HKL} \cos \theta_{HKL} = 0$$

$$\frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = -\cot \theta_{HKL} \Delta \theta_{HKL} \quad \dots(25)$$

Para el caso del sistema cúbico:

$$\frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = \frac{\Delta a_o}{a_o} \quad \dots(26)$$

por lo que:

$$\frac{\Delta a_o}{a_o} = -\cot \theta_{HKL} \Delta \theta_{HKL} \quad \dots(27)$$

El valor relativo de  $a_o$  disminuye conforme  $\theta_{HKL}$  aumenta y se hace cero en  $90^\circ$ .

Los errores de este tipo provienen tanto de las componentes geométricas entre los elementos del tubo de rayos X, cámara y muestra, como de las características físicas que intervienen en este proceso. A continuación se analizan todos las fuentes de error sistemáticas que se presentan en este método.

#### a) Absorción de rayos X por el espécimen.

Cuando la radiación pasa a través de la muestra, su intensidad disminuye de acuerdo a la ecuación (6) del capítulo II. En ausencia de cualquier tipo de error se esperaría que el perfil de intensidad de la línea de velamiento fuera simétrica, con un máximo de intensidad en el centro de la línea. Sin embargo, debido a que la muestra absorbe radiación, cuando su coeficiente de absorción es muy alto, sólo la superficie externa puede difractar rayos X, corriendo el punto de intensidad máxima de la línea hacia ángulos de Bragg mayores. En la figura 35 se muestra este efecto representando la sección transversal de la muestra circular, y suponiendo que los rayos incidentes en la dirección XA, paralelos, bañan la muestra completamente y un haz difractado en la dirección  $2\theta_{HKL}$  paralelo al rayo central AB sale de ella. Se muestra el perfil de intensidad del haz difractado donde la región sombreada representa la distancia que recorre la radiación a través de la muestra. El efecto de la absorción desplaza el centro de

la línea de velamiento como se muestra en la gráfica del perfil de intensidad de la línea en la figura. Este defecto decrece conforme el ángulo de Bragg aumenta y se hace cero en  $\theta_{HKL} = 90^\circ$ .

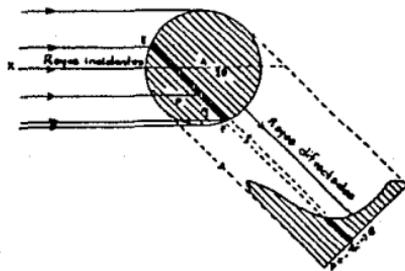


Figura 35. Efecto de absorción por el espécimen.

Es posible corregir el error en la determinación del ángulo de Bragg por este efecto. Uno de los primeros métodos más eficientes fue propuesto por Kettmann (1929) quien sugería que en la gráfica del valor del parámetro de red, calculado de cada línea del patrón, contra el valor del ángulo de Bragg correspondiente, se dibujara una curva suave a través de los puntos. Una extrapolación de la curva a  $90^\circ$  daría el valor del parámetro de red correcto.

Bradley and Jay (1932) propusieron que en vez de graficar directamente contra  $\theta_{HKL}$ , se graficara contra  $\cos^2 \theta_{HKL}$ , ya que para valores cercanos a  $\cos^2 \theta_{HKL} = 0$  la curva se aproxima a una recta la cual es más fácil de extrapolar. De esta manera se corrige al mismo tiempo, según los autores, por los errores de absorción y excentricidad de la muestra.

Cohen (1935), propuso un método para ajustar la recta a la función de Bradley y Jay por mínimos cuadrados.

Investigadores posteriores propusieron otro tipo de

funciones, algunas de ellas son las siguientes:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \quad \text{Bradley y Jay (1932)}$$

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{sen } \theta_{HKL}} \quad \text{Jay (1944)}$$

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \cot \theta_{HKL} \cos^2 \theta_{HKL} \quad \text{Buerger (1942)}$$

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \left( \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{sen } \theta_{HKL}} + \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right) \quad \text{Taylor y Sinclair (1944)}$$

Nelson y Riley (1945) hicieron un estudio experimental graficando los valores de los parámetros de red contra todas las funciones siguientes:

$$\theta_{HKL}, \quad \cot \theta_{HKL}, \quad \cos^2 \theta_{HKL}, \quad \cot \theta_{HKL} \cdot \cos^2 \theta_{HKL},$$

$$\cot \theta_{HKL} \left( \frac{1 + \cos^2 \theta_{HKL}}{2} \right), \quad \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{sen } \theta_{HKL}}, \quad \text{y}$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{sen } \theta_{HKL}} + \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right)$$

Ellos encontraron en primer lugar que la función  $\cos^2 \theta_{HKL}$  es lineal sólo en un pequeño intervalo y que no difiere mucho de la gráfica contra  $\theta_{HKL}$ . En segundo lugar se observó que la gráfica debería ser contra la función  $\cot \theta_{HKL}$  o alguna similar, ya que en ella se observaba linealidad en todo el intervalo.

La gráfica contra  $\cot \theta_{HKL}$  misma muestra un calca de la linealidad a ángulos muy grandes, y la gráfica contra  $\cot \theta_{HKL} \cdot \cos^2 \theta_{HKL}$  da la desviación opuesta. Una media

aritmética de estas dos funciones

$$\cot\theta_{HKL} \left( \frac{1 + \cos^2\theta_{HKL}}{2} \right),$$

muestra una mejoría, pero aún cae a ángulos grandes. La

gráfica contra la media geométrica,  $\frac{\cos^2\theta_{HKL}}{\sin\theta_{HKL}}$ , como lo es la gráfica contra la función muy similar  $\frac{\cos^2\theta_{HKL}}{\theta_{HKL}}$ , es aparentemente lineal, sin embargo, un

examen cuidadoso muestra que en la primera función la recta ajustada a los puntos correspondientes a ángulos grandes tiene una pendiente ligeramente menor que la recta ajustada a todos los puntos, mientras que la segunda función muestra el comportamiento contrario. De acuerdo a estas observaciones, una buena gráfica lineal se obtiene graficando contra la media aritmética de estas dos funciones:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2\theta_{HKL}}{\sin\theta_{HKL}} + \frac{\cos^2\theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right) \quad \dots(28)$$

Esta función es conocida como la función de Nelson-Riley, aunque también fue deducida sobre bases teóricas por Taylor y Sinclair.

Además de estos estudios, Straumanis en 1949 propuso un nuevo arreglo de colocar la película en la cámara de tal manera que se lograran captar los conos de difracción de la zona de retroreflexión, ya que en ese tiempo el arreglo que se utilizaba, llamado simétrico, era colocar la película desde un lado del colimador al otro, pasando por el captor. De esta manera captaban todos los arcos de la zona de transmisión, pero no los de retroreflexión que son los que mayor precisión dan.

b) Refracción de los rayos X por el espécimen.

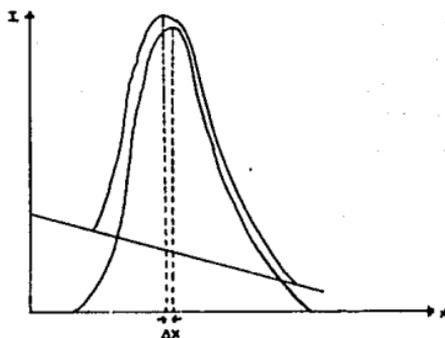
Toda la radiación electromagnética se refracta al atravesar una frontera óptica. Para los rayos X

comunmente usados en el método de polvos, el índice de refracción de casi todas las sustancias está entre 0.99997 y 1.00003 aproximadamente. La forma como afecta este fenómeno a la posición de las líneas en la película fue estudiada por Taylor y Sinclair (1945), y sólo es necesario considerarlo cuando se quiere alcanzar una precisión menor de dos diezmilésimas de Angstrom. En el presente trabajo aún no es posible alcanzar dicha precisión por lo que no se ha estudiado a fondo esta fuente de error.

c) Distribución inhomogénea en la intensidad de fondo.

En toda la película se observa un velamiento de fondo que es más intenso en la zona de transmisión que en la zona de retroreflexión. Esto se debe a la dispersión por el aire de la radiación incidente al pasar del colimador a la muestra y de ésta al captor. La intensidad de la radiación dispersada decrece conforme el ángulo de incidencia aumenta por lo que es más afectada la zona de transmisión que la zona de retroreflexión. El material mezclado con la muestra, o el vidrio capilar, cuando es el caso, también contribuyen a la intensidad de fondo. Algunas veces la respuesta de velamiento de la película misma es inhomogénea.

La distribución de la intensidad sobre la película es la suma de la intensidad de la radiación de fondo más la del haz difractado. La intensidad no uniforme de la intensidad de fondo produce un perfil de intensidad asimétrico de la línea del patrón de difracción sobre la película, corriendo el pico de máxima intensidad hacia ángulos de Bragg menores (gráfica 2). Este efecto produce un corrimiento en la posición de la línea en la película originando una longitud de arco menor por una fracción  $\Delta S_{HKL}$ , que en principio, si se conociera la forma exacta de la función del velamiento de fondo se podría cuantificar.



Gráfica 2. Efecto de la radiación de fondo en el perfil de intensidad de una línea de difracción.

Esta fuente de error no ha sido aún estudiada pero en la sección correspondiente del capítulo VI proponemos una forma de cuantificar la fracción de error producido por este error.

d) Excentricidad del espécimen con respecto al eje de la cámara.

Como se mencionó en el procedimiento experimental, hay un paso de alineamiento de la muestra, que consiste en colocarla en el eje central de la cámara. Sin embargo, aunque esta alineación se haga lo mejor posible, puede suceder que la cámara misma esté excéntrica, por lo que la muestra (B, figura 36.a), se encuentre desplazada del centro geométrico de la una distancia  $p$ , y un ángulo  $\phi$ , respecto al haz incidente.

Bradley y Jay (1932) demostraron que el desplazamiento se puede considerar como un vector dividido en dos componentes:  $p \sin \phi$  y  $p \cos \phi$ , como se muestra en las figuras 36.b y 36.c.

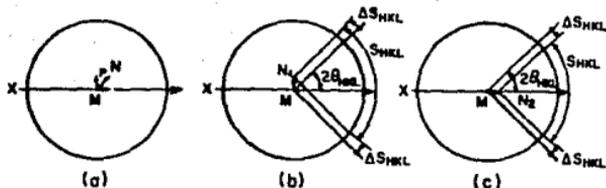


Figura 36. Efecto de la excentricidad del espécimen en el eje de la cámara.

El desplazamiento  $p \sin \phi$  produce un cambio neto de

$$2\Delta S_{HKL} = -\Delta S_{HKL} + \Delta S_{HKL} = 0.$$

Mientras que el desplazamiento  $p \cos \phi$  produce un cambio neto  $2\Delta S_{HKL} = 2p \cos \phi \sin 2\theta_{HKL}$  lo que produce un error fraccional en  $\alpha_o$  de:

$$d\alpha_o = \alpha_o \left( \frac{p \cos \phi}{R} \right) \cos^2 \theta_{HKL} \quad \dots(29)$$

y un error fraccional en  $S_{HKL}$  de:

$$dS_{HKL} = (-2p \cos \phi) \sin 2\theta_{HKL} \quad \dots(30)$$

Al factor  $-2p \cos \phi$  le llamaremos  $F_e$ , *factor de excentricidad*, y al factor  $p \cos \phi$  lo denotaremos  $F_e'$ .

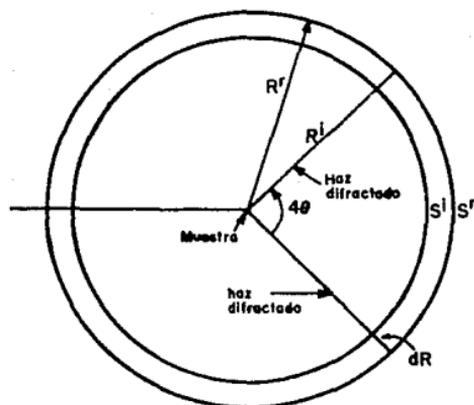
#### e) Radio real de la cámara.

Para el cálculo del ángulo de Bragg a partir de la separación entre arcos  $S_{HKL}$  se ha supuesto que el radio de la cámara es  $180/\pi$ , (ó  $90/\pi$  para cámara chica). Sin embargo, aún suponiendo que la cámara haya sido construida con alta exactitud, la película que se coloca en ella, además de tener un grosor, puede sufrir un encogimiento o estiramiento debido al proceso de revelado y almacenamiento. Por esta razón dicha suposición deja de ser válida y es necesario hacer una

corrección en el valor real del radio de la cámara. De aquí el nombre de esta fuente de error.

Sea  $R^i$  el radio ideal de la cámara, y  $S_{HKL}^i$ , la longitud de arco ideal que se obtendría con ese radio, (figura 37). Entonces, para el ángulo de difracción  $\theta_{HKL}$ , se cumple la siguiente expresión:

$$S_{HKL}^i = 4 \theta_{HKL} R^i \quad \dots(31)$$



$$S_{HKL}^i = 4\theta_{HKL} R^i$$

$$S_{HKL}^r = 4\theta_{HKL} R^r$$

$$S_{HKL}^i = \frac{R^i}{R^r} S_{HKL}^r$$

Figura 37. Efecto que produce el radio real de la cámara  $R^r$  sobre la longitud de arco  $S_{HKL}^r$ .

Mientras que si  $R^r$  el radio real de la cámara, o mejor dicho, aquel que tendría de acuerdo al tamaño actual de la película, entonces la longitud de arco medida  $S_{HKL}^r$  es:

$$S_{HKL}^r = 4 \theta_{HKL} R^r \quad \dots(32)$$

Dividiendo ambas ecuaciones tendremos:

$$S_{HKL}^i = \frac{R^r}{R^i} S_{HKL}^r \quad \dots(33)$$

Esta ecuación expresa la longitud de arco esperada en

términos de la longitud de arco experimental, y la relación de radios  $R^r/R^l$  al que llamaremos  $F_r$ , *factor de radio*.

f) Divergencia axial del haz y tamaño de la muestra.

La radiación que incide sobre la muestra proviene de los rayos X que emergen del ánodo del tubo productor, y que pasan a través del colimador. De cada punto del ánodo, los rayos X divergen en todas direcciones, y sólo logran entrar al colimador, aquellos que están en una pequeña zona AA' (figura 38) determinados por los orificios  $O_1$  y  $O_2$  del colimador. De la misma manera se determina el área de la muestra a la que le llega radiación, BB'. En ésta hay una zona, MM', de máxima intensidad de radiación incidente, determinada por los rayos CM y C'M'. Después hay una zona de penumbra, BM' y M'B, la cual está delimitada por el orificio  $O_1$ . De aquí se determina el tamaño relativo entre los orificios del colimador. El orificio  $O_1$  no debe ser más pequeño que el orificio  $O_2$  porque de esta manera disminuiría la zona de máxima intensidad, pero tampoco debe ser mucho más grande porque aumentaría la zona de penumbra. Por lo regular la abertura del orificio  $O_1$  es igual a la abertura del orificio  $O_2$ .

Toda la zona de muestra radiada difractará rayos X, produciendo no sólo una línea de velamiento, sino un área a la que le llamaremos el ancho de la línea. Este efecto se conoce como *divergencia axial* o *vertical* del haz incidente porque el tamaño longitudinal de la muestra es lo que produce el ancho de la línea. El efecto de *divergencia* sobre el tamaño radial o sea el ancho de la muestra, llamada *divergencia radial* u *horizontal*, se desprecia debido a que la muestra es mucho muy delgada en comparación con el tamaño longitudinal.

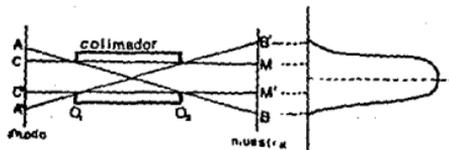


Figura 38. Efecto de la divergencia axial del haz incidente y del tamaño de muestra.

Este efecto introduce un error al ángulo de difracción calculado a partir de la longitud de arco medida sobre la película, el cual fue estudiado por Langford et al. (1964). Ellos determinaron la fracción de ángulo  $\langle 2\epsilon \rangle$  que se debe sumar al ángulo medido  $2\phi$  para que de el ángulo correcto  $2\theta$  que debiera ser si no existiera el error de divergencia y tamaño de muestra, es decir:

$$2\theta = 2\phi + \langle 2\epsilon \rangle \quad \dots(34)$$

La forma explícita de  $\langle 2\epsilon \rangle$  encontrada por estos autores a partir de ciertas aproximaciones es:

$$\langle 2\epsilon \rangle = \frac{1}{6(q_1 - q_2)} (\alpha_2^2 Q_{11} + \alpha_1^2 Q_{22}) \quad \dots(35)$$

donde:

$$\alpha_i = \frac{x_i}{S - y_i} \quad \dots(36)$$

$$q_i = \frac{y_i}{S - y_i} \quad \dots(37)$$

y:

$$Q_{ii} = [1 - q_i(\mu - 1)]^2 \cot 2\phi + [2\mu q_i(1 + q_i)] \cot \phi \quad \dots(38)$$

a partir de los siguientes valores medidos en el equipo utilizado (figura 39):

$2x_i$  es la abertura del orificio  $i$  del colimador,  
 $y_i$  es la distancia de la muestra al orificio del colimador  $i$ ,  
 $S$  es la distancia de la muestra al ánodo,  
 $\mu=S/R$ , donde  $R$  es el radio de la cámara.

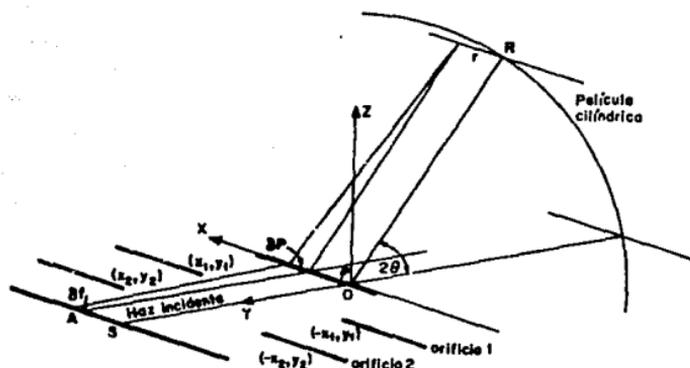


Figura 39. Esquema que muestra los efectos de divergencia axial y tamaño de muestra en la difracción de rayos X por polvos, en el método de Debye-Scherrer. Figura tomada de Langford et. al.

g) Saturación de velamiento de la película.

El proceso de velamiento de los rayos X sobre la película es el siguiente: cuando la radiación incide sobre el baño de Bromuro de Plata de la película, origina una reacción fotoquímica la cual da lugar al crecimiento de granos de Plata en las regiones que recibieron radiación. Se define como *transmisión luminosa*,  $T$ , a la razón entre la intensidades transmitida e incidente,  $I/I_0$ , que según la ecuación (8) del capítulo II es:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad \dots(39)$$

El grado de ennegrecimiento o *densidad de velamiento* del grano de plata, D, es función de T. La *opacidad*, O, es el recíproco de la transmisión luminosa, i. e.:

$$O = \frac{I}{I_0} \quad \dots(40)$$

Así pues, se tiene que:

$$D = \log O = \log (I/I_0) = \log (I_0/I) \quad \dots(41)$$

El velamiento por rayos X obedece la ley de reciprocidad que señala que el velamiento es proporcional a la *exposición* E, definida como el producto de la intensidad del haz incidente I, por el tiempo de exposición t.

Esto es:

$$E = It \quad \dots(42)$$

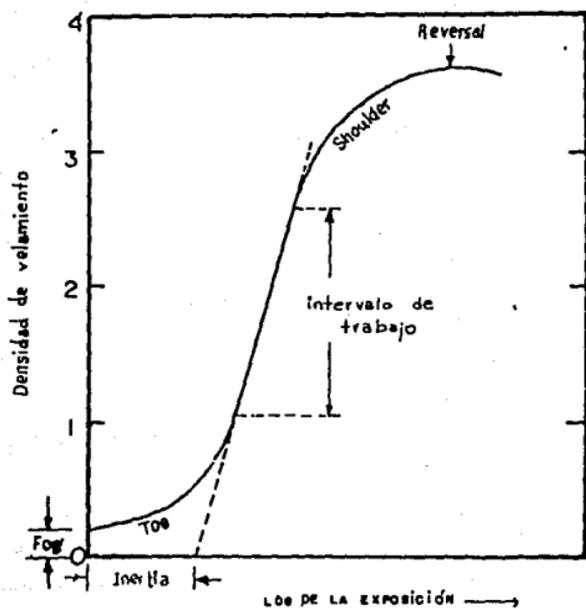
donde el tiempo t, es el tiempo total, el cual puede ser continuo o la suma de intervalos de tiempo discontinuos.

Se debe hacer notar que la exposición no siempre es una función lineal del tiempo.

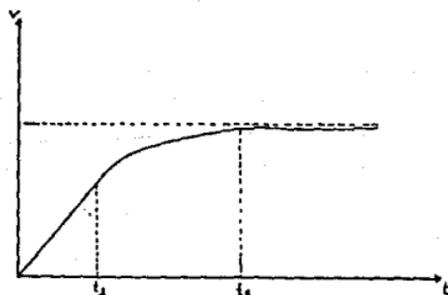
Si se grafica la densidad de velamiento contra el logaritmo de la exposición se obtiene la curva característica de una película fotográfica, (gráfica 3).

En esta gráfica se observa que se presenta un velamiento mínimo llamado "fog" presente aún cuando no se haya expuesto la película. La primera parte de la curva muestra un ligero cambio en D llamado "toe", y luego viene una región lineal ligeramente proporcional, casi finalmente llega a una curva en forma decreciente llamada "shoulder". Por último llega a un ligero decrecimiento llamado "Reversal".

Se ha demostrado que el velamiento de una película, para una intensidad dada, tiene el comportamiento que se muestra en la gráfica 4.



Gráfica 3. Curva característica de una película para rayos X.

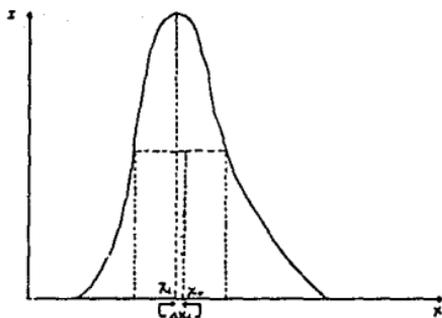


Gráfica 4. Comportamiento del velamiento sobre la película.

Como se puede observar en esta gráfica, la respuesta de velamiento de la película es lineal respecto al tiempo durante un intervalo de tiempo  $t < t_1$ . A partir del tiempo  $t_1$  el velamiento sigue un comportamiento exponencial, es decir, los incrementos de tiempo no son directamente proporcionales a los tiempos de velamiento. Este comportamiento continúa hasta un momento en que el velamiento prácticamente no cambia y tiende a un valor constante, este valor es el valor de saturación de velamiento de la película, y al tiempo  $t_s$  le llamamos tiempo de saturación.

Se llega a la saturación cuando se ha evaporado todo el Bromo del Bromuro de Plata que cubre la película. Para cuantificar el tiempo de saturación, en el tipo de películas empleadas en el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM, se han hecho pruebas midiendo los perfiles de intensidad de las líneas de un patrón de difracción de Debye-Scherrer de NaCl, con un microdensitómetro óptico. El tiempo de saturación para la línea más intensa de este patrón es de aproximadamente 25 minutos, mientras que para las líneas menos intensas 12 horas son apenas suficientes para definir la línea en la película.

La saturación del velamiento en la película para las líneas más intensas del patrón origina un error en la determinación correcta de los ángulos de Bragg, debido a la asimetría del perfil de intensidades de las líneas del patrón de difracción. Esta asimetría como hemos visto, se debe a los efectos de absorción, divergencia, etc. Si tuviésemos el perfil de intensidad de una línea de una película ideal, es decir, en la que no existiera saturación, observaríamos una gráfica como la que se muestra en la gráfica 5. En esta gráfica también se señala la meseta que se presenta en la realidad.



Gráfica 5. Perfil de intensidad ideal (si no existiera saturación en el velamiento) de una línea del patrón de Debye-Scherrer.

Cuando se miden las separaciones entre los arcos del patrón, se coloca el cursor a la mitad de la línea,  $x_r$ , que está a una distancia  $\Delta x$  de la posición correcta,  $x_i$ , que debiera ser si no fuese finito el velamiento. Entonces la longitud de arco  $S_{HKL}$  corregida por este error es:

$$S_{HKL} = S_{HKL} + 2\Delta x_l \quad \dots(43)$$

Como se verá en el capítulo VI, este error no se corrige, pero ésta sería la forma de hacerlo.

## CAPITULO V

### INDEXACION DE PATRONES DE DIFRACCION DE DEBIJE-SCHERRER

#### 1.- Introducción.

Los primeros trabajos para indexar patrones de difracción producidos por polvos cristalinos fueron métodos gráficos. Runge en 1917 aportó el primer método, P. Scherrer en 1918 desarrolló otro método gráfico para el sistema isométrico. Estos métodos son relativamente sencillos cuando se conoce el sistema cristalino y se trata de sistemas cúbico tetragonal o hexagonal, pero para sistemas con menos simetrías estos métodos se vuelven muy complicados. Estos métodos se han vuelto inusuales ya que resulta extremadamente laboriosa la construcción de nomogramas y cartas. En 1948 R. Hesse publicó el primer método analítico de asignación de índices. A partir de entonces, estos últimos se han desarrollado notablemente gracias a que son aplicables a todos los sistemas cristalinos y a los recursos de computadoras con los que se cuenta actualmente.

A continuación se describe un método analítico para indexar patrones de difracción de equisgrafías de Debye-Scherrer, desarrollado en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la UNAM. Este método se basa en los métodos de Ito (1950), D. Taupín (1968) y Hesse (1948).

Este método, en principio, puede aplicarse a cualquier sistema cristalino pero hasta el momento sólo se desarrolló para los sistemas cúbico, tetragonal hexagonal y ortorrómbico.

Para la aplicación de este método es necesario haber tomado una equisgrafía de Debye-Scherrer como se explicó en el capítulo anterior.

#### 2.- Idea básica de la metodología de indexación.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el problema de la indexación consiste en que de los datos experimentales sólo es posible conocer los valores de las distancias interplanares. Y las relaciones entre éstas y los parámetros de red es a través

de los índices, los cuales son inicialmente desconocidos. Es decir se tiene un sistema de  $n$  ecuaciones ( $n$  es el número de parámetros de red del sistema) con  $n$  incógnitas, los parámetros de red, más  $3n$  incógnitas, que son los índices.

Este problema se resuelve asignando índices tentativos a las primeras líneas del patrón. Ya que a estas líneas les corresponden los índices más bajos, es fácil hacer una asignación de índices sistemática. Con esos índices asignados tentativos se calculan los parámetros de red, los cuales también serán parámetros de red tentativos. Después con los parámetros de red tentativos, se calculan distancias interplanares con toda una serie de combinaciones de índices posibles para el sistema cristalino. Si de todas las distancias interplanares calculadas existe un subconjunto que coincida con todas las distancias interplanares experimentales, se puede decir que los parámetros de red tentativos son correctos, y consecuentemente, que los índices tentativos también son correctos. De esta manera a cada línea del patrón le corresponde una tríada de índices, es decir, el patrón está indexado.

Esta idea aunque parece simple debe hacerse lo más eficiente posible pues requiere de una cantidad extremada de cálculos y comparaciones lo que requiere una sistematicidad rigurosa. Es por esto que es necesario contar con un buen equipo de cómputo para acelerar el proceso y abarcar un mayor número de posibilidades.

A continuación se describe el método en general para cualquier sistema cristalino, pues en el programa de cómputo, llamado INXPARG, el cual se describe en el capítulo VII, se divide por sistemas cristalinos.

### 3.- Metodología de indexación.

Una vez que se ha obtenido el patrón de Debye-Scherrer, se inicia con una serie de cálculos, que son los incisos i) a iv) que a continuación se describen.

- i) Se miden las longitudes de arco  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$  como se explicó en el inciso 2.vi del capítulo IV. La incertidumbre.

asociada  $\Delta S_{HKL}^{exp}$  a estas medidas se asigna de acuerdo a las siguientes opciones:

- a)  $r + A/2$ ,
- b)  $r + A/4$ ,
- c)  $r + (S_M - S_m)/2$ , o
- d)  $r + \sigma$ ,

donde:  $r$  es la resolución del vernier,  $A$  es el ancho de la línea,  $S_M$  y  $S_m$  son el máximo y el mínimo valor de  $S_{HKL}^{exp}$  respectivamente, y  $\sigma$  es la desviación estándar de la distribución de los centros de las posiciones.

En el caso más pesimista se usa la opción a), y en el caso en que se quiera mayor precisión se utiliza la opción d), sin embargo para esta última se requieren mayor número de medidas (más de 10 por línea).

- ii) Se calculan los valores de los ángulos de Bragg  $\theta_{HKL}^{exp} \pm \Delta\theta_{HKL}^{exp}$  por medio de las ecuaciones (16) ó (17) del capítulo IV, según sea el caso. La incertidumbre propagada se calcula así:

$$\Delta\theta_{HKL}^{exp} = \frac{\Delta S_{HKL}^{exp}}{4} \quad \dots(1)$$

para cámara grande, y:

$$\Delta\theta_{HKL}^{exp} = \frac{\Delta S_{HKL}^{exp}}{2} \quad \dots(2)$$

para cámara chica.

- iii) Se calculan los valores de las distancias interplanares  $d_{HKL}^{exp} \pm \Delta d_{HKL}^{exp}$  por medio de las ecuaciones (18), (19) y (20) del capítulo IV.

- iv) Se calculan los valores de las magnitudes  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$  según las siguientes ecuaciones:

$$Q_{HKL}^{exp} = | \vec{h}_{HKL}^{exp} |^2 = \left( \frac{1}{d_{HKL}^{exp}} \right)^2 \quad \dots(3)$$

y:

$$\Delta^+ Q_{HKL}^{exp} = \left| \frac{1}{\left( d_{HKL}^{exp} - \Delta^- d_{HKL}^{EXP} \right)^2} - Q_{HKL}^{exp} \right| \quad \dots(4)$$

$$\Delta^- Q_{HKL}^{exp} = \left| \frac{1}{\left( d_{HKL}^{exp} + \Delta^+ d_{HKL}^{EXP} \right)^2} - Q_{HKL}^{exp} \right| \quad \dots(5)$$

La comparación entre los valores calculados y los valores experimentales no se hace directamente a través de las distancias interplanares como se había dicho, sino entre los valores  $Q_{HKL} \pm \Delta Q_{HKL}$ . Además los parámetros de red tentativos no son los parámetros de red directos sino los recíprocos. Esto se hace porque las relaciones entre los parámetros de red recíprocos, índices y valores  $Q_{HKL}$  es más sencilla que las relaciones entre los parámetros de red directos, índices y distancias interplanares.

- v) Este paso es el de la selección de líneas a las que se les asignarán los índices prueba tentativos. De todas las líneas del patrón, se seleccionan aquellas P líneas cuyos ángulos de Bragg sean menores, es decir con los valores menores de sus correspondientes  $Q_{HKL}^{exp}$ . El número P debe ser igual al número de incógnitas o valores desconocidos en el conjunto de parámetros de red del sistema cristalino por asociar a la sustancia desconocida, (es decir, 1 para el sistema cúbico, 2 para los sistemas tetragonal y hexagonal, y 3 para el sistema ortorrómbico). A estas P líneas se les llama *líneas base*.

- vi) Este paso es el de asignación de índices tentativos prueba.

A la i-ésima línea, de las P líneas base, se le asigna una tríada de índices  $(HKL)_i$  que cumpla las siguientes condiciones:

- $(HKL)_i$  debe estar formado por los números enteros más pequeños, no todos iguales a cero.
- $(HKL)_i \neq (HKL)_{i+1}$
- $(HKL)_i$  y  $(HKL)_{i+1}$  deben representar familias de planos no paralelas.

vii) En la ecuación:

$$Q_{HKL} = | \vec{H}_{HKL} |^2 = H^2 a_o^{\prime 2} + K^2 b_o^{\prime 2} + L^2 c_o^{\prime 2} + 2HK a_o^{\prime} b_o^{\prime} \cos \gamma^{\prime} + \\ 2HL c_o^{\prime 2} a_o^{\prime} \cos \beta^{\prime} + 2KL b_o^{\prime} c_o^{\prime} \cos \alpha^{\prime} \quad \dots(6)$$

se sustituye la triada de índices (HKL) y el valor de  $Q_{HKL}^{exp}$  asociados con cada uno de las P líneas base. Así obtenemos un sistema de P ecuaciones con P incógnitas, donde las incógnitas son los parámetros de red recíprocos que tentativamente se asociarán a la fase que se está estudiando. El sistema de ecuaciones puede expresarse de la siguiente forma:

$$\left\{ \begin{aligned} & H_i^2 a_o^{\prime 2} + K_i^2 b_o^{\prime 2} + L_i^2 c_o^{\prime 2} + 2H_i K_i a_o^{\prime} b_o^{\prime} \cos \gamma^{\prime} + 2K_i L_i b_o^{\prime} c_o^{\prime} \cos \alpha^{\prime} \\ & + 2H_i L_i a_o^{\prime} c_o^{\prime} \cos \beta^{\prime} = Q_{(HKL)_i}^{exp} \end{aligned} \right\} \quad \dots(7)$$

con  $i=1,2,\dots,P$

viii) La solución de este sistema de ecuaciones son unos parámetros recíprocos tentativos:

$$a_{ob}^{\prime}, b_{ob}^{\prime}, c_{ob}^{\prime} \quad \dots(8)$$

llamados *parámetros recíprocos base*. A estos parámetros se les asigna una incertidumbre mediante el siguiente proceso: con las triadas de índices base que resolvieron el sistema de ecuaciones (7), se forman otros S sistemas de ecuaciones por la sustitución de cotas superiores y/o inferiores de los intervalos experimentales  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$  correspondientes a los pares de líneas base que se utilizaron. Estos S sistemas de ecuaciones tienen la siguiente forma:

$$\left\{ \begin{aligned} & H_1^2 a_o^{\prime 2} + K_1^2 b_o^{\prime 2} + L_1^2 c_o^{\prime 2} + 2H_1 K_1 a_o^{\prime} b_o^{\prime} \cos \gamma^{\prime} + 2K_1 L_1 b_o^{\prime} c_o^{\prime} \cos \alpha^{\prime} \\ & + 2H_1 L_1 a_o^{\prime} c_o^{\prime} \cos \beta^{\prime} = Q_{(HKL)_i}^{exp} ( )_i \Delta Q_{(HKL)_i}^{exp} \end{aligned} \right\}_i^j \quad \dots(9)$$

con  $i=1,2,\dots,P$   $j=1,2,\dots,S$

donde el símbolo  $( )_i$  representa el signo de suma (+) o de resta (-). A cada uno de estos sistemas le corresponde una combinación diferente de los símbolos (+) y (-). El número posible de estas combinaciones, y de sistemas de ecuaciones por resolver es  $S=2^P$ .

Con las soluciones  $(a_o^{\prime}, b_o^{\prime}, c_o^{\prime})^j$  con  $j=1,2,\dots,S$  de los  $S$  sistemas de ecuaciones, se escogen las cotas máximas y mínimas de cada parámetro base, denotándolas así:

$$\begin{aligned} & a_{o(max)}^{\prime}, b_{o(max)}^{\prime}, c_{o(max)}^{\prime}, \\ & a_{o(min)}^{\prime}, b_{o(min)}^{\prime}, c_{o(min)}^{\prime} \end{aligned} \quad \dots(10)$$

El paso v) de la elección de líneas base, resulta la mayoría de las veces muy tardada, pues los índices reales no siempre dan lugar a un sistema de ecuaciones (7) que tenga solución. Entonces todas las elecciones de índices prueba asignados dan lugar a parámetros de red erróneos y todos los siguientes pasos son inútiles. Sin embargo para los sistemas de más alta simetría la elección de índices tentativos es menor y el proceso se agiliza, por eso este método es más eficiente para estos sistemas. Cuando se han encontrado unos parámetros prueba tentativos, se sigue con los siguientes pasos.

- ix) Se construye una lista de  $T$  triadas de índices  $(HKL)_K$ , con  $K=1,2,\dots,T$  de todas las posibles combinaciones de índices con valores desde 0 hasta un cierto valor  $I_{max}$ . El número de combinaciones diferentes,  $T$ , depende de cada sistema:

cúbico, 
$$T = \sum_{j=0}^{Imax} \sum_{i=0}^j (j+1-i) - 1,$$

tetragonal y hexagonal: 
$$T = (Imax + 1) \sum_{i=0}^{Imax} (Imax + 1 - i) - 1,$$

ortorrómbico, 
$$T = (Imax + 1)^3 - 1.$$

La razón por la cual cada sistema tiene diferente número de combinaciones de índices posibles es debido a las simetrías del sistema. Por ejemplo, en el sistema cúbico las familias de planos  $\{100\}$ ,  $\{001\}$  y  $\{010\}$  dan lugar a la misma reflexión, es decir, al mismo ángulo de Bragg. Mientras que en el sistema ortorrómbico cada una de estas familias da lugar a reflexiones diferentes.

- x) Con cada una de las T tríadas de esta lista de índices, los parámetros recíprocos base, ecuación (8), y sus cotas, ecuación (10), se calcula un valor  $Q_{HKL}^{calc} \pm \Delta Q_{HKL}^{calc}$  así:

$$Q_{(HKL)_K}^{calc} = H_K^2 a_o^{\#2} + K_K^2 b_o^{\#2} + L_K^2 c_o^{\#2} \quad \dots(11)$$

$$\Delta^+ Q_{(HKL)_K}^{calc} = \left| Q_{(HKL)_K}^{calc(max)} - Q_{(HKL)_K}^{calc} \right| \quad \dots(12)$$

$$\Delta^- Q_{(HKL)_K}^{calc} = \left| Q_{(HKL)_K}^{calc(min)} - Q_{(HKL)_K}^{calc} \right| \quad \dots(13)$$

donde:

$$Q_{(HKL)_K}^{calc(max)} = H_K^2 a_o^{\#2(max)} + K_K^2 b_o^{\#2(max)} + L_K^2 c_o^{\#2(max)} \quad \dots(14)$$

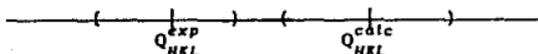
$$Q_{(HKL)_K}^{calc(min)} = H_K^2 a_o^{\#2(min)} + K_K^2 b_o^{\#2(min)} + L_K^2 c_o^{\#2(min)} \quad \dots(15)$$

- xi) Todos y cada uno de los valores  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$  obtenidos en el paso iv) de esta metodología, se compara con todos y cada uno de los valores  $Q_{HKL}^{calc} \pm \Delta Q_{HKL}^{calc}$  recién mencionados.

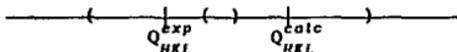
Se dice que un valor de  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$  coincide con un valor de  $Q_{HKL}^{calc} \pm \Delta Q_{HKL}^{calc}$  cuando se cumple la siguiente desigualdad:

$$\left| Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL}^{calc} \right| \leq Q_{HKL}^{exp} + \Delta Q_{HKL}^{calc} \quad \dots(16)$$

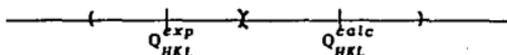
Esta desigualdad se puede entender de la siguiente manera: colocamos en el espacio de las  $Q_{HKL}$  los intervalos  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$  y  $Q_{HKL}^{calc} \pm \Delta Q_{HKL}^{calc}$ :



Si la desigualdad (16) se cumple, sucede lo siguiente:



los intervalos de  $Q_{HKL}^{exp}$  y  $Q_{HKL}^{calc}$  coinciden en un pequeño intervalo. Cuando se cumple la igualdad intersectan en un solo punto:



Este criterio de comparación se basa en el hecho de que tanto los valores experimentales como los calculados tienen una incertidumbre asociada, pues estos últimos fueron calculados a partir de valores experimentales.

- xii) La tríada de índices (HKL) con la que se calculó el valor  $Q_{HKL}^{calc} \pm \Delta Q_{HKL}^{calc}$  que coincidió con  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$ , según el criterio del paso anterior, se asigna a la pareja de líneas (HKL) del patrón de difracción.

Nótese que pueden existir ninguna, una, o más de una tríadas asignadas a cada una de las parejas de líneas del patrón. Al conjunto de tríadas de índices asignados a cada pareja de líneas (HKL) se le llama *tríadas de índices posibles* de la pareja de líneas (HKL).

- xiii) Cuando a todos los pares del patrón de difracción se le ha asignado un conjunto no vacío de tríadas de índices posibles, entonces se dice que se ha encontrado un conjunto de indexaciones posibles del patrón de difracción.

El método de indexación aquí descrito puede aplicarse a todos los sistemas en principio, sin embargo, como se ha dicho, para los sistemas de menos simetrías es extremadamente tardado por la cantidad de cálculos y comparaciones que se deben realizar.

A continuación se dan explícitamente los sistemas de ecuaciones que se deben aplicar a cada sistema cristalino de los tratados en esta tesis.

#### 4.- Aplicación a los diferentes sistemas cristalinos.

##### 1) Sistema cúbico.

En este sistema la única incógnita es  $\alpha_0^{\#}$ . En el paso v) de la metodología anterior, se escoge el valor más pequeño de  $Q_{(HKL)}^{exp}$ . Si estos valores están ordenados  $i=1$ , sin embargo puede ocurrir que  $i$  sea 1.4, es decir que el valor del ángulo de Bragg para la longitud de onda  $K\beta$  sea menor que el ángulo de Bragg para la longitud de onda  $K\alpha$  experimentalmente. Si esto ocurre, es preferible considerar como línea base a  $i=1$ .

El sistema de ecuaciones (7) en este caso es:

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \alpha_0^{\#2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} \quad \dots(17)$$

cuya solución es el parámetro recíproco base tentativo  $\alpha_0^{\#}$ .

Su incertidumbre se calcula resolviendo las siguientes dos ecuaciones:

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \alpha_{0(max)}^{\#2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \quad \dots(18)$$

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \alpha_{0(min)}^{\#2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \quad \dots(19)$$

II) Sistema tetragonal.

En este sistema las dos incógnitas son  $\alpha_o^*$  y  $c_o^*$ .

El sistema de ecuaciones (7) en este caso es:

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2)\alpha_o^{*2} + L_1^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2)\alpha_o^{*2} + L_2^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} \end{aligned} \quad \dots(20)$$

cuya solución son los parámetros recíprocos base tentativos  $\alpha_{ob}^*$  y  $c_{ob}^*$ .

Sus incertidumbres se calculan resolviendo los siguientes cuatro sistemas de ecuaciones:

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2)\alpha_{o1}^{*2} + L_1^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2)\alpha_{o1}^{*2} + L_2^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \end{aligned} \quad \dots(21)$$

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2)\alpha_{o2}^{*2} + L_1^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2)\alpha_{o2}^{*2} + L_2^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \end{aligned} \quad \dots(22)$$

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2)\alpha_{o3}^{*2} + L_1^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2)\alpha_{o3}^{*2} + L_2^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \end{aligned} \quad \dots(23)$$

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2)\alpha_{o4}^{*2} + L_1^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2)\alpha_{o4}^{*2} + L_2^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \end{aligned} \quad \dots(24)$$

Las cotas superiores e inferiores de los parámetros recíprocos tentativos son:

$$a_{\text{omax}}'' = \text{máx} \{ a_{o1}'' , a_{o2}'' , a_{o3}'' , a_{o4}'' \} \quad \dots(25)$$

$$a_{\text{omín}}'' = \text{mín} \{ a_{o1}'' , a_{o2}'' , a_{o3}'' , a_{o4}'' \} \quad \dots(26)$$

$$c_{\text{omax}}'' = \text{máx} \{ c_{o1}'' , c_{o2}'' , c_{o3}'' , c_{o4}'' \} \quad \dots(27)$$

$$c_{\text{omín}}'' = \text{mín} \{ c_{o1}'' , c_{o2}'' , c_{o3}'' , c_{o4}'' \} \quad \dots(28)$$

### iii) Sistema hexagonal.

En este sistema las dos incógnitas son  $a_o''$  y  $c_o''$ .

El sistema de ecuaciones (7) en este caso es:

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_o''^2 + L_1^2 c_o''^2 = Q_{(HKL)1}^{\text{exp}}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_o''^2 + L_2^2 c_o''^2 = Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} \quad \dots(29)$$

cuya solución son los parámetros recíprocos base tentativos  $a_o''$  y  $c_o''$ .

Sus incertidumbres se calculan resolviendo los siguientes cuatro sistemas de ecuaciones:

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o1}''^2 + L_1^2 c_{o1}''^2 = Q_{(HKL)1}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)1}^{\text{exp}}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o1}''^2 + L_2^2 c_{o1}''^2 = Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} \quad \dots(30)$$

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o2}''^2 + L_1^2 c_{o2}''^2 = Q_{(HKL)1}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)1}^{\text{exp}}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o2}''^2 + L_2^2 c_{o2}''^2 = Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} \quad \dots(31)$$

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o3}''^2 + L_1^2 c_{o3}''^2 = Q_{(HKL)1}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)1}^{\text{exp}}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o3}''^2 + L_2^2 c_{o3}''^2 = Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)2}^{\text{exp}} \quad \dots(32)$$

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o4}^{\prime 2} + L_1^2 c_{o4}^{\prime 2} = Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o4}^{\prime 2} + L_2^2 c_{o4}^{\prime 2} = Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \quad \dots(33)$$

Las cotas superiores e inferiores de los parámetros recíprocos tentativos son:

$$a_{o4max}^{\prime} = \max \{a_{o1}^{\prime}, a_{o2}^{\prime}, a_{o3}^{\prime}, a_{o4}^{\prime}\} \quad \dots(34)$$

$$a_{o4min}^{\prime} = \min \{a_{o1}^{\prime}, a_{o2}^{\prime}, a_{o3}^{\prime}, a_{o4}^{\prime}\} \quad \dots(35)$$

$$c_{o4max}^{\prime} = \max \{c_{o1}^{\prime}, c_{o2}^{\prime}, c_{o3}^{\prime}, c_{o4}^{\prime}\} \quad \dots(36)$$

$$c_{o4min}^{\prime} = \min \{c_{o1}^{\prime}, c_{o2}^{\prime}, c_{o3}^{\prime}, c_{o4}^{\prime}\} \quad \dots(37)$$

#### iv) Sistema ortorrómbico.

En este sistema hay tres incógnitas:  $a_o^{\prime}$ ,  $b_o^{\prime}$  y  $c_o^{\prime}$ .

El sistema de ecuaciones (7) en este caso es:

$$H_1^2 a_o^{\prime 2} + K_1^2 b_o^{\prime 2} + L_1^2 c_o^{\prime 2} = Q_{(HKL)1}^{exp}$$

$$H_2^2 a_o^{\prime 2} + K_2^2 b_o^{\prime 2} + L_2^2 c_o^{\prime 2} = Q_{(HKL)2}^{exp}$$

$$H_3^2 a_o^{\prime 2} + K_3^2 b_o^{\prime 2} + L_3^2 c_o^{\prime 2} = Q_{(HKL)3}^{exp} \quad \dots(38)$$

cuya solución son los parámetros recíprocos base tentativos  $a_{ob}^{\prime}$ ,  $b_{ob}^{\prime}$  y  $c_{ob}^{\prime}$ .

Sus incertidumbres se calculan resolviendo los siguientes ocho sistemas de ecuaciones:

$$H_1^2 a_{o1}^{\prime 2} + K_1^2 b_{o1}^{\prime 2} + L_1^2 c_{o1}^{\prime 2} = Q_{(HKL)1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)1}^{exp}$$

$$H_2^2 a_{o1}^{\prime 2} + K_2^2 b_{o1}^{\prime 2} + L_2^2 c_{o1}^{\prime 2} = Q_{(HKL)2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)2}^{exp}$$

$$H_3^2 a_{o1}^{\prime 2} + K_3^2 b_{o1}^{\prime 2} + L_3^2 c_{o1}^{\prime 2} = Q_{(HKL)3}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)3}^{exp} \quad \dots(39)$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{02}^2 + K_1^2 b_{02}^2 + L_1^2 c_{02}^2 &= Q_{(HKL)1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{02}^2 + K_2^2 b_{02}^2 + L_2^2 c_{02}^2 &= Q_{(HKL)2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{02}^2 + K_3^2 b_{02}^2 + L_3^2 c_{02}^2 &= Q_{(HKL)3}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)3}^{exp}
 \end{aligned}
 \quad \dots(40)$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{03}^2 + K_1^2 b_{03}^2 + L_1^2 c_{03}^2 &= Q_{(HKL)1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{03}^2 + K_2^2 b_{03}^2 + L_2^2 c_{03}^2 &= Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{03}^2 + K_3^2 b_{03}^2 + L_3^2 c_{03}^2 &= Q_{(HKL)3}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)3}^{exp}
 \end{aligned}
 \quad \dots(41)$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{04}^2 + K_1^2 b_{04}^2 + L_1^2 c_{04}^2 &= Q_{(HKL)1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{04}^2 + K_2^2 b_{04}^2 + L_2^2 c_{04}^2 &= Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{04}^2 + K_3^2 b_{04}^2 + L_3^2 c_{04}^2 &= Q_{(HKL)3}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)3}^{exp}
 \end{aligned}
 \quad \dots(42)$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{05}^2 + K_1^2 b_{05}^2 + L_1^2 c_{05}^2 &= Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{05}^2 + K_2^2 b_{05}^2 + L_2^2 c_{05}^2 &= Q_{(HKL)2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{05}^2 + K_3^2 b_{05}^2 + L_3^2 c_{05}^2 &= Q_{(HKL)3}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)3}^{exp}
 \end{aligned}
 \quad \dots(43)$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{06}^2 + K_1^2 b_{06}^2 + L_1^2 c_{06}^2 &= Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{06}^2 + K_2^2 b_{06}^2 + L_2^2 c_{06}^2 &= Q_{(HKL)2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{06}^2 + K_3^2 b_{06}^2 + L_3^2 c_{06}^2 &= Q_{(HKL)3}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)3}^{exp}
 \end{aligned}
 \quad \dots(44)$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{07}^{\prime 2} + K_1^2 b_{07}^{\prime 2} + L_1^2 c_{07}^{\prime 2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{07}^{\prime 2} + K_2^2 b_{07}^{\prime 2} + L_2^2 c_{07}^{\prime 2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{07}^{\prime 2} + K_3^2 b_{07}^{\prime 2} + L_3^2 c_{07}^{\prime 2} &= Q_{(HKL)3}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)3}^{exp} \quad \dots(45)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_1^2 a_{08}^{\prime 2} + K_1^2 b_{08}^{\prime 2} + L_1^2 c_{08}^{\prime 2} &= Q_{(HKL)1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)1}^{exp} \\
 H_2^2 a_{08}^{\prime 2} + K_2^2 b_{08}^{\prime 2} + L_2^2 c_{08}^{\prime 2} &= Q_{(HKL)2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)2}^{exp} \\
 H_3^2 a_{08}^{\prime 2} + K_3^2 b_{08}^{\prime 2} + L_3^2 c_{08}^{\prime 2} &= Q_{(HKL)3}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)3}^{exp} \quad \dots(46)
 \end{aligned}$$

Las cotas superiores e inferiores de los parámetros recíprocos tentativos son:

$$a_{\max}^{\prime} = \max\{a_{01}^{\prime}, a_{02}^{\prime}, a_{03}^{\prime}, a_{04}^{\prime}, a_{05}^{\prime}, a_{06}^{\prime}, a_{07}^{\prime}, a_{08}^{\prime}\} \quad \dots(47)$$

$$a_{\min}^{\prime} = \min\{a_{01}^{\prime}, a_{02}^{\prime}, a_{03}^{\prime}, a_{04}^{\prime}, a_{05}^{\prime}, a_{06}^{\prime}, a_{07}^{\prime}, a_{08}^{\prime}\} \quad \dots(48)$$

$$b_{\max}^{\prime} = \max\{b_{01}^{\prime}, b_{02}^{\prime}, b_{03}^{\prime}, b_{04}^{\prime}, b_{05}^{\prime}, b_{06}^{\prime}, b_{07}^{\prime}, b_{08}^{\prime}\} \quad \dots(49)$$

$$b_{\min}^{\prime} = \min\{b_{01}^{\prime}, b_{02}^{\prime}, b_{03}^{\prime}, b_{04}^{\prime}, b_{05}^{\prime}, b_{06}^{\prime}, b_{07}^{\prime}, b_{08}^{\prime}\} \quad \dots(50)$$

$$c_{\max}^{\prime} = \max\{c_{01}^{\prime}, c_{02}^{\prime}, c_{03}^{\prime}, c_{04}^{\prime}, c_{05}^{\prime}, c_{06}^{\prime}, c_{07}^{\prime}, c_{08}^{\prime}\} \quad \dots(51)$$

$$c_{\min}^{\prime} = \min\{c_{01}^{\prime}, c_{02}^{\prime}, c_{03}^{\prime}, c_{04}^{\prime}, c_{05}^{\prime}, c_{06}^{\prime}, c_{07}^{\prime}, c_{08}^{\prime}\} \quad \dots(52)$$

CAPITULO VI  
CALCULO EXACTO Y PRECISO DE PARAMETROS DE RED

1.- Introducción.

Una de las aplicaciones más importantes de la difracción de rayos X por polvos cristalinos, se encuentra en estudios que requieren valores muy precisos y exactos de los parámetros de red. En general hay dos tipos de metodologías capaces de calcular los parámetros de red con alta precisión y exactitud: una es calculando los parámetros de red relativos a una sustancia conocida, y la otra calcular los parámetros de red absolutos. El tratamiento de este último caso involucra una técnica experimental y un análisis de datos apropiados que considerando los errores presentes por este método, estudiados en el capítulo IV, sea capaz de arrojar valores absolutos exactos y precisos. En este capítulo se explican las técnicas desarrolladas en el laboratorio de rayos X del IFUNAM, para calcular los parámetros de red, absolutos y relativos, con alta precisión y exactitud.

2.- Valores relativos de los parámetros de red.

La sustancia patrón utilizada en este caso es Silicio (Si) puro. El Si puro es un elemento cuyo estado cristalino ha sido ampliamente estudiado. Su estructura fue determinada por Debiije y Scherrer en 1916. Pertenece al grupo espacial  $O_h^7$ -Fd3m, su estructura es cúbica tipo diamante con ocho átomos de Si por celda unidad. Tiene un parámetro de red a 26° C de 5.4301 Å según Swanson y Fuyat en 1953, y su coeficiente de expansión lineal es  $4.15 \times 10^{-6}$  de acuerdo a Straumanis y Aka en 1952. Su patrón de difracción de Debiije-Scherrer ha sido bien caracterizado por Swanson y Fuyat (1953). Los índices de reflexión para cada pareja de arcos se muestra en la Tabla I, así como sus intensidades relativas y sus distancias interplanares. Estos valores se tomaron de la tarjeta del JCPDS, 5-0565, y la última reflexión se encontró en el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM, y ahí mismo se determinaron sus índices y su distancia interplanar.

TABLA I  
Información del Silicio puro.

Indices HKL	Intensidad relativa	Distancia interplanar (Å)	Longitud de arco (mm)
1 1 1	100	3.138	56.884 ± .0092
2 2 0	60	1.920	94.689 ± .0261
3 1 1	35	1.638	112.300 ± .0373
4 0 0	8	1.357	138.467 ± .0583
3 3 1	13	1.246	152.883 ± .0724
4 2 2	17	1.1083	176.105 ± .0102
5 1 1	9	1.0450	189.935 ± .0118
4 4 0	5	0.9599	213.452 ± .0160
5 3 1	11	0.9178	228.240 ± .0192
6 2 0	9	0.8586	255.121 ± .0274
5 3 3	5	0.8281	273.831 ± .0350
4 4 4	4	0.7838	317.331 ± .0775

A partir de estas distancias se obtuvieron los correspondientes valores de las separaciones de arco de una misma pareja, para todas las parejas, considerando cámara grande y radiación  $CuK\alpha$  para las primeras cinco parejas, y  $CuK\alpha_1$  para las restantes. Estos valores son llamados  $S_{HKL}^{pat} \pm \Delta S_{HKL}^{pat}$  y representan los valores más exactos y precisos conocidos hasta ahora para las separaciones entre arcos de una muestra estándar de Si puro. Estos valores se han colocado en la columna 4 de la Tabla I.

El procedimiento para calcular los parámetros de red relativos al Si es el siguiente:

- i) Se muele y se cierne la muestra de interés y por separado se muele y se cierne Silicio puro.
- ii) Se mezclan ambos polvos en proporción aproximada 70:30 %.

- iii) Se prepara el espécimen para ser usado en la cámara de Debye-Scherrer, por cualquiera de los tres métodos, cigarrillo, fibra de vidrio o capilar.
- iv) Se monta y se alinea muy bien la muestra preparada en la cámara grande de Debye-Scherrer.
- v) Se obtiene una equisgrafía de Debye-Scherrer con sobreexposición (aprox. 1.5 veces el tiempo normal).
- vi) Se identifican las parejas de arco del patrón, provenientes del Silicio y de la fase de interés. Esto puede hacerse fácilmente superponiendo sobre esta equisgrafía una de silicio puro sobre la caja de luz.
- vii) Se miden N veces usando el vernier caja de luz para equisgrafías de Debye-Scherrer las separaciones entre arcos de cada pareja de arcos, tanto de la fase patrón, como de la fase de interés. A las separaciones entre arcos provenientes de la fase patrón las llamaremos  $S_{HKL}^{pat}(exp) \pm \Delta S_{HKL}^{pat}(exp)$  y a las provenientes de la fase de interés las llamaremos  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$ .
- viii) Se toman las diferencias de los valores  $S_{HKL}^{pat}(exp) \pm \Delta S_{HKL}^{pat}(exp)$  con los valores  $S_{HKL}^{pat} \pm \Delta S_{HKL}^{pat}$ . Es importante conservar el signo de la diferencia resultante. Llamaremos  $D_{HKL}^{pat} \pm \Delta D_{HKL}^{pat}$  a estas diferencias.
- ix) Se grafican  $D_{HKL}^{pat} \pm \Delta D_{HKL}^{pat}$  como ordenadas y  $S_{HKL}^{pat}(exp) \pm \Delta S_{HKL}^{pat}(exp)$  como abscisas.
- x) Se ajusta la mejor curva a los rectángulos experimentales.
- xi) En esta gráfica, se marcan en el eje de las abscisas los intervalos experimentales  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$ . Una vez marcados, se interpolan sobre la curva ajustada para encontrar los correspondientes intervalos en el eje de las ordenadas. A estos nuevos intervalos los llamaremos  $D_{HKL}^{exp} \pm \Delta D_{HKL}^{exp}$ .

xii) Se suman algebraicamente los valores  $D_{HKL}^{exp} \pm \Delta D_{HKL}^{exp}$  a los valores  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$ .

Los nuevos valores son los valores autocalibrados de las separaciones entre arcos de la fase de interés, a los cuales llamaremos  $S_{HKL}^{exp,rel} \pm \Delta S_{HKL}^{exp,rel}$ .

xiii) Con estos valores corregidos relativamente se calculan parámetros de red directamente los cuales serán relativos al Silicio.

### 3.- Valores absolutos.

Para calcular los valores absolutos de los parámetros de red es necesario corregir todos los errores presentes en el método experimental, mencionados en el capítulo IV. La metodología desarrollada se explica a continuación.

#### i) Errores estocásticos.

Para reducir estos errores se realiza una muestra estadística de las medidas en el patrón de difracción, la cual se realiza de la siguiente manera:

se miden N veces (donde N puede variar desde 1 hasta 10 ó más) las posiciones del cursor sobre el centro de cada arco de una misma pareja. A la l-ésima medida de la j-ésima línea de los centros derecho e izquierdo los denotaremos así:  $C_{dl}^j$  y  $C_{il}^j$ .

Se toma el promedio de cada uno de los centros sobre l:

$$C_d^j = \frac{\sum_{l=1}^N C_{dl}^j}{N} \quad \dots(1)$$

y:

$$C_i^j = \frac{\sum_{l=1}^N C_{il}^j}{N} \quad \dots(2)$$

Llamaremos *separación no funcional*,  $S_{HKL,nf}^{exp} \pm \Delta S_{HKL,nf}^{exp}$  al valor absoluto de la distancia entre el centro derecho y el centro izquierdo de cada pareja de líneas HKL, ésto es:

$$S_{HKL,rf}^{exp,j} = |C_d^j - C_t^j| \quad \dots(3)$$

ya que la *separación funcional* es el arco que subtiende el ángulo  $4\theta_{HKL}^{exp}$ , es decir, para las líneas que se encuentran en la zona de transmisión, las separaciones no funcional y la funcional son las mismas, mientras que en la zona de retrorreflexión, la separación funcional es:

$$S_{HKL,rf}^{exp,j} = L_{pi} |C_d^j - C_t^j| \quad \dots(4)$$

donde  $L_{pi}$  es la longitud total de la película idealmente, 360 mm para cámara grande ó 180 mm para cámara chica.

## II) Variaciones en el radio efectivo de la cámara.

Para corregir las separaciones entre arcos experimentales por este error, de acuerdo a la ecuación (29) del capítulo IV, es necesario calcular el factor de radio Fr. Para esto hay que conocer el radio real de la cámara, lo cual se puede hacer calculando los centros de las perforaciones de la película a partir de las medidas  $C_{dt}^j$  y  $C_{it}^j$ , así:

$$C_{it}^j = \frac{C_{dt}^{tj} + C_{it}^{tj}}{2} \quad \dots(6)$$

y,

$$C_{rt}^j = \frac{C_{dt}^{rj} + C_{it}^{rj}}{2} \quad \dots(7)$$

donde  $C_{dt}^{tj}$  y  $C_{it}^{tj}$ , y  $C_{dt}^{rj}$  y  $C_{it}^{rj}$  son las posiciones del cursor sobre los centros de los arcos que se encuentran en la zona de transmisión y retrorreflexión, respectivamente.

Se toma un promedio de estos centros primero sobre  $i$  y después sobre  $j$ :

$$C_t^j = \frac{\sum_{i=1}^N C_{it}^j}{N} \quad \dots(8)$$

$$C_r^j = \frac{\sum_{i=1}^N C_{rt}^j}{N} \quad \dots(9)$$

y:

$$C_t = \frac{\sum_{j=1}^{Nt} C_t^j}{Nt} \quad \dots(10)$$

$$C_r = \frac{\sum_{j=1}^{Nr} C_r^j}{Nr} \quad \dots(11)$$

El perímetro ideal de la cámara es  $2\pi R^i$ , por lo que la semilongitud ideal de la película,  $L_{pi}/2$ , es:

$$\frac{L_{pi}}{2} = \frac{2\pi R^i}{2} \quad \dots(12)$$

y en el caso real:

$$\frac{L_{pr}}{2} = \frac{2\pi R^r}{2} \quad \dots(13)$$

la semilongitud real de la película es precisamente la separación entre los centros calculados de las perforaciones de la película:

$$\frac{L_{pr}}{2} = C_r - C_t \quad \dots(14)$$

De las ecuaciones (12) y (13) se obtienen los radios ideal y real de la cámara:

$$R^i = \frac{L_{pi}}{2\pi} \quad \dots(15)$$

y:

$$R^r = \frac{L_{pr}}{2\pi} = \frac{C_r - C_t}{\pi} \quad \dots(16)$$

sustituyendo las ecuaciones (15) y (16) en la ecuación (5) tenemos:

$$F_r = 2 \frac{C_r - C_t}{L_{pi}} \quad \dots(17)$$

el factor de radio.

Entonces se corrigen las separaciones entre arcos no funcionales de la siguiente manera:

$$S_{HKL,rf}^{exp,corr} = F_r \cdot S_{HKL,rf}^{exp} \quad \dots(18)$$

y después se calculan las separaciones funcionales de la zona de retrorreflexión corregidas de acuerdo a la ecuación (4).

### III) Divergencia axial del haz y tamaño de muestra.

Para corregir las separaciones entre arcos debido al error que se produce por el efecto de divergencia axial del haz y tamaño de muestra, utilizamos la expresión encontrada por Langford et. al. (1964), ecuación (31) del capítulo IV. Para lo cual es necesario obtener los valores de los parámetros  $X_1$ ,  $Y_1$ , y  $S$ . Estos valores se midieron en nuestro equipo de rayos X, y son los siguientes:

$$\begin{aligned} X_1 &= 0.75 \pm .015 \text{ mm,} \\ X_2 &= 0.50 \pm .006 \text{ mm,} \\ Y_1 &= 8.40 \pm .50 \text{ mm,} \\ Y_2 &= 49.8 \pm .50 \text{ mm, y,} \\ S &= 132.0 \pm 2 \text{ mm.} \end{aligned}$$

a partir de los cuales se obtuvo la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \langle 2c \rangle = & [ .00106804 \text{ } ^\circ / - .00029367 / .00022677 ] \cot 2\theta_{HKL}^{exp} + \\ & [ .00585632 \text{ } ^\circ / - .00178744 / .00135758 ] \cot \theta_{HKL}^{exp} \end{aligned} \quad \dots(19)$$

La fracción de ángulo que hay que sumar al ángulo medido  $2\theta_{HKL}^{exp}$  para obtener el ángulo de Bragg que debiera ser si no existiera el error producido por divergencia axial del haz y tamaño de muestra, es  $\langle 2c \rangle$ :

$$2\theta_{HKL}^{corr} = 2\theta_{HKL}^{exp} + \langle 2c \rangle \quad \dots(20)$$

y por la relación entre el ángulo de Bragg y la separación entre arcos:

$$4\theta_{HKL}^{exp} R^r = S_{HKL}^{exp} \quad \dots(21)$$

donde  $R^r$  es el radio real de la cámara y el ángulo está en radianes, por lo que convirtiendo a grados:

$$2 \theta_{HKL}^{exp} = \frac{S_{HKL}^{exp}}{2 R^r} \frac{180}{\pi} \quad \dots(22)$$

de la ecuación (16) puede verse que  $R^r$  es:

$$R^r = \frac{Lpr}{2\pi} \quad \dots(23)$$

por lo que sustituyendo esta última ecuación en (22), tenemos:

$$2 \theta_{HKL}^{exp} = \frac{S_{HKL}^{exp} \cdot 180}{Lpr} \quad \dots(24)$$

entonces, convirtiendo el factor  $\langle 2c \rangle$  al factor que hay que sumarle a  $S_{HKL}^{exp}$  para obtener la separación corregida, tenemos:

$$\Delta S_{HKL}^{da,tm} = \frac{Lpr \cdot \langle 2c \rangle}{180} \quad \dots(25)$$

Finalmente la separación corregida por error de divergencia axial del haz y tamaño de muestra es:

$$S_{HKL,da,tm}^{exp,corr} = S_{HKL}^{exp} + \Delta S_{HKL}^{da,tm} \quad \dots(26)$$

iv) Refracción de los rayos X por el espécimen.

El error producido por este efecto no se toma en cuenta ya que la precisión que se alcanza no supera las diezmilésimas de Angstrom.

v) Distribución inhomogénea de la intensidad de fondo.

Para corregir el error que produce este efecto, es necesario tener la curva de radiación de fondo y restársela al perfil de intensidad de la línea. El problema está en encontrar esa curva. Una manera de determinarla, es a partir del perfil de intensidad de la película completa, como se muestra en la gráfica 1. Los picos de esta gráfica son los perfiles de intensidades de cada una de las líneas del patrón de difracción, por lo que la curva sobre la que se mueven es el perfil de radiación de fondo.

Intensidad

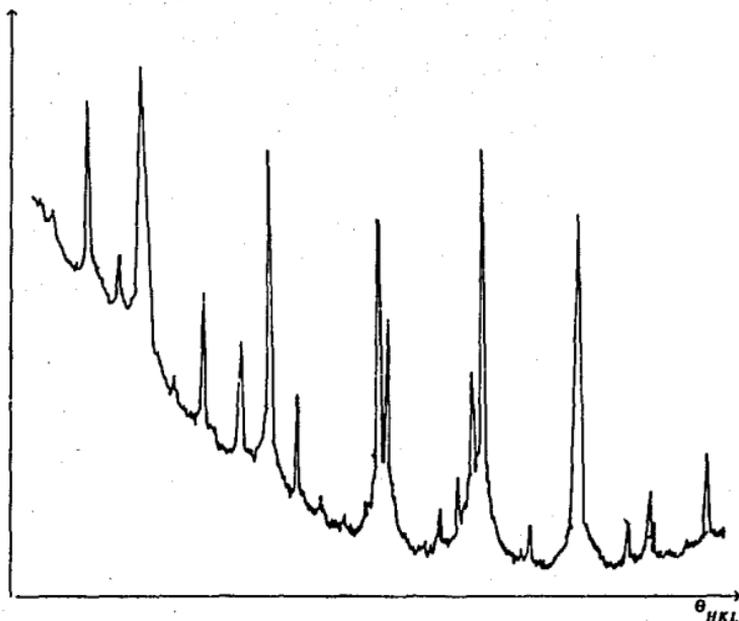


Figura 1. Perfil de intensidad (zona de transmisión incompleta) del patrón de difracción de Debye-Scherrer de NaCl puro.

Como se mencionó en el capítulo IV, no se hicieron correcciones debido a este error.

vi) Excentricidad del espécimen respecto al eje de la cámara.

La solución de este problema no es trivial pues para calcular el factor de excentricidad,  $F_e = -2p \cos^2 \phi$  según la ecuación (26) del capítulo IV, directamente sería necesario conocer  $p$  y  $\phi$  explícitamente, lo cual no es posible. Sin embargo el factor de excentricidad es una característica de la cámara y sólo es necesario calcularlo una vez.

La metodología propuesta se hizo con base en el tratamiento de Nelson-Riley sobre la absorción de la radiación por el

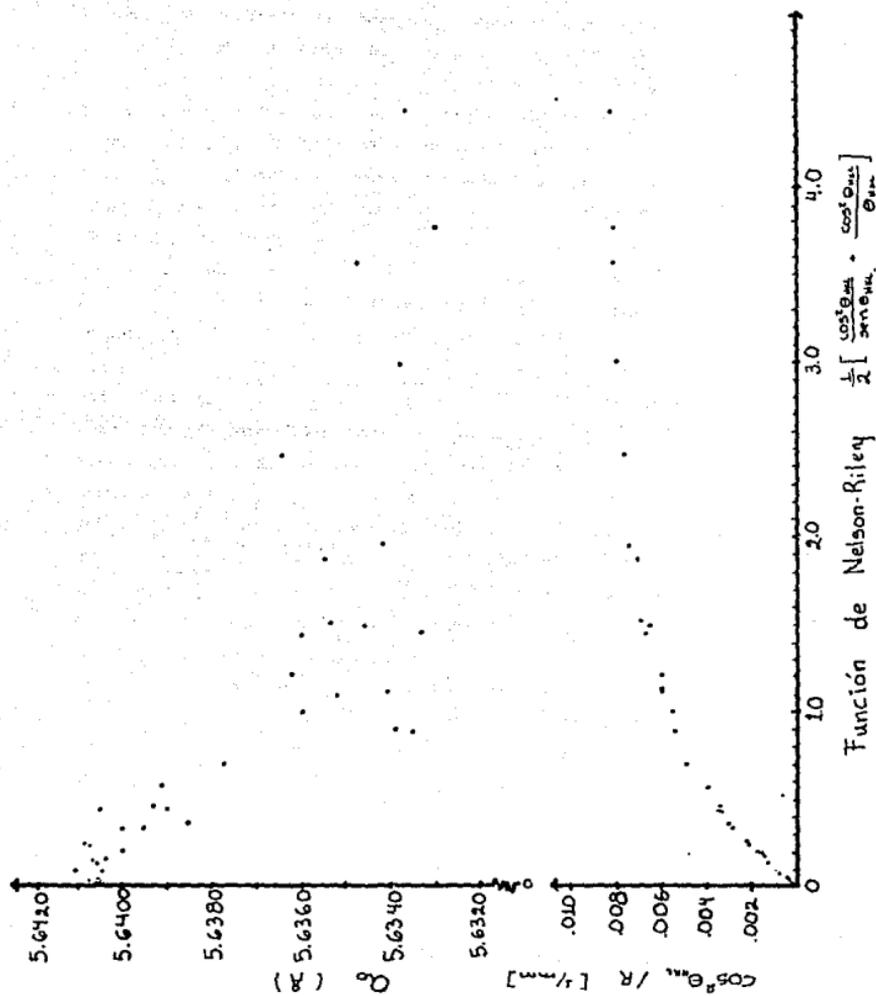
espécimen. Según estos autores, si las medidas experimentales estuvieran libres de todo error excepto el de absorción, al graficar el parámetro de red para cada ángulo de reflexión de una sustancia perteneciente al sistema cúbico, contra la función de Nelson-Riley, ecuación (27) del capítulo IV, la gráfica debe aproximarse a una línea recta, aunque no necesariamente de pendiente cero.

Nosotros supusimos que si nuestras medidas se corrigen por los errores de radio real de la cámara y divergencia axial de la muestra más tamaño de muestra, los únicos errores que le faltarían por corregir serían el de excentricidad y el de absorción (descartando los de intensidad de velamiento de fondo y el de saturación del velamiento de la película). La fase cristalina escogida para calcular el factor de excentricidad fue el NaCl puro. Se obtuvo una equigráfica y se midieron las longitudes de arco  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$ . Se corrigieron por los errores estocásticos, de radio y de divergencia axial más tamaño de muestra. Se calcularon los parámetros de red para cada línea del patrón de difracción, y se graficaron contra la función de Nelson-Riley. La curva se muestra en la gráfica 2.

Como se ha dicho, la curva esperada no es una línea recta, puesto que le falta hacer la corrección por excentricidad.

Recordando que el error fraccional  $da_0/a_0$  asociado al error de excentricidad es  $Fe' \alpha_0 \cos^2 \theta_{HKL}$ , donde  $Fe'$  es  $pcos\phi/R$ , el único factor que se desconoce es  $pcos\phi$ . En la gráfica 2 también se muestra la función  $\cos^2 \theta_{HKL}/R$  contra la función de Nelson-Riley.

Como se puede observar la curva de esta última función muestra un comportamiento contrario al de la curva anterior. Esta observación conduce a buscar un factor  $pcos\phi$  de un orden tal que al multiplicarse por  $\alpha_0 \cos^2 \theta_{HKL}/R$  de el valor  $da_0$  apropiado tal que al sumarse a  $\alpha_0$  de una línea recta,  $da_0$  es del orden de magnitud de la diferencia entre los valores mayor y menor de  $\alpha_0$ . A partir de esta estimación es posible calcular el orden de magnitud de  $pcos\phi$ .



Gráfica 2. Parámetro de red experimental del NaCl y función  $\cos^2 \theta_{HKL} / R$  contra la función de Nelson-Riley.

Sin embargo, encontrar el orden de magnitud de  $p\cos\phi$  el cual en nuestro caso es del orden de  $.0001 \cdot R$ , no es suficiente; hay que determinarlo exactamente.

Nuestro método es proponer una lista de valores de  $p\cos\phi$  que vayan desde un orden de magnitud menor al determinado empíricamente, hasta un orden de magnitud mayor, con incrementos pequeños constantes. En nuestro caso se varió desde  $.00001 \cdot R$  hasta  $.001 \cdot R$  con incrementos de  $.00001 \cdot R$ . Después, corregir el parámetro de red para cada ángulo de Bragg con cada uno de estos factores, sumando  $a_0 + da_0$ . El factor  $p\cos\phi$  que mejor ajuste una recta a estos valores será el factor elegido.

El criterio que se tomó para escoger el mejor ajuste fue aquel que presentara una dispersión menor. Entonces para cada uno de las correcciones hechas con cada uno de los factores  $Fe'$  propuestos se les ajustó una recta por mínimos cuadrados, y se calculó la dispersión como la suma de los valores absolutos de la diferencia entre el valor experimental y el valor dado por el ajuste. Después se graficaron las dispersiones obtenidas contra los factores  $p\cos\phi$  correspondientes al ajuste. El resultado esperado es una curva con un mínimo, como la que se muestra en la gráfica 3, correspondiente a nuestro caso.

De esta gráfica se determinó el valor del factor  $p\cos\phi$  para el cual la dispersión toma el mínimo valor, el cual se encontró que es:

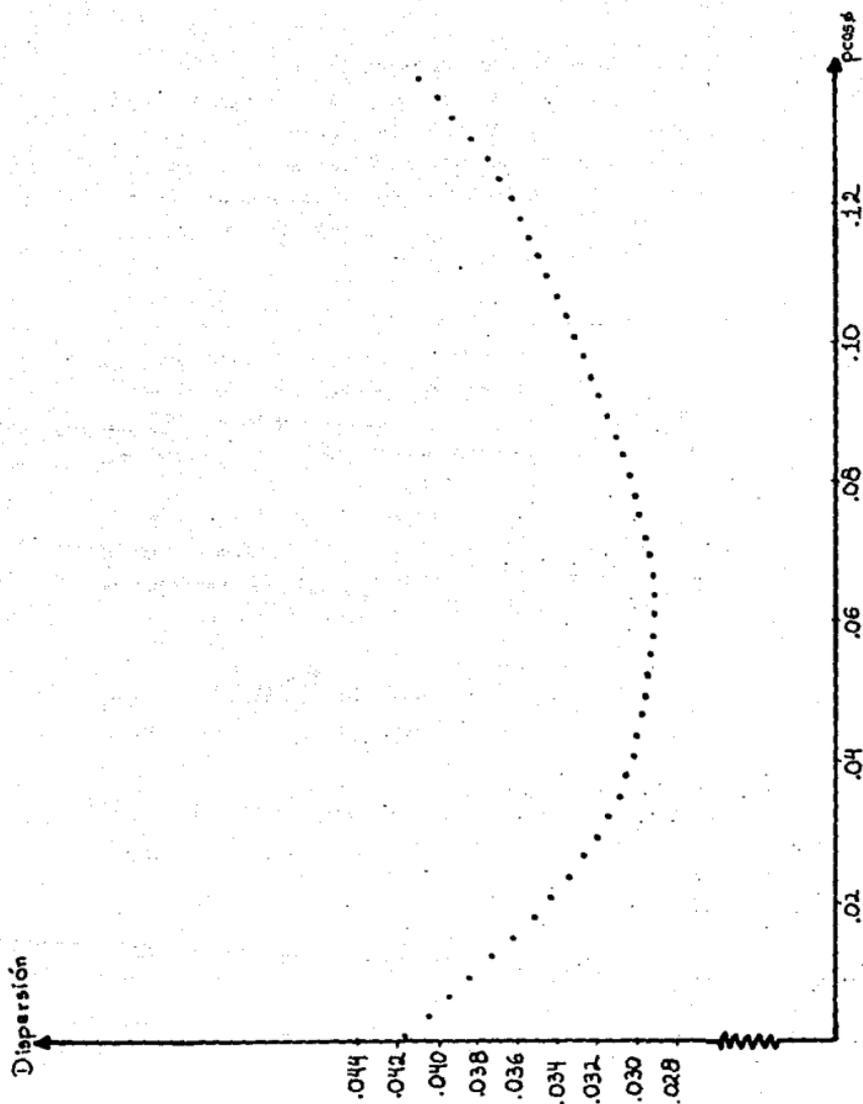
$$p\cos(\phi) = .07449 \pm .00573 \text{ mm}$$

Con este valor se determina entonces el factor  $Fe$  de excentricidad buscado, de la siguiente manera:

$$-2p\cos(\phi) = -0.14898 \pm .01146 \text{ mm}$$

Finalmente se calcula el error fraccional que se le debe sumar a la longitud experimental para corregirlas por error de excentricidad así:

$$\Delta S_{HKL}^{exp} = -2p\cos\phi \text{ sen}2\theta_{HKL}$$



Gráfica 3. Gráfica del factor de dispersión contra el factor de excentricidad.

vii) Saturación de velamiento de la película.

El error producido por este efecto se puede corregir siguiendo el procedimiento del capítulo IV, sin embargo, debido a que el microdensitómetro óptico del Laboratorio de Rayos X del IFUNAM aún no está funcionando del todo bien, no se pudo cuantificar para corregir. Por el momento se deja como un proyecto a futuro.

viii) Absorción de los rayos X por el espécimen.

En este caso se utilizan los métodos de extrapolación de una recta a los puntos experimentales obtenidos después de aplicar cada una de las correcciones anteriores, radio real de la cámara, divergencia axial del haz incidente más tamaño de muestra, y excentricidad.

El método de Cohen (1936), el cual se describe a continuación, originalmente utilizaba la función  $\cos^2\theta$ . Como se ha observado, una mejor función de extrapolación es la función de Nelson-Riley, que es la que utilizamos aquí:

$$\frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} \propto \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2\theta_{HKL}}{\sin^2\theta_{HKL}} + \frac{\cos^2\theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right). \quad \dots(27)$$

Método de Cohen.

Si la ecuación de Bragg la escribimos de la siguiente manera:

$$\frac{\lambda}{2} = d_{HKL} \sin \theta_{HKL} \quad \dots(28)$$

y después la elevamos al cuadrado:

$$\left( \frac{\lambda}{2} \right)^2 = d_{HKL}^2 \sin^2\theta_{HKL} \quad \dots(29)$$

Entonces, tomando logaritmos en ambos miembros de la última ecuación:

$$2 \log \left( \frac{\lambda}{2} \right)^2 = 2 \log d_{HKL} + \log (\sin^2\theta_{HKL}) \quad \dots(30)$$

la diferencial de esta ecuación es:

$$2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} + \frac{\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL}}{\text{sen}^2 \theta_{HKL}} \quad \dots(31)$$

Suponiendo que la longitud de onda es suficientemente conocida, es decir que  $\Delta\lambda=0$ , la ecuación (31) la podemos escribir como:

$$-2 \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = \frac{\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL}}{\text{sen}^2 \theta_{HKL}} \quad \dots(32)$$

Las ecuaciones (27) y (32) se combinan para dar:

$$\frac{\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL}}{\text{sen}^2 \theta_{HKL}} \propto \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{sen}^2 \theta_{HKL}} + \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right) \quad \dots(33)$$

Definiendo D a la constante de proporcionalidad, la ecuación (33) la podemos escribir como:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL} = \frac{D}{2} \text{sen}^2 \theta_{HKL} \cos^2 \theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen}^2 \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right) \quad \dots(34)$$

ya que  $\text{sen} 2\theta = 2 \text{sen} \theta \cos \theta$ , y definiendo  $K = -D/2$ , esta última ecuación se expresa así:

$$\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL} = K \text{sen}^2 2\theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen}^2 \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right) \quad \dots(35)$$

Para los diferentes sistemas cristalinos considerados, los valores reales de los  $\text{sen}^2 \theta$  se obtienen sustituyendo los valores  $1/d_{hkl}$  de la tabla 3 del capítulo I, que contienen los valores reales de los parámetros de red, en la ecuación (29), los cuales son:

$$\begin{aligned} \text{sen}^2 \theta_{HKL}^r &= \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + K^2 + L^2) && \text{Sistema cúbico} \\ \text{sen}^2 \theta_{HKL}^r &= \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2 + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) && \text{Sistema tetragonal} \\ \text{sen}^2 \theta_{HKL}^r &= \frac{\lambda^2}{3} \left( \frac{H^2 + HK + K^2}{a_0^2} \right) + \frac{\lambda^2 L^2}{4c_0^2} && \text{Sistema hexagonal} \\ \text{sen}^2 \theta_{HKL}^r &= \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) && \text{Sistema ortorrómbico} \end{aligned} \quad \dots(36)$$

Sustituyendo las ecuaciones (35) y (36) en la ecuación que expresa la diferencia entre los valores experimentales y los valores reales de  $\text{sen}^2 \theta_{HKL}$ :

$$\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL} = \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp} - \text{sen}^2 \theta_{HKL}^r \quad \dots(37)$$

tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} K \text{sen}^2 2\theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen} \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right) &= \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp} - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + K^2 + L^2) \\ K \text{sen}^2 2\theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen} \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right) &= \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp} - \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2 + K^2}{a_0^2} - \frac{L^2}{c_0^2} \right) \\ K \text{sen}^2 2\theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen} \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right) &= \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp} - \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2 + HK + K^2}{a_0^2} \right) - \frac{\lambda^2 L^2}{3c_0^2} \\ K \text{sen}^2 2\theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen} \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right) &= \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp} - \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right) \end{aligned} \quad \dots(38)$$

o bien:

$$A(\alpha + \beta + \gamma) + E\delta = \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp}$$

$$A(\alpha + \beta) + C\gamma + E\delta = \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp}$$

$$A(\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + C\gamma + E\delta = \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp}$$

$$A\alpha + B\beta + C\gamma + E\delta = \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp} \quad \dots(39)$$

donde:

$$\alpha=H^2, \beta=K^2, \gamma=L^2,$$

$$\delta = 10 \text{ sen}^2\theta_{HKL} \left( \frac{1}{\text{sen}^2\theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right),$$

$$A = \frac{\lambda^2}{a_0^2}, B = \frac{\lambda^2}{b_0^2}, C = \frac{\lambda^2}{c_0^2}, K = \frac{D}{10} \quad \dots(40)$$

el factor 10 se incluye para hacer los valores de  $\delta$  más cercanos a los otros valores.

Sin embargo las ecuaciones (39) no pueden ser aplicadas directamente a todas las líneas del patrón de difracción, ya que en él aparecen líneas debidas a varias longitudes de onda, las más comunes son  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta$ . Para que dicha ecuación sea aplicable a todas las líneas del patrón de difracción, se hace un tratamiento preliminar de datos llamado *normalización*. Este proceso convierte un valor de  $\text{sen}^2\theta_{HKL}$  asociado a la longitud de onda  $\lambda_j$  al valor que hubiera tenido si hubiese sido producido por la longitud de onda  $\lambda_1$ . La normalización se hace por lo general a la longitud de onda  $K\beta$  porque para distancias interplanares muy pequeñas es posible que no haya líneas difractadas correspondientes a las longitudes de onda  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , pero si correspondientes a  $K\beta$ . Para convertir supongamos que las ecuaciones (39) se cumplen para la longitud de onda  $\lambda_j$ , o sea:

$$\text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,j} = \frac{\lambda_j^2}{a_0^2} (\alpha + \beta + \gamma) + E\delta_j$$

$$\text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,j} = \frac{\lambda_j^2}{a_0^2} (\alpha + \beta) + \frac{\lambda_j^2}{c_0^2} \gamma + E\delta_j$$

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},j} = \frac{\lambda_j^2}{a_o^2} (\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + \frac{\lambda_j^2}{c_o^2} \gamma + E\delta_j$$

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},j} = \frac{\lambda_j^2}{a_j^2} \alpha + \frac{\lambda_j^2}{b_o^2} \beta + \frac{\lambda_j^2}{c_o^2} \gamma + E\delta_j \quad \dots(41)$$

donde:

$$\delta_j = 10 \text{ sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^j \left( \frac{1}{\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^j} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}^j} \right) \quad \dots(42)$$

Multiplicando ambos miembros de las ecuaciones (41) por

$$\frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \text{ tenemos:}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},j} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} = \frac{\lambda_j^2}{a_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} (\alpha + \beta + \gamma) + E \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \delta_j$$

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},j} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} = \frac{\lambda_j^2}{a_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} (\alpha + \beta) + \frac{\lambda_j^2}{c_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \gamma + E \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \delta_j$$

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},j} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} = \frac{\lambda_j^2}{a_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} (\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + \frac{\lambda_j^2}{c_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \gamma + E \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \delta_j$$

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},j} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} = \frac{\lambda_j^2}{a_j^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \alpha + \frac{\lambda_j^2}{b_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \beta + \frac{\lambda_j^2}{c_o^2} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \gamma + E \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \delta_j$$

...(43)

Ya que por la ley de Bragg sabemos que para una misma distancia interplanar los ángulos de difracción para dos longitudes de onda diferentes se cumple la siguiente relación:

$$\text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^1 = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} \text{sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^j \quad \dots(44)$$

las ecuaciones (43) se convierten en:

$$\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} = \frac{\lambda_l^2}{a_0^2} (\alpha + \beta + \gamma) + E\delta_l$$

$$\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} = \frac{\lambda_l^2}{a_0^2} (\alpha + \beta) + \frac{\lambda_l^2}{c_0^2} \gamma + E\delta_l$$

$$\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} = \frac{\lambda_l^2}{a_0^2} (\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + \frac{\lambda_l^2}{c_0^2} \gamma + E\delta_l$$

$$\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} = \frac{\lambda_l^2}{a_j^2} \alpha + \frac{\lambda_l^2}{b_0^2} \beta + \frac{\lambda_l^2}{c_0^2} \gamma + E\delta_l \quad \dots(45)$$

estas ecuaciones expresan los valores de  $\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp}$  correspondientes a la longitud de onda  $\lambda_l$ , considerando  $\delta_l$  como la función  $\delta_j$  normalizada, esto es  $\delta_l = (\lambda_l^2 / \lambda_j^2) \delta_j$ .

En 1951 Hess modificó el método de Cohen introduciendo pesos apropiados para cada uno de los valores de  $\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp}$  para que todos los términos experimentales contribuyeran de igual manera. Con estos pesos se obtiene un valor más exacto de los parámetros de red. El peso  $\omega$  que se asocia a cada uno de estos valores normalizados  $\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l}$  es el inverso de la incertidumbre de este valor, o sea:

$$\omega = \frac{1}{\Delta \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l}} \quad \dots(46)$$

De acuerdo al método de mínimos cuadrados los valores más probables de los parámetros A, B, C y E, de las ecuaciones (39) son aquellos que hacen que la suma de los cuadrados de las dispersiones sea mínima, es decir que:

$$\sum_{l=1}^N \left( A(\alpha_l + \beta_l + \gamma_l)\omega_l + E\delta_{l1} - \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_l \right)^2 = \sum_{l=1}^N c_l^2$$

$$\sum_{l=1}^N \left( A(\alpha_l + \beta_l)\omega_l + C\gamma_l\omega_l + E\delta_l\omega_l - \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l}\omega_l \right)^2 = \sum_{l=1}^N \epsilon_l^2$$

$$\sum_{l=1}^N \left( A(\alpha_l + \sqrt{a\beta} + \beta_l)\omega_l + C\gamma_l\omega_l + E\delta_l\omega_l - \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l}\omega_l \right)^2 = \sum_{l=1}^N \epsilon_l^2$$

$$\sum_{l=1}^N \left( A\alpha_l\omega_l + B\beta_l\omega_l + C\gamma_l\omega_l + E\delta_l\omega_l - \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l}\omega_l \right)^2 = \sum_{l=1}^N \epsilon_l^2$$

...(47)

sean mínimos.

Las soluciones A, B, C y E, que minimizan cada una de estas ecuaciones se obtienen resolviendo los siguientes sistemas de ecuaciones:

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l + \gamma_l)^2 \omega_l + E \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l + \gamma_l) \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l + \gamma_l) \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l} \omega_l$$

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l + \gamma_l) \delta_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N \delta_l^2 \omega_l = \sum_{l=1}^N \delta_l \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l} \omega_l$$

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l)^2 \omega_l + C \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l) \gamma_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l) \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l) \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l} \omega_l$$

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l) \gamma_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l^2 \omega_l + E \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N \gamma_l \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l} \omega_l$$

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \beta_l) \delta_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N \delta_l^2 \omega_l = \sum_{l=1}^N \delta_l \text{sen}^2\theta_{HKL}^{exp,l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l)^2 \omega_l + C \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \gamma_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \gamma_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l^2 \omega_l + E \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N \gamma_l \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \delta_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N \delta_l^2 \omega_l = \sum_{l=1}^N \delta_l \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N \alpha_l^2 \omega_l + B \sum_{l=1}^N \alpha_l \beta_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \alpha_l \gamma_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N \alpha_l \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N \alpha_l \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N \alpha_l \beta_l \omega_l + B \sum_{l=1}^N \beta_l^2 \omega_l + C \sum_{l=1}^N \beta_l \gamma_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N \beta_l \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N \beta_l \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N \alpha_l \gamma_l \omega_l + B \sum_{l=1}^N \gamma_l \beta_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l^2 \omega_l + E \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l \omega_l = \sum_{l=1}^N \gamma_l \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

$$\Lambda \sum_{l=1}^N \alpha_l \delta_l \omega_l + B \sum_{l=1}^N \delta_l \beta_l \omega_l + C \sum_{l=1}^N \delta_l \gamma_l \omega_l + E \sum_{l=1}^N \delta_l^2 \omega_l = \sum_{l=1}^N \delta_l \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp.l} \omega_l$$

...(48)

Una vez resueltos los sistemas de ecuaciones anteriores, los valores A, B y C, determinan los valores de los parámetros de red así:

$$a_o = \frac{\lambda_l}{2\sqrt{A}}, \quad b_o = \frac{\lambda_l}{2\sqrt{B}}, \quad c_o = \frac{\lambda_l}{2\sqrt{C}} \quad \dots(49)$$

Las incertidumbres de estos valores se encuentran, de acuerdo a Whittaker y Robinson (1952), de la siguiente manera:

$$\Delta a_o = \sqrt{\frac{1}{4A} \Delta\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16A^3} \Delta A^2}$$

$$\Delta b_o = \sqrt{\frac{1}{4B} \Delta\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16B^3} \Delta B^2}$$

$$\Delta c_o = \sqrt{\frac{1}{4C} \Delta\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16C^3} \Delta C^2} \quad \dots(49)$$

donde  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  y  $\Delta C$ , se determinan de la siguiente manera:

$$\Delta A = \frac{M}{W_A}, \quad \Delta B = \frac{M}{W_B}, \quad \Delta C = \frac{M}{W_C} \quad \dots(50)$$

donde M está dada por:

$$M = \frac{U}{(T-P)V} \quad \dots(51)$$

donde T es el número de datos experimentales que aparece en las sumatorias, P es el número de incógnitas de los sistemas de ecuaciones, V es el determinante del sistema de ecuaciones (48) que se esté tratando, y U es uno de los siguientes determinantes de acuerdo al sistema cristalino correspondiente:

$(\alpha_i + \beta_i + \gamma_i)^2 \omega_i$	$(\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) \delta_i \omega_i$	$(\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$
$(\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) \delta_i \omega_i$	$\delta_i^2 \omega_i$	$\delta_i \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$
$(\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$	$\text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \delta_i \omega_i$	$\text{sen}^4 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$

$(\alpha_i + \beta_i)^2 \omega_i$	$(\alpha_i + \beta_i) \gamma_i \omega_i$	$(\alpha_i + \beta_i) \delta_i \omega_i$	$(\alpha_i + \beta_i) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$
$(\alpha_i + \beta_i) \gamma_i \omega_i$	$\gamma_i^2 \omega_i$	$\gamma_i \delta_i \omega_i$	$\gamma_i \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$
$(\alpha_i + \beta_i) \delta_i \omega_i$	$\gamma_i \delta_i \omega_i$	$\delta_i^2 \omega_i$	$\delta_i \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$
$(\alpha_i + \beta_i) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$	$\gamma_i \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$	$\delta_i \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$	$\text{sen}^4 \theta_{HKL}^{exp, i} \omega_i$

$$\begin{array}{cccccc}
 (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1})^2 \omega_1 & (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1}) \gamma_1 \omega_1 & (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1}) \delta_1 \omega_1 & (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1}) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & & \\
 (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1}) \gamma_1 \omega_1 & \gamma_1^2 \omega_1 & \gamma_1 \delta_1 \omega_1 & \gamma_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & & \\
 (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1}) \delta_1 \omega_1 & \gamma_1 \delta_1 \omega_1 & \delta_1^2 \omega_1 & \delta_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & & \\
 (\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1 + \beta_1}) \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \gamma_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \delta_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \text{sen}^4 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & & 
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc}
 \alpha_1^2 \omega_1 & \alpha_1 \beta_1 \omega_1 & \alpha_1 \gamma_1 \omega_1 & \alpha_1 \delta_1 \omega_1 & \alpha_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 \\
 \alpha_1 \beta_1 \omega_1 & \beta_1^2 \omega_1 & \beta_1 \gamma_1 \omega_1 & \beta_1 \delta_1 \omega_1 & \beta_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 \\
 \alpha_1 \gamma_1 \omega_1 & \gamma_1 \beta_1 \omega_1 & \gamma_1^2 \omega_1 & \gamma_1 \delta_1 \omega_1 & \gamma_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 \\
 \alpha_1 \delta_1 \omega_1 & \delta_1 \beta_1 \omega_1 & \delta_1 \gamma_1 \omega_1 & \delta_1^2 \omega_1 & \delta_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 \\
 \alpha_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \beta_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \gamma_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \delta_1 \text{sen}^2 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1 & \text{sen}^4 \theta_{HKL}^{exp, l} \omega_1
 \end{array}$$

... (52)

$W_A, W_B$  y  $W_C$  son:

$$W_A = \frac{V}{A_{11}}, \quad W_B = \frac{V}{B_{11}}, \quad W_C = \frac{V}{C_{11}} \quad \dots (53)$$

donde  $A_{11}, B_{11}$  y  $C_{11}$ , son los cofactores de A, B y C, en el determinante V.

#### 4.- Resumen.

Los valores de los parámetros de red obtenidos por este método han sido corregidos por cuatro fuentes de error. Las primeras cuatro, se dice, son fuentes de error geométricas ya que se deben a la geometría entre los elementos de la cámara, haz de rayos X y muestra. Estas fuentes de error son las siguientes:

a) Radio real de la cámara. Su forma de corregirlos es:

$$S_{HKL,r,f,r}^{exp,corr} = F_r \cdot S_{HKL,r,f}^{exp}$$

donde las separaciones funcionales son:

$$S_{HKL,f,r}^{exp,corr} = S_{HKL,r,f}^{exp}$$

para la zona de transmisión, y:

$$S_{HKL,f,r}^{exp,corr} = |Lp_i - S_{HKL,r,f}^{exp}|$$

para la zona de retroreflexión.

b) Divergencia axial más tamaño de muestra.

$$S_{HKL,r,da,bm}^{exp,corr} = S_{HKL,r,f}^{exp} + \Delta S_{HKL}^{da,bm}$$

donde,

$$\Delta S_{HKL}^{da,bm} = \frac{Lpr \cdot \langle 2t \rangle}{180}$$

es el factor de divergencia axial más tamaño de muestra.

c) Excentricidad de la muestra en la cámara.

$$S_{HKL,r,da,bm,e}^{exp,corr} = S_{HKL,r,da,bm}^{exp} + \Delta S_{HKL}^{exc}$$

donde,

$$\Delta S_{HKL}^{exc} = -2pcos\phi \sin 2\theta_{HKL}$$

es el factor de excentricidad.

La última corrección es la de absorción, la cual se dice que se debe a un error físico. La forma de corregir por este error es por el método de Cohen.

**CAPITULO VII**  
**PROGRAMAS COMPUTACIONALES ALAEP E INXP**

**1.- Introducción.**

Para facilitar los cálculos de las metodologías de indexación y de cálculo de parámetros de red, descritas en los capítulos V y VI, respectivamente, se crearon dos programas computacionales: Autocalibración de Longitudes de Arco para Equisgrafías de Polvos, ALAEP, e Indexación y cálculo de Parámetros de red, INXP. Para correr ambos programas es necesario crear un archivos de parámetros y otro de datos. Estos archivos se pueden crear a partir del programa mismo. A continuación se describen los programas mencionados, se presenta la estructura general de cada uno, el nombre de las variables y matrices utilizadas, y sus diagramas de flujo.

**2.- Programa computacional ALAEP.**

i) Objetivo: calcular las longitudes de arco,  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$ , de acuerdo a las siguientes opciones:

- a) promediadas sin ninguna corrección,
- b) corregidas a partir de una fase patrón,
- c) corregidas por error de radio de la cámara,
- d) corregidas por error de radio de la cámara más error de divergencia axial del haz más tamaño de muestra,
- e) corregidas por los dos errores anteriores más error de excentricidad de la cámara.

ii) Parámetros de entrada.

De acuerdo a las opciones del inciso i):

Rutina principal: Ruiprin\$ =	{	a) "Promedio",    + Ruiprin=1
	b)	b) "Patrón",    + Ruiprin=2
	c)	c) "Radio",    + Ruiprin=3
	d)	d) "Divergencia", + Ruiprin=4
	e)	e) "Excentricidad" + Ruiprin=5

De acuerdo a las dos opciones de introducir los datos de entrada, (ver inciso iii):

$$\text{Rutina secundaria: Ruisec\$} = \begin{cases} \text{a) "Cen" , } \rightarrow \text{ Ruisec=1} \\ \text{b) "Lim" , } \rightarrow \text{ Ruisec=2} \end{cases}$$

La incertidumbre asociada a  $S_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$  de acuerdo a las opciones indicadas en el inciso 2.i del capítulo V:

$$\Delta S_{\text{HKL}}^{\text{exp}}: \text{Incert\$} = \begin{cases} \text{"R+A/2" ,} \\ \text{"R+A/4" } \\ \text{"1\sigma/2+R" } \\ \text{"R+Sigma" } \end{cases}$$

$$\text{Cámara utilizada: Camara\$} = \begin{cases} \text{"G" , (Grande)} \\ \text{"C" , (Chica)} \end{cases}$$

Resolución del vernier (en mm): Resol.

Número de equisgrafía de Deblje-Scherrer: Eds, (este dato es sólo para control interno del laboratorio).

En el caso de que Ruiprin=2:

si la fase patrón es Silicio: Fasep\$="Si",

si la fase de interés es NaCl, Fasei\$="NaCl",

(en caso de no ser ninguna de estas dos fases, se introduce el nombre químico de las sustancias utilizadas),

si la radiación utilizada es debida al cobre: Radiación\$="Cu", (en caso de no ser cobre se introduce el nombre químico del elemento utilizado como ánodo en el tubo de rayos X).

En los casos de que  $Ruiprin=4$  ó  $5$ , se introducen las siguientes medidas en mm:

Abertura del orificio 1:  $(2X1 \pm \Delta 2X1)$ : Orf1, Dorf1.

Abertura del orificio 2:  $(2X2 \pm \Delta 2X2)$ : Orf2, Dorf2.

Distancia de la muestra al orificio 1  $(Y1 \pm \Delta Y1)$ : Dom1, Ddom1.

Distancia de la muestra al orificio 2  $(Y2 \pm \Delta Y2)$ : Dom2, Ddom2.

Distancia de la muestra al ánodo  $(S \pm \Delta S)$ : Dmbm, Ddmbm.

En el caso de que  $Ruiprin=5$ , se introduce el factor de excentricidad y su incertidumbre:

Exce, Dexce.

iii) Datos de entrada:

Número de líneas medidas:

$N1$ , para la fase patrón, (si  $Ruiprin=2$ ),

$N2$ , para la fase de interés.

Número de veces realizada cada medida para cada línea, en el mismo orden, primero los de la fase patrón, y después los de la fase de interés.

Medidas de la equisgrafía de Debye-Scherrer de acuerdo a las siguientes dos opciones:

a) centros de los arcos derecho e izquierdo,  $Cd$  y  $Ci$ , o,

b) límites interno y externo,  $Li$  y  $Le$ , de cada arco,

El número de valores introducidos varía de acuerdo al número de veces realizada cada medida y al número de líneas del patrón. Si  $Ruiprin \neq 2$  únicamente se introducen los datos de la fase de interés.

iv) Constantes y variables, (los nombres entre paréntesis corresponden a los nombres utilizados en las metodologías descritas en los capítulos V y VI):

número de líneas que aparecen en el patrón de difracción: en la zona de transmisión: Trans.

en la zona de retrorreflexión: Retro.

Suma de las posiciones de los centros de los orificios de la película:

en transmisión: Ctps.

en retroreflexión: Cprps.

Posiciones promedio de estos centros, y sus desviaciones estándar:

en transmisión: Ctrans ( $C_t$ ), Dsvct.

en retroreflexión: Cretro ( $C_r$ ), Dsvcr.

Semilongitud real de la película ( $l_{pr}/2$ ), e incertidumbre:

L, DL.

Semilongitud ideal de la película ( $l_{pi}/2$ ): Vnc.

Factor de corrección de radio ( $F_r$ ), e incertidumbre ( $\Delta F_r$ ):

Fcr, DFcr.

En la subrutina para corrección de longitudes de arco por error de divergencia axial más tamaño de muestra:

Mu= $\mu$ , Dmu= $\Delta\mu$ ,

Muno= $\mu-1$ , Dmuno= $\Delta(\mu-1)$ ,

Mudo= $2\mu$ , Dmudo= $\Delta(2\mu)$ ,

$$q_1 = \frac{Y_1}{S - Y_1}, \quad q_2 = \frac{Y_2}{S - Y_2}.$$

$$Dq_1 Ma = \Delta^+ q_1, \quad Dq_1 Mi = \Delta^- q_1, \quad Dq_2 Ma = \Delta^+ q_2, \quad Dq_2 Mi = \Delta^- q_2,$$

$$\text{Alfa1} = \alpha_1 = \frac{X_1}{S - X_1}, \quad \text{Alfa2} = \alpha_2 = \frac{X_2}{S - X_2},$$

$$\text{Dalfa1 Ma} = \Delta^+ \alpha_1, \quad \text{Dalfa1 Mi} = \Delta^- \alpha_1, \quad \text{Dalfa2 Ma} = \Delta^+ \alpha_2, \quad \text{Dalfa2 Mi} = \Delta^- \alpha_2,$$

$$\text{Alfa1 c} = \alpha_1^2, \quad \text{Alfa2 c} = \alpha_2^2,$$

$$\text{Dalfa1 c Ma} = \Delta^+ \alpha_1^2, \quad \text{Dalfa1 c Mi} = \Delta^- \alpha_1^2,$$

$$\text{Dalfa2 c Ma} = \Delta^+ \alpha_2^2, \quad \text{Dalfa2 c Mi} = \Delta^- \alpha_2^2,$$

$$\text{Fac0} = \frac{1}{6(q_1 - q_2)}$$

$$\text{DFac0Ma} = \Delta^+ \text{Fac0}, \quad \text{DFac0Mi} = \Delta^- \text{Fac0},$$

$$q_1 m m c = (1 - q_1 (\mu - 1))^2, \quad q_2 m m c = (1 - q_2 (\mu - 1))^2,$$

$$\text{Dq1 m m c Ma} = \Delta^+ q_1 m m c, \quad \text{Dq1 m m c Mi} = \Delta^- q_1 m m c,$$

$$\text{Dq2 m m c Ma} = \Delta^+ q_2 m m c, \quad \text{Dq2 m m c Mi} = \Delta^- q_2 m m c,$$

$$q_1 m m c a_2 c = (1 - q_1 (\mu - 1))^2 \alpha_2^2, \quad q_2 m m c a_1 c = (1 - q_2 (\mu - 1))^2 \alpha_1^2,$$

$$\text{Dq1 m m c a_2 c Ma} = \Delta^+ q_1 m m c a_2 c, \quad \text{Dq1 m m c a_2 c Mi} = \Delta^- q_1 m m c a_2 c,$$

$$\text{Dq2 m m c a_1 c Ma} = \Delta^+ q_2 m m c a_1 c, \quad \text{Dq2 m m c a_1 c Mi} = \Delta^- q_2 m m c a_1 c,$$

$$q_1 m = q_1 (1 + q_1),$$

$$q_2 m = q_2 (1 + q_2),$$

$$\text{Dq1 m Ma} = \Delta^+ q_1 m, \quad \text{Dq1 m Mi} = \Delta^- q_1 m, \quad \text{Dq2 m Ma} = \Delta^+ q_2 m, \quad \text{Dq2 m Mi} = \Delta^- q_2 m,$$

$$q_1 m m = 2\mu q_1 (1 + q_1),$$

$$q_2 m m = 2\mu q_2 (1 + q_2),$$

$$\text{Dq1 m m Ma} = \Delta^+ q_1 m m, \quad \text{Dq1 m m Mi} = \Delta^- q_1 m m,$$

$$\text{Dq2 m m Ma} = \Delta^+ q_2 m m, \quad \text{Dq2 m m Mi} = \Delta^- q_2 m m,$$

$$q_1 m m a_2 c = 2\mu q_1 (1 + q_1) \alpha_2^2, \quad q_2 m m a_1 c = 2\mu q_2 (1 + q_2) \alpha_1^2,$$

$$\text{Dq1 m m a_2 c Ma} = \Delta^+ q_1 m m a_2 c, \quad \text{Dq1 m m a_2 c Mi} = \Delta^- q_1 m m a_2 c,$$

$$\text{Dq2 m m a_1 c Ma} = \Delta^+ q_2 m m a_1 c, \quad \text{Dq2 m m a_1 c Mi} = \Delta^- q_2 m m a_1 c,$$

$$\text{Fac1} = (1 - q_1 (\mu - 1))^2 \alpha_2^2 + (1 - q_2 (\mu - 1))^2 \alpha_1^2$$

$$\text{DFac1 Ma} = \Delta^+ \text{Fac1}, \quad \text{DFac1 Mi} = \Delta^- \text{Fac1},$$

$$\text{Fac2} = 2\mu q_1 (1 + q_1) \alpha_2^2 + 2\mu q_2 (1 + q_2) \alpha_1^2$$

$$\text{DFac2 Ma} = \Delta^+ \text{Fac2}, \quad \text{DFac2 Mi} = \Delta^- \text{Fac2},$$

$$\text{Facf1} = \frac{1}{6(q_1 - q_2)} \left[ (1 - q_1 (\mu - 1))^2 \alpha_2^2 + (1 - q_2 (\mu - 1))^2 \alpha_1^2 \right]$$

$$\text{DFacf1 Ma} = \Delta^+ \text{Facf1}, \quad \text{DFacf1 Mi} = \Delta^- \text{Facf1},$$

$$\text{Fac2fi} = \frac{1}{6(q_1 - q_2)} \left[ 2\mu \{ q_1 (1 + q_1) \alpha_2^2 + q_2 (1 + q_2) \alpha_1^2 \} \right]$$

$$DFac2fiMa = \Delta^+ Fac2fi, \quad DFac2fiMi = \Delta^- Fac2fi,$$

$$Facfig = i \frac{1}{6(q_1 - q_2)} [(1 - q_1(\mu - 1))^2 \alpha_2^2 + (1 - q_2(\mu - 1))^2 \alpha_1^2] i \frac{180}{\pi}$$

$$DFac2figMa = \Delta^+ Fac2fig, \quad DFac2figMi = \Delta^- Fac2fig,$$

$$Fac2fig = i \frac{1}{6(q_1 - q_2)} 2\mu [q_1(1 + q_1)\alpha_2^2 + q_2(1 + q_2)\alpha_1^2] i \frac{180}{\pi}$$

$$DFac2figMa = \Delta^+ Fac2fig, \quad DFac2figMi = \Delta^- Fac2fig,$$

#### v) Matrices.

Datos de la fase patrón Silicio: S(5,100):

S(1,1)=índices de reflexión HKL,

S(2,1)= $S_{HKL}^{pat}$     S(3,1)= $\Delta S_{HKL}^{pat}$

S(4,1)=Intensidades relativas, I/I<sub>0</sub>,

S(5,1)=distancia interplanar,  $d_{HKL}^{pat}$ .

Medidas experimentales de los arcos en el patrón de difracción:

Límites externos: Ex(100,1000,2).

Límites internos: In(100,1000,2).

Centros: C(100,100,2).

Anchos: A(100,100,2).

Número de línea en película: Np(100).

Número de medidas realizadas para cada línea de:

la fase patrón: Np(15).

la fase de interés: Ni(100).

Longitudes de arco experimentales de la fase patrón:

Spat(5,1):

Spat(1,1)= $S_{HKL}^{pat}(exp)$ ,

Spat(2,1)= $\Delta^+ S_{HKL}^{pat}(exp)$ , Spat(3,1)= $\Delta^- S_{HKL}^{pat}(exp)$ ,

Spat(4,1)= $S_{HKL}^{pat}(exp) + \Delta^+ S_{HKL}^{pat}(exp)$ ,

Spat(5,1)= $S_{HKL}^{pat}(exp) - \Delta^- S_{HKL}^{pat}(exp)$ .

Longitudes de arco experimentales de la fase de interés:  
Sint(5,100):

$$\text{Sint}(1,1) = S_{HKL}^{exp}$$

$$\text{Sint}(2,1) = \Delta^+ S_{HKL}^{exp}, \text{Spat}(3,1) = \Delta^- S_{HKL}^{exp}$$

$$\text{Sint}(4,1) = S_{HKL}^{exp} + \Delta^+ S_{HKL}^{exp}, \text{Sint}(5,1) = S_{HKL}^{exp} - \Delta^- S_{HKL}^{exp}$$

Diferencias entre las longitudes de arco de la fase patrón  
de tarjeta y experimentales: Difp(5,15):

$$\text{Difp}(1,1) = D_{HKL}^{pat}, \text{Difp}(2,1) = \Delta D_{HKL}^{pat}$$

$$\text{Difp}(3,1) = D_{HKL}^{pat} + \Delta D_{HKL}^{pat}, \text{Difp}(4,1) = D_{HKL}^{pat} - \Delta D_{HKL}^{pat}$$

Diferencias interpoladas de las longitudes de arco de la  
fase de interés: Difi(5,100):

$$\text{Difi}(1,1) = D_{HKL}^{exp}, \text{Difi}(2,1) = \Delta D_{HKL}^{exp}$$

$$\text{Difi}(3,1) = D_{HKL}^{exp} + \Delta D_{HKL}^{exp}, \text{Difi}(4,1) = D_{HKL}^{exp} - \Delta D_{HKL}^{exp}$$

Longitudes de arco a escala para graficar en pantalla:  
de la fase patrón: Spatp(2,100).  
de la fase de interés: Sintp(2,100).

Diferencias a escala para graficar en pantalla:

$$D_{HKL}^{pat} \pm \Delta D_{HKL}^{pat}: \text{Difpp}(2,100).$$

$$D_{HKL}^{exp} \pm \Delta D_{HKL}^{exp}: \text{Diflp}(2,100).$$

Coordenadas de los puntos para ajustar una recta por  
mínimos cuadrados: X(100), Y(100).

Longitudes de arco corregidas por la fase patrón:  
Sintcp(4,100).

Centros de los orificios de la película calculados de:  
transmisión: Cent(100,100).  
retroreflexión: Cenr(100,100).

Suma de los centros de transmisión: Cents(100).  
 Suma de los centros de retrorreflexión: Cenrs(100).  
 Promedio del centro de transmisión: Centp(100).  
 Promedio del centro de retrorreflexión: Cenrp(100).  
 Suma de los centros derechos: Cds(100).  
 Suma de los centros izquierdos: Cdi(100).  
 Centro derecho promedio: Cdp(100).  
 Centro izquierdo promedio: Cip(100).

Número de medidas realizadas en total en la zona de transmisión: Nt(100).

Número de medidas realizadas en total en la zona de retrorreflexión: Nr(100).

Número de medidas en general: N(100).

Longitudes de arco no funcionales estadísticas:

Snfe(100,100):

Snfe(j,i)=j-ésima separación no funcional de la i-ésima línea,  $S_{HKL,if}^{exp,j}$ .

Suma de las longitudes de arco no funcionales: Snfs(100).

Promedio de las longitudes de arco no funcionales:

Snfp(2,100).

Separaciones funcionales promedio sin ninguna corrección:

Sf(3,100).

Promedio de las longitudes de arco no funcionales corregidas por error de radio: Snfpcr(3,100):

Snfpcr(1,i)= $S_{HKL,if}^{exp,corr}$ .

Snfpcr(2,i)= $\Delta^+ S_{HKL,if}^{exp,corr}$ , Snfpcr(3,i)= $\Delta^- S_{HKL,if}^{exp,corr}$ .

Longitudes de arco funcionales corregidas por error de radio: Sfcr(3,100):

Sfcr(1,i)= $S_{HKL,if}^{exp}$ .

Sfcr(2,i)= $\Delta^+ S_{HKL,if}^{exp}$ , Sfcr(3,i)= $\Delta^- S_{HKL,if}^{exp}$ .

Longitudes de arco corregidas por divergencia axial más tamaño de muestra: Sftda(3,100).

Longitudes de arco corregidas por excentricidad:  
Sfcre(3,100).

Máximo valor de las longitudes de arco calculadas para cada línea: Smay(100)

Mínimo valor de las longitudes de arco calculadas para cada línea: Smen(100)

Intervalo Smay-Smen: Is(100).

Desviación estándar de  $S_{HKL}$ : Desv(100).

Angulo de Bragg: Th(3,100).

Incremento  $\Delta S_{HKL}$  que se le suma a  $S_{HKL}$  para corregir las longitudes de arco por error de excentricidad: Dse(2,100).

Incremento  $\Delta S_{HKL}$  que se le suma a  $S_{HKL}$  para corregir las longitudes de arco por error de divergencia axial más tamaño de muestra: Ds(3,100).

Función  $\langle 2\epsilon \rangle$ : Dosep(3,100).

Primer término de la función  $\langle 2\epsilon \rangle$ : Term1(3,100),

Segundo término de la función  $\langle 2\epsilon \rangle$ : Term2(3,100),

Longitudes de arco para crear el archivo de datos a INXPAR:  
Sinx(2,100).

Sinxp(2,100): debidas a la longitud de onda  $\bar{\lambda}$ .

Sinx1(2,100): debidas a la longitud de onda  $\lambda_1$ .

Sinx2(2,100): debidas a la longitud de onda  $\lambda_2$ .

Sinxb(2,100): debidas a la longitud de onda  $\lambda_B$ .

Número de opciones de índices para cada línea, para crear el archivo de datos para INXPAR: Nop(100).

Índices HKL, primera opción: Inx(3,100).

Índices HKL, segunda opción: Inxu(3,100).

Índices HKL, tercera opción: Inxv(3,100).

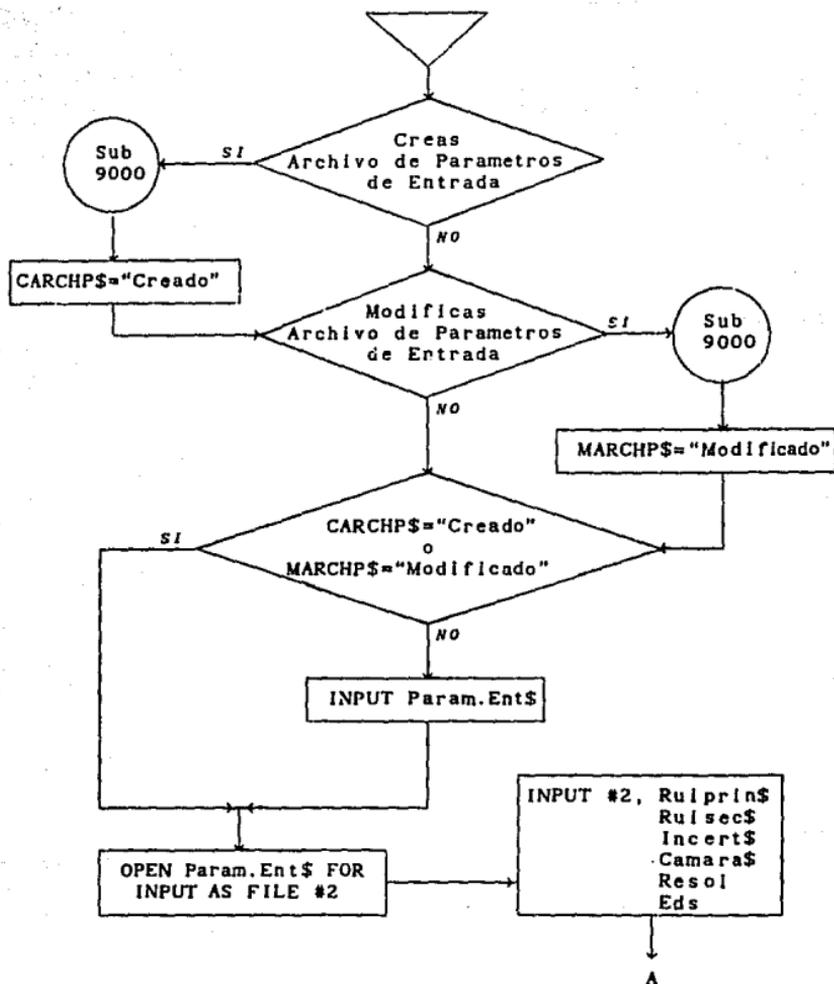
vi) Diagrama de flujo.

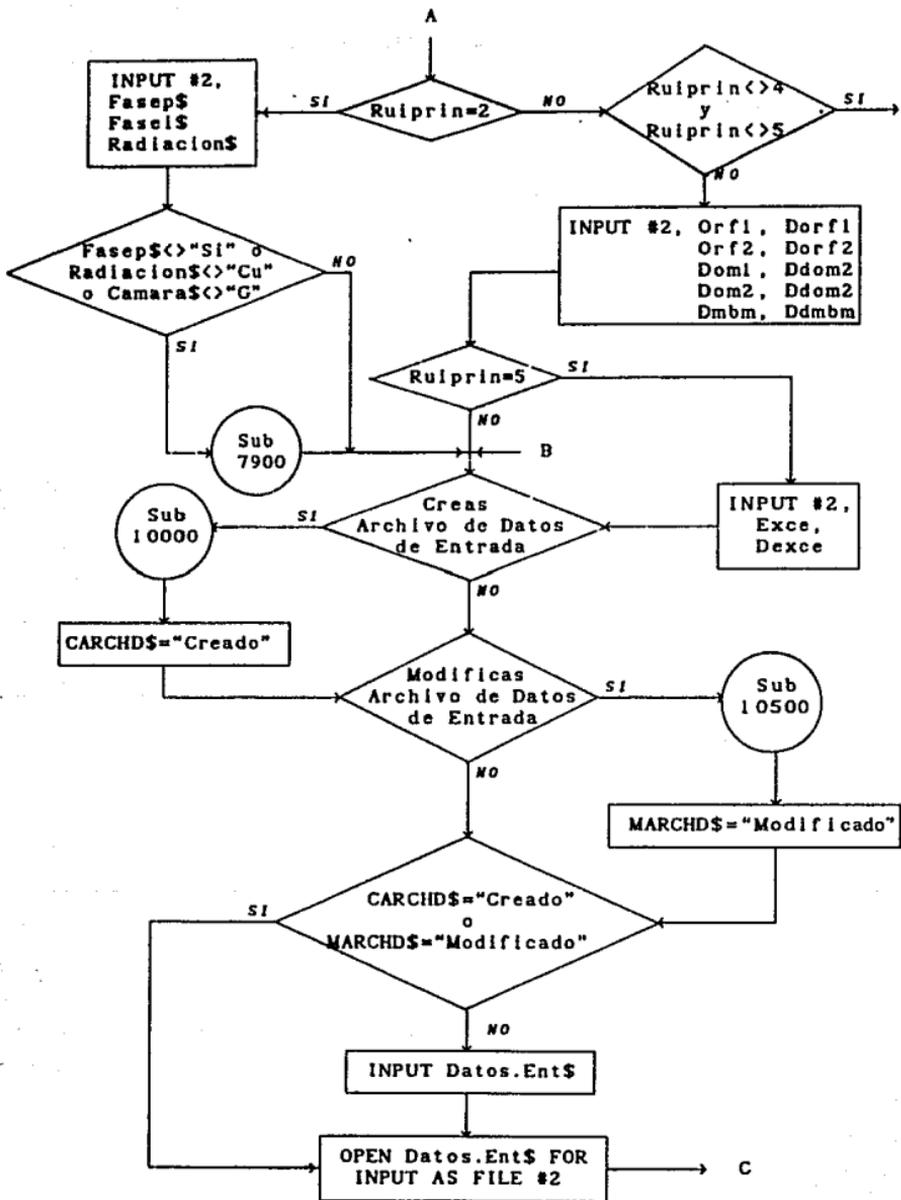
El programa ALAEP puede dividirse en 5 rutinas principales. Las dos primeras siempre se realizan, las otras tres son opcionales. Estas rutinas son las siguientes:

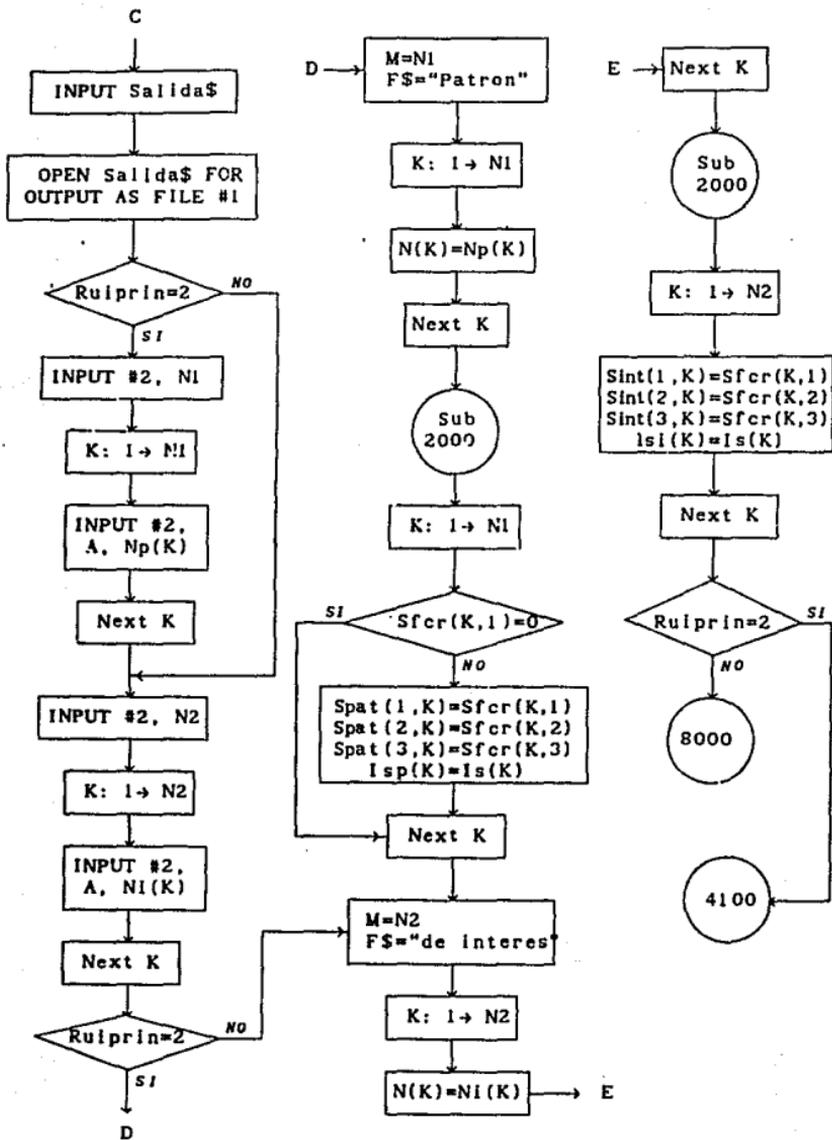
- I. Introducción de parámetros y datos.
- II. Cálculo de centros, separaciones no funcionales y funcionales corregidas o no por error de radio.
- III. Corrección de longitudes de arco por error de divergencia axial más tamaño de muestra.
- IV. Corrección de longitudes de arco por error de excentricidad.
- V. Corrección de longitudes de arco por medio de una fase patrón.

Dentro de cada una de estas rutinas existen subrutinas que la complementan. La mayoría de ellas son internas al programa ALAEP, pero hay algunas, LIMPIA y LINEA, que se utilizan para graficación, que son externas, para lo cual es necesario ligar el programa al directorio donde se encuentran estas subrutinas. A continuación se muestra el diagrama de flujo de cada una de las ramas del programa ALAEP.

Diagrama de Flujo de ALAEP  
 Rama I  
 Introducción de parámetros y datos.

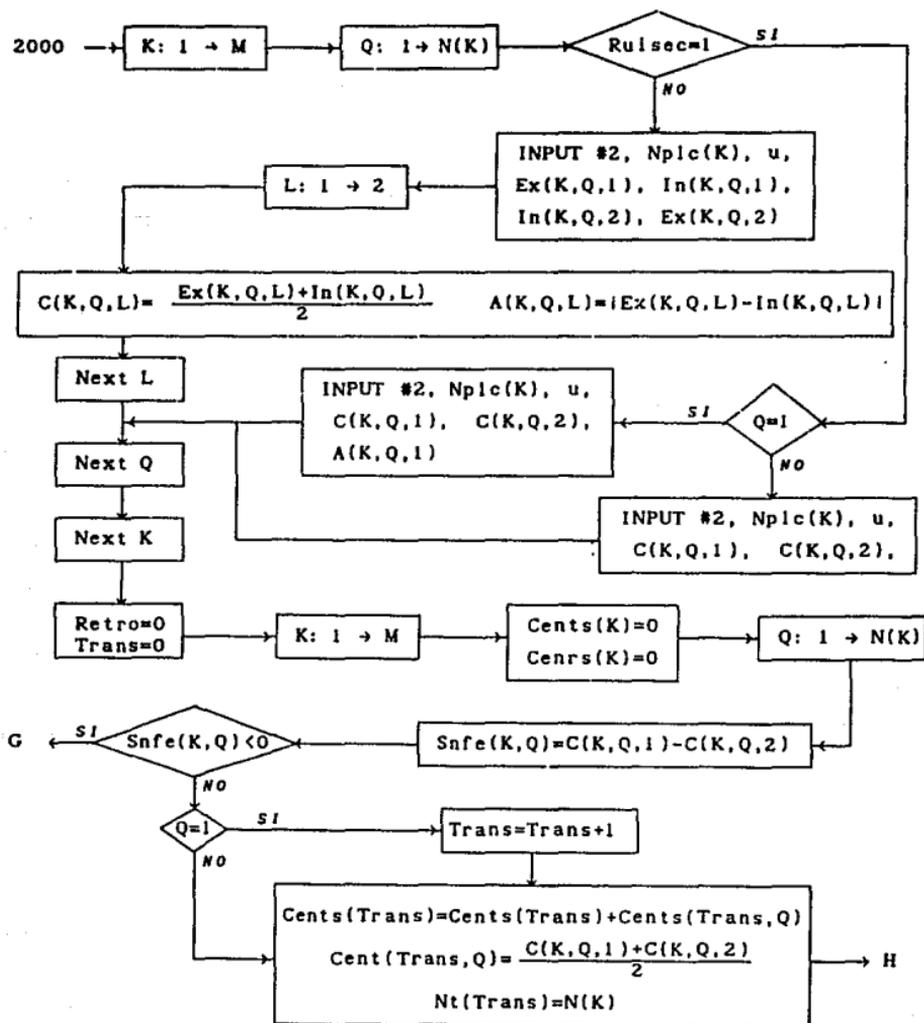


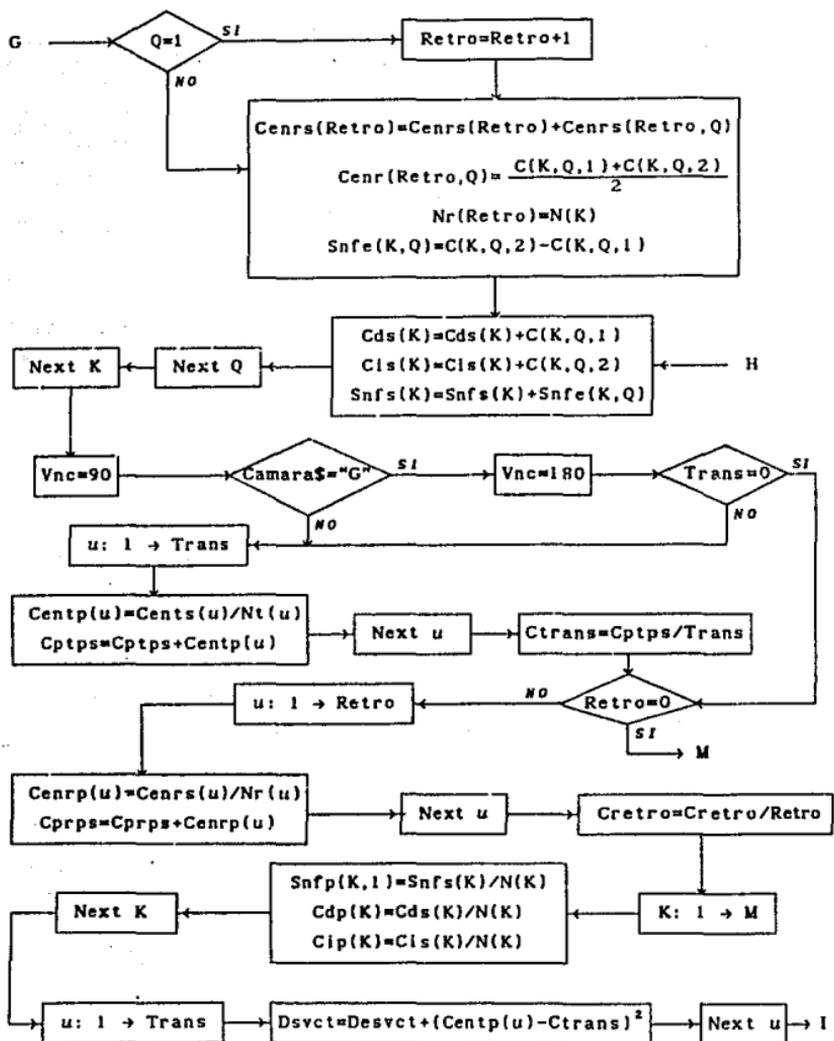


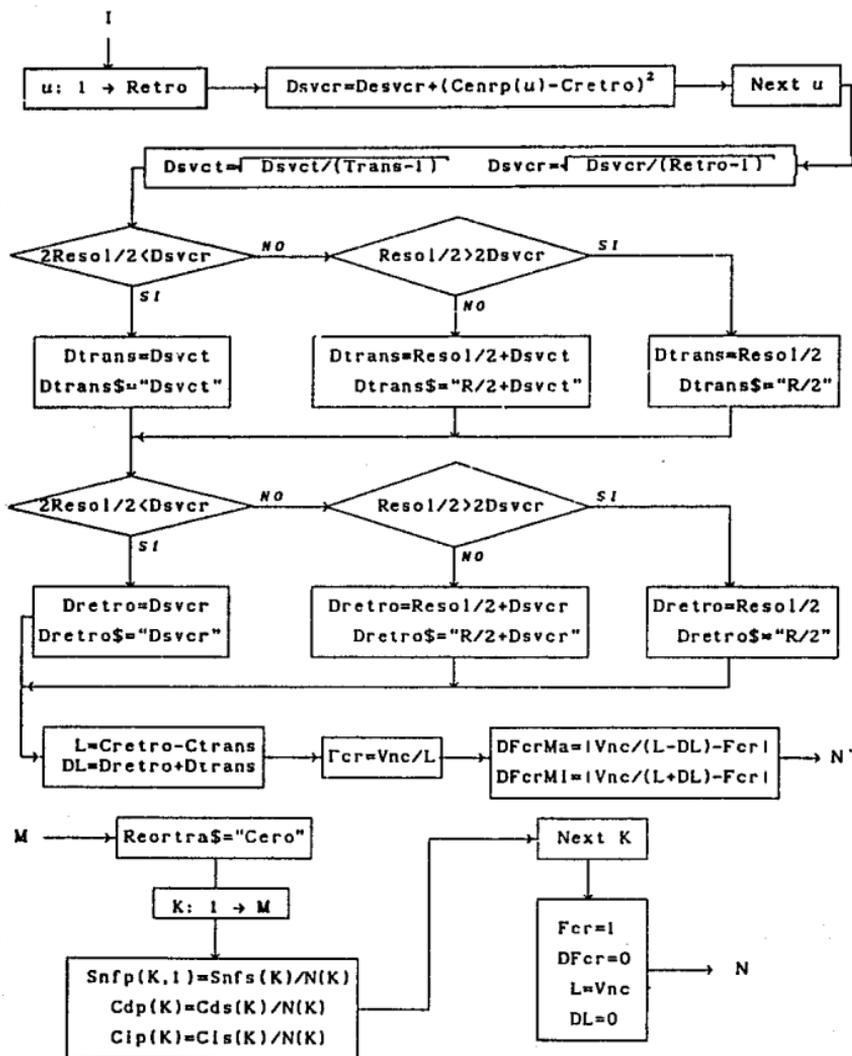


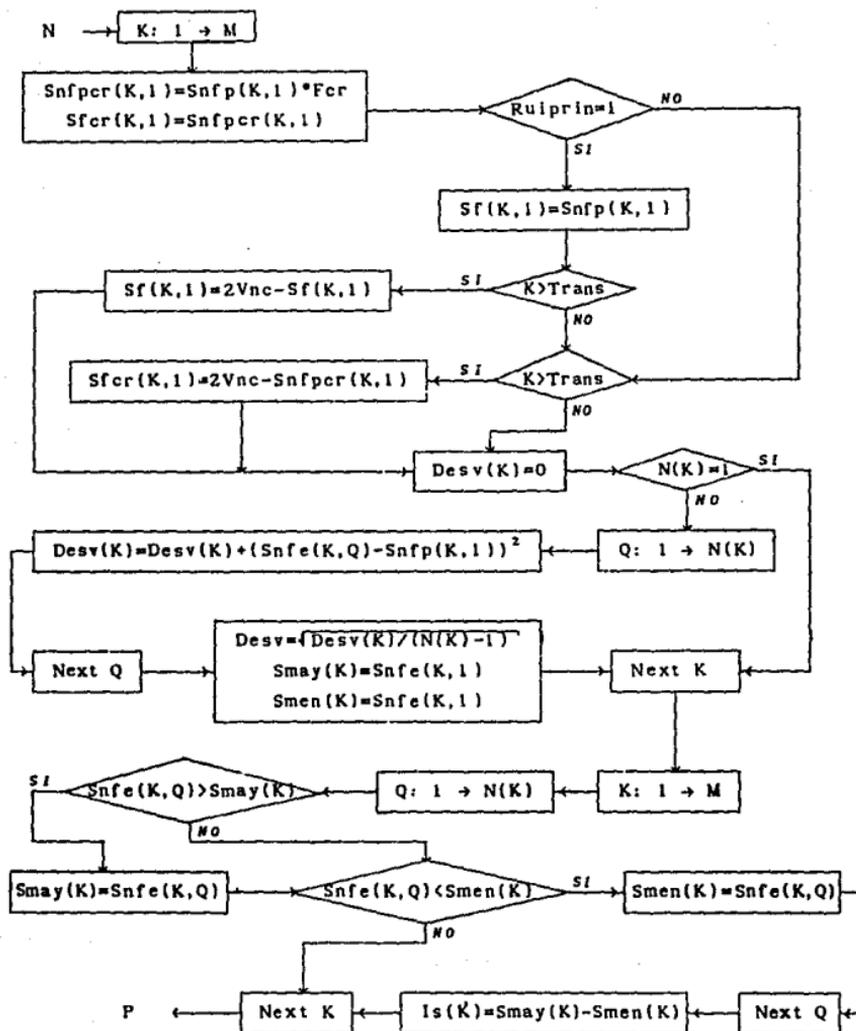
Rama II

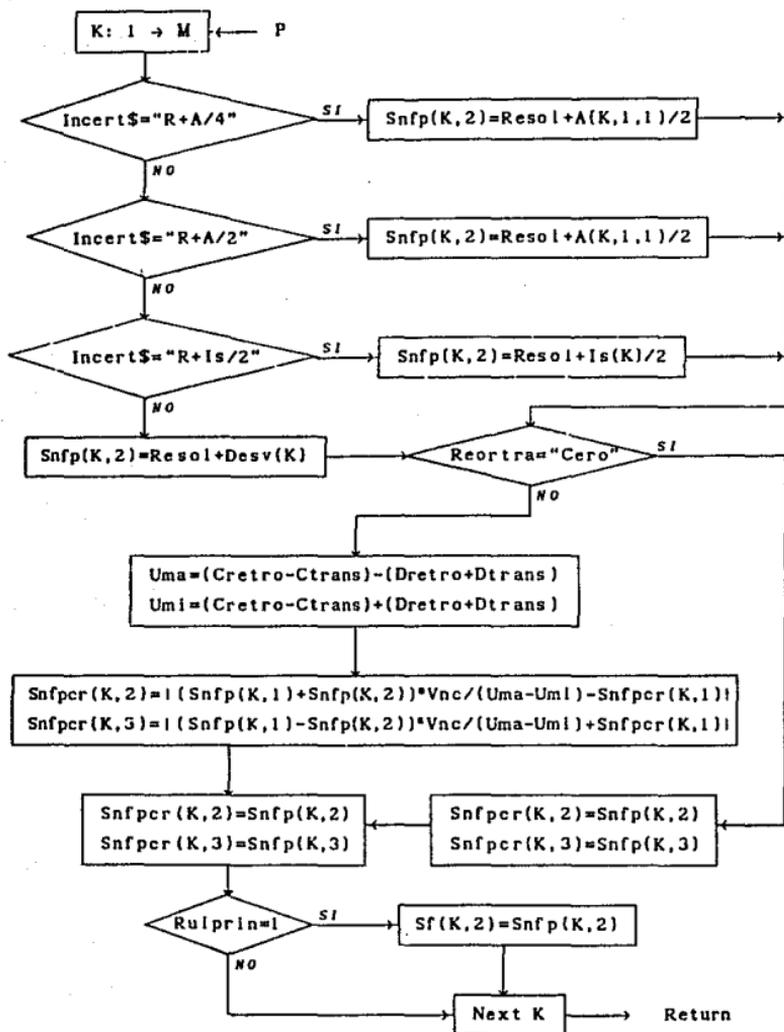
Cálculo de centros, separaciones no funcionales y funcionales corregidas por error de radio.





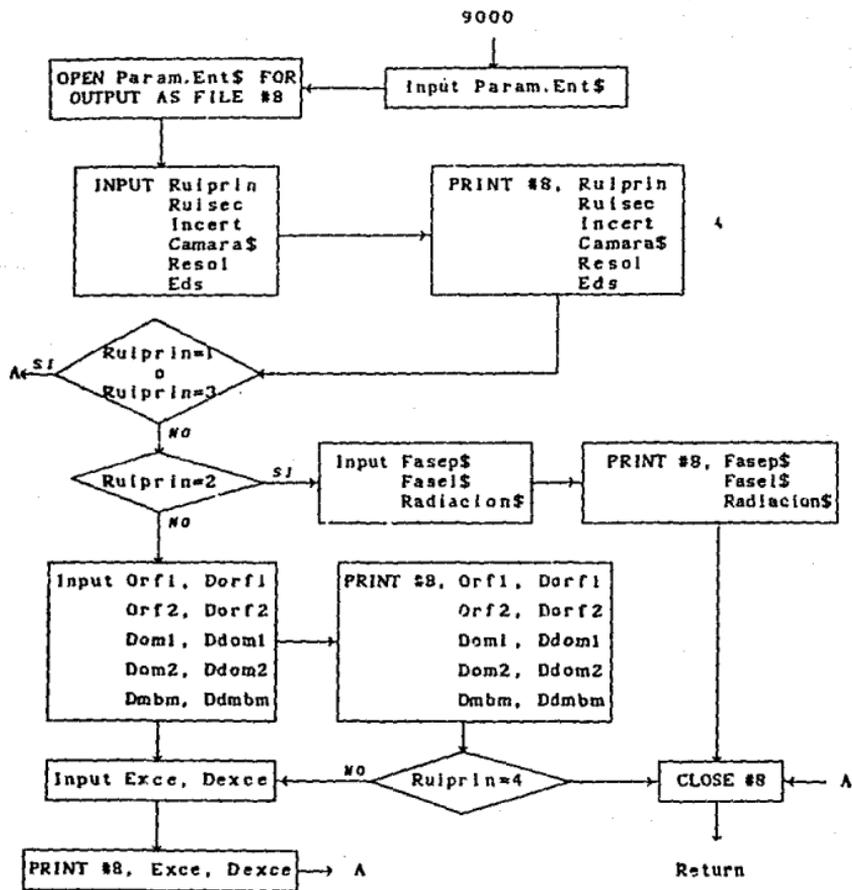






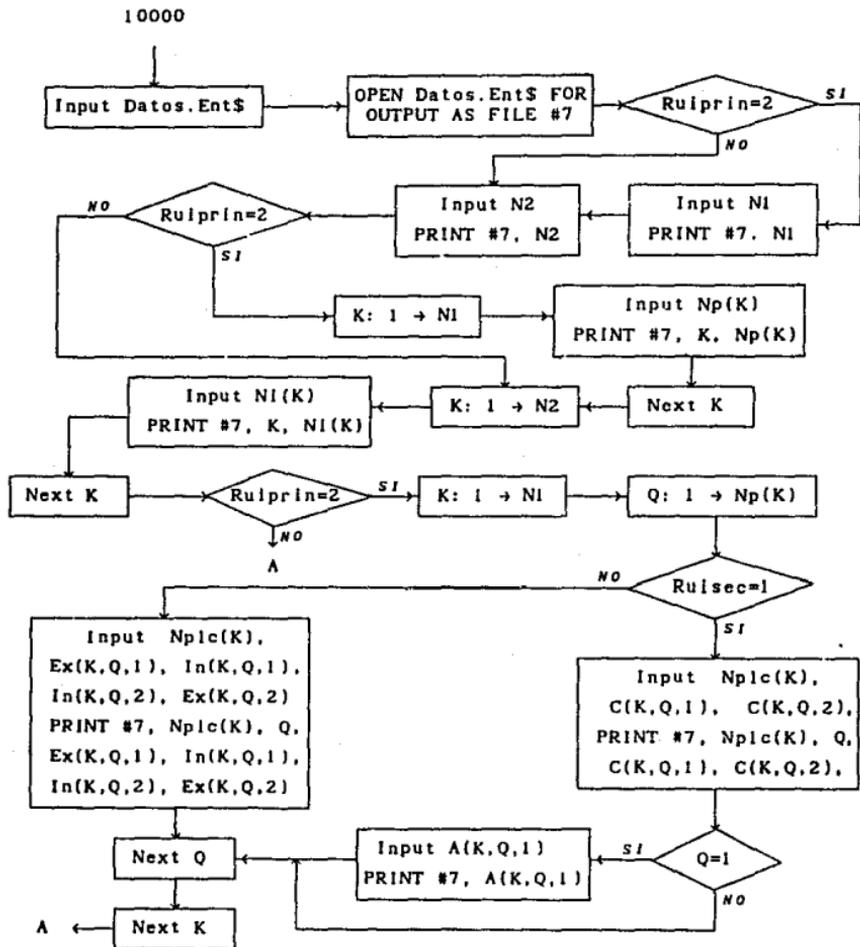
Subrutina 9000

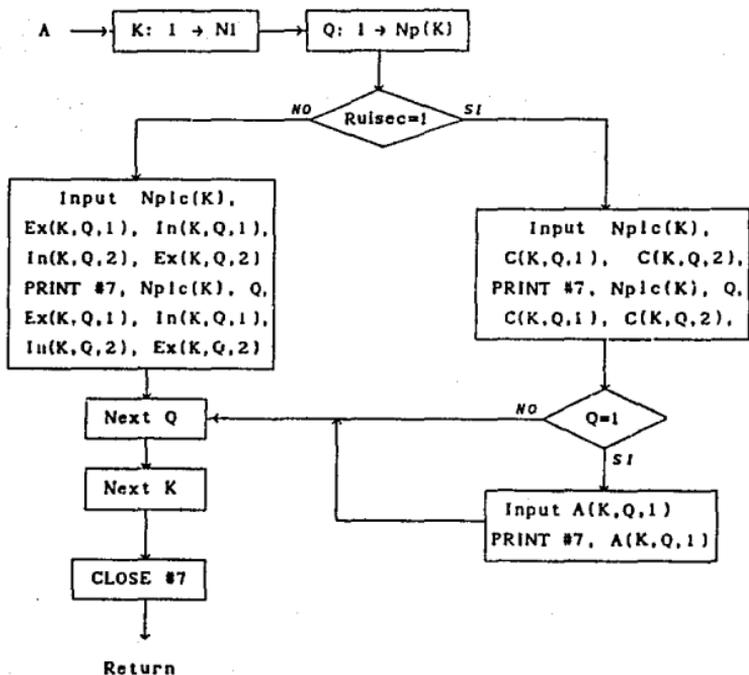
Creación de archivo de parámetros de entrada.



Subrutina 10000

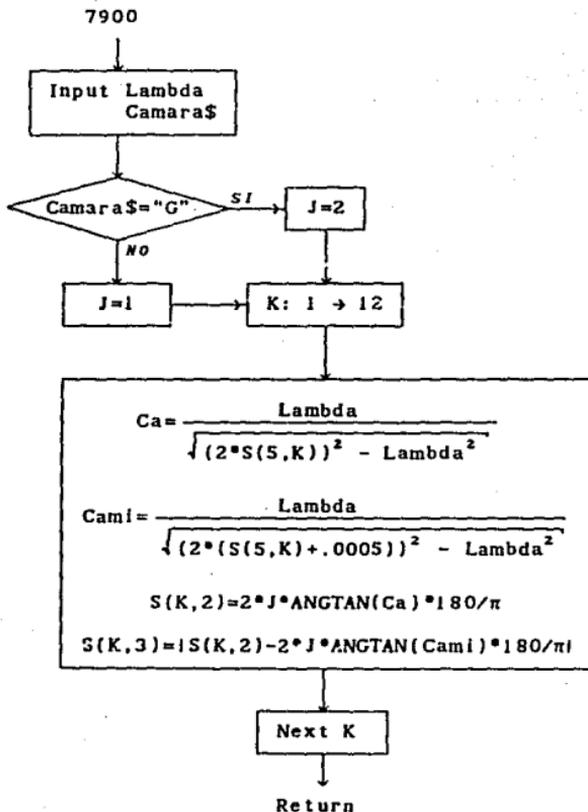
Creación de archivo de datos de entrada.





Subrutina 7900

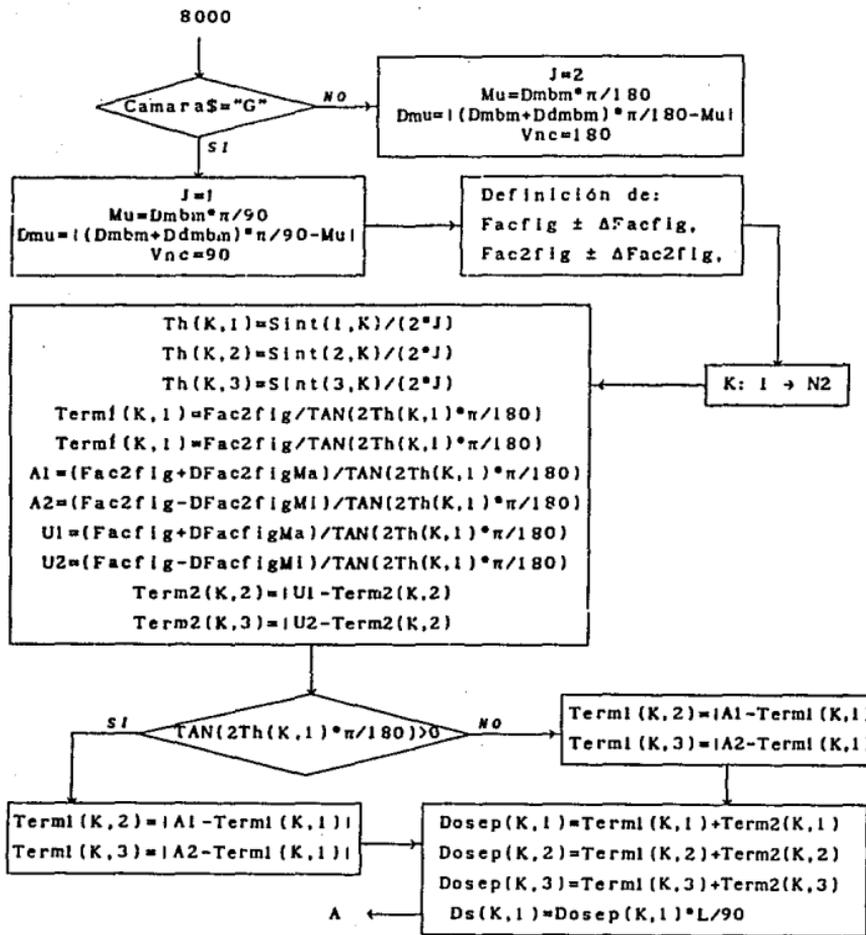
Cálculo de longitudes de arco del Silicio puro  
 a partir de las distancias interplanares  
 con cualquier longitud de onda de la radiación incidente  
 y cualquier tamaño de la cámara de Debye-Scherrer.

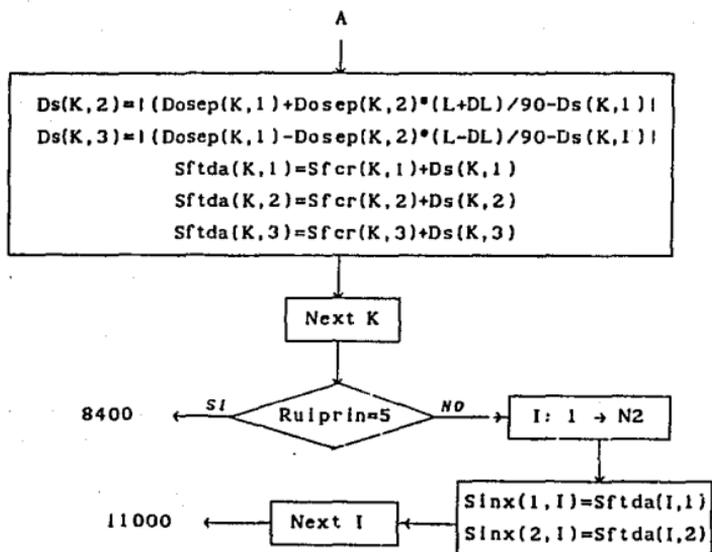


Rama III

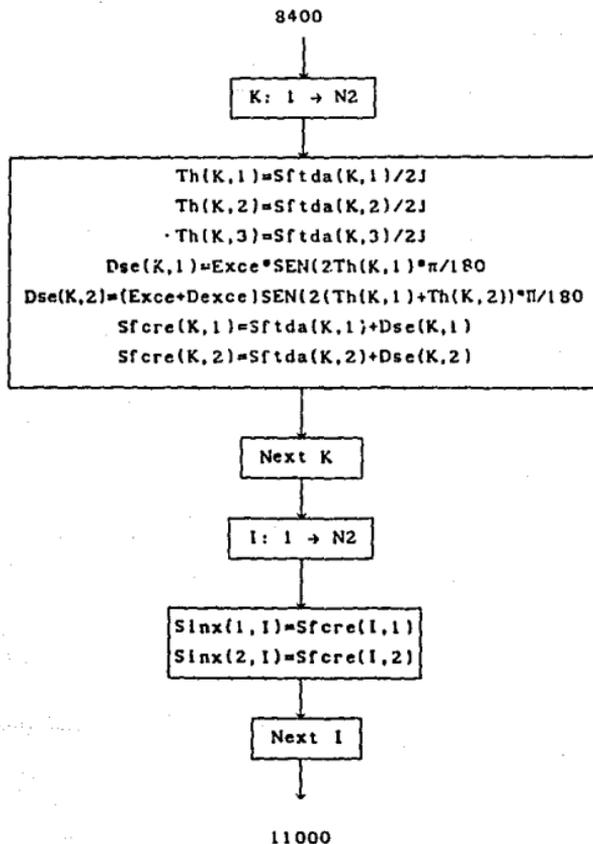
Corrección de longitudes de arco

por error de divergencia axial más tamaño de muestra.



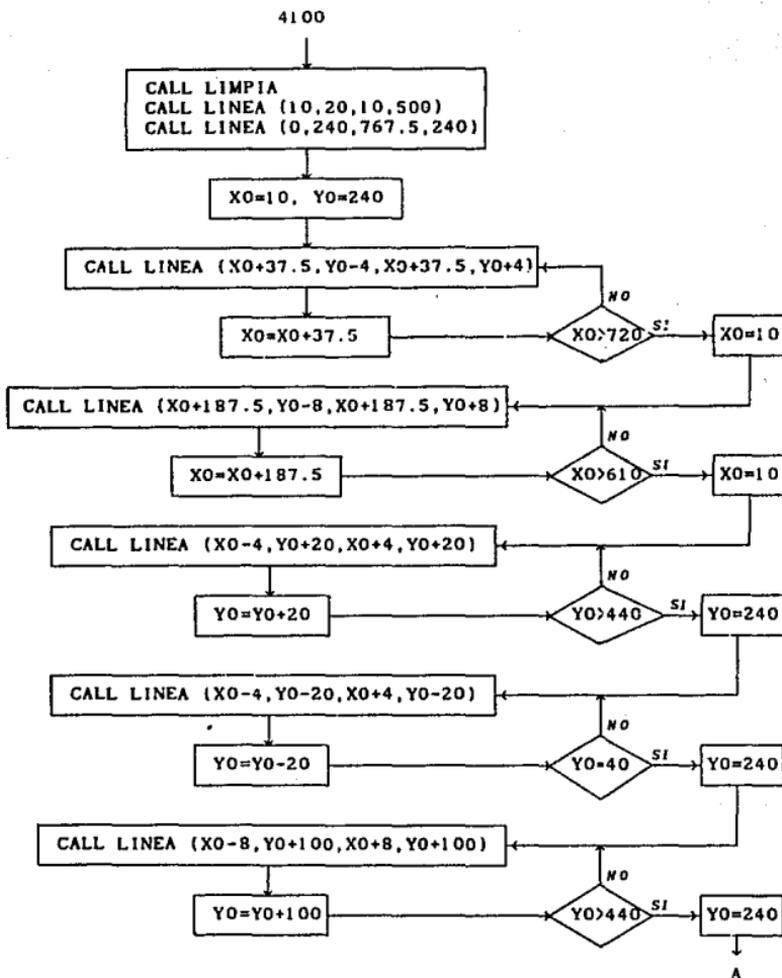


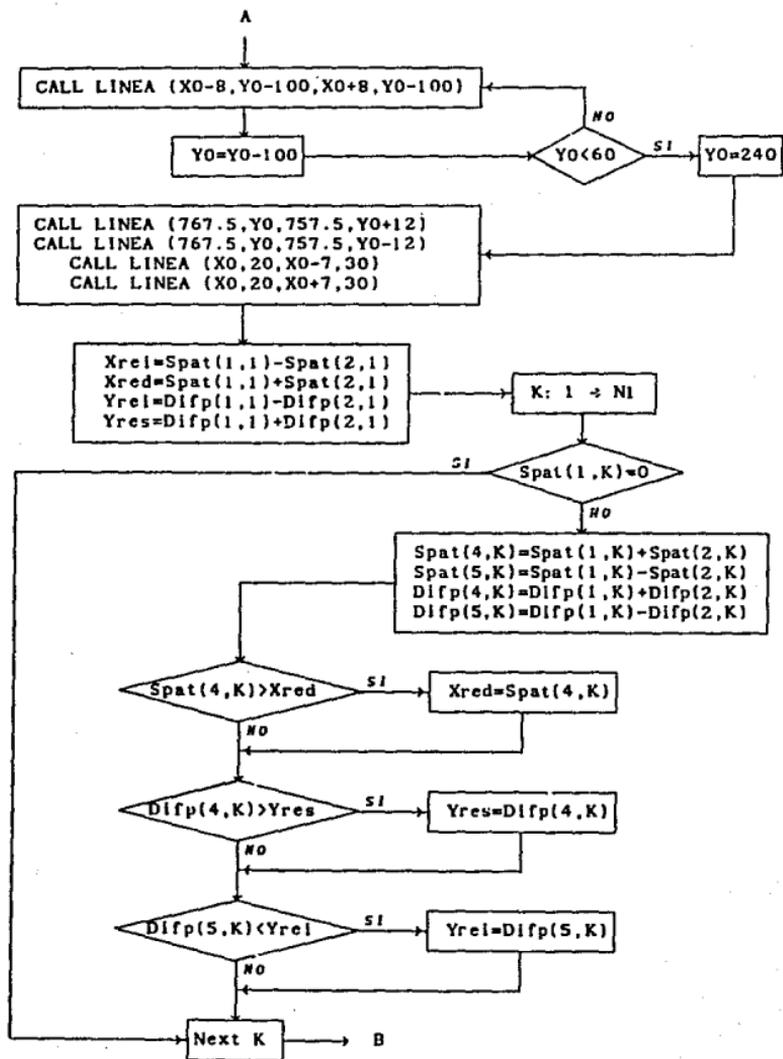
Rama IV  
 Correcciones de longitudes de arco  
 por error de excentricidad de la muestra en la cámara.

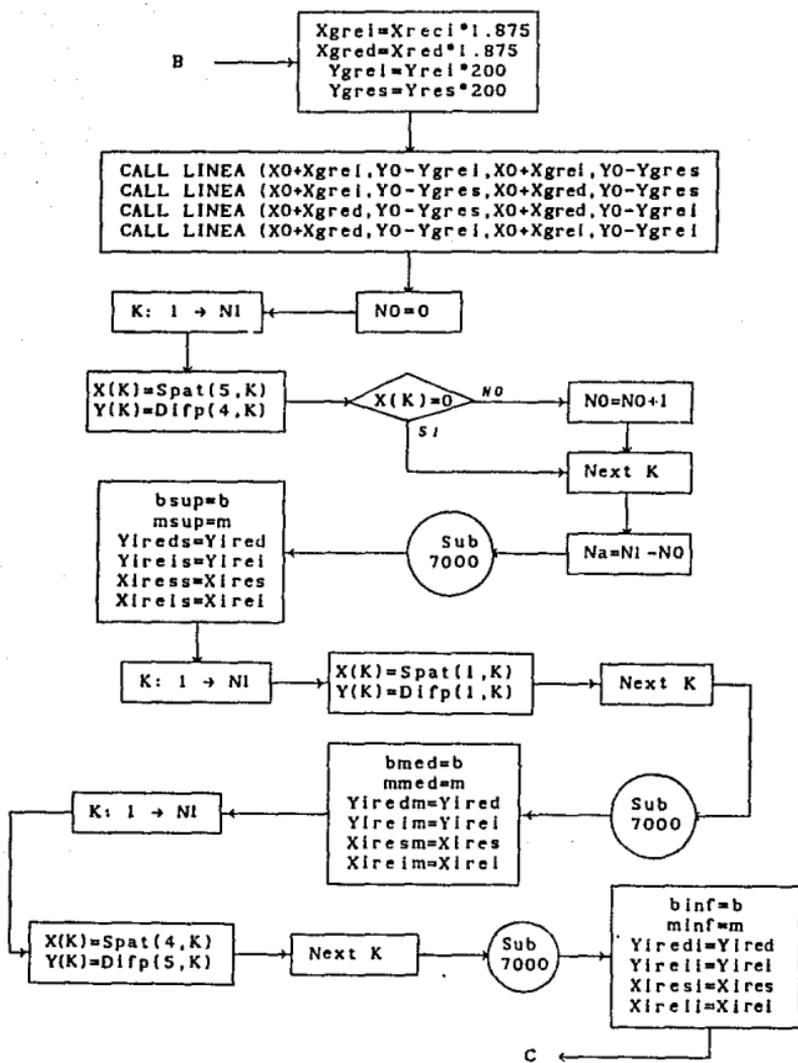


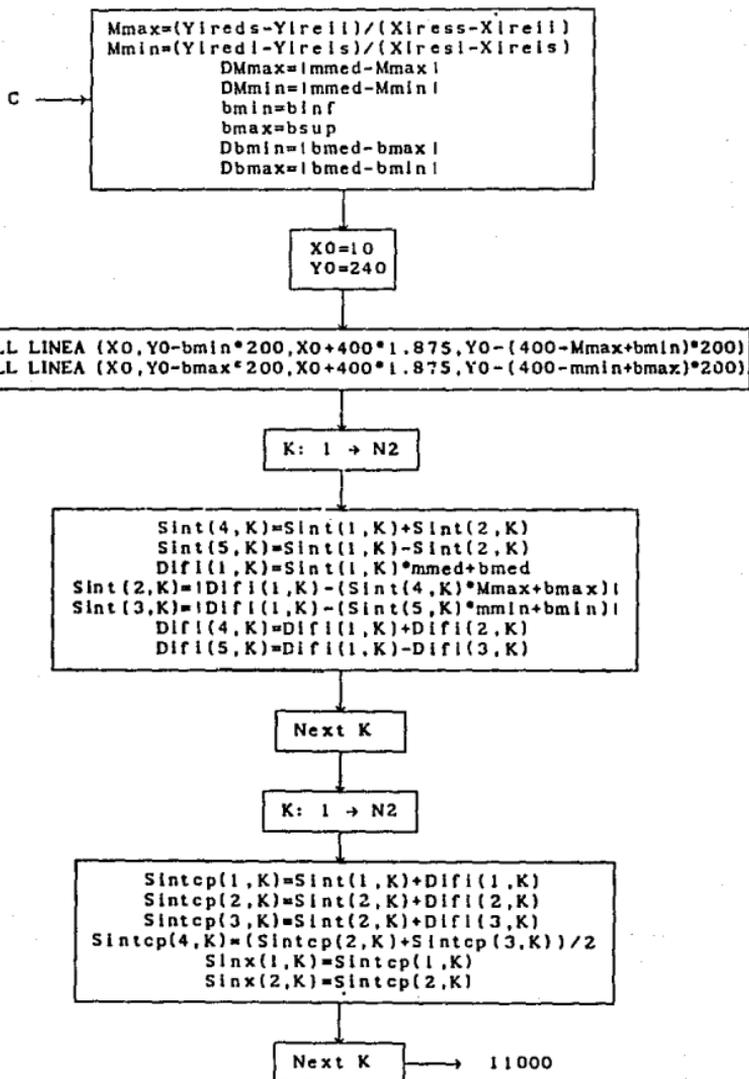
Rama V

Corrección de longitudes de arco por medio de una fase patrón.



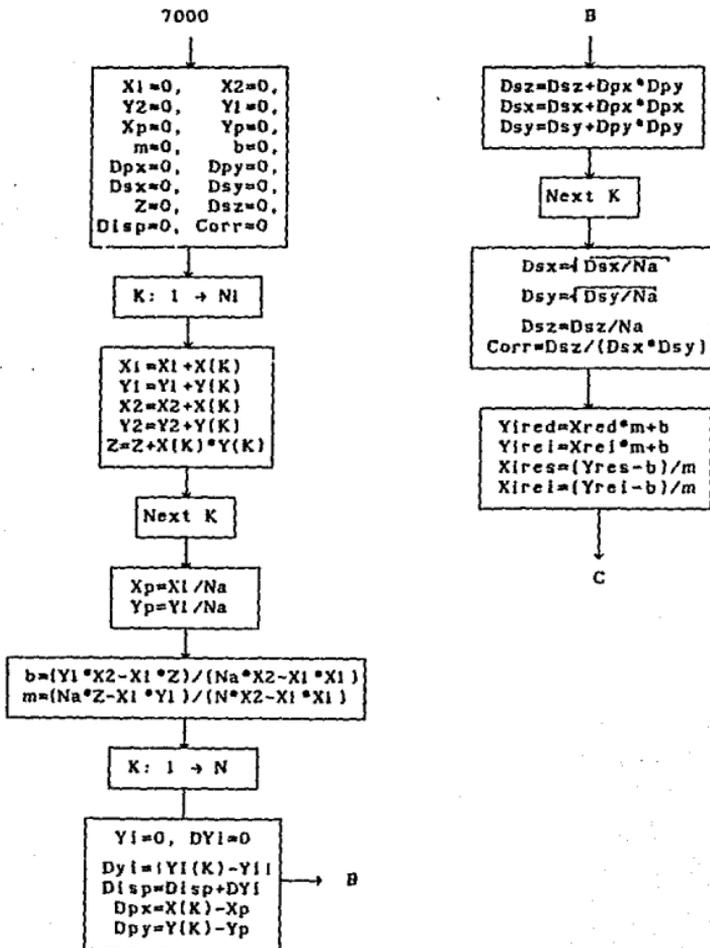


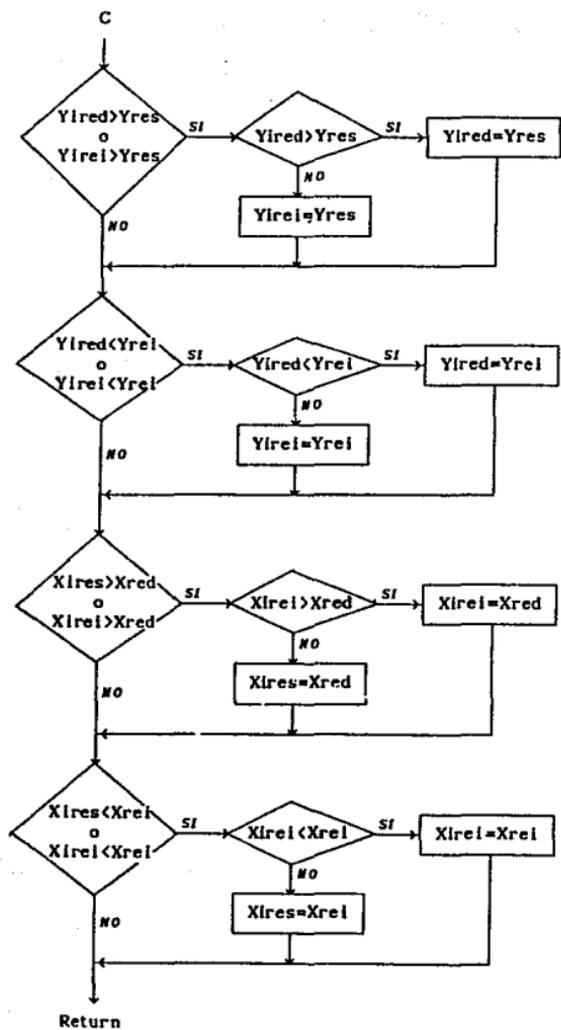




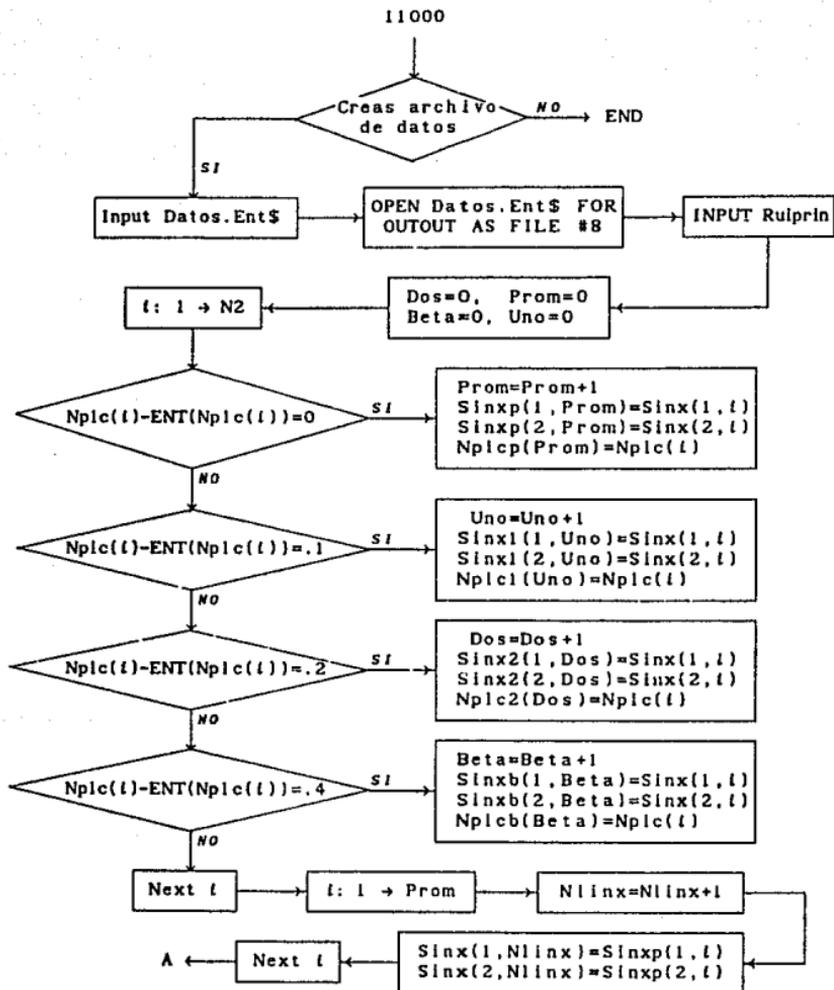
Subrutina 7000

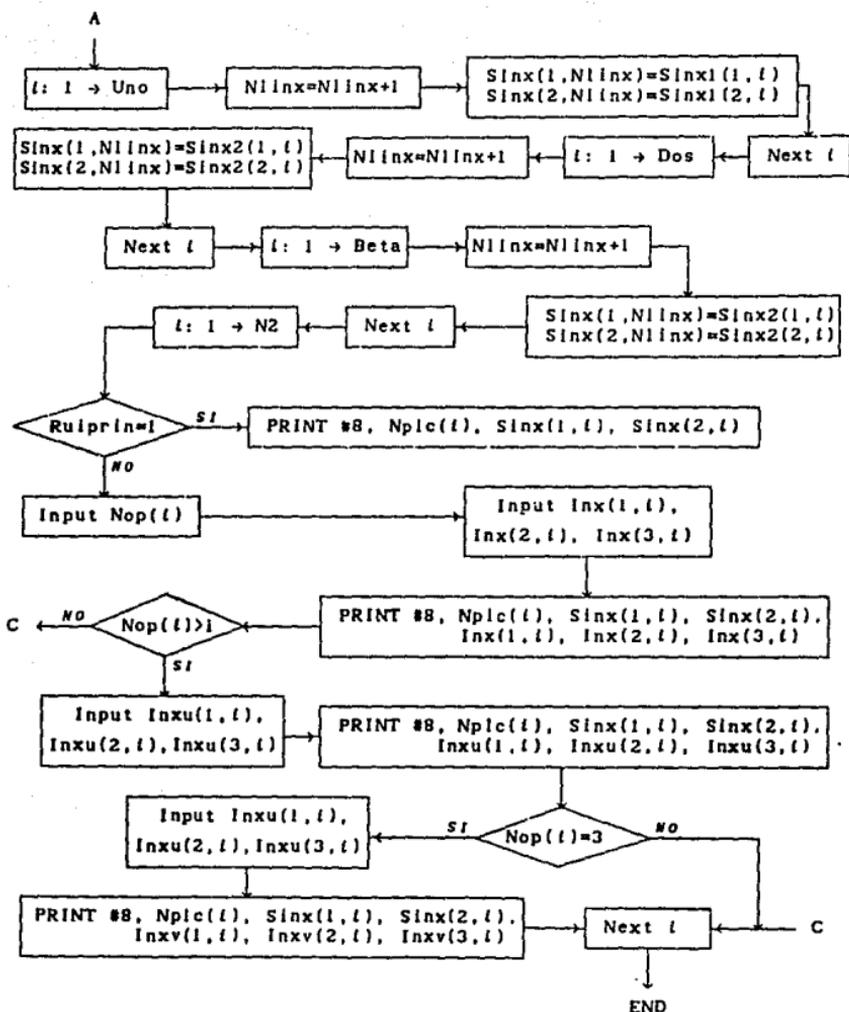
Ajuste de rectas por mínimos cuadrados.





Subrutina 11000  
Creación de archivo de datos para INXPAN





vii) Archivo de salida.

El programa crea un archivo de salida, en el que aparecen los datos de entrada y los resultados del programa. A continuación se enumeran éstos en la forma como aparecen en el archivo.

- El nombre del programa.
- Los nombres de los archivos de parámetros de entrada, de datos de entrada y el nombre del propio archivo.
- La Tabla I en la que aparecen las medidas experimentales, de la fase de interés. Esta tabla tiene 8 columnas, en la primera aparece el número de pareja en película y en la segunda, el número de medida de cada pareja. Estas dos columnas las lee tal cual del archivo de datos de entrada. Las siguientes dos columnas son los centros derecho (Cd) e izquierdo (Ci) de las medidas experimentales, en ese orden. Enseguida aparece el ancho (A) de un arco de la pareja. Estos tres últimos valores son calculados cuando  $R_{ulsec} = "L \cdot \ln"$ , de manera contraria se leen del archivo de datos de entrada. Después aparece la separación no funcional (S<sub>nf</sub>) calculada como  $|Cd - Ci|$ . Por último aparecen los centros del haz de transmisión (Ct) y de retroreflexión (Cr) calculados como  $(Cd + Ci)/2$ , con las parejas de arco correspondientes. Las incertidumbres asignadas a cada una de las medidas experimentales es la mitad de la resolución del vernier ( $R/2$ ). A las medidas calculadas se les asocia la incertidumbre propagada.
- La Tabla II, en la que aparecen los promedios sobre el número de veces medida cada pareja de arcos, de cada uno de los valores de la tabla anterior. De esta manera desaparece la columna dos de la tabla I. A la separación no funcional promedio se le asocia la incertidumbre  $R + \delta l$  donde  $\delta l$  denota la opción escogida para este valor. La incertidumbre asociada a las posiciones de los centros Ct y Cr sigue siendo  $R/2$  debido a que no se considera la desviación estándar de estas medidas.

- La semilongitud real de la película calculada con el promedio de cada uno de los centros  $C_t$  y  $C_r$ , y el factor de corrección de radio. La incertidumbre asociada a cada uno de estos valores es la suma de la mitad de la resolución del vernier y su desviación estándar sobre  $N$ , (número de líneas). Sin embargo, si la desviación estándar es mucho mayor que  $R/2$  (cuatro veces, por ejemplo) sólo se considera la primera, y viceversa, si la desviación estándar es muy pequeña comparada con  $R/2$ , ésa no se considera. En el caso de que  $R_{uiprin} = \text{"Promedio"}$ , aquí termina el archivo, y en la columna de separaciones no funcionales aparecen las separaciones funcionales promedio.
- La Tabla III, titulada Correcciones por variaciones en el Radio efectivo de la cámara, en la que aparecen las separaciones no funcionales promedio ( $S_{nf} \pm \Delta S_{nf}$ ), las separaciones no funcionales corregidas por radio ( $S_{nfr} \pm \Delta S_{nfr}$ ), y las separaciones funcionales corregidas por radio ( $S_r \pm \Delta S_r$ ). En el caso de que  $R_{uiprin} = \text{"Radio"}$  aquí termina el archivo.
- La ecuación  $\langle 2c \rangle$ , que expresa el factor de corrimiento por error de divergencia axial mas tamaño de muestra. Debajo de dicha ecuación los valores experimentales introducidos con los que fue calculada.
- La Tabla IV, Correcciones por divergencia axial y tamaño de muestra, en la que aparecen, el doble de los valores de los ángulos de Bragg ( $2\theta \pm \Delta 2\theta$ ) calculados a partir de las separaciones funcionales corregidas por radio; el incremento  $\langle 2c \rangle$  que se les suma para corregirlos por este error ( $\langle 2\epsilon \rangle$ ); su equivalente en  $\Delta S_{exp}$  ( $\Delta S_{exp}$ ), que se le suma a las separaciones funcionales corregidas por radio, y estas últimas corregidas por los errores de divergencia axial y tamaño de muestra, ( $S_{rtda} \pm \Delta S_{rtda}$ ). En caso de que  $R_{uiprin} = \text{"Divergencia"}$  aquí termina el archivo.
- El factor de corrección de excentricidad  $F_e$ .

- Por último, la Tabla V, Correcciones por excentricidad de la muestra en la cámara, en la que aparecen nuevamente las separaciones funcionales corregidas por radio, divergencia axial y tamaño de muestra, el ángulo de Bragg (Th) calculado, el factor de excentricidad (E) que se le suma a cada una de las separaciones funcionales para corregirlas por este error, y las separaciones funcionales corregidas por todos los errores: radio, divergencia axial, tamaño de la muestra y excentricidad (Se + &Se). Aquí termina el archivo.

En el caso de que Ruprin\$="Patron", aparecen únicamente cuatro tablas, las dos primeras son iguales a la Tabla I descrita anteriormente, una para las medidas de la fase patrón y otra para las medidas de la fase de interés. Las siguientes dos tablas, son los resultados de la calibración por una fase patrón, Tabla A, Datos de la fase patrón y Tabla B, Datos de la fase de interés. Cada una consiste de tres columnas, en la primera aparecen las longitudes de arco medidas,  $(Sp(k) \pm \Delta Sp(k))$  para la Tabla A, y  $(Si(j) \pm \Delta Si(j))$  para la Tabla B. En la segunda columna de la Tabla A, aparecen las longitudes de arco patrón  $(SHKL \pm \Delta SHKL)$ , calculadas a partir de las distancias interplanares reportadas en la tarjeta del JCPDS correspondiente a dicha fase patrón. En la tercera columna de esa misma tabla aparecen las diferencias de las medidas experimentales, columna dos menos columna uno de esa misma tabla  $(Dp(k) \pm \Delta Dp(k))$ . En la segunda columna de la Tabla B, aparecen las diferencias interpoladas en la recta ajustada a la gráfica  $(Dp(k) \pm \Delta Dp(k))$  contra  $(Sp(k) \pm \Delta Sp(k))$ , llamadas  $(Di(j) \pm \Delta Di(j))$ . Finalmente en la columna tres de la Tabla B aparecen las longitudes de arco corregidas por la fase patrón,  $(Sc(j) \pm \Delta Sc(j))$ , obtenidas por la suma de la columna uno más la columna dos de esa misma tabla.

Por último, del programa ALAEP es posible crear un archivo de datos para INXPAN automáticamente para cualquiera de las opciones de rutina principal de ALAEP. Si así se desea únicamente se da el nombre de dicho archivo, en caso contrario el programa termina. La forma de crear este archivo de datos es de la misma manera que se crea desde INXPAN, es decir existen las dos opciones, para indexar o únicamente para calcular parámetros de red. Si se quiere esta segunda opción será necesario introducir los índices de reflexión.

### 3.- Programa computacional INXPAP.

i) Objetivo: calcular parámetros de red con alta precisión y exactitud. Para calcular los parámetros de red es necesario conocer los índices de reflexión de cada una de las líneas del patrón de difracción. Esto lo puede hacer el programa mismo, así pues, tiene dos opciones:

- a) indexar el patrón de difracción de rayos X de una equisgrafía de Deblje-Scherrer, y a partir de la indexación encontrada calcular los parámetros de red, o,
- b) calcular los parámetros de red introduciendo los índices de reflexión del patrón.

ii) Parámetros de entrada:

Rutina principal: Ruiprin\$ =  $\begin{cases} \text{a) "Ind",} & \rightarrow \text{Ruiprin}=1 \\ \text{b) "Par",} & \rightarrow \text{Ruiprin}=2 \end{cases}$

Cámara utilizada: Camara\$ =  $\begin{cases} \text{"G", (Grande)} \\ \text{"C", (Chica)} \end{cases}$

Si la radiación utilizada es debida al Cobre: Lambda\$="Cu",  
(en caso de no ser cobre se introduce el nombre químico del elemento utilizado como ánodo en el tubo de rayos X).

Número de equisgrafía de Deblje-Scherrer: Eds, este dato es sólo para control interno del laboratorio.

Número de medidas realizadas de longitudes de arco  $S_{HKL}^{*xp} \pm \Delta S_{HKL}^{*xp}$ , debidas a las diferentes longitudes de onda de la radiación:

para  $K\alpha$ , Kp\$="K alfa-p", Nkp

para  $K\alpha_1$ , K1\$="K alfa-1", Nk1

para  $K\alpha_2$ , K2\$="K alfa-2", Nk2

para  $K\beta$ , Kb\$="K beta ", Nkb

Longitud de onda a normalizar los valores medidos:

$$\text{Lambdanor} = \begin{cases} \text{"K alfa-p"} & \rightarrow \text{Lambdanor}=0 \\ \text{"K alfa-1"} & \rightarrow \text{Lambdanor}=1 \\ \text{"K alfa-2"} & \rightarrow \text{Lambdanor}=2 \\ \text{"K beta"} & \rightarrow \text{Lambdanor}=4 \end{cases}$$

$$\text{Sistema cristalino a probar: Siscris} = \begin{cases} \text{"Cubico"} \\ \text{"Tetragonal"} \\ \text{"Hexagonal"} \\ \text{"Ortorrombico"} \end{cases}$$

$$\text{Líneas base iniciales determinadas Si o No: Lbsn} = \begin{cases} \text{"S", Si} \\ \text{"N", No} \end{cases}$$

En caso de que Lbsn="S" entonces:

número en película de la primera línea base: Lb1, \*

número en película de la segunda línea base: Lb2, \*\*

número en película de la tercera línea base: Lb3, \*\*\*

Tríadas de índices asignadas a las líneas base:

primera línea base: IHp1, IKp1, ILp1, \*

segunda línea base: IHp2, IKp2, ILp2, \*\*

tercera línea base: IHp3, IKp3, ILp3, \*\*\*

\* para todos los sistemas.

\*\* para todos los sistemas excepto cúbico.

\*\*\* sólo para el sistema ortorrómbico.

En este caso, si las líneas base no son las primeras, se puede, o no, indexar las líneas anteriores a las asignadas:

$$\text{todas} = \begin{cases} \text{"S", se indexan todas las líneas} \\ \text{"N", se indexan a partir de la primera línea base} \end{cases}$$

Número máximo permitido de asignaciones de valores diferentes de  $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$  a cada una de las líneas base: Lb, puede ser el valor que se quiera, se sugiere usar 2 ó 3, pero se puede usar hasta 5 ó 6 según sea el caso.

Número de líneas toleradas sin identificar, es decir sin indexar, Nt. Este valor puede ser 0, 1, 2, etc. según sea el caso.

Valor más alto de los índices por asignar:  $i_{max}$ , este valor es el número que probablemente sea el más alto de las triadas de índices del patrón por asignar. Por lo regular si se trata de una fase inorgánica se observan valores de índices hasta de 10 ó 12, si se trata de una fase orgánica puede ser hasta de 20. Además, mientras más líneas tenga el patrón más alto debe ser el índice máximo.

iii) Datos de entrada: los valores que se introducen al programa son los valores de las longitudes de arco  $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$  corregidas por ALAEP.

iv) Constantes y variables:

Valores de la longitud de onda de la radiación utilizada: en caso de que  $\lambda = \text{"Cu"}$ ,

$$Kp=1.54178, DKp=.00006,$$

$$K1=1.54051, DK1=.00006,$$

$$K2=1.54433, DK2=.00006,$$

$$Kb=1.39217, DKb=.00006.$$

en caso de que  $\lambda \neq \text{"Cu"}$ , se introducen los valores al correr el programa en interactivo.

Número total de líneas en el patrón (N):

$$Np=Nkp, \quad Np=Np+Nk1,$$

$$Np2=Np1+Nk2, \quad N=Np12+Nkb.$$

Longitud de onda de la radiación a la que se normaliza:

$$K5 = \begin{cases} Kp \rightarrow D5=DKp, Rn=0 \\ K1 \rightarrow D5=DK1, Rn=.1 \\ K2 \rightarrow D5=DK2, Rn=.2 \\ Kb \rightarrow D5=DKb, Rn=.4 \end{cases}$$

Variables en la subrutina 16400:

$$\begin{matrix} A0 = \\ N0 = \\ K4 = \\ D4 = \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 1 \\ Np \\ Kp \\ DKp \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} Np+1 \\ Np1 \\ K1 \\ DK1 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} Np1+1 \\ Np12 \\ K2 \\ DK2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} Np12 \\ N \\ Kb \\ DKb \end{matrix} \right\}$$

Número de combinaciones (T) de tríadas de índices para cada sistema cristalino: Nchkl.

Número de renglón de la matriz Q, que contiene el valor  $Q_{HKL}^{exp}$  que se le asigna a la primera línea base en el proceso de indexación: Nibordi.

Número de líneas no indexadas: Nini.

Número de líneas sí indexadas: Nii.

Número de combinaciones de indexaciones debido a las opciones de tríadas de índices para cada línea: Ct.

Número de renglón de la matriz I que contiene el valor  $Q_{HKL}^{calc}$  con el que se cumplió la desigualdad (16) del capítulo V, para la primera opción: K,  
para la segunda opción: U,  
para la tercera opción: V.

Valor de los parámetros recíprocos base:

$$\begin{matrix} (a_{ob}^{\circ}) Aor, (a_{o(max)}^{\circ}) Amax, (a_{o(max)}^{\circ}) Amin, \uparrow \\ (b_{ob}^{\circ}) Bor, (b_{o(max)}^{\circ}) Bmax, (b_{o(max)}^{\circ}) Bmin, \uparrow\uparrow \\ (c_{ob}^{\circ}) Cor, (c_{o(max)}^{\circ}) Cmax, (c_{o(max)}^{\circ}) Cmin, \uparrow\uparrow\uparrow \end{matrix}$$

Número de valores de  $Q_{HKL}^{exp}$  diferentes asignados a:

la primera línea base: Nib1,  $\uparrow$

la segunda línea base: Nib2,  $\uparrow\uparrow$

la tercera línea base: Nib3,  $\uparrow\uparrow\uparrow$

$\uparrow$  para todos los sistemas.

$\uparrow\uparrow$  para todos los sistemas excepto cúbico.

$\uparrow\uparrow\uparrow$  sólo para el sistema ortorrómbico.

Variables utilizadas en la subrutina para calcular los parámetros de red con UNA, SIETE o TODAS, las combinaciones de indexaciones:

Número de combinaciones de indexaciones con las que se desea calcular los parámetros de red: Ctl.

Número de opción para las líneas que tienen más de una opción de triadas de índices: Noc.

Número de combinación del número de combinaciones de indexaciones: bina.

Número de combinación para la impresión de la tabla VII, que va en grupos de 7 en 7: Ordin.

v) Matrices:

Número de línea en película: Nplc(2,100):

Nplc(1,i)= Número de línea en película, de introducción.

Nplc(2,i)= Número de línea en película, ordenado.

Longitudes de arco experimentales: Sef(2,100):

$$Sef(1,i) = S_{HKL}^{exp}$$

$$Sef(2,i) = \Delta S_{HKL}^{exp}$$

Angulo de Bragg: Th(4,100):

$$Th(1,i) = \theta_{HKL}^{exp} \quad Th(3,i) = \theta_{HKL}^{exp} + \Delta\theta_{HKL}^{exp}$$

$$Th(2,i) = \Delta\theta_{HKL}^{exp} \quad Th(4,i) = \theta_{HKL}^{exp} - \Delta\theta_{HKL}^{exp}$$

Función Seno: Sth(6,100):

$$Sth(1,i) = \text{Sen}(\theta_{HKL}^{exp}), \quad Sth(4,i) = \Delta \text{Sen}^2(\theta_{HKL}^{exp}),$$

$$Sth(2,i) = \Delta \text{Sen}(\theta_{HKL}^{exp}), \quad Sth(5,i) = \text{Sen}^2(\theta_{HKL}^{exp}) \text{ normalizado,}$$

$$Sth(3,i) = \text{Sen}^2(\theta_{HKL}^{exp}), \quad Sth(6,i) = \Delta \text{Sen}^2(\theta_{HKL}^{exp}) \text{ normalizado.}$$

Distancia Interplanar experimental: Dexp(6,100):

$$Dexp(1,i) = d_{HKL}^{exp} \quad Dexp(4,i) = \Delta d_{HKL}^{exp} \text{ ordenado,}$$

$$Dexp(2,i) = \Delta d_{HKL}^{exp} \quad Dexp(5,i) = d_{HKL}^{exp} + \Delta d_{HKL}^{exp} \text{ ord,}$$

$$Dexp(3,i) = d_{HKL}^{exp} \text{ ordenado,} \quad Dexp(6,i) = d_{HKL}^{exp} - \Delta d_{HKL}^{exp} \text{ ord.}$$

Peso para calcular los parámetros de red: Peso(100):

$$\text{Peso}(l) = 1 / \Delta \text{Sen}^2(\theta_{HKL}^{exp}) \text{ normalizado.}$$

Valor Q experimental: Q(10,100):

$$Q(1,l) = Q_{HKL}^{exp}, \quad Q(6,l) = Q_{HKL}^{exp} \text{ ordenado,}$$

$$Q(2,l) = Q_{HKL}^{exp,max}, \quad Q(7,l) = Q_{HKL}^{exp,max} \text{ ordenado,}$$

$$Q(3,l) = Q_{HKL}^{exp,min}, \quad Q(8,l) = Q_{HKL}^{exp,min} \text{ ordenado,}$$

$$Q(4,l) = \Delta^+ Q_{HKL}^{exp}, \quad Q(9,l) = \Delta^+ Q_{HKL}^{exp} \text{ ordenado,}$$

$$Q(5,l) = \Delta^- Q_{HKL}^{exp}, \quad Q(10,l) = \Delta^- Q_{HKL}^{exp} \text{ ordenado.}$$

Valor Q calculado,

con la primera triada de índices optativos: Qcl(4,100):

$$Qcl(1,l) = Q_{HKL}^{calc}, \quad Qcl(3,l) = Q_{HKL}^{calc,min},$$

$$Qcl(2,l) = Q_{HKL}^{calc,max}, \quad Qcl(4,l) = \Delta Q_{HKL}^{calc}.$$

con la segunda triada de índices optativos: Qclu(4,100):

$$Qclu(1,l) = Q_{HKLu}^{calc}, \quad Qclu(3,l) = Q_{HKLu}^{calc,min},$$

$$Qclu(2,l) = Q_{HKLu}^{calc,max}, \quad Qclu(4,l) = \Delta Q_{HKLu}^{calc}.$$

con la tercera triada de índices optativos: Qclv(4,100):

$$Qclv(1,l) = Q_{HKLv}^{calc}, \quad Qclv(3,l) = Q_{HKLv}^{calc,min},$$

$$Qclv(2,l) = Q_{HKLv}^{calc,max}, \quad Qclv(4,l) = \Delta Q_{HKLv}^{calc}.$$

Distancia interplanar calculada,

con la primera triada de índices optativos: Dcl(4,100):

$$Dcl(1,l) = D_{HKL}^{calc}, \quad Dcl(3,l) = D_{HKL}^{calc,min},$$

$$Dcl(2,l) = D_{HKL}^{calc,max}, \quad Dcl(4,l) = \Delta D_{HKL}^{calc}.$$

con la segunda triada de índices optativos: Dclu(4,100):

$$Dclu(1,l) = D_{HKLu}^{calc}, \quad Dclu(3,l) = D_{HKLu}^{calc,min},$$

$$Dclu(2,l) = D_{HKLu}^{calc,max}, \quad Dclu(4,l) = \Delta D_{HKLu}^{calc}.$$

con la tercera triada de índices optativos: Dclv(4,100):

$$Dclv(1,l) = D_{HKLv}^{calc}, \quad Dclv(3,l) = D_{HKLv}^{calc,min},$$

$$Dclv(2,l) = D_{HKLv}^{calc,max}, \quad Dclv(4,l) = \Delta D_{HKLv}^{calc}.$$

Diferencia entre  $Q_{HKL}^{exp}$  y  $Q_{HKL}^{calc}$ : Difq(4,100):

$$\begin{aligned} \text{Difq}(1,t) &= Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL}^{calc}, & \text{Difq}(2,t) &= Q_{HKL}^{exp,max} - Q_{HKL}^{calc,min}, \\ \text{Difq}(4,t) &= \Delta(Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL}^{calc}), & \text{Difq}(3,t) &= Q_{HKL}^{exp,min} - Q_{HKL}^{calc,max}. \end{aligned}$$

Diferencia entre  $Q_{HKL}^{exp}$  y  $Q_{HKL_u}^{calc}$ : Difqu(4,100):

$$\begin{aligned} \text{Difqu}(1,t) &= Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL_u}^{calc}, & \text{Difqu}(2,t) &= Q_{HKL}^{exp,max} - Q_{HKL_u}^{calc,min}, \\ \text{Difqu}(4,t) &= \Delta(Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL_u}^{calc}), & \text{Difqu}(3,t) &= Q_{HKL}^{exp,min} - Q_{HKL_u}^{calc,max}. \end{aligned}$$

Diferencia entre  $Q_{HKL}^{exp}$  y  $Q_{HKL_v}^{calc}$ : Difqv(4,100):

$$\begin{aligned} \text{Difqv}(1,t) &= Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL_v}^{calc}, & \text{Difqv}(2,t) &= Q_{HKL}^{exp,max} - Q_{HKL_v}^{calc,min}, \\ \text{Difqv}(4,t) &= \Delta(Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL_v}^{calc}), & \text{Difqv}(3,t) &= Q_{HKL}^{exp,min} - Q_{HKL_v}^{calc,max}. \end{aligned}$$

Diferencia entre  $d_{HKL}^{exp}$  y  $d_{HKL}^{calc}$ : Difd(4,100):

$$\begin{aligned} \text{Difd}(1,t) &= d_{HKL}^{exp} - d_{HKL}^{calc}, & \text{Difd}(2,t) &= d_{HKL}^{exp,max} - d_{HKL}^{calc,min}, \\ \text{Difd}(4,t) &= \Delta(d_{HKL}^{exp} - d_{HKL}^{calc}), & \text{Difd}(3,t) &= d_{HKL}^{exp,min} - d_{HKL}^{calc,max}. \end{aligned}$$

Diferencia entre  $d_{HKL}^{exp}$  y  $d_{HKL_u}^{calc}$ : Difdu(4,100):

$$\begin{aligned} \text{Difdu}(1,t) &= d_{HKL}^{exp} - d_{HKL_u}^{calc}, & \text{Difdu}(2,t) &= d_{HKL}^{exp,max} - d_{HKL_u}^{calc,min}, \\ \text{Difdu}(4,t) &= \Delta(d_{HKL}^{exp} - d_{HKL_u}^{calc}), & \text{Difdu}(3,t) &= d_{HKL}^{exp,min} - d_{HKL_u}^{calc,max}. \end{aligned}$$

Diferencia entre  $d_{HKL}^{exp}$  y  $d_{HKL_v}^{calc}$ : Difdv(4,100):

$$\begin{aligned} \text{Difdv}(1,t) &= d_{HKL}^{exp} - d_{HKL_v}^{calc}, & \text{Difdv}(2,t) &= d_{HKL}^{exp,max} - d_{HKL_v}^{calc,min}, \\ \text{Difdv}(4,t) &= \Delta(d_{HKL}^{exp} - d_{HKL_v}^{calc}), & \text{Difdv}(3,t) &= d_{HKL}^{exp,min} - d_{HKL_v}^{calc,max}. \end{aligned}$$

Indíces HKL y valores  $Q_{HKL}^{calc}$ : I(7,1880):

$$\begin{aligned} I(1,t) &= H, & I(2,t) &= K, & I(3,t) &= L, \\ I(4,t) &= H^2 + K^2 + L^2, & & & & \text{(sólo para el sistema cúbico),} \end{aligned}$$

$$I(5, l) = \begin{cases} (H^2 + K^2 + L^2) a_{ob}^{*2}, & \text{cúbico,} \\ (H^2 + K^2) a_{ob}^{*2} + L^2 c_{ob}^{*2}, & \text{tetragonal,} \\ (H^2 + HK + K^2) a_{ob}^{*2} + L^2 c_{ob}^{*2}, & \text{hexagonal,} \\ H^2 a_{ob}^{*2} + K^2 b_{ob}^{*2} + L^2 c_{ob}^{*2}, & \text{ortorrómbico.} \end{cases}$$

$$I(6, l) = \begin{cases} (H^2 + K^2 + L^2) a_{ob}^{*2} (max), & \text{cúbico,} \\ (H^2 + K^2) a_{ob}^{*2} (max) + L^2 c_{ob}^{*2} (max), & \text{tetragonal,} \\ (H^2 + HK + K^2) a_{ob}^{*2} (max) + L^2 c_{ob}^{*2} (max), & \text{hexagonal,} \\ H^2 a_{ob}^{*2} (max) + K^2 b_{ob}^{*2} (max) + L^2 c_{ob}^{*2} (max), & \text{ortorrómbico.} \end{cases}$$

$$I(7, l) = \begin{cases} (H^2 + K^2 + L^2) a_{ob}^{*2} (min), & \text{cúbico,} \\ (H^2 + K^2) a_{ob}^{*2} (min) + L^2 c_{ob}^{*2} (min), & \text{tetragonal,} \\ (H^2 + HK + K^2) a_{ob}^{*2} (min) + L^2 c_{ob}^{*2} (min), & \text{hexagonal,} \\ H^2 a_{ob}^{*2} (min) + K^2 b_{ob}^{*2} (min) + L^2 c_{ob}^{*2} (min), & \text{ortorrómbico.} \end{cases}$$

En los sistemas tetragonal y hexagonal:  $Y(3,70)$  y  $R(11)$ :

$$Y(1, l) = H, \quad Y(2, l) = K, \quad R(1) = L.$$

$$Y(3, l) = H^2 + K^2, \text{ (tetragonal), } H^2 + HK + K^2, \text{ (hexagonal).}$$

En el caso de que  $Ruiprín=2$ , Índices de cada línea:

primera opción de índices:  $Inx(3,100)$ ,

segunda opción de índices:  $Inxu(3,100)$ ,

tercera opción de índices:  $Inxv(3,100)$ .

Función Nelson-Riley:  $Funr(2,100)$ ,

Función delta:  $Fund(2,100)$ ,

Función Nelson-Riley normalizada:  $Funrn(2,100)$ ,

Función delta normalizada:  $Fundn(2,100)$ .

Valores de los parámetros de red para encontrar los valores máximo y mínimo:

Ao(2,100), Bo(2,100) y Co(2,100).

Número de opciones de tríadas de índices de cada línea: Nop(100).

Número de opciones de tríadas de índices en cada combinación de indexaciones para cada línea: Nopí(100).

Número de renglón de las líneas que tienen más de una opción de tríadas de índices: Yi(100).

Número de opción en el cálculo de parámetros de red para cada combinación de indexaciones: Ordí(100).

Índices HKL para determinar la red de Bravais: B(3,100).

Red de Bravais para cada combinación de indexaciones: Red\$(100).

Número de renglón de la matriz I, que identifica la tríada de índices con la que se cumplió la desigualdad (16) del capítulo V, para las tres opciones: Nhkl(3,100).

Número de tríada de índices que se permuta en las combinaciones de indexaciones: Nhklú(100).

Número de tríada de índices para cada línea para cada 7 combinaciones de indexaciones: lhklc(100,100).

Número de tríada de índices para cada combinación de indexación: Nhklí(3,100).

Valor del parámetro de red para el sistema cúbico calculado con la primera opción de índices: Aoon(2,100),

con la segunda opción de índices: Aoun(2,100),

con la tercera opción de índices: Aovn(2,100).

Coefficientes del sistema de ecuaciones para calcular los parámetros de red base: M(4,4).

Términos constantes del sistema de ecuaciones: S(5,2).

Mitad de los coeficientes del sistema de ecuaciones para calcular los parámetros de red: C(6,6).

Coefficientes del sistema de ecuaciones para calcular los parámetros de red: F(5,5).

Menores de los sistemas de ecuaciones: K(4,4).

Coefficientes del sistema de ecuaciones para la subrutina de cálculo de determinante y solución del sistema de ecuaciones: D(6,6).

Solución del sistema de ecuaciones: X(5,1).

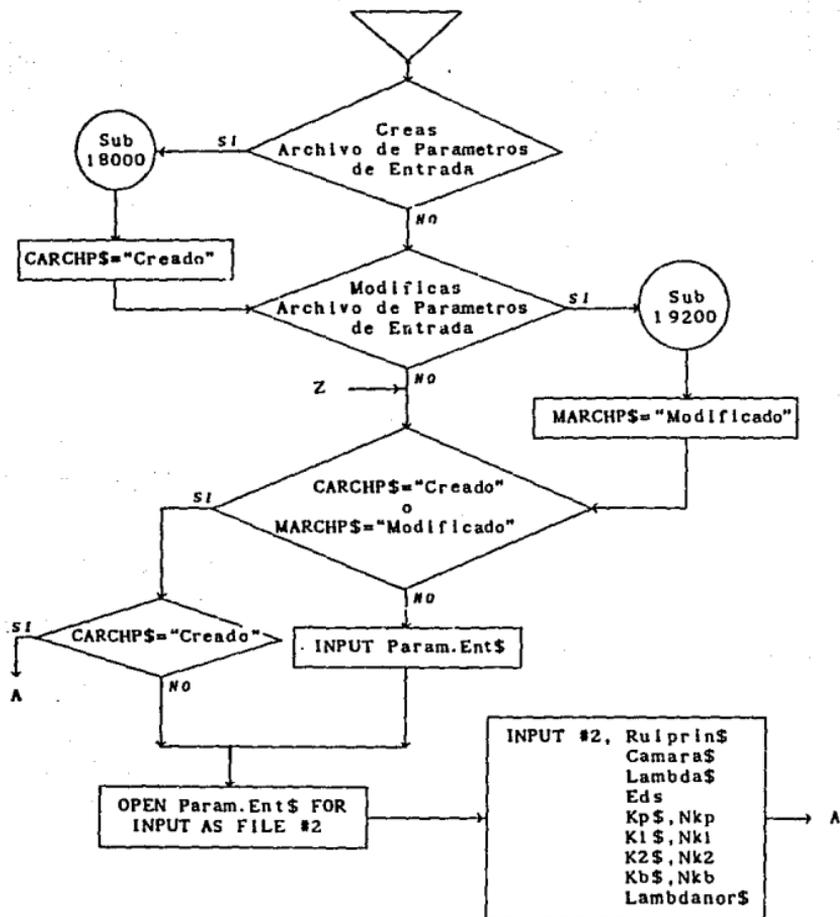
vi) Diagrama de flujo:

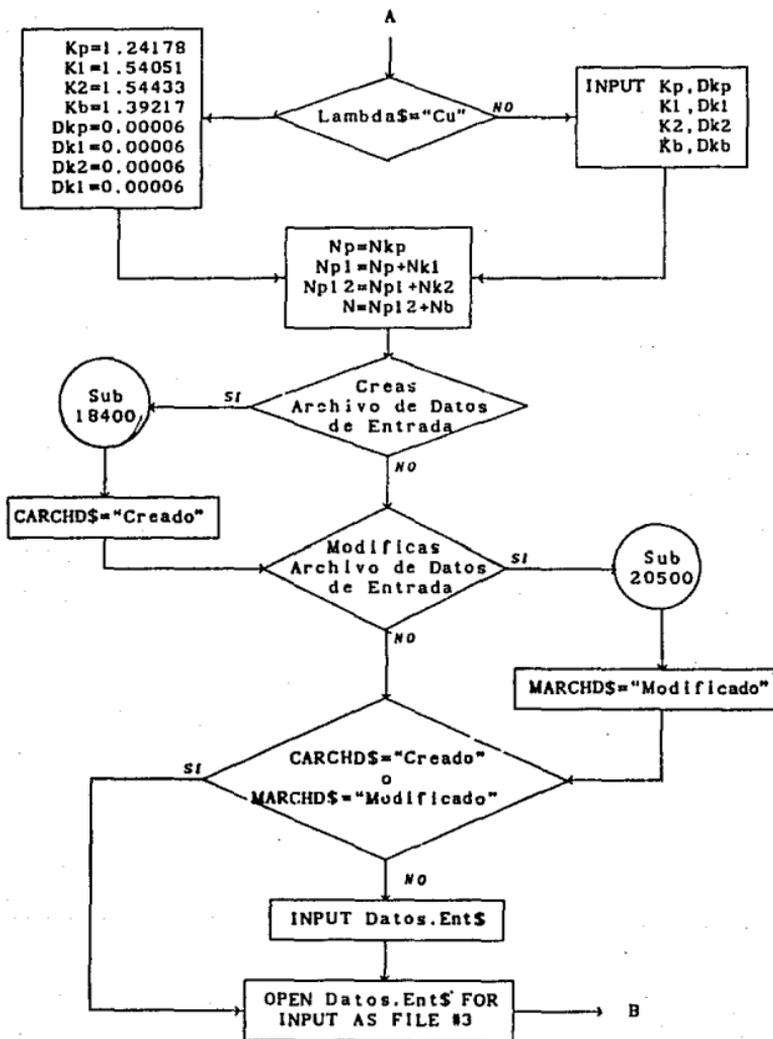
El programa INXPAR se divide en 5 ramas principales:

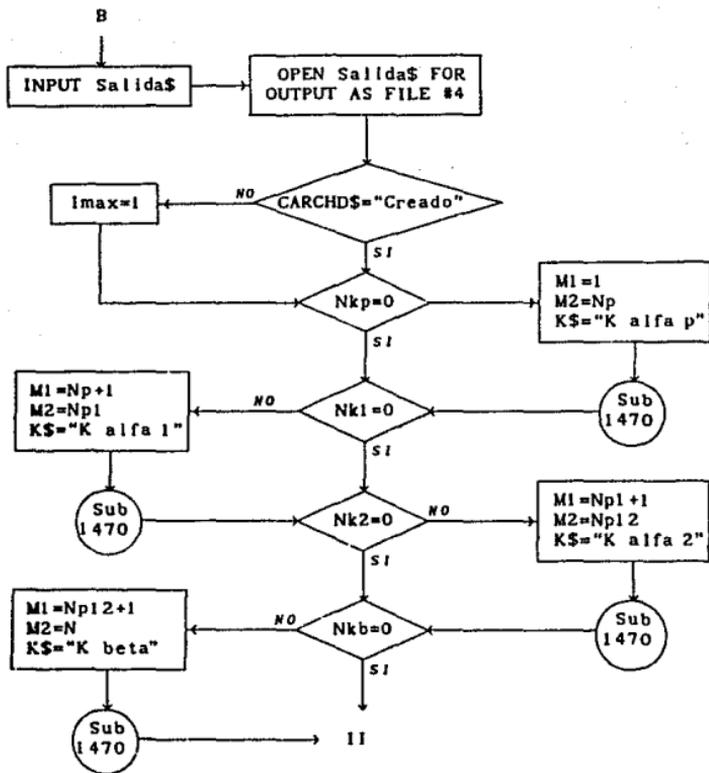
- I. Introducción de parámetros y datos.
- II. Cálculo de ángulos de Bragg, distancias interplanares y valores Q experimentales.
- III. Indexación del patrón de difracción.
- IV. Cálculo de parámetros de red por el método de Cohen.
- V. Determinación de la red de Bravais.

Todas las subrutinas necesarias son internas al programa. A continuación se muestra el diagrama de flujo de cada una de las ramas mencionadas con sus subrutinas. El proceso de indexación de los sistemas tetragonal, hexagonal y ortorrómbico son similares por lo que sólo se muestra el diagrama de flujo para los sistemas tetragonal y hexagonal.

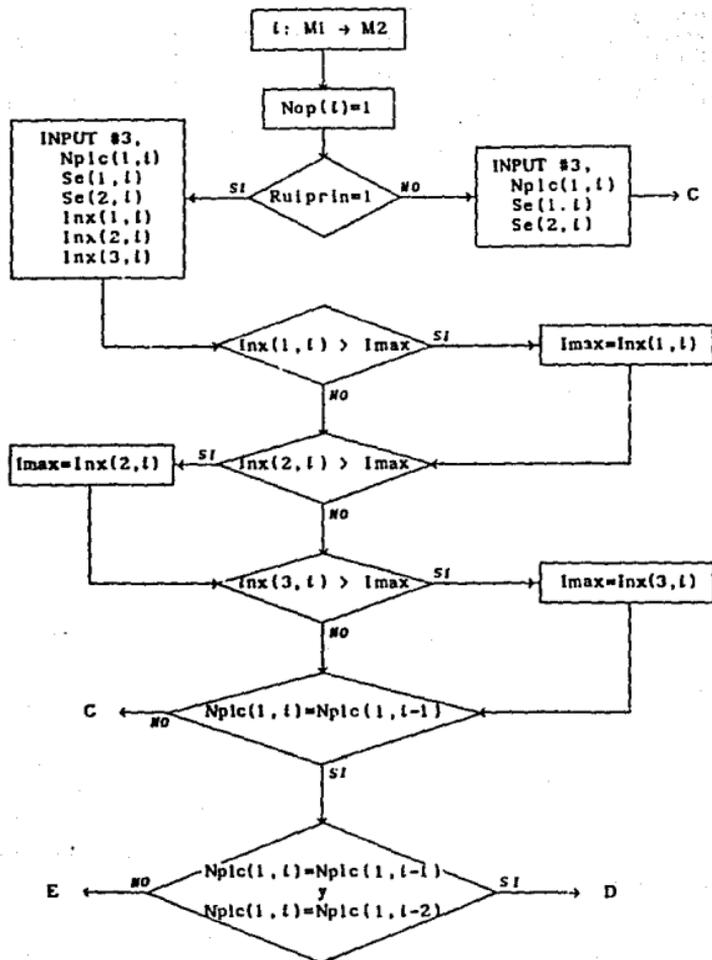
Diagrama de Flujo de INXPAR  
 Rama Ia  
 Introducción de parámetros y datos.

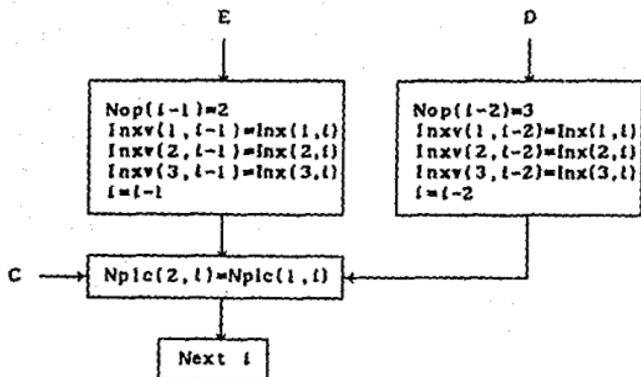






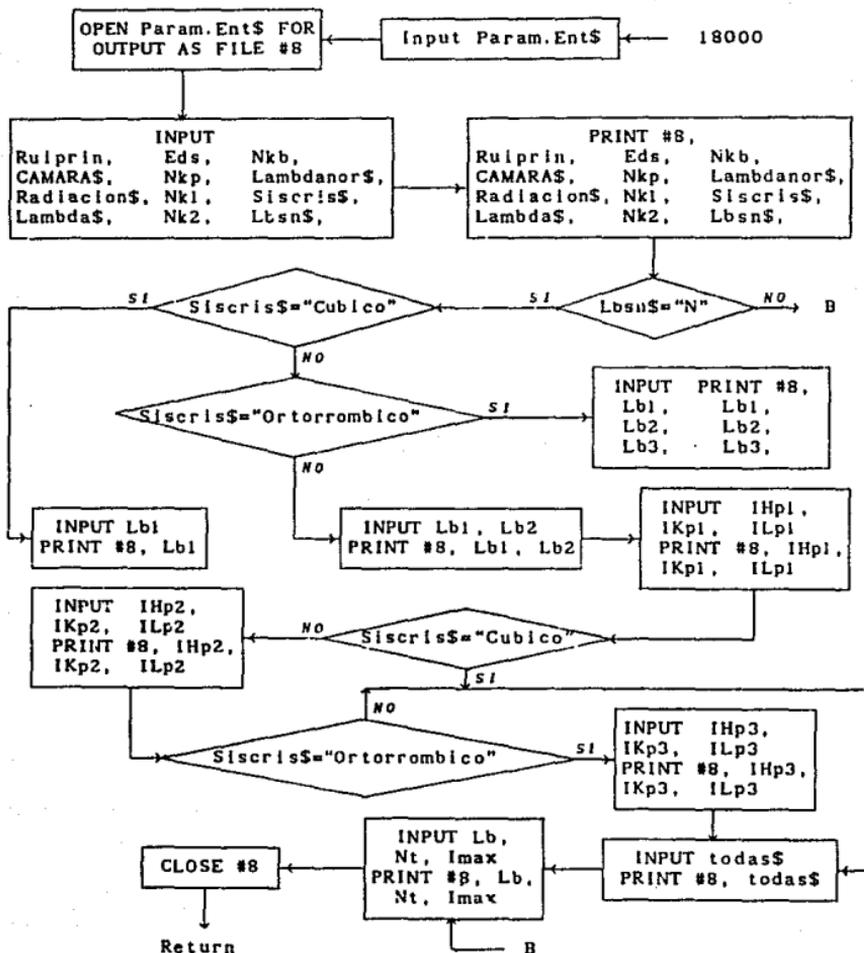
Subrutina 1470



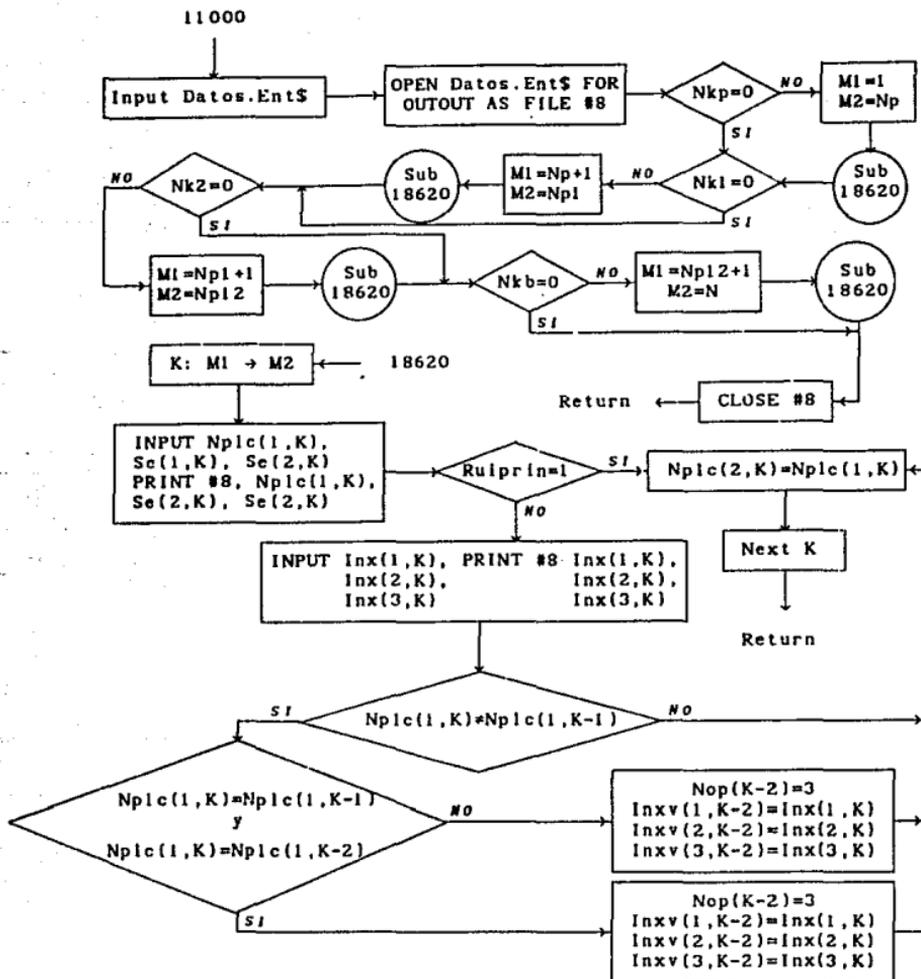


Subrutina 18000

Creación de archivo de parámetros de entrada.

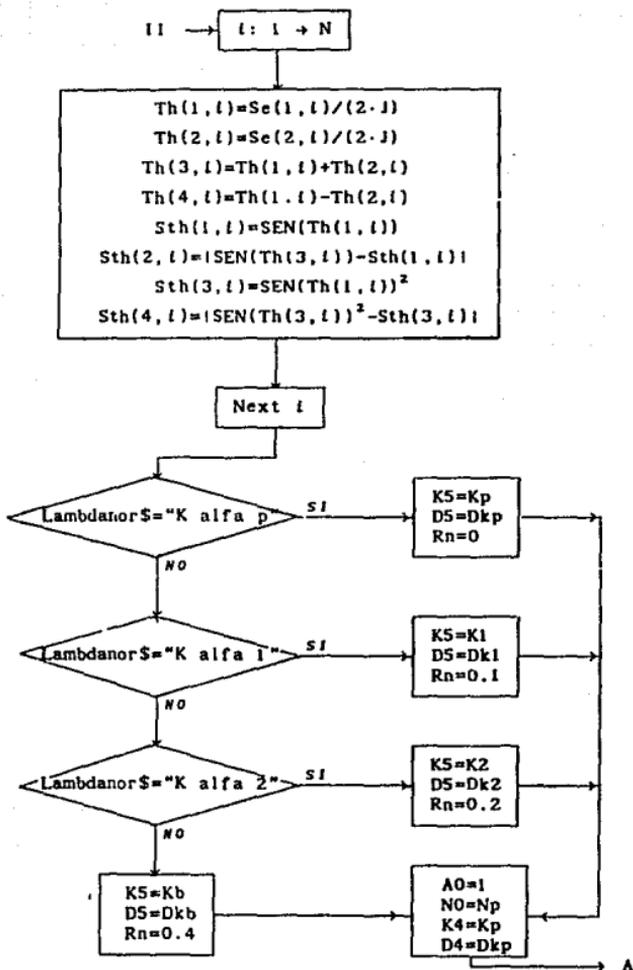


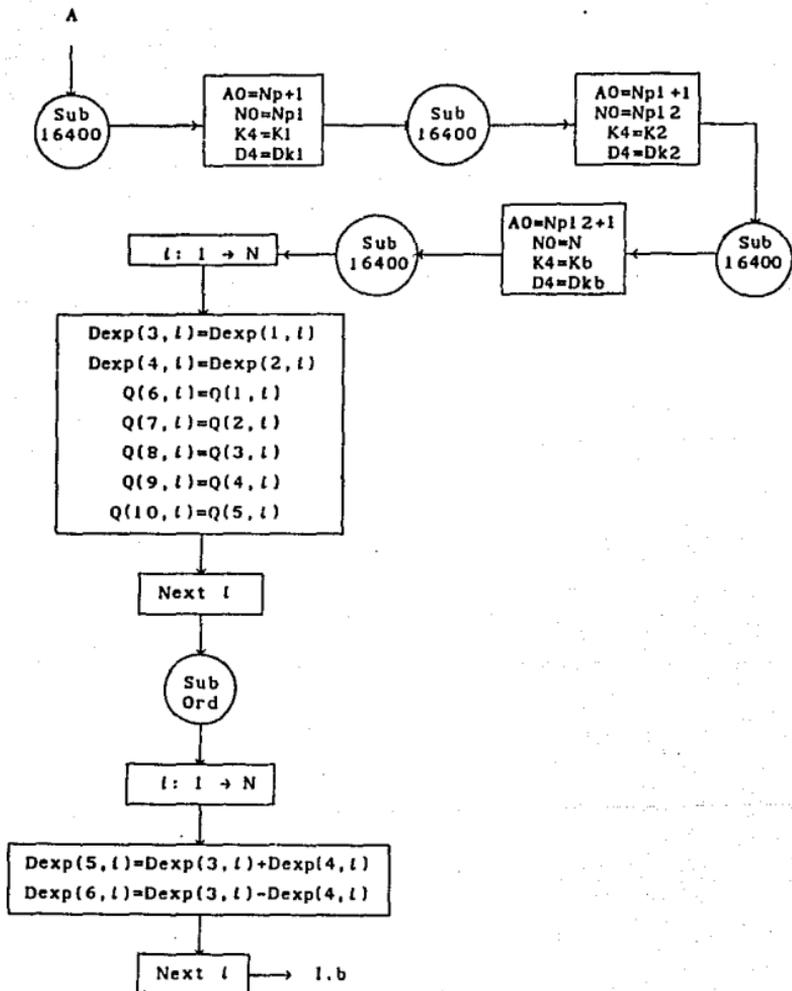
Subrutina 18400  
Creación de archivo de datos.



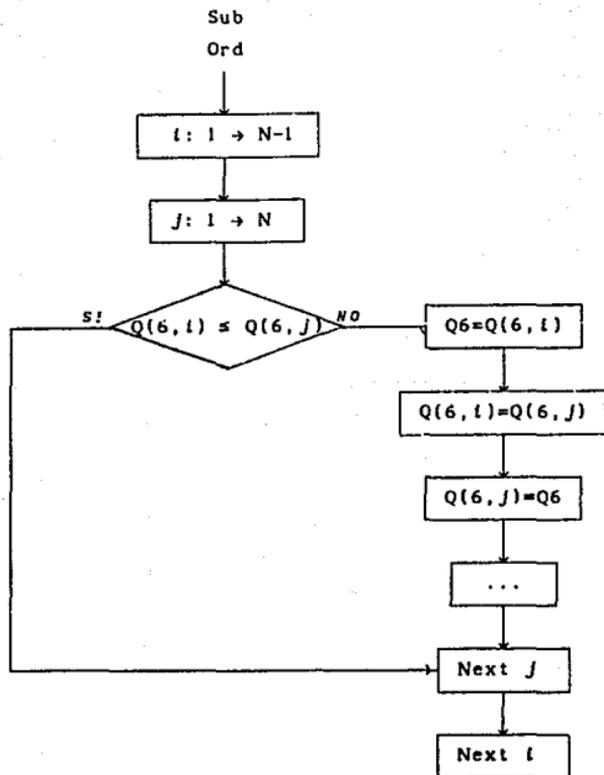
Rama II

Cálculo de ángulos de Bragg, distancias interplanares y valores Q.





Subrutina Ord



... significa que de igual manera se ordenan:

Q(7,i), Q(8,i), Q(9,i), Q(10,i), Dexp(3,i), Dexp(4,i),  
Th(1,i), Th(2,i), Th(3,i), Th(4,i),

Sth(3,i), Sth(4,i), Sth(5,i), Sth(6,i), Peso(i), Nplc(2,i),

Funr(1,i), Funr(2,i), Fund(1,i), Fund(2,i),

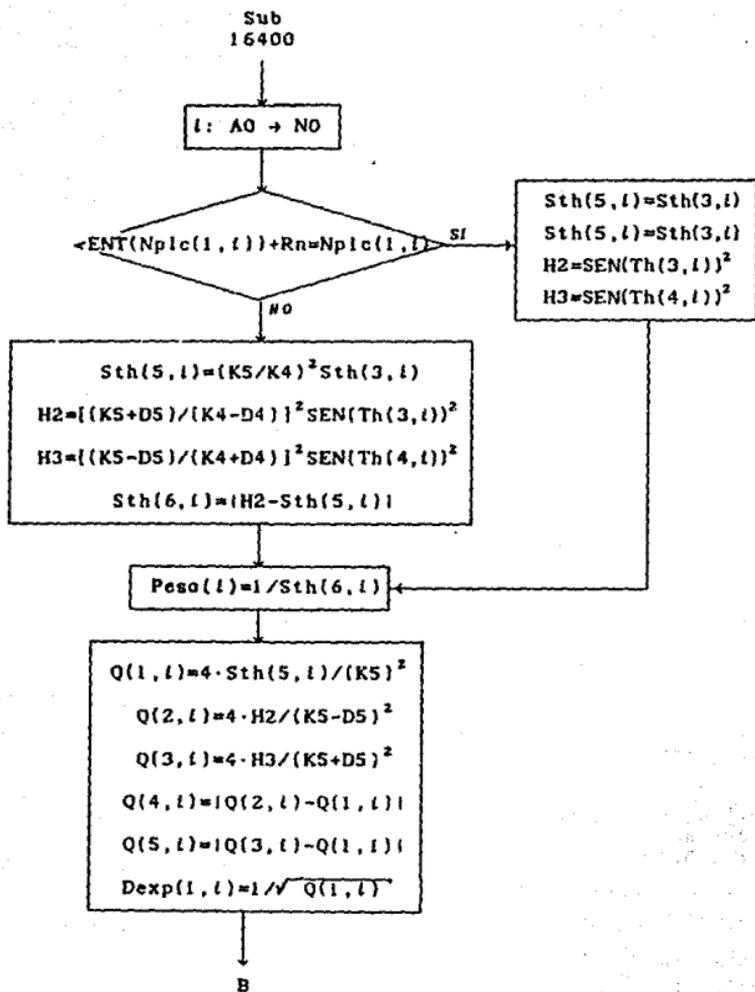
Funrn(1,i), Funrn(2,i), Fundn(1,i), Fundn(2,i),

y si Ruiprin=2, también se ordenan:

Inx(1,i), Inx(2,i), Inx(3,i), Inxu(1,i), Inxu(2,i), Inxu(3,i),

Inxv(1,i), Inxv(2,i), Inxv(3,i) y Nop(i).

## Subrutina 16400

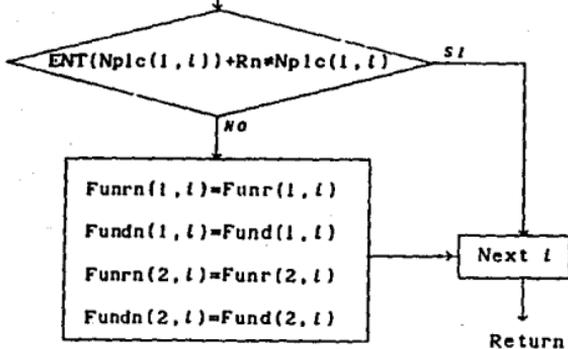


B

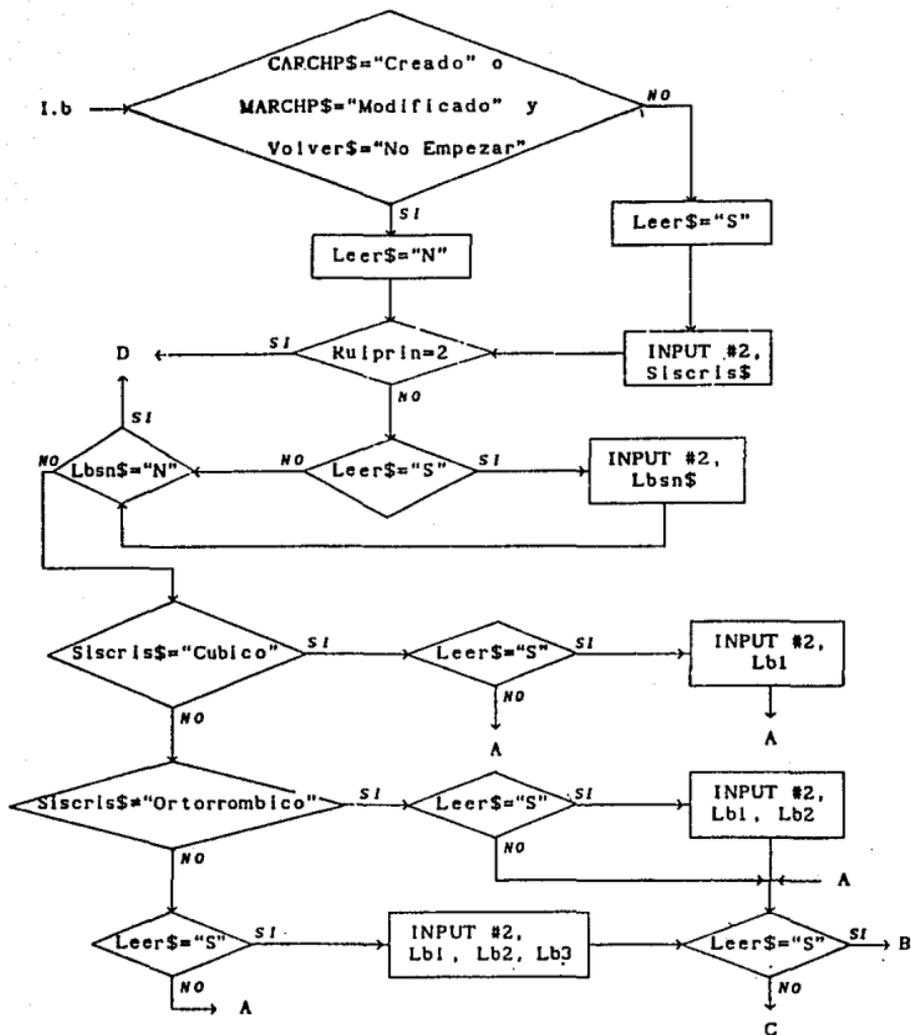
```

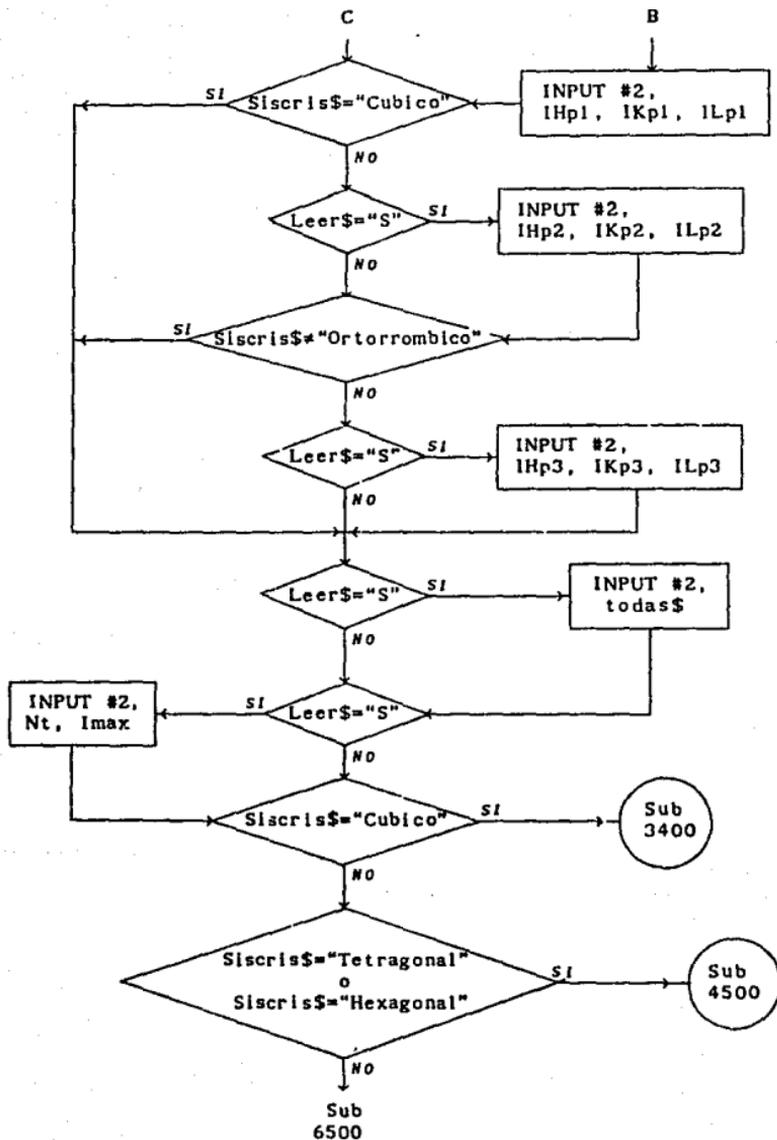
Dexp(2, t) = |1 / sqrt(Q(2, t)) - Dexp(1, t)|
Funr(1, t) = FNR(Th(1, t))
Fund(1, t) = FND(Th(1, t))
Funrn(1, t) = Funr(1, t) * (K5 / K4)
Fundn(1, t) = Fund(1, t) * (K5 / K4)^2
Z1 = FNF(Th(4, t)) * COS(Th(4, t))^2 / 2
Funr(2, t) = |Z1 - Funr(1, t)|
Z2 = |0 - FNF(Th(4, t)) * SEN(2 * Th(3, t))|^2
Fundn(2, t) = |Z2 - Fund(1, t)|
Z3 = Z1 * (K5 + D5) / (K4 - D4)
Funrn(2, t) = |Z3 - Funrn(1, t)|
Z4 = Z2 * [(K5 + D5) / (K4 - D4)]^2
Fundn(2, t) = |Z4 - Fundn(1, t)|

```

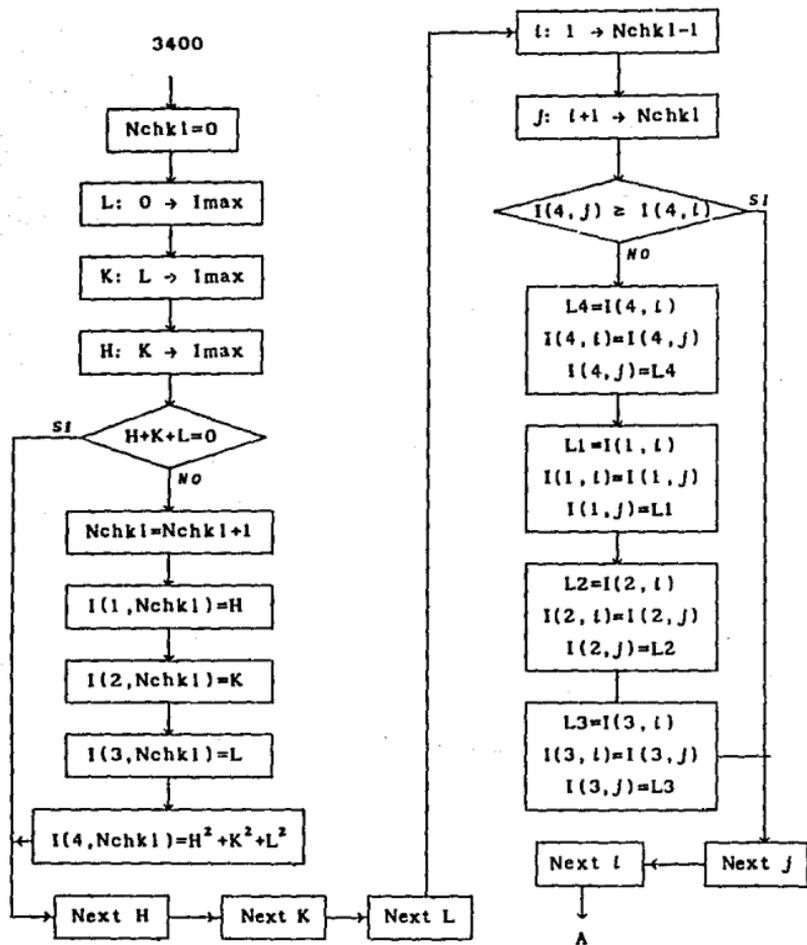


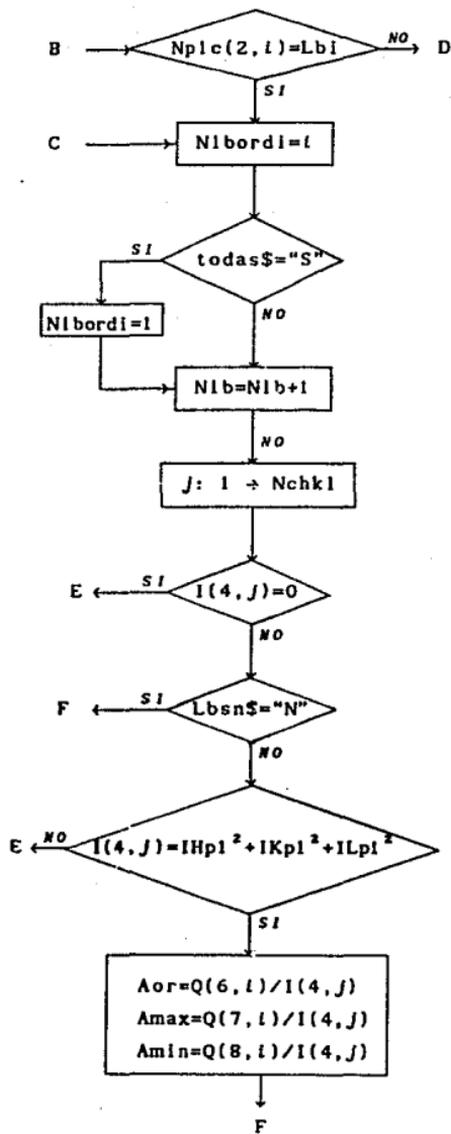
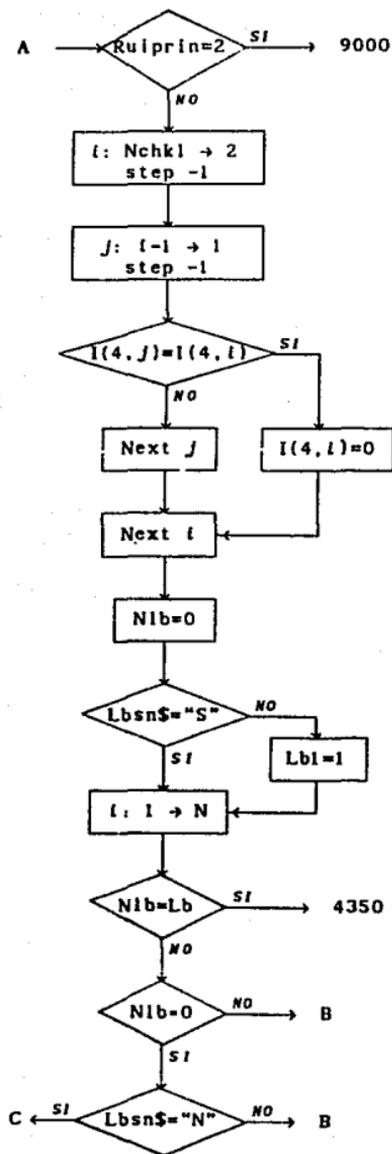
Rama 1.b  
Introducción de Parámetros.

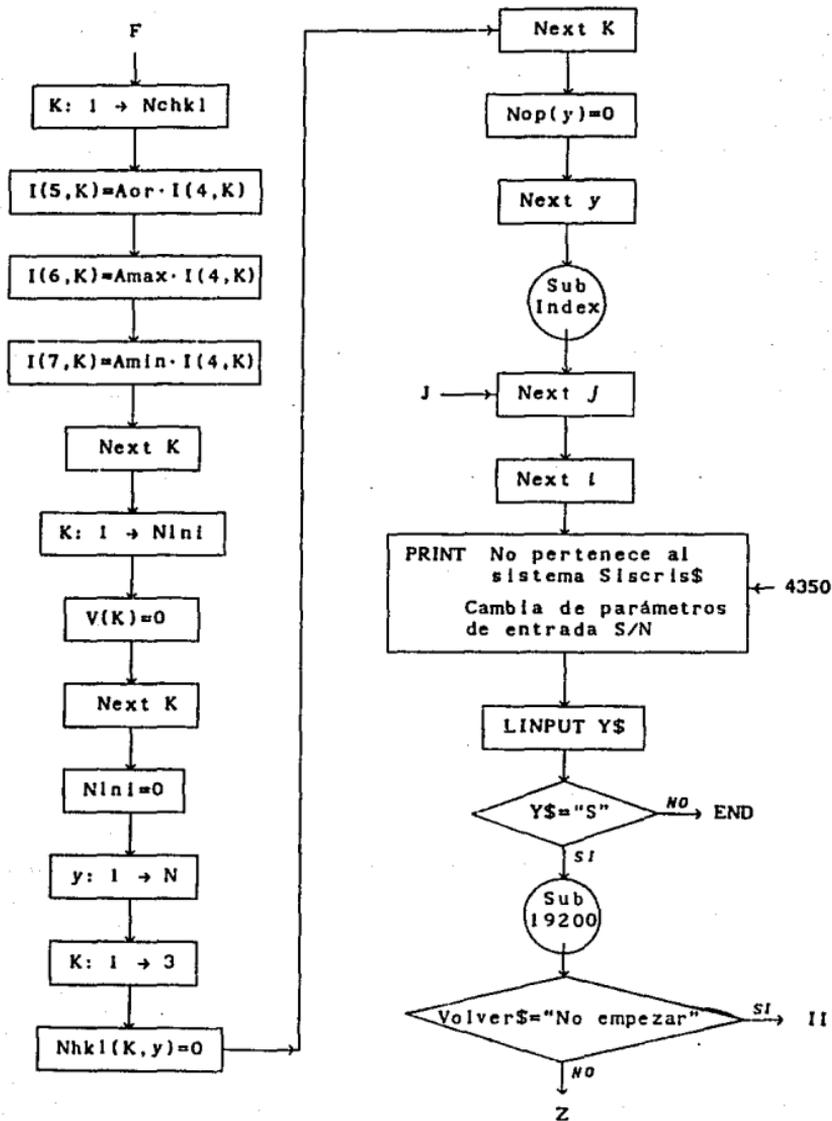




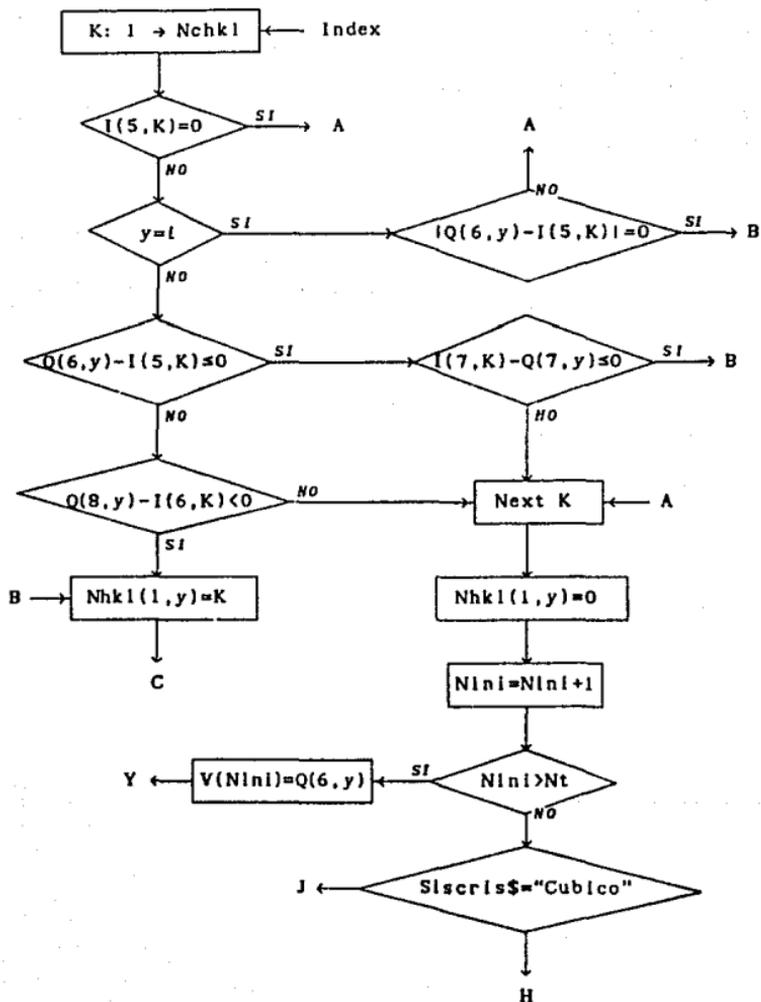
Rama III  
Proceso de Indexación  
Sistema Cúbico

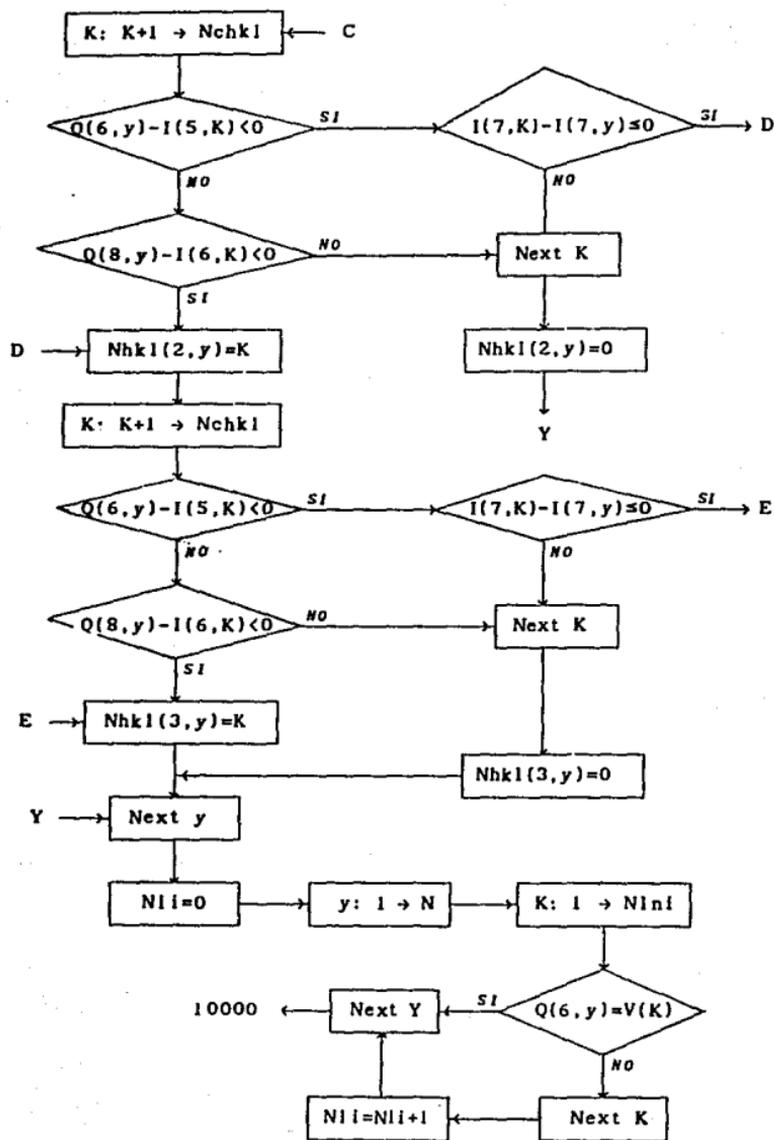




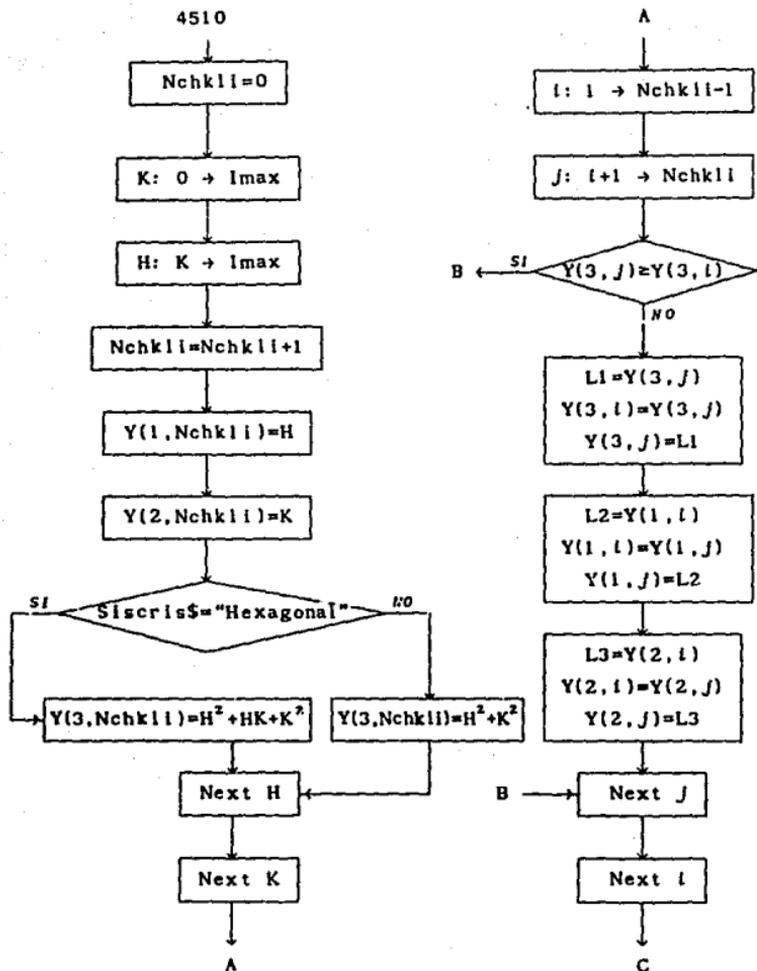


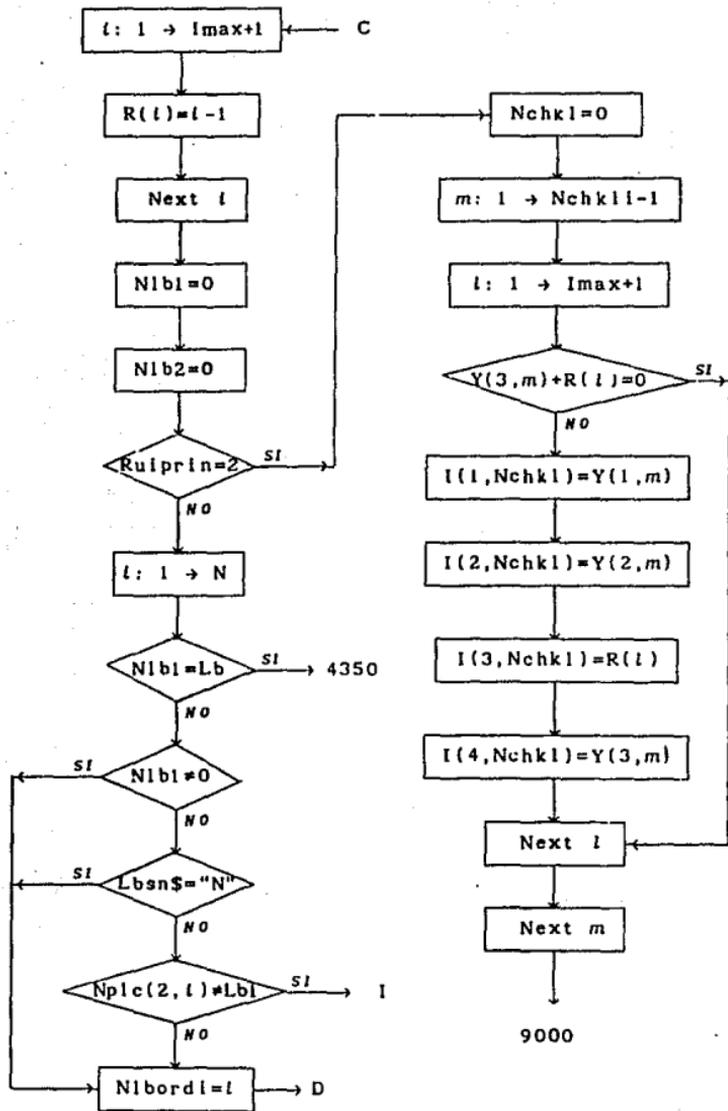
Subrutina de Indexación.

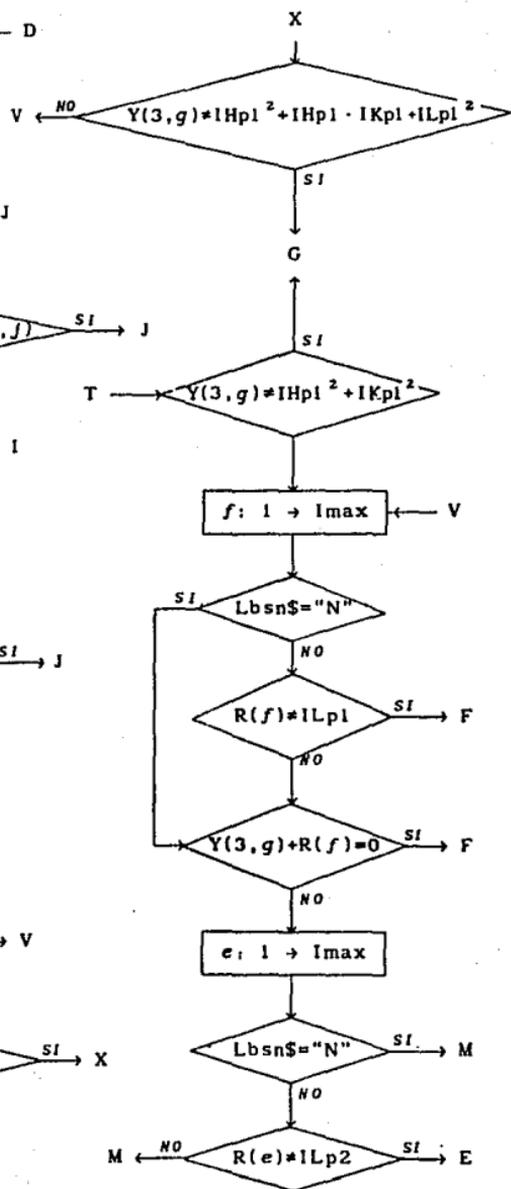
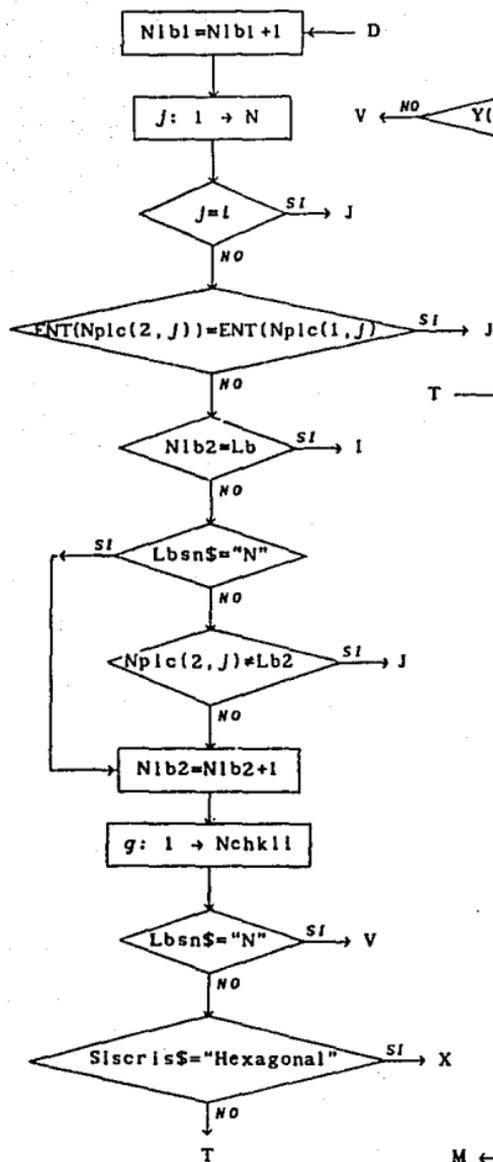


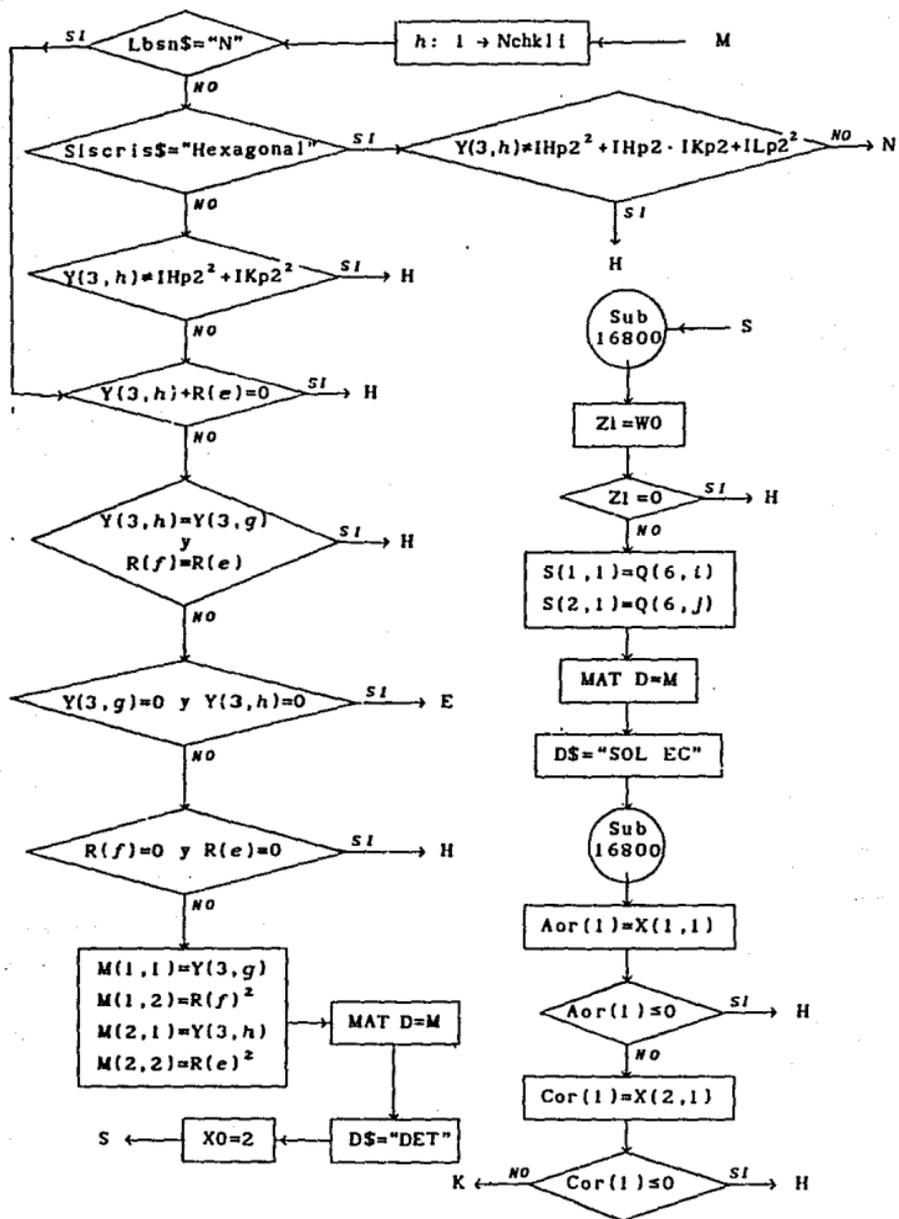


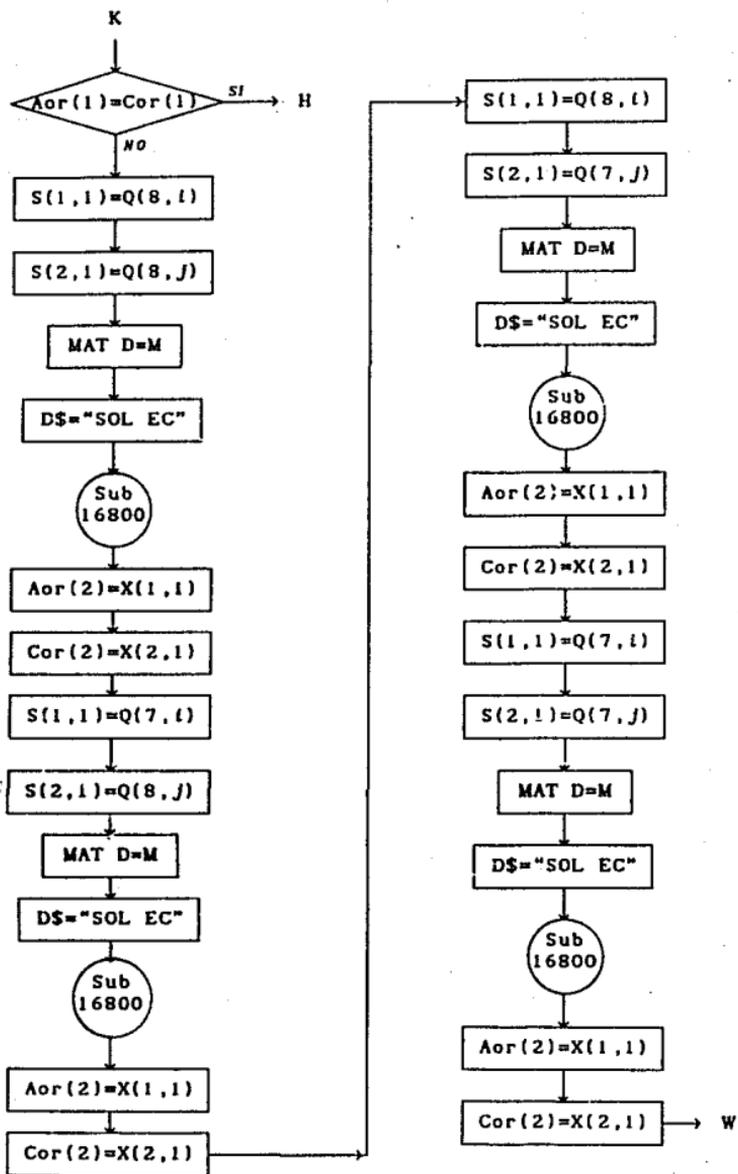
Rama III  
 Proceso de Indexación  
 Sistemas Tetragonal y Hexagonal

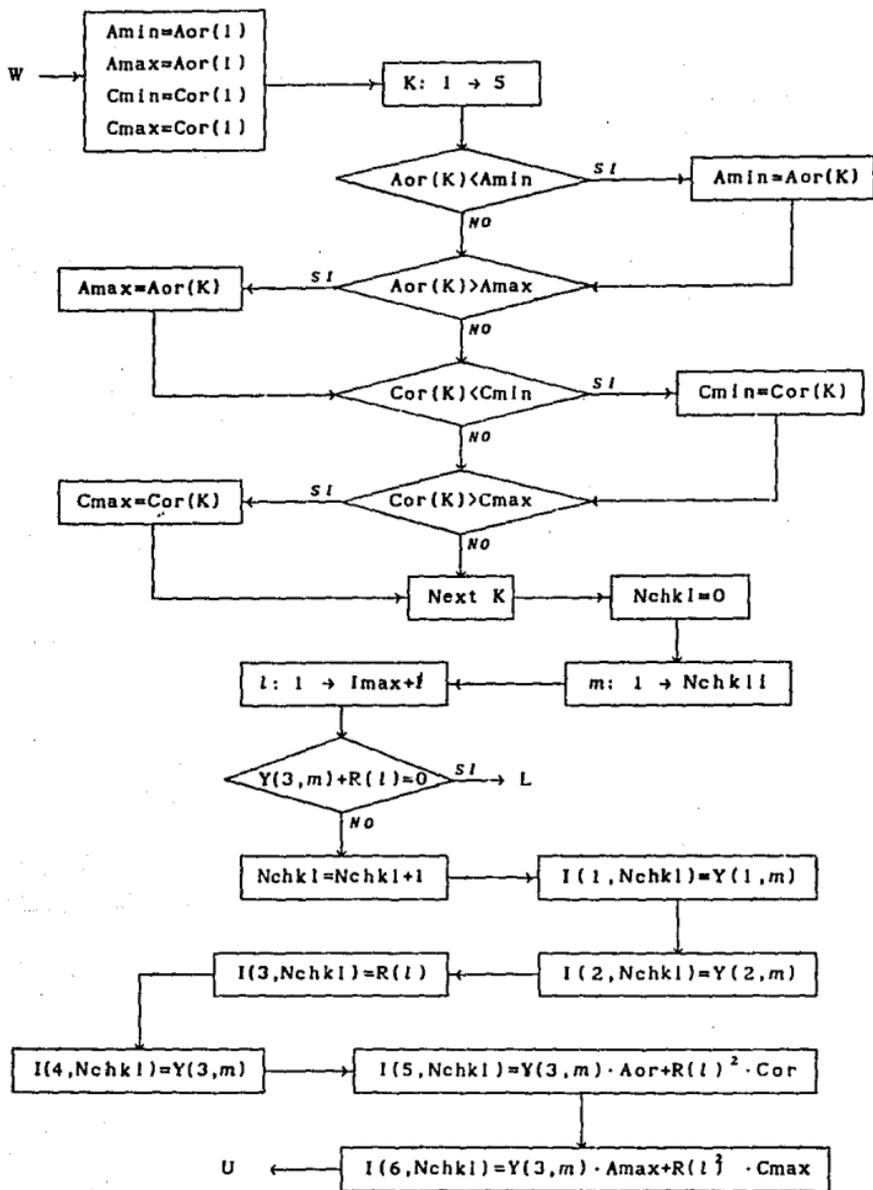


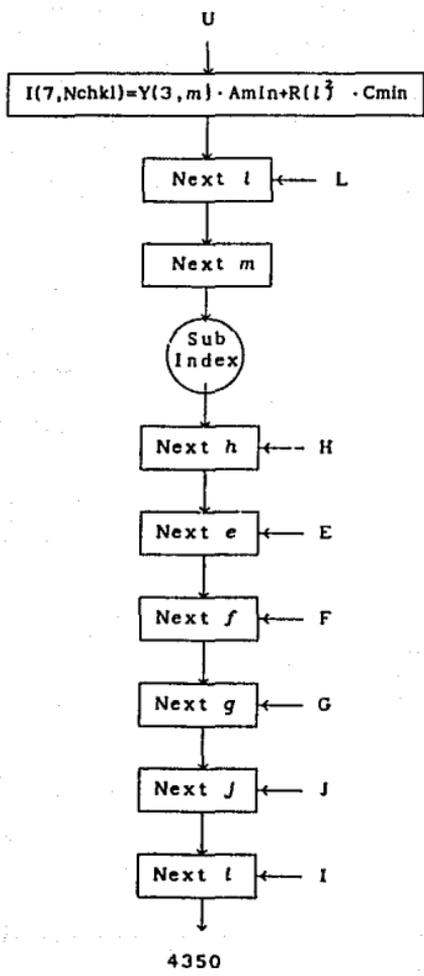




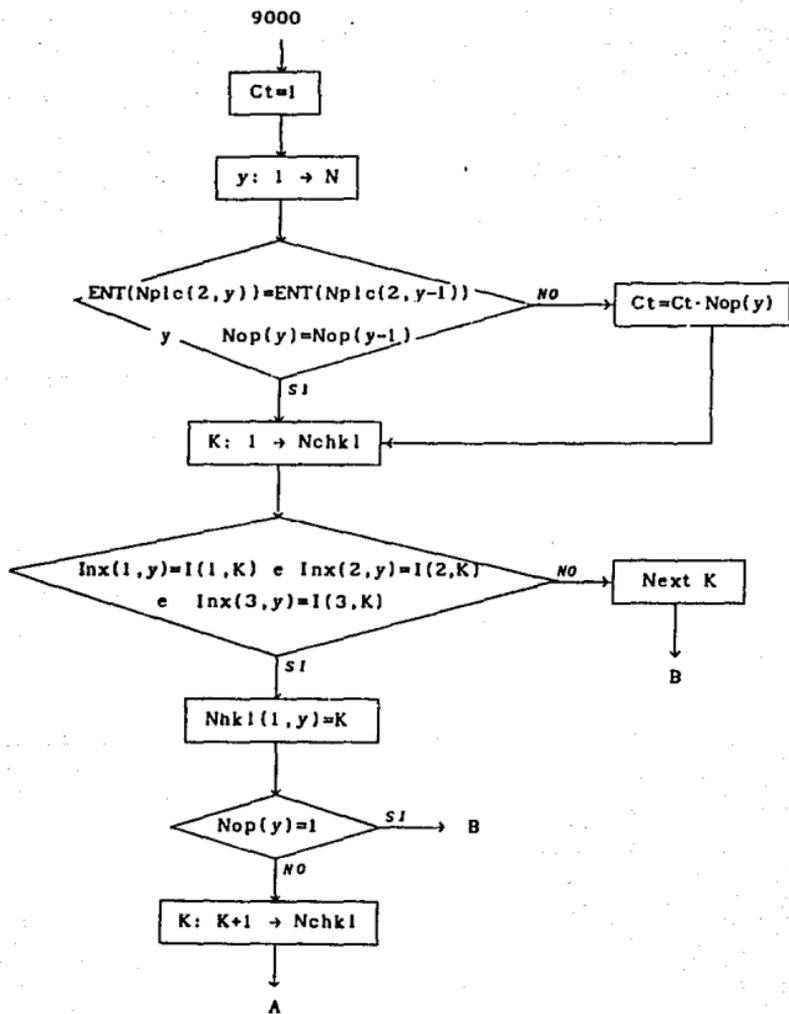


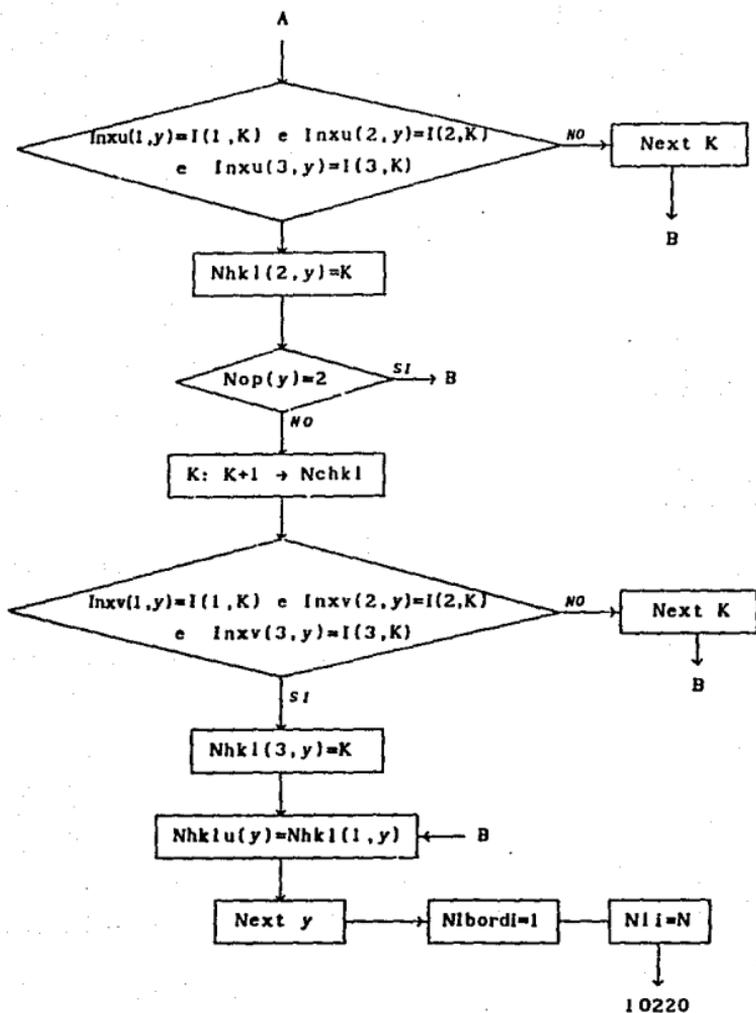




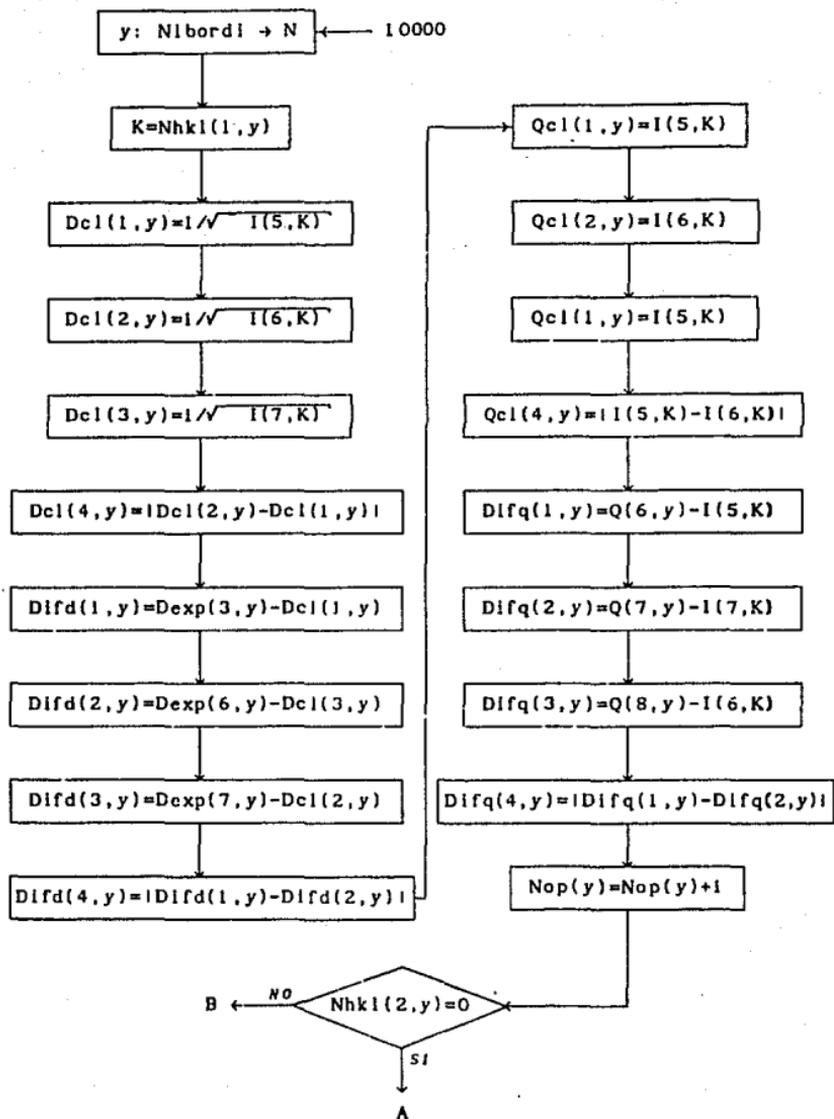


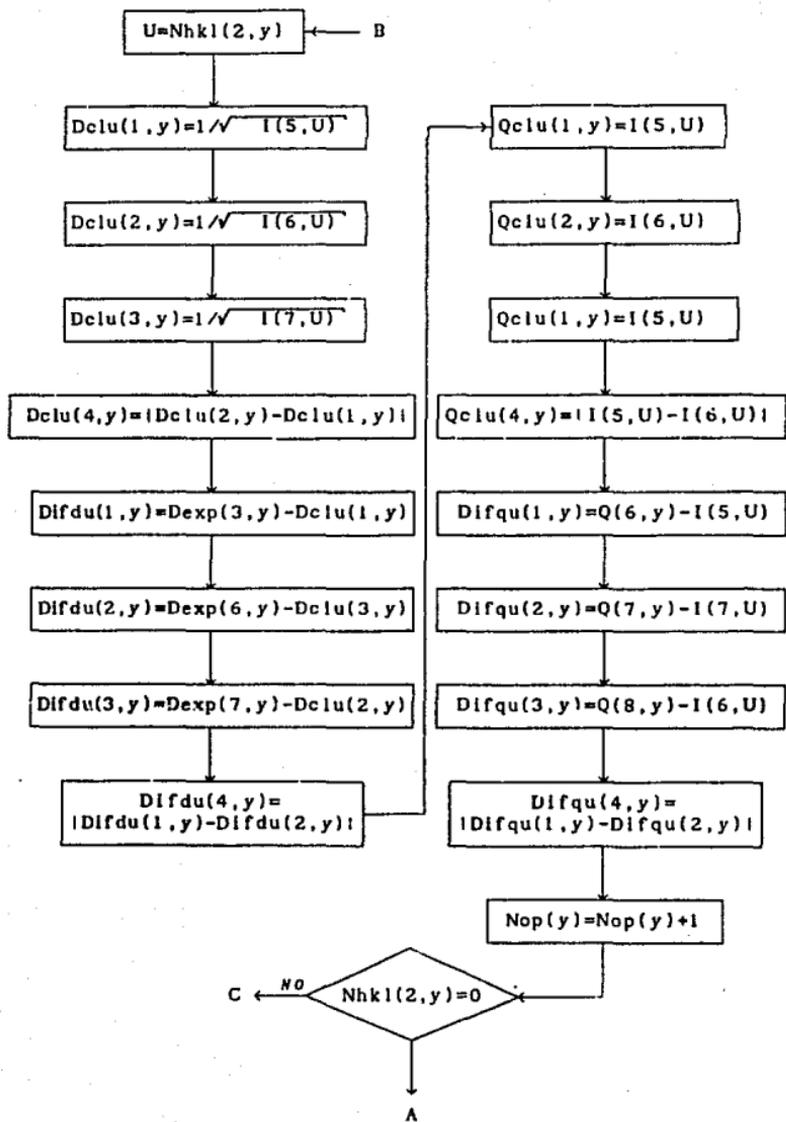
Rutina 9000

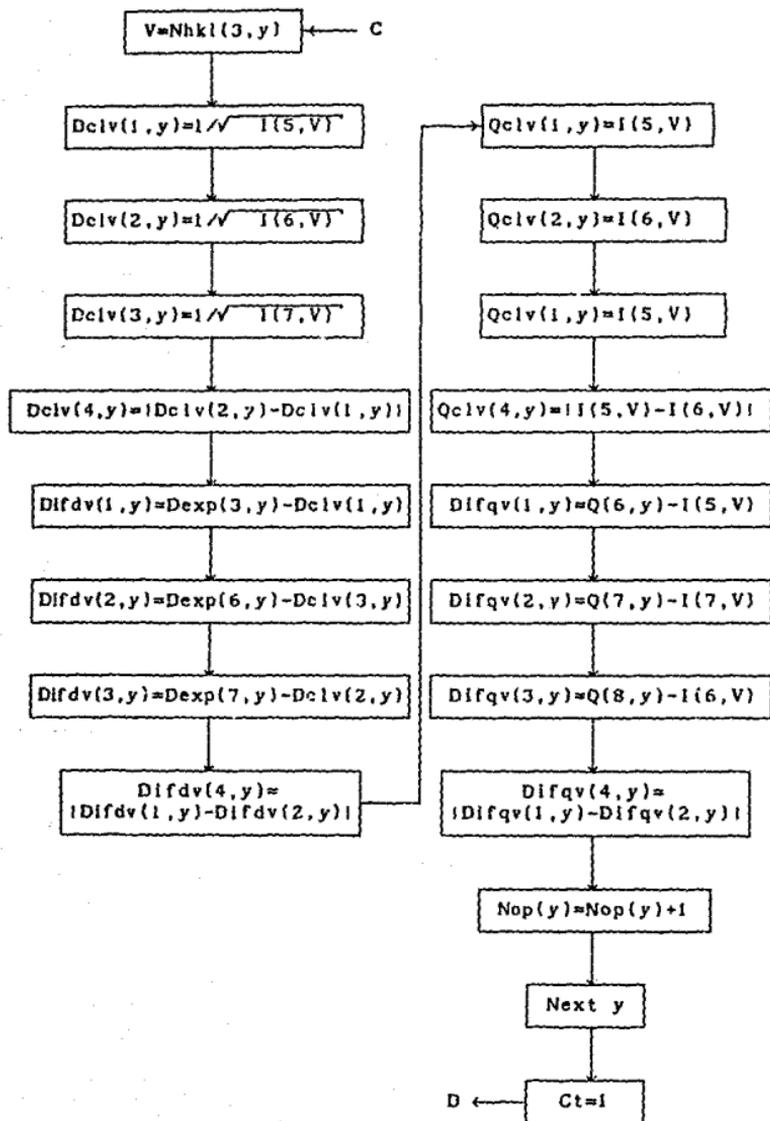


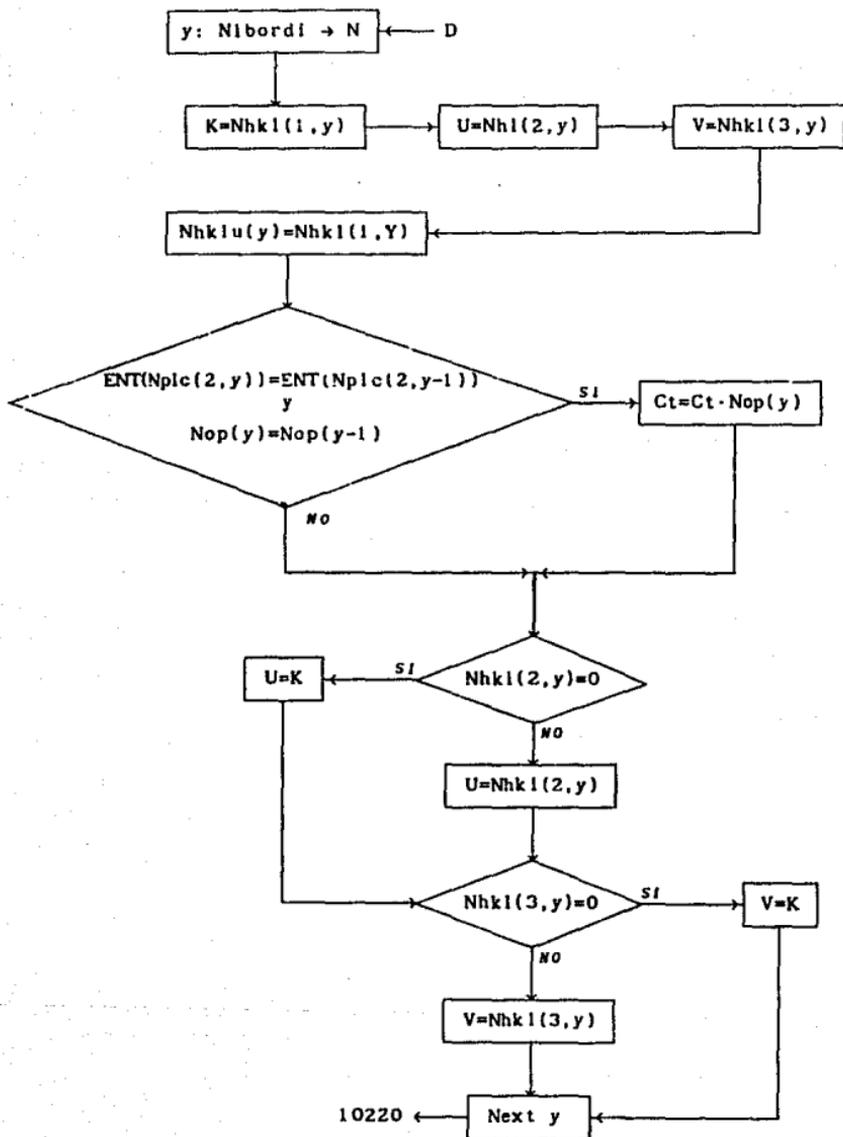


Rutina 10000



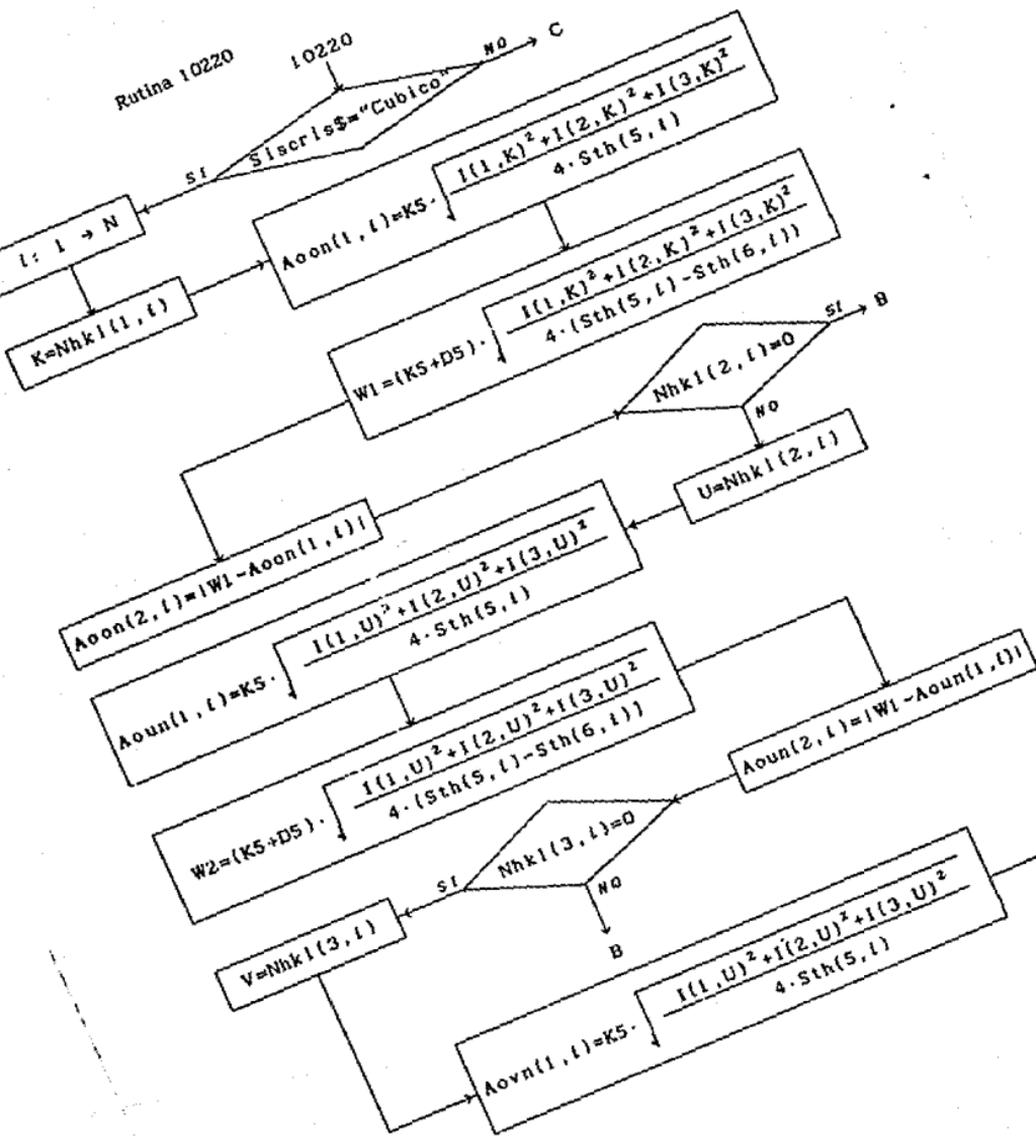


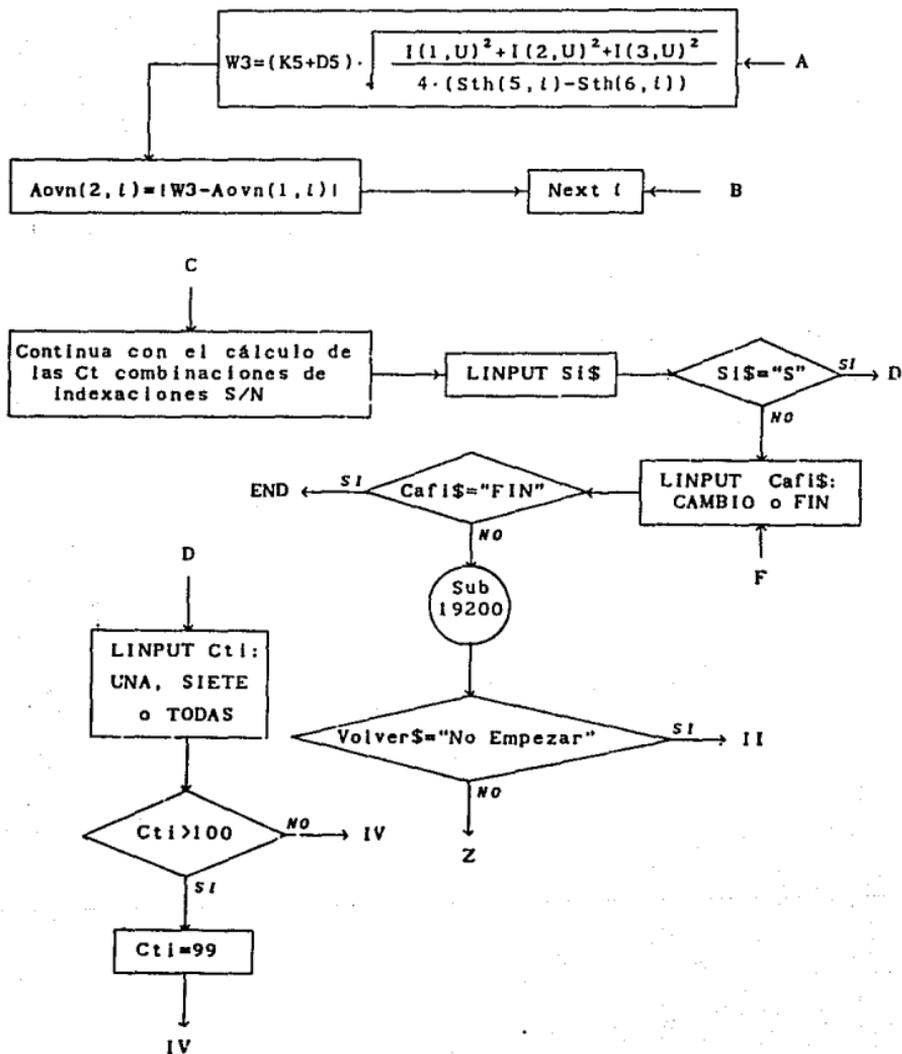




Rutina 10220

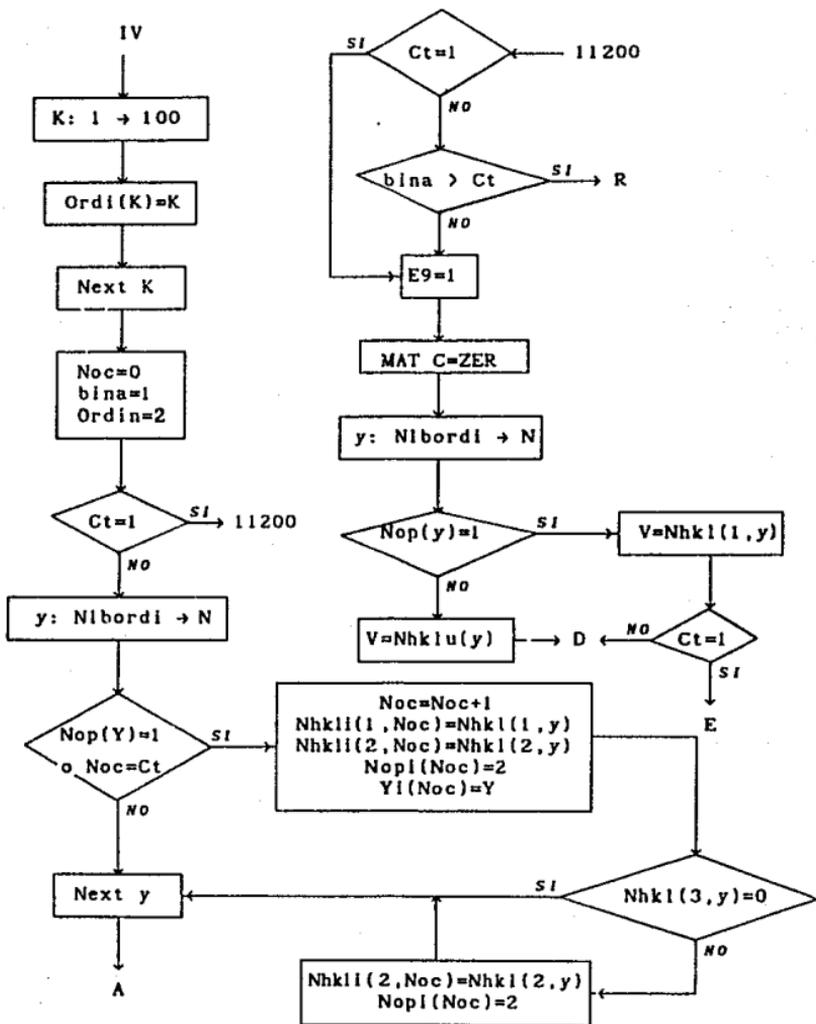
10220

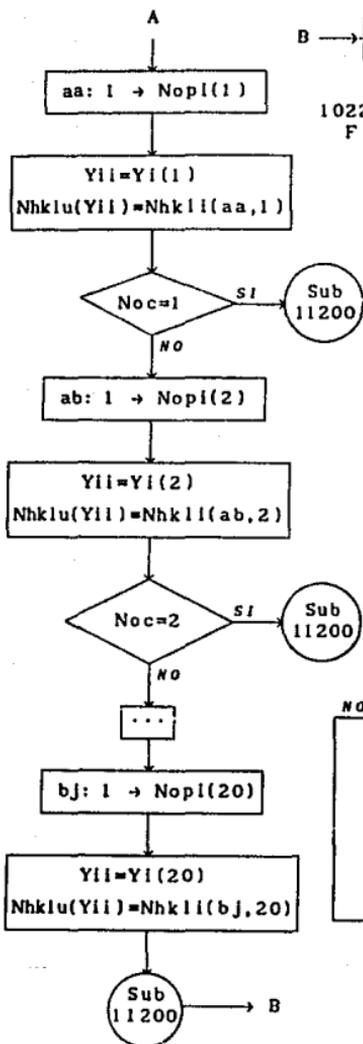




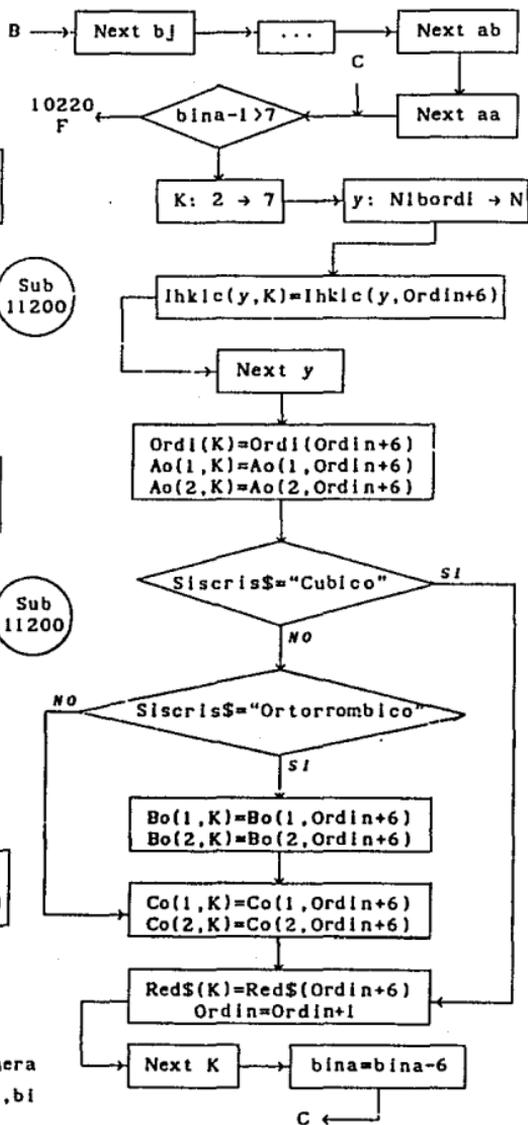
Rama IV

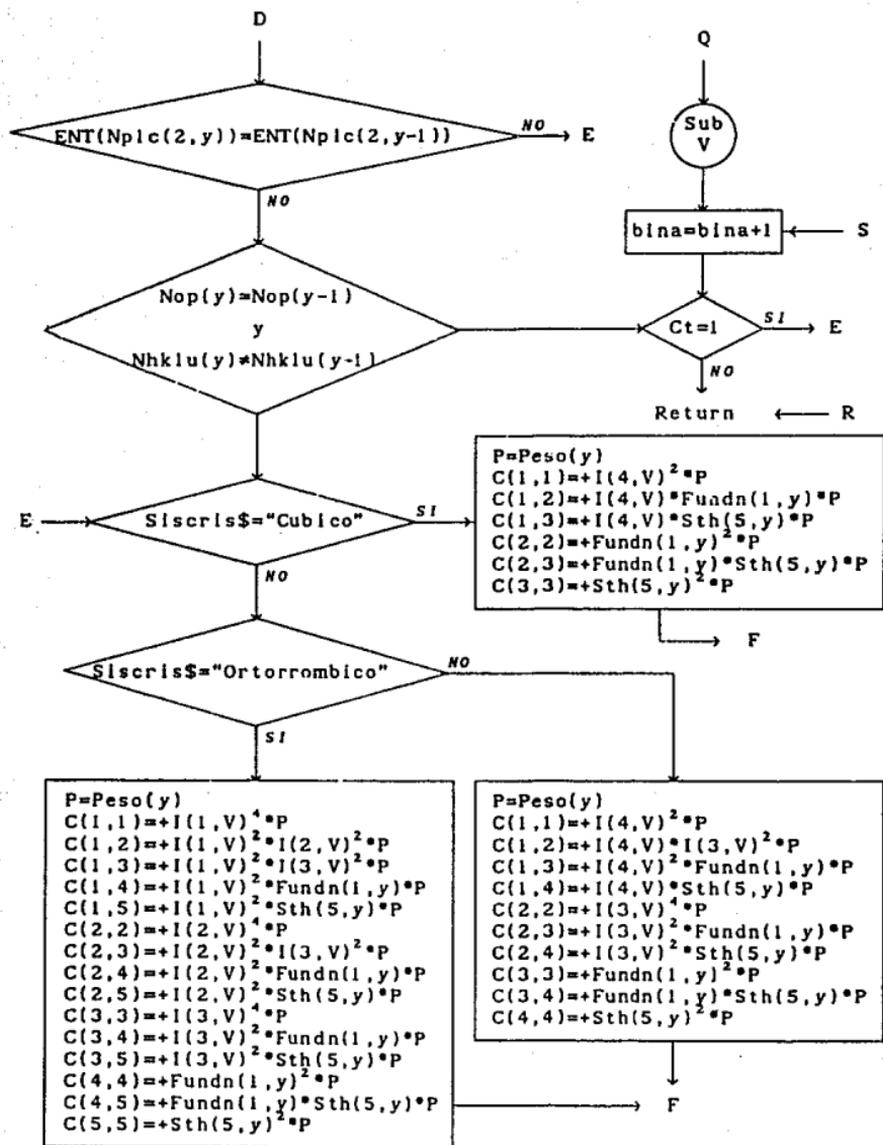
Cálculo de parámetros de red por el método de Cohen.

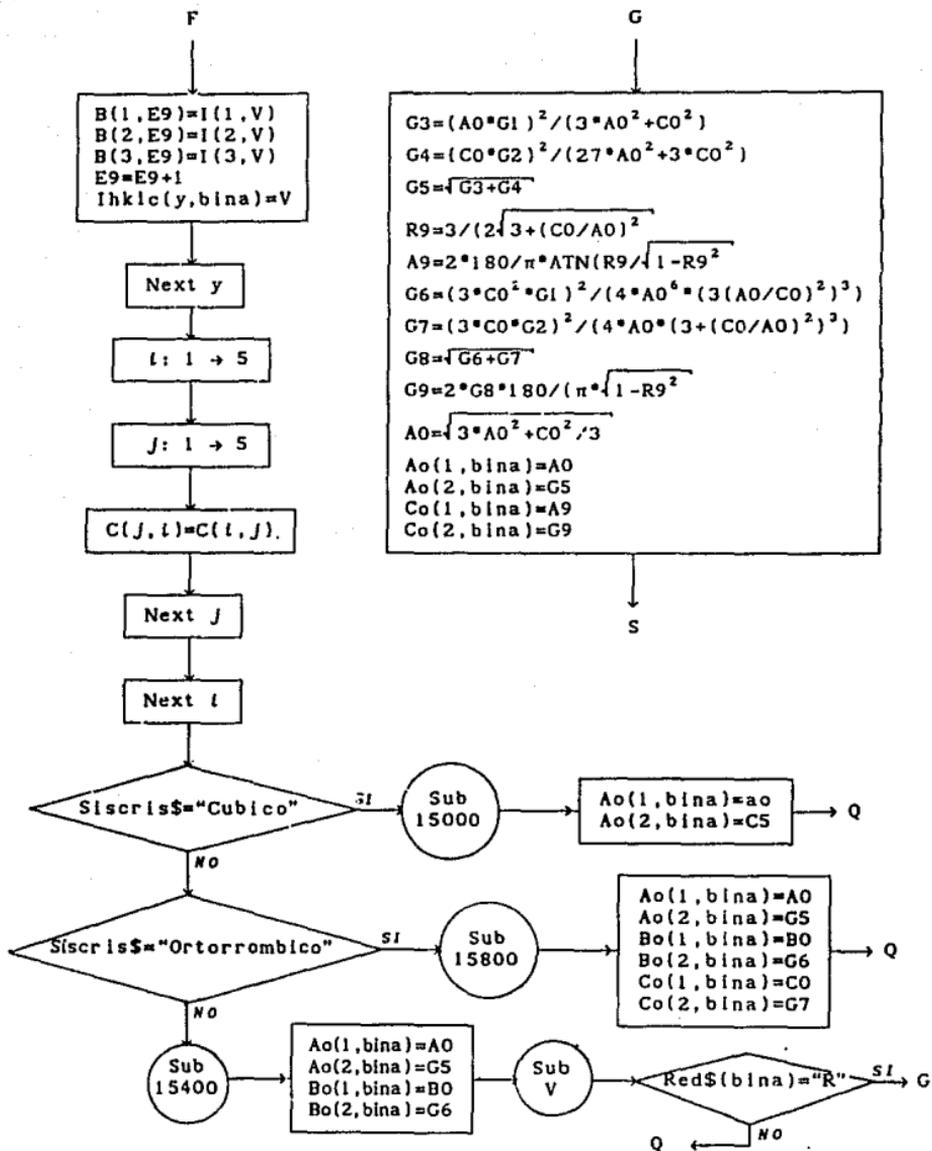




... continúa de la misma manera para ab, ..., aj, ba, bb, ..., bi hasta bj como se indica.

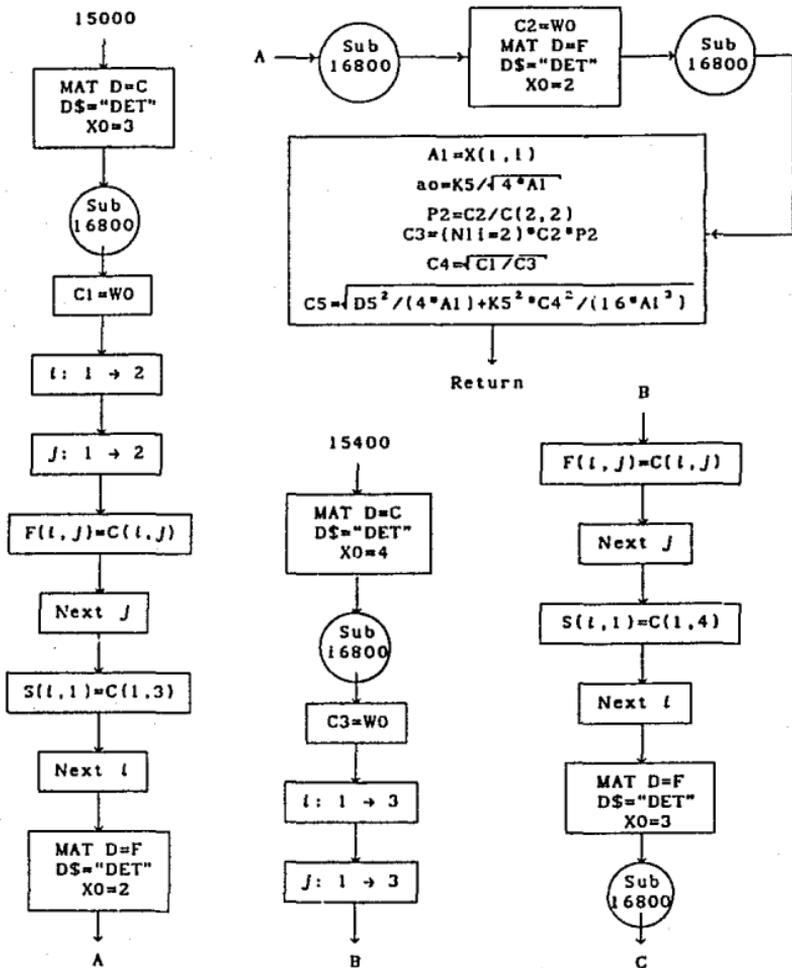


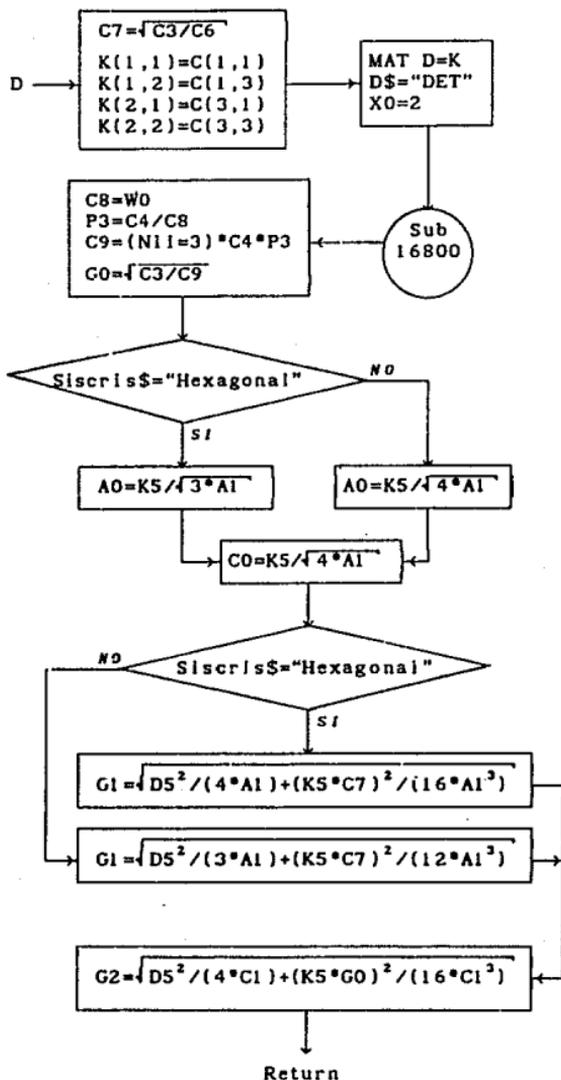
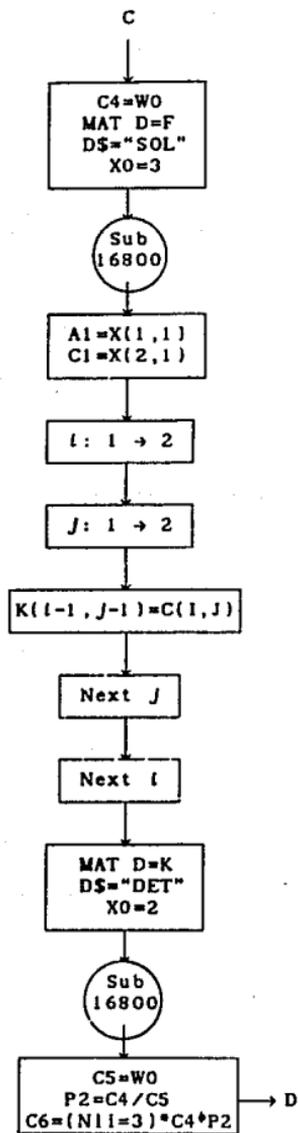




Subrutinas 15000 y 15400

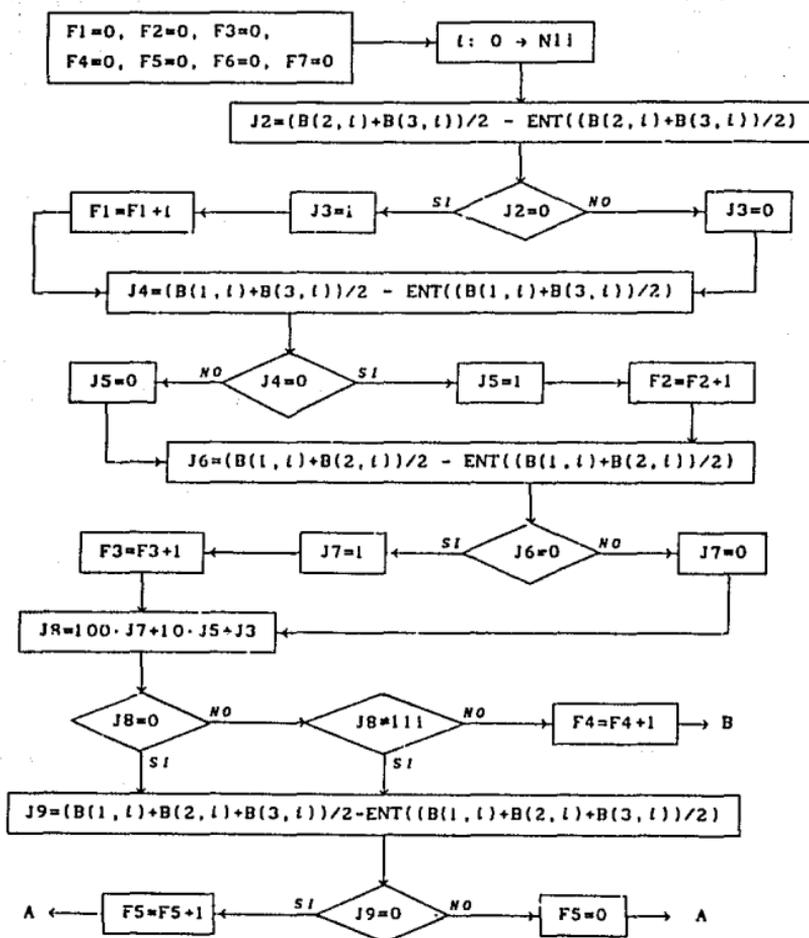
Cálculo de parámetros de red de los sistemas cúbico, tetragonal y hexagonal.

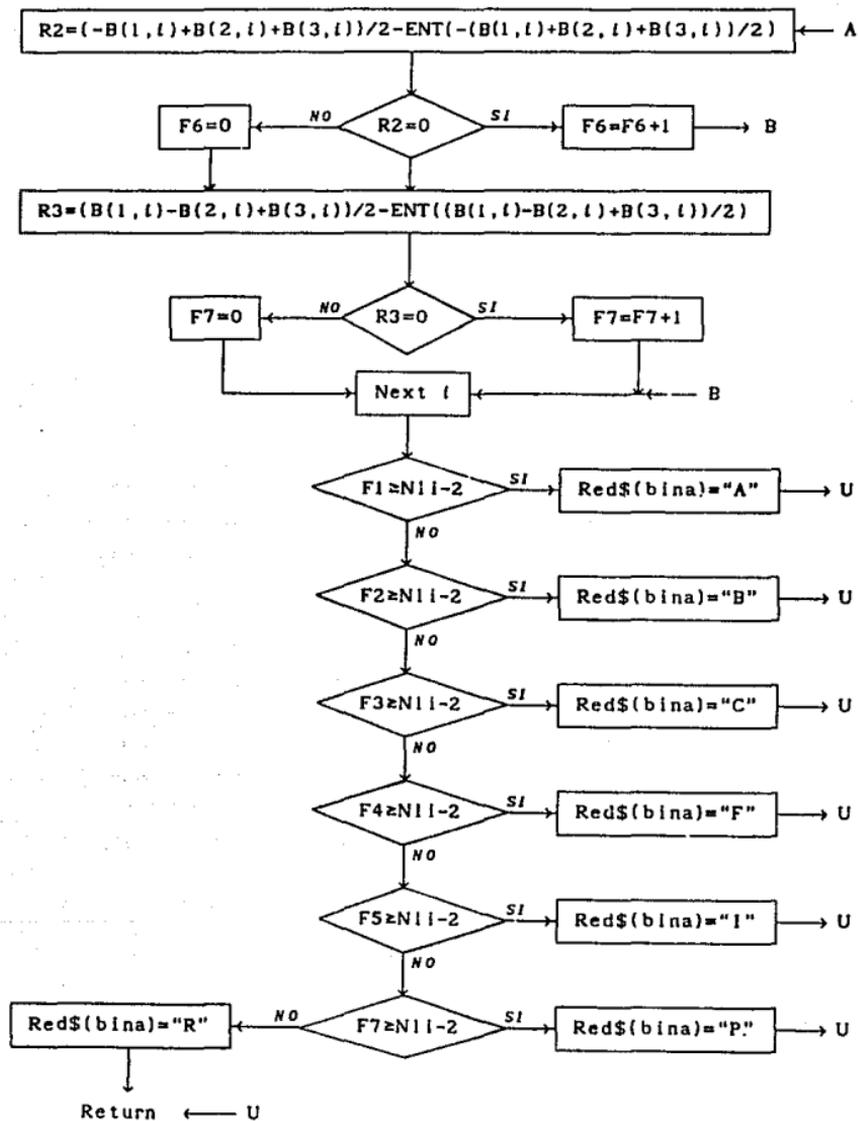




Rama V

Subrutina para determinar la red de Bravais.





vii) Archivo de salida.

El programa INXPAR crea un archivo de salida que contiene los parámetros y datos de entrada, así como los resultados del programa. A continuación se da una lista del contenido de este archivo en el orden que aparecen estos datos.

- El nombre del programa, los nombres de los archivos de parámetros y datos de entrada utilizados para correr el programa, y el nombre del archivo mismo.
- Las condiciones experimentales leídas del archivo de parámetros de entrada: Cámara utilizada, radiación del tubo de rayos X y número de equisgrafía de DebiJe-Scherrer.
- La Tabla I, Longitudes de onda utilizadas, que contiene las longitudes de onda de las componentes de la radiación utilizada,  $K_{\alpha}$  (K alfa-p),  $K_{\alpha_1}$  (K alfa-1),  $K_{\alpha_2}$  (K alfa-2) y  $K_{\beta}$  (K beta). Su incertidumbre, y el número de líneas medidas con cada una de ellas. Al final de esta tabla se especifica la longitud de onda usada para normalizar las longitudes de arco experimentales.
- La Tabla II, dividida en cuatro secciones para las líneas medidas con cada una de las longitudes de onda. La tabla contiene el número de línea en película y las longitudes de arco experimentales ( $S_{exp} \pm \Delta S_{exp}$ ), leídos del archivo de datos de entrada. Los ángulos de Bragg, ( $\theta \pm \Delta\theta$ ) calculados de las longitudes de arco experimentales y las distancias interplanares ( $d_{exp} \pm \Delta d_{exp}$ ) calculadas a partir del ángulo de Bragg experimental.
- La Tabla III, Funciones calculadas a partir de  $\text{Sen}(\theta)$ , muestra los valores de los  $\text{sen}^2\theta$  normalizados y no normalizados, y los valores de Q experimentales ( $Q_{exp} \pm \Delta Q_{exp}$ ) ordenados de menor a mayor.
- Parámetros de entrada que especifican: el sistema cristalino a probar; la opción de la rutina principal utilizada; la opción de introducir líneas experimentales como líneas base, y en su caso las líneas y los índices

introducidos; el número máximo (Nt) de líneas toleradas sin identificar; el valor más alto (Imax) de los índices por asignar, y los números en película de las líneas experimentales que se utilizaron como líneas base. En caso de que  $R_{i\text{pr}} = \text{"Par"}$  únicamente se especifica el sistema cristalino.

- Las Tablas IV y V, que muestran los índices asignados a cada una de las líneas experimentales. En la tabla IV aparecen los valores de  $Q_{\text{calc}} \pm \Delta Q_{\text{calc}}$ , calculados con los índices optativos y parámetros recíprocos base, y las diferencias entre las  $Q_{\text{exp}}$  y las  $Q_{\text{calc}}$ ,  $Q_{\text{e}} - Q_{\text{c}} \pm \Delta(Q_{\text{e}} - Q_{\text{c}})$ . En la Tabla V aparece lo mismo pero con distancias interplanares. Si  $R_{i\text{pr}} = \text{"Par"}$  estas tablas se omiten.
- Las Tablas VI y VI', en las que aparecen los valores utilizados en el cálculo de parámetros de red. Estos son, los valores de la función de Nelson Riley y función delta, los pesos utilizados en el método de Cohen, y, si el sistema es cúbico, los valores de los parámetros de red calculados con cada uno de los índices optativos. En la Tabla VI se calculan valores de las funciones normalizadas, y en la Tabla VI', no normalizadas.
- El número de combinaciones diferentes de indexaciones, y la opción de calcular los parámetros de red de UNA, SIETE o TODAS las combinaciones.
- Finalmente, la Tabla VII, donde se muestran los parámetros de red y la red de Bravais encontrados con cada una de las combinaciones de indexaciones.

CAPITULO VIII  
APLICACION DE LAS METODOLOGIAS DESARROLLADAS  
A SUSTANCIAS CRISTALINA CONOCIDAS

1.- Objetivos.

Durante el desarrollo de las metodologías de *indexación de patrones de difracción de Debye-Scherrer y cálculo exacto y preciso de parámetros de red*, se utilizaron medidas experimentales de sustancias cristalinas conocidas, ya que, tanto las indexaciones como los valores de los parámetros de red aparecen reportados en las tarjetas del JCPDS. Comparando tales valores es posible evaluarlas.

El objetivo de este capítulo es mostrar los alcances de estas metodologías por medio de la aplicación de los programas ALAEP e INXPAR a las medidas experimentales. Además de ser ejemplo de como utilizar ambos programas.

El programa ALAEP, que calcula medidas experimentales libres de algunos errores sistemáticos, se utiliza en general para todos los sistemas cristalinos, sin embargo el programa INXPAR, que tanto indexa patrones de difracción como calcula parámetros de red, tiene sólo la opción de usarse para cuatro.

Debe hacerse la aclaración de que tanto la metodología de indexación como la de cálculo de parámetros de red son iguales para estos cuatro sistemas cristalinos pero que se divide el programa INXPAR debido a que las simetrías de cada uno de los sistemas da lugar a relaciones entre parámetros de red, índices de reflexión y distancias interplanares diferentes, lo que conduce a calcular parámetros de red con diferentes fórmulas para cada uno de ellos. Conforme las simetrías de los sistemas cristalinos decrecen las ecuaciones se vuelven más complejas y el mismo principio de la metodología de indexación, de ensayo y error, requiere tiempos largos de CPU lo que vuelve difícil su aplicación. No sucede lo mismo en la metodología de cálculo de parámetros de red, pero no se aplica para los sistemas monoclinico y triclinico.

De esta manera, para evaluar en general las metodologías, se trabajó principalmente con el sistema cúbico utilizando como muestra experimental el NaCl, que es bien conocido, y después, con medidas experimentales adecuadas, se probaron cada uno de los sistemas cristalinos restantes para evaluar el programa INXPAR completo.

A continuación se describe la aplicación completa de las metodologías a cada una de las sustancias cristalinas y se muestran los resultados obtenidos por los programas computacionales.

Los pasos a seguir en la aplicación para cada uno de los sistemas cristalinos son los siguientes:

- a) Utilizar el método de Debye-Scherrer, tal como se describió en el capítulo IV, para obtener una equigráfica de alta calidad.
- b) Medir las separaciones entre arcos e introducir estas medidas en el programa ALAEP usando la opción de corregir las fuentes de error que según convengan.
- c) Utilizar el programa INXPAR para indexar el patrón de difracción, a partir de las separaciones entre arco corregidas, obtenidas por ALAEP.
- d) Utilizar este mismo programa para calcular los parámetros de red con alta precisión y exactitud.
- e) Comparar los resultados con los valores reportados en las tarjetas del JCPDS hasta donde sea posible de acuerdo a la precisión y exactitud alcanzadas.

## 2.- Muestras cristalinas utilizadas.

Las sustancias cristalinas utilizadas, así como los sistemas cristalinos a los que pertenecen y el número de tarjeta del JCPDS con las que se identificaron, se enuncian a continuación. La razón por la que se escogieron estas sustancias, fue porque se contaba con ellas en el laboratorio, o porque era de interés su análisis para otros proyectos.

Fórmula química	Nombre químico	Nombre mineral	Sistema cristalino	Tarjeta JCPDS
NaCl	Cloruro de sodio	Halita	Cúbico	5-0628 <sup>n</sup>
TiO <sub>2</sub>	Oxido de titanio	Rutilo	Tetragonal	21-1276 <sup>n</sup>
SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Cloruro de estroncio hidratado		Hexagonal	6-0073 <sup>n</sup>
C	Carbón	Grafito	Hexagonal	23-0064 <sup>l</sup>
S	Azufre		Ortorrómbico	8-0247 <sup>n</sup>

### 3.- Resultados de la aplicación de ALAEP e INXPAR.

A continuación se expone de manera concisa las características más relevantes al aplicar las metodologías desarrolladas en el presente trabajo, a las sustancias cristalinas mencionadas.

#### i) Sistema cúbico.

La muestra del NaCl se preparó por el método del capilar. El tiempo de exposición a los rayos X para obtener su equisgrafía fue de 12 horas en cámara grande. Se utilizó radiación debida al Cobre sin filtrar. Se obtuvo un patrón claro con 38 líneas observadas. La película se identificó con el número DS-513. Para correr el programa ALAEP se creó el archivo de parámetros de entrada, llamado AlaepNaCl.Par, con las siguientes opciones: corregir por los errores de radio, divergencia axial más tamaño de muestra y excentricidad; introducir como medidas experimentales los centros de las líneas; tomar como Incertidumbre la resolución del vernier (.025 mm) más la desviación estándar.

Enseguida de los resultados de ALAEP se muestran el archivo de parámetros de entrada para INXPAR. Las opciones utilizadas fueron indexar el patrón de difracción y calcular los parámetros de red, normalizar a la longitud de onda  $K_{\beta}$ , no dejar ninguna línea sin indexar, y tomar 6 como valor máximo de los índices por asignar. Los resultados se muestran en el archivo de salida llamado InxparNaCl.Sal.

Archivo de parámetros de ALAEP para el NaCl.

AlaepNaCl.Par

Excentricidad  
 Cen  
 R+Sigma  
 0  
 .023  
 513  
 1.5 , .03  
 1 , .012  
 8.4 , .5  
 49.8 , .5  
 132 , 2  
 - 14898 , .01146

El archivo de datos de entrada no se muestra ya que los mismos datos se encuentran en la tabla I del archivo de datos de salida. Este último se muestra a continuación.

Archivo de Salida de ALAEP del NaCl.

AlaepNaCl.Sal

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS  
 ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: AlaepNaCl.Par  
 Nombre del Archivo de datos de entrada: AlaepNaCl.Dat  
 Nombre de este Archivo: AlaepNaCl.Sal

TABLA I Medidas de la Fase de interes.

Num de pareja	Num de medida	Centro Derecho Cd +- R/2	Centro Izquierdo Ci +- R/2	Ancho de un arco A +- R	Separacion No Funcional Snf +- R	Centro Haz Transmision Ct +- R/2	Centro Haz Retroraflx Cr +- R/2
!	!	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !
1.4	1	113.600	64.200	.150	49.400	88.900	
1.4	2	113.600	64.200	.150	49.400	88.900	
1.4	3	113.375	64.200	.150	49.375	88.887	
1.4	4	113.375	64.200	.150	49.375	88.887	
1.4	5	113.600	64.200	.150	49.400	88.900	
1.4	6	113.600	64.200	.150	49.400	88.900	
1	1	116.300	61.300	.150	54.800	88.900	
1	2	116.325	61.325	.150	54.800	88.925	
1	3	116.325	61.325	.150	54.800	88.925	
1	4	116.325	61.300	.150	54.825	88.912	
1	5	116.300	61.325	.150	54.775	88.913	
1	6	116.325	61.325	.150	54.800	88.925	

Continuación de la Tabla I del archivo AlaepNaCl.Sal

2.4	1	117.525	60.325	.175	57.200	88.925
2.4	2	117.525	60.325	.175	57.200	88.925
2.4	3	117.525	60.300	.175	57.225	88.912
2.4	4	117.525	60.325	.175	57.200	88.925
2.4	5	117.525	60.325	.175	57.200	88.925
2.4	6	117.525	60.300	.175	57.225	88.912
2	1	120.700	57.175	.300	63.525	88.938
2	2	120.675	57.175	.300	63.500	88.925
2	3	120.675	57.150	.300	63.525	88.913
2	4	120.700	57.175	.300	63.525	88.938
2	5	120.675	57.175	.300	63.500	88.925
2	6	120.675	57.175	.300	63.500	88.925
3.4	1	129.825	48.025	.175	81.800	88.925
3.4	2	129.825	48.050	.175	81.775	88.938
3.4	3	129.825	48.050	.175	81.775	88.938
3.4	4	129.800	48.025	.175	81.775	88.913
3.4	5	129.825	48.050	.175	81.775	88.938
3.4	6	129.825	48.050	.175	81.775	88.938
3	1	134.450	43.350	.250	91.100	88.900
3	2	134.450	43.375	.250	91.075	88.912
3	3	134.425	43.350	.250	91.075	88.888
3	4	134.450	43.375	.250	91.075	88.912
3	5	134.450	43.375	.250	91.075	88.912
3	6	134.450	43.375	.250	91.075	88.912
5.4	1	139.575	38.250	.150	101.325	88.912
5.4	2	139.600	38.225	.150	101.375	88.913
5.4	3	139.600	38.250	.150	101.350	88.925
5.4	4	139.600	38.250	.150	101.350	88.925
5.4	5	139.600	38.250	.150	101.350	88.925
5.4	6	139.600	38.250	.150	101.350	88.925
4	1	142.825	34.900	.150	107.925	88.863
4	2	142.825	34.875	.150	107.950	88.850
4	3	142.825	34.875	.150	107.950	88.850
4	4	142.825	34.875	.150	107.950	88.850
4	5	142.825	34.875	.150	107.950	88.850
4	6	142.825	34.875	.150	107.950	88.850
5.1	1	145.450	32.350	.150	113.100	88.900
5.1	2	145.475	32.375	.150	113.100	88.925
5.1	3	145.475	32.350	.150	113.125	88.913
5.1	4	145.475	32.350	.150	113.125	88.913
5.1	5	145.475	32.375	.150	113.100	88.925
5.1	6	145.475	32.350	.150	113.125	88.913
5.2	1	145.600	32.250	.100	113.350	88.925
5.2	2	145.625	32.275	.100	113.350	88.950
5.2	3	145.600	32.250	.100	113.350	88.925
5.2	4	145.625	32.250	.100	113.375	88.938
5.2	5	145.625	32.250	.100	113.375	88.938
5.2	6	145.625	32.275	.100	113.350	88.950
6.4	1	148.100	29.600	.125	118.500	88.850
6.4	2	148.100	29.625	.125	118.475	88.863
6.4	3	148.125	29.625	.125	118.500	88.875
6.4	4	148.100	29.625	.125	118.475	88.863
6.4	5	148.100	29.625	.125	118.475	88.863
6.4	6	148.100	29.625	.125	118.475	88.863

Continuación de la Tabla I del archivo AlaepNaCl.Sal

6.1	1	155.225	22.600	.125	132.625	88.913
6.1	2	155.225	22.600	.125	132.625	88.913
6.1	3	155.225	22.575	.125	132.650	88.900
6.1	4	155.250	22.600	.125	132.650	88.925
6.1	5	155.250	22.575	.125	132.675	88.912
6.1	6	155.225	22.600	.125	132.625	88.913
6.2	1	155.400	22.425	.100	132.975	88.912
6.2	2	155.400	22.425	.100	132.975	88.912
6.2	3	155.400	22.400	.100	133.000	88.900
6.2	4	155.400	22.425	.100	132.975	88.912
6.2	5	155.425	22.425	.100	133.000	88.925
6.2	6	155.400	22.425	.100	132.975	88.912
8.4	1	155.875	21.825	.150	134.050	88.850
8.4	2	155.975	21.825	.150	134.150	88.900
8.4	3	155.975	21.800	.150	134.175	88.888
8.4	4	155.975	21.825	.150	134.150	88.900
8.4	5	156.000	21.825	.150	134.175	88.912
8.4	6	155.975	21.825	.150	134.150	88.900
9.4	1	163.375	14.375	.150	149.000	88.875
9.4	2	163.375	14.400	.150	148.975	88.887
9.4	3	163.375	14.400	.150	148.975	88.887
9.4	4	163.375	14.400	.150	148.975	88.887
9.4	5	163.375	14.400	.150	148.975	88.887
9.4	6	163.375	14.400	.150	148.975	88.887
8.1	1	164.275	13.475	.150	150.800	88.875
8.1	2	164.300	13.475	.150	150.825	88.888
8.1	3	164.300	13.475	.150	150.825	88.888
8.1	4	164.275	13.475	.150	150.800	88.875
8.1	5	164.300	13.475	.150	150.825	88.888
8.1	6	164.300	13.475	.150	150.825	88.888
8.2	1	164.525	13.300	.125	151.225	88.912
8.2	2	164.525	13.325	.125	151.200	88.925
8.2	3	164.525	13.300	.125	151.225	88.912
8.2	4	164.500	13.300	.125	151.200	88.900
8.2	5	164.525	13.300	.125	151.225	88.912
8.2	6	164.525	13.300	.125	151.225	88.912
9.1	1	172.975	4.875	.150	168.100	88.925
9.1	2	173.000	4.850	.150	168.150	88.925
9.1	3	172.975	4.875	.150	168.100	88.925
9.1	4	173.000	4.875	.150	168.125	88.938
9.1	5	172.975	4.850	.150	168.125	88.913
9.1	6	172.975	4.875	.150	168.100	88.925
9.2	1	173.250	4.625	.125	168.625	88.938
9.2	2	173.250	4.625	.125	168.625	88.938
9.2	3	173.250	4.600	.125	168.650	88.925
9.2	4	173.250	4.625	.125	168.625	88.938
9.2	5	173.250	4.625	.125	168.625	88.938
9.2	6	173.250	4.625	.125	168.625	88.938
13.4	1	184.300	353.425	.125	168.925	268.962
13.4	2	184.475	353.425	.125	168.950	268.950
13.4	3	184.475	353.400	.125	168.925	268.938
13.4	4	184.475	353.425	.125	168.950	268.950
13.4	5	184.475	353.425	.125	168.950	268.950
13.4	6	184.475	353.425	.125	168.950	268.950

Continuación de la Tabla I del archivo AlaepNaCl.Sal

11.1	1	190.175	347.850	.150	157.675	269.013
11.1	2	190.150	347.850	.150	157.700	269.000
11.1	3	190.150	347.850	.150	157.700	269.000
11.1	4	190.150	347.850	.150	157.700	269.000
11.1	5	190.150	347.875	.150	157.725	269.013
11.1	6	190.175	347.850	.150	157.675	269.013
11.2	1	190.475	347.550	.125	157.075	269.013
11.2	2	190.475	347.550	.125	157.075	269.013
11.2	3	190.450	347.525	.125	157.075	268.987
11.2	4	190.450	347.550	.125	157.100	269.000
11.2	5	190.475	347.550	.125	157.075	269.013
11.2	6	190.475	347.550	.125	157.075	269.013
14.4	1	191.525	346.325	.175	154.800	268.925
14.4	2	191.550	346.325	.175	154.775	268.938
14.4	3	191.550	346.350	.175	154.800	268.950
14.4	4	191.550	346.325	.175	154.775	268.938
14.4	5	191.550	346.325	.175	154.775	268.938
14.4	6	191.525	346.350	.175	154.825	268.938
12.1	1	196.800	341.200	.150	144.400	269.000
12.1	2	196.775	341.200	.150	144.425	268.988
12.1	3	196.800	341.175	.150	144.375	268.987
12.1	4	196.800	341.200	.150	144.400	269.000
12.1	5	196.800	341.175	.150	144.375	268.987
12.1	6	196.775	341.200	.150	144.425	268.988
13.1	1	199.050	338.975	.150	139.925	269.013
13.1	2	199.075	339.000	.150	139.925	269.038
13.1	3	199.050	339.000	.150	139.950	269.025
13.1	4	199.050	339.000	.150	139.950	269.025
13.1	5	199.075	339.000	.150	139.925	269.038
13.1	6	199.050	339.000	.150	139.950	269.025
13.2	1	199.475	338.600	.125	139.125	269.038
13.2	2	199.450	338.600	.125	139.150	269.025
13.2	3	199.450	338.600	.125	139.150	269.025
13.2	4	199.450	338.600	.125	139.150	269.025
13.2	5	199.450	338.625	.125	139.175	269.038
13.2	6	199.450	338.600	.125	139.150	269.025
14.1	1	208.450	329.625	.125	121.175	269.033
14.1	2	208.475	329.600	.125	121.125	269.038
14.1	3	208.475	329.625	.125	121.150	269.050
14.1	4	208.450	329.625	.125	121.175	269.038
14.1	5	208.450	329.600	.125	121.150	269.025
14.1	6	208.450	329.625	.125	121.175	269.038
14.2	1	208.925	329.100	.125	120.175	269.013
14.2	2	208.925	329.125	.125	120.200	269.025
14.2	3	208.925	329.100	.125	120.175	269.013
14.2	4	208.950	329.100	.125	120.150	269.025
14.2	5	208.925	329.100	.125	120.175	269.013
14.2	6	208.925	329.100	.125	120.175	269.013
15.1	1	216.075	321.825	.150	105.750	268.950
15.1	2	216.075	321.800	.150	105.725	268.938
15.1	3	216.075	321.800	.150	105.725	268.938
15.1	4	216.075	321.825	.150	105.750	268.950
15.1	5	216.050	321.800	.150	105.750	268.925
15.1	6	216.050	321.800	.150	105.750	268.925
15.1	7	216.075	321.800	.150	105.725	268.938

## Continuación de la Tabla I del archivo AlaepNaCl.Sal

16.1	1	218.850	319.150	.150	100.300	269.000
16.1	2	218.875	319.175	.150	100.300	269.025
16.1	3	218.875	319.175	.150	100.300	269.025
16.1	4	218.875	319.175	.150	100.300	269.025
16.1	5	218.875	319.175	.150	100.300	269.025
16.1	6	218.875	319.175	.150	100.300	269.025
16.2	1	219.450	318.600	.175	99.100	269.025
16.2	2	219.475	318.575	.175	99.100	269.025
16.2	3	219.475	318.575	.175	99.100	269.025
16.2	4	219.475	318.575	.175	99.100	269.025
16.2	5	219.475	318.575	.175	99.100	269.025
16.2	6	219.475	318.575	.175	99.100	269.025
20.4	1	223.800	314.075	.175	90.275	268.938
20.4	2	223.800	314.100	.175	90.300	268.950
20.4	3	223.800	314.075	.175	90.275	268.938
20.4	4	223.800	314.075	.175	90.275	268.938
20.4	5	223.800	314.075	.175	90.275	268.938
20.4	6	223.800	314.075	.175	90.275	268.938
17.1	1	231.175	306.800	.200	75.625	268.987
17.1	2	231.175	306.775	.200	75.600	268.975
17.1	3	231.175	306.800	.200	75.625	268.987
17.1	4	231.175	306.775	.200	75.600	268.975
17.1	5	231.150	306.800	.200	75.650	268.975
17.1	6	231.175	306.800	.200	75.625	268.987
17.2	1	231.925	305.925	.225	74.000	268.925
17.2	2	231.925	305.950	.225	74.025	268.938
17.2	3	231.900	305.950	.225	74.050	268.925
17.2	4	231.925	305.950	.225	74.025	268.938
17.2	5	231.925	305.925	.225	74.000	268.925
17.2	6	231.925	305.950	.225	74.025	268.938
18.1	1	243.400	294.550	.250	51.150	268.975
18.1	2	243.400	294.550	.250	51.150	268.975
18.1	3	243.400	294.550	.250	51.150	268.975
18.1	4	243.375	294.550	.250	51.175	268.962
18.1	5	243.400	294.575	.250	51.175	268.988
18.1	6	243.375	294.550	.250	51.175	268.962
18.2	1	244.575	293.200	.300	48.625	268.888
18.2	2	244.575	293.225	.300	48.650	268.900
18.2	3	244.600	293.225	.300	48.625	268.913
18.2	4	244.600	293.225	.300	48.625	268.913
18.2	5	244.575	293.225	.300	48.650	268.900
18.2	6	244.575	293.200	.300	48.625	268.888
18.2	7	244.575	293.225	.300	48.650	268.900
19.1	1	248.975	289.075	.225	40.100	269.025
19.1	2	248.975	289.075	.225	40.100	269.025
19.1	3	248.975	289.100	.225	40.125	269.038
19.1	4	248.950	289.075	.225	40.125	269.013
19.1	5	248.975	289.100	.225	40.125	269.038
19.1	6	248.950	289.075	.225	40.125	269.013
19.2	1	250.575	287.350	.275	36.775	268.962
19.2	2	250.600	287.375	.275	36.775	268.988
19.2	3	250.575	287.350	.275	36.775	268.962
19.2	4	250.575	287.350	.275	36.775	268.962
19.2	5	250.575	287.350	.275	36.775	268.962
19.2	6	250.575	287.350	.275	36.775	268.962

TABLA II Medidas Promediadas.

Num de pareja en pel	Centro Der. promedio Cé +- R/2 (mm)	Centro Izq. promedio Cí +- R/2 (mm)	Ancho de un arco A +- R (mm)	Separacion No func. promedio Snt +- (R+&i) (mm)	Centro Haz. Transmission Ct +- R/2 (mm)	Centro Haz. Retroreflex. Cr +- R/2 (mm)
1. 4	113. 592	64. 2000	. 150	49. 3917	. 0379	88. 8958
1	116. 317	61. 5167	. 150	54. 8000	. 0408	88. 9167
2. 4	117. 525	60. 3167	. 175	57. 2083	. 0379	88. 9208
2	120. 683	57. 1708	. 305	63. 5125	. 0387	88. 9271
3. 4	129. 821	48. 0417	. 175	81. 7792	. 0352	88. 9313
3	134. 446	43. 3657	. 280	91. 0792	. 0352	88. 9063
3. 4	139. 596	38. 2458	. 150	101. 3500	. 0408	88. 9208
4	142. 825	34. 8792	. 150	107. 9460	. 0352	88. 8521
5. 1	145. 471	32. 3583	. 150	113. 1130	. 0387	88. 9146
5. 2	145. 517	32. 2583	. 100	113. 3580	. 0379	88. 9375
6. 4	148. 104	29. 6208	. 125	118. 4830	. 0379	88. 8625
6. 1	155. 233	22. 5917	. 125	132. 6420	. 0454	88. 9125
6. 2	155. 404	22. 4208	. 100	132. 9830	. 0379	88. 9125
8. 4	155. 963	21. 8208	. 150	134. 1420	. 0715	88. 8917
9. 4	163. 375	14. 3958	. 150	148. 9790	. 0352	88. 8854
8. 1	164. 292	13. 4750	. 100	150. 8170	. 0379	88. 8233
8. 2	164. 521	13. 3042	. 125	151. 2170	. 0379	88. 9125
9. 1	172. 983	4. 8667	. 150	168. 1170	. 0454	88. 9250
9. 2	173. 250	4. 6208	. 125	168. 6290	. 0352	88. 9354
13. 4	184. 479	353. 4210	. 125	168. 9420	. 0379	268. 9500
11. 1	190. 158	347. 8540	. 150	157. 6960	. 0438	269. 0060
11. 2	190. 467	347. 5460	. 125	157. 0790	. 0352	269. 0060
14. 4	191. 542	346. 3330	. 175	154. 7920	. 0454	268. 9380
12. 1	196. 792	341. 1920	. 150	144. 4000	. 0474	268. 9920
13. 1	199. 058	338. 9960	. 150	139. 9380	. 0387	269. 0270
13. 2	199. 454	338. 6040	. 125	139. 1500	. 0408	269. 0290
14. 1	208. 458	329. 6170	. 125	121. 1580	. 0454	269. 0380
14. 2	208. 929	329. 1040	. 125	120. 1730	. 0408	269. 0170
15. 1	216. 068	321. 8070	. 150	105. 7390	. 0384	268. 9380
16. 1	218. 871	319. 1710	. 150	100. 3000	. 0250	269. 0210
16. 2	219. 471	318. 5990	. 175	99. 1083	. 0454	269. 0250
20. 4	223. 800	314. 0790	. 175	90. 2792	. 0352	268. 9400
17. 1	231. 171	306. 7920	. 200	75. 6208	. 0438	268. 9810
17. 2	231. 921	305. 9420	. 225	74. 0208	. 0438	268. 9310
18. 1	243. 392	294. 5540	. 250	51. 1625	. 0387	268. 9730
18. 2	244. 582	293. 2180	. 300	48. 6357	. 0384	268. 9000
19. 1	248. 967	289. 0830	. 200	40. 1167	. 0379	269. 0250
19. 2	250. 579	287. 3540	. 200	36. 7750	. 0250	268. 9670

Continuación del archivo AlaepNaCl.Sal

Semilongitud real de la película (idealmente: 180 mm):  
 $L \pm \Delta L = (Cr \pm \Delta Cr) - (Ct \pm \Delta Ct)$  donde:  $\Delta Cr = \text{Sigma de Cr prom.}$   
 y  $\Delta Ct = R/2 + (\text{Sigma de Ct prom.})$   
 $= (268.984 \pm .417059E-01) - (88.9076 \pm .361349E-01)$   
 $= 180.077 \pm .778408E-01$

Factor de corrección de radio:  
 $Fr = 180 / (L \pm \Delta L) = .999574 \pm .432253E-03 / .431836E-03$

Tabla III Correcciones por variaciones en el Radio efectivo de la cámara.

Num de pareja en pel	Separación No		Separación No		Separación Funcional	
	Funcional promedio S <sub>nf</sub> ± ΔS <sub>nf</sub> (mm)		Funcional corregida S <sub>rfr</sub> ± ΔS <sub>rfr</sub> (mm)		corregida S <sub>r</sub> ± ΔS <sub>r</sub> (mm)	
1.4	49.3917	.0379	49.3706	.0393	49.3706	.0393
				.0392		.0392
1	54.8000	.0408	54.7766	.0645	54.7766	.0645
				.0644		.0644
2.4	57.2083	.0379	57.1879	.0626	57.1839	.0626
				.0626		.0626
2	63.5125	.0387	63.4854	.0661	63.4854	.0661
				.0661		.0661
3.4	81.7792	.0352	81.7443	.0706	81.7443	.0706
				.0705		.0705
3	91.0792	.0352	91.0403	.0746	91.0403	.0746
				.0745		.0745
5.4	101.3500	.0408	101.3070	.0846	101.3070	.0846
				.0845		.0845
4	107.9460	.0352	107.9000	.0819	107.9000	.0819
				.0818		.0818
5.1	113.1130	.0387	113.0640	.0876	113.0640	.0876
				.0875		.0875
5.2	113.3580	.0379	113.3100	.0869	113.3100	.0869
				.0868		.0868
6.4	118.4830	.0379	118.4330	.0891	118.4330	.0891
				.0891		.0891
6.1	132.6420	.0454	132.5850	.1029	132.5850	.1028
				.1026		.1026
6.2	132.9830	.0379	132.9270	.0954	132.9270	.0954
				.0953		.0953
8.4	134.1420	.0715	134.0840	.1295	134.0840	.1295
				.1294		.1294
7.4	148.9790	.0352	148.9160	.0996	148.9160	.0996
				.0995		.0995
8.1	150.8170	.0379	150.7520	.1031	150.7520	.1031
				.1030		.1030
8.2	151.2170	.0379	151.1520	.1033	151.1520	.1033
				.1032		.1032
9.1	168.1170	.0454	168.0450	.1181	168.0450	.1181
				.1180		.1180
9.2	168.6290	.0352	168.5570	.1081	168.5570	.1081
				.1080		.1080

Continuación de la Tabla III del archivo AlaepNaCl.Sal

13. 4	168. 9420	. 0379	168. 8700	. 1109	171. 1300	. 1109
				. 1108		. 1108
11. 1	157. 6960	. 0438	157. 6290	. 1120	202. 3710	. 1120
				. 1119		. 1119
11. 2	157. 0790	. 0352	157. 0120	. 1031	202. 9880	. 1031
				. 1030		. 1030
14. 4	154. 7920	. 0454	154. 7260	. 1123	205. 2740	. 1123
				. 1122		. 1122
12. 1	144. 4000	. 0474	144. 3380	. 1098	215. 6620	. 1098
				. 1097		. 1097
13. 1	139. 9380	. 0387	139. 8780	. 0992	220. 1220	. 0992
				. 0991		. 0991
13. 2	139. 1500	. 0408	139. 0910	. 1010	220. 9090	. 1010
				. 1009		. 1009
14. 1	121. 1580	. 0454	121. 1070	. 0978	238. 8930	. 0978
				. 0977		. 0977
14. 2	120. 1750	. 0408	120. 1240	. 0928	239. 8760	. 0928
				. 0927		. 0927
15. 1	105. 7390	. 0384	105. 6940	. 0841	254. 3060	. 0841
				. 0840		. 0840
16. 1	100. 3000	. 0250	100. 2570	. 0684	259. 7430	. 0684
				. 0683		. 0683
16. 2	99. 1083	. 0454	99. 0661	. 0882	260. 9340	. 0882
				. 0882		. 0882
20. 4	90. 2792	. 0352	90. 2407	. 0742	269. 7590	. 0742
				. 0742		. 0742
17. 1	75. 6208	. 0438	75. 5882	. 0765	284. 4110	. 0765
				. 0764		. 0764
17. 2	74. 0208	. 0438	73. 9893	. 0758	286. 0110	. 0758
				. 0758		. 0758
18. 1	51. 1625	. 0387	51. 1407	. 0608	308. 8590	. 0608
				. 0608		. 0608
18. 2	49. 6357	. 0384	48. 6150	. 0594	311. 3950	. 0594
				. 0593		. 0593
19. 1	40. 1167	. 0379	40. 0996	. 0552	319. 9000	. 0552
				. 0552		. 0552
19. 2	36. 7750	. 0250	36. 7593	. 0409	323. 2410	. 0409
				. 0409		. 0409

Continuación del archivo AlaepNaCl.Sal

La ecuación que expresa el factor de corrimiento,  $\langle 2\epsilon \rangle$ , por error de Divergencia Axial del haz y tamaño de muestra, al ángulo medido  $2\phi$ , es:

$$\langle 2\epsilon \rangle = (.00106804 \pm .00029367 / .00022677) * \cot(2\phi) + (.00585632 \pm .00178744 / .00135758) * \cot(\phi)$$

Calculado con los valores (en mm) de los siguientes parámetros:

Abertura de el Orificio 1 ( $2X_1 \pm \delta X_1$ ): 1.5  $\pm$  .03  
 Abertura de el Orificio 2 ( $2X_2 \pm \delta X_2$ ): 1  $\pm$  .012  
 Distancia de la muestra al Orificio 1 ( $Y_1 \pm \delta Y_1$ ): 8.4  $\pm$  .5  
 Distancia de la muestra al Orificio 2 ( $Y_2 \pm \delta Y_2$ ): 49.8  $\pm$  .5  
 Distancia de la muestra al Anodo (B  $\pm$   $\delta B$ ): 132  $\pm$  2

Tabla IV Correcciones por Divergencia Axial y Tamaño de Muestra.

Num de!	2 Theta exp!	$\langle 2\epsilon \rangle$	Delta Sexp	Er corregida por!				
pareja!	sin corregir!	calculado	correspondiente	Div ax tam mues!				
en pel!	2Th $\pm$ $\delta$ 2Th	(grados)	a $\langle 2\epsilon \rangle$	Ertda $\pm$ $\delta$ Ertda				
!	(grados)	(grados)	(mm)	(mm)				
1.4	24.6853	.0296	0.029087	.008808	0.058200	.017656	49.4288	.0769
		.0296		.006698		.013420		.0726
1	27.3883	.0322	0.026096	.007902	0.052214	.015841	54.8288	.0803
		.0322		.006009		.012041		.0765
2.4	28.5920	.0313	0.024942	.007553	0.049904	.015141	57.2338	.0778
		.0313		.005744		.011509		.0741
2	31.7427	.0331	0.022324	.006761	0.044668	.013554	63.5301	.0797
		.0330		.005141		.010302		.0764
3.4	40.8721	.0353	0.016951	.005136	0.033917	.010294	81.7782	.0809
		.0352		.003905		.007826		.0783
3	45.5202	.0373	0.015008	.004549	0.030028	.009118	91.0704	.0837
		.0373		.003459		.006930		.0814
5.4	50.6534	.0423	0.012250	.004018	0.026511	.008054	101.3330	.0927
		.0423		.003054		.006120		.0907
4	53.9499	.0409	0.012284	.003726	0.024578	.007468	107.9240	.0893
		.0409		.002832		.005675		.0875
5.1	56.5321	.0438	0.011598	.003518	0.023206	.007053	113.0870	.0946
		.0438		.002675		.005360		.0929
5.2	56.6550	.0433	0.011567	.003509	0.023143	.007034	113.3330	.0939
		.0434		.002668		.005345		.0922
6.4	59.2164	.0446	0.010942	.003320	0.021893	.006656	118.4550	.0958
		.0445		.002524		.005058		.0941
6.1	66.2926	.0514	0.009437	.002866	0.018882	.005745	132.6040	.1085
		.0513		.002178		.004365		.1070
6.2	66.4633	.0477	0.009404	.002856	0.018816	.005725	132.9450	.1011
		.0477		.002171		.004350		.0997
8.4	67.0422	.0648	0.009293	.002823	0.018594	.005658	134.1030	.1352
		.0647		.002146		.004299		.1337
9.4	74.4578	.0498	0.008004	.002434	0.016016	.004879	148.9320	.1045
		.0498		.001850		.003706		.1032

Continuación de la Tabla IV del archivo AlaepNaCl.Sal

8.1	75.3762	.0516	0.007859	.002390	0.015725	.004792	150.7680	.1079
		.0515		.001816		.003640		.1067
8.2	75.5761	.0516	0.007828	.002381	0.015662	.004773	151.1680	.1080
		.0516		.001809		.003625		.1068
9.1	84.0223	.0590	0.006613	.002015	0.013232	.004039	168.0580	.1221
		.0590		.001531		.003067		.1210
9.2	84.2786	.0540	0.006579	.002005	0.013164	.004019	168.5700	.1121
		.0540		.001523		.003052		.1111
13.4	95.5652	.0555	0.005209	.001644	0.010423	.003295	191.1410	.1142
		.0554		.001260		.002525		.1133
11.1	101.1860	.0560	0.004600	.001513	0.009205	.003033	202.3810	.1150
		.0559		.001173		.002351		.1142
11.2	101.4940	.0516	0.004568	.001507	0.009140	.003020	202.9970	.1061
		.0515		.001169		.002342		.1053
14.4	102.6370	.0562	0.004449	.001482	0.008902	.002970	205.2830	.1153
		.0561		.001153		.002309		.1145
12.1	107.8310	.0549	0.003925	.001376	0.007852	.002757	215.6690	.1125
		.0549		.001084		.002171		.1119
13.1	110.0610	.0496	0.003796	.001333	0.007415	.002671	220.1300	.1019
		.0495		.001057		.002117		.1012
13.2	110.4550	.0505	0.003668	.001326	0.007339	.002657	220.9170	.1036
		.0504		.001052		.002107		.1030
14.1	119.4470	.0489	0.002816	.001172	0.005634	.002348	238.8790	.1001
		.0488		.000958		.001919		.0996
14.2	119.9380	.0464	0.002770	.001164	0.005543	.002332	239.8820	.0951
		.0463		.000954		.001910		.0946
15.1	127.1530	.0420	0.002101	.001060	0.004203	.002124	254.3100	.0862
		.0420		.000897		.001796		.0858
16.1	129.8710	.0342	0.001847	.001025	0.003695	.002054	259.7460	.0704
		.0341		.000880		.001762		.0701
16.2	130.4670	.0441	0.001791	.001018	0.003583	.002039	260.9380	.0903
		.0441		.000877		.001755		.0899
20.4	134.8800	.0371	0.001369	.000968	0.002740	.001940	269.7620	.0762
		.0371		.000854		.001714		.0759
17.1	142.2060	.0383	0.000628	.000904	0.001256	.001811	284.4130	.0783
		.0382		.000843		.001687		.0781
17.2	143.0050	.0379	0.000542	.000899	0.001084	.001800	286.0120	.0776
		.0379		.000844		.001688		.0774
18.1	154.4300	.0304	-.000903	.000880	-.001807	.001760	308.8580	.0626
		.0304		.000922		.001843		.0626
18.2	155.6930	.0297	-.001103	.000867	-.002208	.001775	311.3830	.0612
		.0297		.000943		.001884		.0612
19.1	159.9500	.0276	-.001891	.000937	-.003784	.001875	319.8970	.0571
		.0276		.001045		.002088		.0573
19.2	161.6200	.0205	-.002267	.000972	-.004536	.001943	323.2360	.0428
		.0204		.001103		.002205		.0431

Factor de corrección de excentricidad:  
 $F_{ex} = .14875 \pm .01146$

Tabla V Correcciones por Excentricidad de la muestra en la cámara.

Num de pareja en pel!	Sr corregida por Div az + tem mues Srtde ← & Srtde (mm)	Angulo de Bragg calculado Th ← & Th (grados)	Factor de excentricidad E ← & E (mm)	Sr corregida por excentricidad Se ← & Se (mm)				
1.4	49.4288	.0769	12.3572	.0192	-.062288	.0047	49.3665	.0816
1	54.8288	.0803	13.7072	.0201	-.068394	.0052	54.7603	.0855
2.4	57.2338	.0778	14.3085	.0194	-.071354	.0054	57.1625	.0832
2	63.5301	.0797	15.2825	.0199	-.078429	.0060	63.4517	.0856
3.4	81.7782	.0809	20.4446	.0202	-.097322	.0074	81.6807	.0883
3	91.0704	.0837	22.7676	.0209	-.106324	.0081	90.9640	.0918
5.4	101.3330	.0927	23.3333	.0232	-.115232	.0088	101.2180	.1015
4	107.9240	.0893	26.9811	.0223	-.120470	.0092	107.8040	.0985
5.1	113.0870	.0946	28.2719	.0237	-.124293	.0095	112.9630	.1041
5.2	113.3330	.0939	28.3333	.0235	-.124471	.0095	113.2090	.1035
6.4	118.4350	.0958	29.5137	.0239	-.128004	.0098	118.3270	.1056
6.1	132.6040	.1085	33.1510	.0271	-.136418	.0104	132.4680	.1189
6.2	132.9450	.1011	33.2364	.0253	-.136595	.0103	132.8090	.1116
8.4	134.1030	.1352	33.5258	.0338	-.137189	.0105	133.9660	.1457
9.4	148.9320	.1045	37.2327	.0261	-.143538	.0110	148.7880	.1155
8.1	150.7680	.1079	37.6920	.0270	-.144159	.0111	150.6240	.1190
8.2	151.1680	.1080	37.7920	.0270	-.144289	.0111	151.0240	.1191
9.1	168.0500	.1221	42.0146	.0305	-.148172	.0114	167.9100	.1335
9.2	168.3700	.1121	42.1426	.0280	-.148240	.0114	168.4220	.1235
13.4	191.1410	.1142	47.7852	.0266	-.148276	.0114	190.9930	.1256
11.1	202.3810	.1150	50.5951	.0288	-.146148	.0113	202.2340	.1263
11.2	202.9970	.1061	50.7492	.0263	-.145990	.0113	202.8310	.1174
14.4	205.2830	.1153	51.3208	.0288	-.145368	.0112	205.1380	.1265
12.1	215.6690	.1125	53.9174	.0281	-.141821	.0110	215.5280	.1235
13.1	220.1300	.1019	55.0324	.0255	-.139938	.0108	219.9900	.1127
13.2	220.9170	.1036	55.2292	.0259	-.139583	.0108	220.7770	.1144
14.1	238.8990	.1001	59.7247	.0250	-.129730	.0100	238.7690	.1102
14.2	239.8820	.0951	59.9704	.0238	-.129097	.0100	239.7330	.1051
15.1	254.3100	.0862	63.5773	.0215	-.118738	.0082	254.1910	.0954
16.1	259.7450	.0704	64.9366	.0176	-.114337	.0088	259.6220	.0793
16.2	260.9380	.0903	65.2344	.0226	-.113338	.0088	260.8240	.0991
20.4	269.7620	.0762	67.4403	.0190	-.105563	.0082	269.6360	.0844
17.1	284.4130	.0783	71.1032	.0196	-.091298	.0071	284.3210	.0834
17.2	286.0120	.0774	71.5030	.0194	-.089646	.0070	285.9220	.0846
18.1	308.8580	.0626	77.2144	.0156	-.064303	.0050	308.7930	.0676
18.2	311.3830	.0612	77.8457	.0153	-.061328	.0048	311.3210	.0660
19.1	319.8970	.0371	79.9742	.0143	-.051080	.0040	319.8460	.0611
19.2	323.2360	.0428	80.8090	.0107	-.046981	.0037	323.1890	.0465

Archivo de parámetros de INXPAN para el NaCl.

InxparNaCl.Par

Ind  
0  
Cu  
513  
K alfa-p, 4  
K alfa-1, 13  
K alfa-2, 11  
K beta, 10  
K beta  
Cubico  
N  
3  
0  
6

El archivo de datos de entrada no se muestra ya que los mismos datos se encuentran en la tabla II del archivo de datos de salida, el cual se muestra a continuación.

Archivo de Salida de INXPAN del NaCl.

InxparNaCl.Sal

INDEXACION DE PATRONES DE DEBIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED  
INXPAN

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: InxparNaCl.Par

Nombre del Archivo de Datos de Entrada: InxparNaCl.Dat

Nombre de este Archivo: InxparNaCl.Sal

Cond. Exp.: Camara: C, Radiacion: Cu, Equisgrafia DS: 513

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

Radiacion	Long. de Onda (Angstroms)	Incertidumbre (Angstroms)	Numero de lineas medidas
K alfa-p	1.54178	.00006	4
K alfa-1	1.54051	.00006	13
K alfa-2	1.54433	.00006	11
K beta	1.39217	.00006	10

Long. usada p/normalizar mediciones de las longs. de arco: K beta

TABLA II  
 Promedios de las longitudes (Sexp) de arco (valores experim. introducidos),  
 Angulos (Theta) de Bragg (calculados a partir de Sexp)  
 y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

Numero de pareja en pelicula	Longitud de Arco Sexp +- &Sexp (mm)	Angulo de Bragg Theta +- &Theta (grados)	Distancias Interplanares dexp +- &dexp (Angstroms)
Para K alfa p			
1	54.7603 .0855	13.6901 .021375	3.2572 .005387
2	63.4317 .0856	15.8627 .021400	2.8203 .004054
3	90.9640 .0918	22.7410 .022750	1.9942 .002193
4	107.8040 .0985	26.9510 .024625	1.7009 .001649
Para K alfa 1			
5.1	112.9630 .1041	28.2408 .026025	1.6278 .001579
6.1	132.4680 .1189	33.1170 .029725	1.4098 .001296
8.1	150.6240 .1190	37.6560 .029750	1.2608 .001005
9.1	167.9100 .1335	41.9775 .033375	1.1516 .000889
11.1	202.2340 .1263	50.5585 .031575	0.9974 .000576
12.1	215.5280 .1235	53.8820 .030875	0.9535 .000494
13.1	219.9900 .1127	54.9975 .028175	0.9403 .000441
14.1	238.7690 .1102	59.6923 .027550	0.8922 .000362
15.1	254.1910 .0954	63.5478 .023850	0.8603 .000286
16.1	259.6320 .0793	64.9050 .019825	0.8505 .000244
17.1	284.3210 .0854	71.0810 .021350	0.8142 .000206
18.1	308.7930 .0676	77.1983 .016900	0.7899 .000152
19.1	319.8460 .0611	79.9615 .015275	0.7822 .000135
Para K alfa 2			
5.2	113.2090 .1035	28.3023 .025875	1.6286 .001568
6.2	132.8090 .1116	33.2023 .027900	1.4101 .001225
8.2	151.0240 .1191	37.7560 .029775	1.2611 .001003
9.2	168.4220 .1235	42.1055 .030875	1.1516 .000830
11.2	202.8510 .1174	50.7128 .029350	0.9977 .000542
13.2	220.7770 .1144	55.1943 .028600	0.9404 .000444
14.2	239.7530 .1051	59.9383 .026275	0.8922 .000348
16.2	260.8240 .0991	65.2060 .024775	0.8506 .000276
17.2	285.9220 .0846	71.4805 .021150	0.8143 .000202
18.2	311.3210 .0660	77.8303 .016500	0.7899 .000148
19.2	323.1890 .0465	80.7973 .011625	0.7822 .000123
Para K beta			
1.4	49.3665 .0816	12.3416 .020400	3.2567 .005431
2.4	57.1625 .0832	14.2906 .020800	2.8200 .004135
3.4	81.6807 .0883	20.4207 .022075	1.9951 .002148
5.4	101.2180 .1015	25.3045 .025375	1.6285 .001594
6.4	118.3270 .1056	29.5810 .026400	1.4100 .001204
8.4	133.9660 .1457	33.4915 .036425	1.2615 .001265
9.4	148.7880 .1155	37.1970 .028875	1.1514 .000813
13.4	190.9930 .1256	47.7483 .031400	0.9404 .000508
14.4	205.1380 .1265	51.2845 .031625	0.8921 .000433
20.4	269.6560 .0844	67.4115 .021100	0.7539 .000148

TABLA III  
 [Funciones calculadas a partir de Sen(theta)]

Numero de pareja	[Sen(theta)] <sup>2</sup> No Normalizados	[Sen(theta)] <sup>2</sup> Normalizados	Qexp +- &Qexp Qexp=4sen(Theta) <sup>2</sup> /Lambda <sup>2</sup>	Ordenados		
1	036013	000172	048649	000147	0.094254	000312530
1.4	045685	000149	045685	000149	0.094286	000315234
2	074713	000197	060917	000170	0.125722	000362217
2.4	060930	000174	060930	000174	0.125750	000369534
3.4	121733	000292	121733	000252	0.251236	000541866
3	149433	000286	121835	000253	0.251456	000543714
4	209416	000347	167484	000311	0.345660	000671059
3.2	224792	000377	162678	000336	0.377017	000726938
3.4	182695	000342	182695	000342	0.377054	000739217
5.1	223897	000379	182854	000339	0.377380	000733078
6.2	299861	000446	243683	000403	0.502922	000874579
6.4	243705	000396	243705	000396	0.502968	000886024
6.1	298499	000475	243760	000428	0.503122	000926435
8.4	304498	000585	304498	000585	0.628434	001262070
8.2	374911	000503	304672	000459	0.628794	001001300
8.1	373222	000502	304806	000460	0.629069	001004160
9.1	447345	000579	365341	000533	0.754004	001165330
9.2	449567	000536	365342	000496	0.754006	001088080
9.4	365490	000485	365490	000485	0.754311	001066860
11.2	599047	000502	486816	000488	1.004710	001093510
11.1	596407	000541	487077	000522	1.005250	001163010
12.1	652349	000513	532979	000506	1.099880	001140000
13.2	674192	000458	547883	000470	1.130740	001067520
13.4	547893	000546	547893	000546	1.130760	001223330
13.1	670969	000462	547971	000467	1.130920	001061800
14.1	745334	000419	608704	000442	1.256270	001020430
14.2	749066	000398	608730	000423	1.256320	000981212
14.4	608808	000539	608808	000539	1.256480	001219870
15.1	801573	000332	654634	000378	1.351060	000897169
16.2	824140	000329	669730	000377	1.382230	000898004
16.1	820162	000266	659815	000327	1.382390	000793695
17.2	899113	000222	730665	000300	1.507970	000749946
17.1	894866	000228	730825	000306	1.508300	000762105
18.2	955560	000119	776537	000224	1.602650	000599861
18.1	950903	000127	776590	000231	1.602760	000615597
19.2	974423	000064	791866	000182	1.634280	000515938
19.1	969616	000091	791873	000204	1.634300	000562668
20.4	852490	000261	852490	000261	1.759400	000690579

PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Cubico

Opcion utilizada:

1.- Asignar Indices en una Equisgrafias de polvos y (opcional) a partir de ellos calcular los Parametros de Red.

El intento de indexacion NO se hara asignando las lineas experimentales con las que se empezaran a probar como lineas base y asignandoles indices especiales.

Numero maximo permitido (Lb) de asignaciones de valores diferentes de Gexp a cada una de las lineas base: 3

Numero (Nt) de lineas toleradas sin identificar: 0

Valor (Imax) mas alto de los indices por asignar: 6

Numero de linea experimental que se prueba como Primera Linea Base: 1

TABLA IV  
 Valores de Gcalc (calculados con índices optativos y parámetros  
 recíprocos base), diferencias Gexp-Gcalc e Índices Optativos

Numero paraja	Gcalc +- (Angstroms^-2)	&Gcalc	Gexp-Gc +- (Angstroms^-2)	&Gexp-Gc	Indices H K L
1	0.094254	.000313	0.000000	.000625	1 1 1
1.4	0.094254	.000313	0.000032	.000627	1 1 1
2	0.125672	.000417	0.000050	.000778	2 0 0
2.4	0.125672	.000417	0.000078	.000786	2 0 0
3.4	0.251345	.000833	-.000108	.001374	2 2 0
3	0.251345	.000833	0.000112	.001376	2 2 0
4	0.345599	.001146	0.000061	.001815	3 1 1
5.2	0.377017	.001250	0.000000	.001975	2 2 2
3.4	0.377017	.001250	0.000037	.001987	2 2 2
5.1	0.377017	.001250	0.000363	.001981	2 2 2
6.2	0.502690	.001667	0.000232	.002539	4 0 0
6.4	0.502690	.001667	0.000278	.002524	4 0 0
6.1	0.502690	.001667	0.000433	.002590	4 0 0
8.4	0.628362	.002083	0.000072	.003342	4 2 0
8.2	0.628362	.002083	0.000432	.003081	4 2 0
8.1	0.628362	.002083	0.000707	.003084	4 2 0
9.1	0.754034	.002500	-.000030	.003661	4 2 2
9.2	0.754034	.002500	-.000029	.003584	4 2 2
9.4	0.754034	.002500	0.000277	.003563	4 2 2
11.2	1.005380	.003334	-.000670	.004421	4 4 0
11.1	1.005380	.003334	-.000131	.004491	4 4 0
12.1	1.099630	.003646	0.000243	.004780	5 3 1
13.2	1.131050	.003750	-.000310	.004811	6 0 0
13.4	1.131050	.003750	-.000290	.004967	6 0 0
13.1	1.131050	.003750	-.000127	.004806	6 0 0
14.1	1.256720	.004167	-.000457	.005180	6 2 0
14.2	1.256720	.004167	-.000405	.005141	6 2 0
14.4	1.256720	.004167	-.000244	.005380	6 2 0
15.1	1.350980	.004480	0.000060	.005369	5 3 3
16.2	1.382400	.004584	-.000166	.005474	6 2 2
16.1	1.382400	.004584	-.000006	.005370	6 2 2
17.2	1.508070	.005000	-.000094	.005742	4 4 4
17.1	1.508070	.005000	0.000236	.005754	4 4 4
18.2	1.602320	.005313	0.000323	.005904	5 5 1
18.1	1.602320	.005313	0.000432	.005920	5 5 1
19.2	1.633740	.005417	0.000542	.005924	6 4 0
19.1	1.633740	.005417	0.000555	.005971	6 4 0
20.4	1.759410	.005834	-.000012	.006514	6 4 2

TABLA V  
 Valores de dcalc (calculados con índices optativos y parámetros  
 recíprocos base), diferencias dexp-dcalc e índices Optativos

Numero pareja	dcalc +- dcalc (Angstroms)		de-dc +- dde-dc (Angstroms)		Indices H K L		
1	3.257240	.003387	0.000000	.010792	1	1	1
1.4	3.257240	.003387	-.000350	.010835	1	1	1
2	2.820850	.004665	-.000557	.008734	2	0	0
2.4	2.820850	.004665	-.000871	.008815	2	0	0
3.4	1.994640	.003277	0.000430	.003457	2	2	0
3	1.994640	.003299	-.000443	.003462	2	2	0
4	1.701040	.002813	-.000150	.004471	3	1	1
3.2	1.628620	.002693	-.000001	.004270	2	2	2
5.4	1.628620	.002693	-.000079	.004296	2	2	2
5.1	1.628620	.002693	-.000783	.004281	2	2	2
6.2	1.410430	.002332	-.000326	.003565	4	0	0
6.4	1.410430	.002332	-.000390	.003544	4	0	0
6.1	1.410430	.002332	-.000607	.003636	4	0	0
8.4	1.261520	.002086	-.000072	.003358	4	2	0
8.2	1.261520	.002086	-.000433	.003096	4	2	0
8.1	1.261520	.002086	-.000710	.003098	4	2	0
9.1	1.151610	.001904	0.000023	.002800	4	2	2
9.2	1.151610	.001904	0.000022	.002741	4	2	2
9.4	1.151610	.001904	-.000211	.002724	4	2	2
11.2	0.997321	.001649	0.000332	.002197	4	4	0
11.1	0.997321	.001649	0.000065	.002231	4	4	0
12.1	0.933622	.001577	-.000105	.002076	5	3	1
13.2	0.940284	.001555	0.000129	.002004	6	0	0
13.4	0.940284	.001555	0.000121	.002060	6	0	0
13.1	0.940284	.001555	0.000053	.002001	6	0	0
14.1	0.892031	.001475	0.000162	.001842	6	2	0
14.2	0.892031	.001475	0.000144	.001828	6	2	0
14.4	0.892031	.001475	0.000087	.001913	6	2	0
15.1	0.860351	.001423	-.000025	.001713	5	3	3
16.2	0.850518	.001407	0.000051	.001687	6	2	2
16.1	0.850518	.001407	0.000002	.001655	6	2	2
17.2	0.814309	.001347	0.000026	.001554	4	4	4
17.1	0.814309	.001347	-.000064	.001557	4	4	4
18.2	0.789996	.001306	-.000080	.001459	5	5	1
18.1	0.789996	.001306	-.000107	.001462	5	5	1
19.2	0.782363	.001294	-.000130	.001422	6	4	0
19.1	0.782363	.001294	-.000133	.001423	6	4	0
20.4	0.733904	.001247	0.000003	.001399	6	4	2

Continuación del archivo InxparNaCl.Sal

TABLA VI  
[Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red]

Numero: de paraja:	Indices H K L	Func. Nelson-Riley: cos(Theta) <sup>2</sup> *F/2	Funcion Delta: 10sen(Theta) <sup>2</sup> *F/ F=[1/sen(Theta)+1/theta] Normalizado*	Pesos 1/sen (Th) <sup>2</sup>	Parametro de Red: (en sist. cubico) (a <sub>0</sub> + a <sub>0</sub> ) Angstroms			
1	1 1 1	3.58449	.006498	14.5035	.066725	5780.21	5.64170	.009375
1.4	1 1 1	4.44761	.008000	16.2531	.077187	5720.63	5.64075	.009453
2	2 0 0	3.03722	.004945	16.3920	.064238	3873.86	5.64059	.008142
2.4	2 0 0	3.78470	.006159	18.4482	.075872	3754.24	5.63996	.008304
3.4	2 2 0	2.49076	.003353	24.2565	.068983	3967.42	5.64292	.006094
3	2 2 0	1.96092	.002747	21.1674	.057667	3933.51	5.64045	.006107
4	3 1 1	1.55418	.002174	23.0618	.052999	3218.50	5.64120	.005484
3.2	2 2 2	1.44433	.002087	23.4148	.052263	2972.05	5.64170	.005446
3.4	2 2 2	1.88136	.002614	27.4973	.066570	2920.44	5.64143	.005338
3.1	2 2 2	1.43261	.002112	23.5134	.052934	2946.21	5.63899	.005484
6.2	4 0 0	1.12088	.001694	24.2393	.043789	2482.63	5.64040	.004910
6.4	4 0 0	1.49842	.002061	29.2138	.057047	2526.69	5.64014	.004829
6.1	4 0 0	1.12857	.001812	24.3550	.046854	2337.31	5.63927	.005198
8.4	4 2 0	1.22511	.002286	29.8436	.062784	1708.65	5.64138	.005672
8.2	4 2 0	0.88771	.001434	24.0018	.034290	2179.28	5.63976	.004495
8.1	4 2 0	0.89451	.001444	24.1362	.034704	2172.65	5.63853	.004505
9.1	4 2 2	0.71421	.001321	23.0986	.026060	1875.70	5.64181	.004364
9.2	4 2 2	0.70763	.001216	22.9426	.023945	2017.34	5.64181	.004074
9.4	4 2 2	1.01345	.001504	29.6325	.037966	2060.07	5.64067	.003992
11.2	4 4 0	0.43768	.000801	18.9087	.004585	2049.88	5.64358	.003073
11.1	4 4 0	0.44281	.000866	19.0930	.005020	1917.40	5.64207	.003266
12.1	5 3 1	0.36129	.000736	17.0448	.000875	1974.49	5.64108	.002926
13.2	6 0 0	0.33130	.000644	16.1080	.002476	2127.47	5.64247	.002665
13.4	6 0 0	0.37665	.001027	25.2754	.009130	1833.17	5.64243	.003054
13.1	6 0 0	0.33639	.000642	16.3178	.002140	2139.95	5.64202	.002650
14.1	6 2 0	0.24374	.000510	13.1340	.007324	2262.60	5.64273	.002292
14.2	6 2 0	0.23880	.000480	12.9003	.007061	2364.32	5.64261	.002204
14.4	6 2 0	0.46920	.000892	22.0524	.000689	1856.71	5.64225	.002741
15.1	5 3 3	0.18098	.000369	10.4882	.008529	2643.33	5.64154	.001873
16.2	6 2 2	0.13697	.000351	9.3293	.009609	2650.01	5.64204	.001833
16.1	6 2 2	0.16146	.000289	9.5737	.007320	3059.30	5.64171	.001521
17.2	4 4 4	0.08441	.000210	5.4731	.008728	3328.81	5.64188	.001403
17.1	4 4 4	0.08851	.000218	5.7263	.008887	3264.69	5.64126	.001426
18.2	5 5 1	0.03324	.000101	2.4283	.003485	4469.16	5.64113	.001056
18.1	5 5 1	0.03922	.000110	2.6959	.005841	4321.80	5.64094	.001083
19.2	6 4 0	0.01985	.000053	1.3952	.003064	5500.73	5.64077	.000891
19.1	6 4 0	0.02378	.000076	1.6670	.004408	4892.74	5.64074	.000970
20.4	6 4 2	0.14257	.000284	9.7229	.012070	3828.67	5.64172	.001108

TARLA VI'  
[Valores Utilizados en el Función de Parametros de Red]

Numero de pareja!	Indices H K L!	Func. Nelson-Riley! cos(Theta)^2*F/2!	Funcion Delta! 10sen(Theta)^2*F! F=[1/sen(Theta)+1/Theta]	Pesos 1/sen(Th)^2!	Parametro de Red! (en sist. cubico) (ao +- &ao)!	Angstroms!		
1	1 1 1	3.96970	.006870	17.7883	.078909	6780.21	5.64170	.009375
1.4	1 1 1	4.44761	.008000	16.2551	.077187	6720.63	5.64075	.009453
2	2 0 0	3.36361	.005200	20.1045	.073480	5673.86	5.64059	.008142
2.4	2 0 0	3.78470	.006159	18.4482	.075872	5754.24	5.63996	.008304
3.4	2 2 0	2.49076	.003353	24.2565	.068983	3967.42	5.64292	.006094
3	2 2 0	2.17166	.002864	25.7614	.066463	3953.51	5.64045	.006107
4	3 1 1	1.72120	.002267	28.2849	.060360	3218.50	5.64120	.005484
5.2	2 2 2	1.60219	.002184	28.8129	.059582	2972.05	5.64170	.005446
5.4	2 2 2	1.88136	.002614	27.4973	.066719	2920.44	5.64143	.005538
5.1	2 2 2	1.60739	.002205	28.7912	.060112	2946.21	5.63899	.005484
6.2	4 0 0	1.24338	.001777	29.8274	.048988	2482.85	5.64040	.004910
6.4	4 0 0	1.49842	.002061	29.2138	.057047	2526.69	5.64014	.004829
6.1	4 0 0	1.24892	.001902	29.8218	.052473	2337.31	5.63927	.005198
8.4	4 2 0	1.22511	.002286	29.8436	.062784	1708.65	5.64138	.005672
8.2	4 2 0	0.98474	.001510	29.5352	.037350	2179.28	5.63976	.004495
8.1	4 2 0	0.98982	.001516	29.5338	.037643	2172.65	5.63853	.004505
9.1	4 2 2	0.79031	.001397	28.2833	.027267	1875.70	5.64181	.004364
9.2	4 2 2	0.78497	.001285	28.2318	.024836	2017.34	5.64181	.004074
9.4	4 2 2	1.01345	.001504	29.6325	.037966	2060.07	5.64067	.003992
11.2	4 4 0	0.48552	.000848	23.2680	.001629	2049.88	5.64358	.003073
11.1	4 4 0	0.48999	.000918	23.3786	.002314	1917.40	5.64207	.003266
12.1	5 3 1	0.39979	.000781	20.8707	.004492	1974.47	5.64109	.002926
13.2	6 0 0	0.36751	.000685	19.8216	.006294	2127.47	5.64247	.002665
13.4	6 0 0	0.37665	.001027	25.2754	.009130	1933.17	5.64243	.003094
13.1	6 0 0	0.37223	.000680	19.9805	.005894	2139.95	5.64202	.002650
14.1	6 2 0	0.26971	.000542	16.0820	.011602	2262.60	5.64273	.002292
14.2	6 2 0	0.26490	.000511	15.8744	.011288	2364.32	5.64261	.002204
14.4	6 2 0	0.46920	.000892	22.8524	.006689	1856.71	5.64225	.002741
15.1	5 3 3	0.20027	.000392	12.8424	.012347	2643.33	5.64154	.001873
16.2	6 2 2	0.17412	.000375	11.4800	.013704	2650.01	5.64204	.001833
16.1	6 2 2	0.17866	.000305	11.7226	.010883	3059.30	5.64171	.001621
17.2	4 4 4	0.09363	.000225	6.7348	.011841	3328.81	5.64188	.001403
17.1	4 4 4	0.09794	.000233	7.0116	.012030	3264.69	5.64126	.001426
18.2	5 5 1	0.03909	.000109	2.9881	.007237	4469.16	5.64113	.001056
18.1	5 5 1	0.04339	.000118	3.3011	.007692	4321.80	5.64094	.001083
19.2	6 4 0	0.02202	.000057	1.7169	.004051	5500.73	5.64077	.000891
19.1	6 4 0	0.02631	.000082	2.0411	.005731	4892.74	5.64074	.000970
20.4	6 4 2	0.14257	.000284	9.7229	.012070	3828.67	5.64172	.001108

Continuación del archivo InxparNaCl.Sal

Hay una indexación.  
Se quieren calcular los parámetros de red para TODAS  
las combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parámetros de red, para una combinación.

TABLA VII  
Parámetros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes índices  
optativos

Línea	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6
1	1	1	1			
1.4	1	1	1			
2	2	0	0			
2.4	2	0	0			
3.4	2	2	0			
3	2	2	0			
4	3	1	1			
3.2	2	2	2			
3.4	2	2	2			
3.1	2	2	2			
6.2	4	0	0			
6.4	4	0	0			
6.1	4	0	0			
8.4	4	2	0			
8.2	4	2	0			
8.1	4	2	0			
9.1	4	2	2			
9.2	4	2	2			
9.4	4	2	2			
11.2	4	4	0			
11.1	4	4	0			
12.1	5	3	1			
13.2	6	0	0			
13.4	6	0	0			
15.1	6	0	0			
14.1	6	2	0			
14.2	6	2	0			
14.4	6	2	0			
15.1	5	3	3			
16.2	6	2	2			
16.1	6	2	2			
17.2	4	4	4			
17.1	4	4	4			
18.2	5	5	1			
18.1	5	5	1			
19.2	6	4	0			
19.1	6	4	0			
20.4	6	4	2			

ao: 5.64141  
&ao: .000281  
Red de  
Bravais:

## ii) Sistema tetragonal.

La muestra del  $TiO_2$  se preparó por el método del cigarrillo. Con la idea inicial de utilizar fase patrón para corregir las separaciones entre arcos, se preparó con el 20% de Silicio. El tiempo de exposición a los rayos X fue de 57.75 horas en cámara grande. La radiación utilizada fue debida al Cobre con filtro de Níquel. El patrón muestra líneas nítidas con 51 líneas observadas. para la fase de interés y 12 del silicio, aunque 6 de ellas se traslaparon. La película se identificó con el número DS-424. Se creó el archivo de parámetros de entrada para ALAEP con las siguientes opciones: corregir por los errores de radio, divergencia axial, tamaño de muestra y excentricidad; introducir como medidas experimentales los centros de las líneas; tomar como incertidumbre la resolución del vernier (.025 mm) más la desviación estándar. De las 51 líneas medidas para la fase de interés, 8 quedaron sin identificar. De las 43 líneas identificadas hay 5 a las que no se les observa su pareja ya que su ángulo de Bragg es cercano a los  $45^\circ$ . Para trabajar únicamente se utilizaron 39 líneas, 17 pertenecientes a la radiación  $K_\alpha$ , 12 a  $K\alpha_1$  y 10 a  $K\alpha_2$ . No se observó ninguna para  $K_\beta$ .

Archivo de parámetros de ALAEP para el  $TiO_2$ .

AlaepTiO229.Par

```
Excentricidad
Cen
R+Sigma
0
.025
424
1.5 , .03
1 , .012
8.4 , .5
49.8 , .5
132 , 2
-.14898 , .01146
```

Archivo de Salida de ALAEP del T10.  
AlaepTi0229.Sal

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS  
ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: AlaepTi0229.Par  
Nombre del Archivo de datos de entrada: AlaepTi0229.Dat  
Nombre de este Archivo: AlaepTi0229.Sal

TABLA I Medidas de la Fase de interes.

Num de pareja	Num de medida d/cada	Centro Derecho Cd +- R/2	Centro Izquierdo Ci +- R/2	Ancho de un arco A +- R	Separacion No funcional Snf +- R	Centro Haz Transmision Ct +- R/2	Centro Haz Retrorefl Cr +- R/2
!	!	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
1	1	115.450	60.575	.700	54.875	88.012	
1	2	115.537	60.588	.700	54.950	88.063	
2	1	124.150	51.987	.550	72.163	88.069	
2	2	124.213	51.925	.550	72.288	88.069	
3	1	127.287	48.912	.500	78.375	88.100	
3	2	127.313	48.838	.500	78.475	88.075	
4	1	129.325	46.775	.613	82.550	88.050	
4	2	129.300	46.800	.613	82.500	88.050	
5	1	132.125	44.050	.475	88.075	88.088	
5	2	132.163	44.037	.475	88.125	88.100	
6	1	142.387	33.688	.625	108.700	88.037	
6	2	142.425	33.700	.625	108.725	88.063	
7	1	144.900	31.275	.250	113.625	88.087	
7	2	144.850	31.175	.250	113.675	88.013	
8	1	150.825	25.225	.550	125.600	88.025	
8	2	150.925	25.225	.550	125.600	88.025	
9	1	152.163	23.825	.350	128.338	87.994	
9	2	152.125	23.875	.350	128.250	88.000	
10	1	157.175	18.875	.550	138.300	88.025	
10	2	157.100	18.938	.550	138.163	88.019	
11	1	157.975	18.138	.300	139.838	88.056	
11	2	157.988	18.075	.300	139.913	88.031	
12	1	160.600	15.550	.150	145.050	88.075	
12	2	160.625	15.563	.150	145.063	88.094	
13	1	164.825	11.462	.600	153.363	88.144	
13	2	164.500	11.200	.600	153.300	87.850	
14	1	168.100	8.400	.150	159.700	88.250	
14	2	167.950	8.300	.150	159.650	88.125	
15	1	170.575	5.600	.400	164.975	88.088	
15	2	170.538	5.700	.400	164.838	88.119	
16	1	172.450	3.839	.600	168.613	88.144	
16	2	172.325	3.400	.600	168.925	87.862	

Continuación de la Tabla I del archivo AlaepT10229.Sai

17	1	183.425	352.500	.300	169.075	267.962
17	2	183.450	352.400	.300	168.950	267.925
18.1	1	184.300	351.575	.300	167.275	267.938
18.1	2	184.100	351.725	.300	167.625	267.913
18.2	1	184.375	351.525	.250	167.150	267.950
18.2	2	184.400	351.500	.250	167.100	267.950
19.1	1	185.375	350.725	.350	165.350	268.050
19.1	2	185.300	350.712	.550	165.412	268.006
20.1	1	194.100	341.875	.500	147.775	267.988
20.1	2	194.150	342.000	.500	147.850	268.075
20.2	1	194.700	341.300	.300	146.600	268.000
20.2	2	194.625	341.350	.300	146.725	267.988
21.1	1	204.462	331.825	.350	127.363	268.144
21.1	2	204.500	331.725	.350	127.225	268.113
21.2	1	204.850	331.300	.250	126.450	268.075
21.2	2	204.900	331.325	.250	126.425	268.113
22.1	1	205.700	330.400	.300	124.700	268.050
22.1	2	205.650	330.450	.300	124.800	268.050
22.2	1	206.150	329.900	.250	123.750	268.025
22.2	2	206.063	329.938	.250	123.875	268.000
23.1	1	208.125	327.763	.400	119.638	267.944
23.1	2	208.150	327.862	.400	119.712	268.006
23.2	1	208.650	327.275	.350	118.625	267.962
23.2	2	208.775	327.300	.350	118.525	268.038
24.1	1	211.000	325.075	.400	114.075	268.038
24.1	2	210.938	325.125	.400	114.188	268.031
24.2	1	211.550	324.462	.350	112.912	268.006
24.2	2	211.450	324.450	.350	113.000	267.950
25.1	1	211.900	324.212	.300	112.313	268.056
25.1	2	211.900	324.175	.300	112.275	268.038
25.2	1	212.425	323.675	.250	111.250	268.050
25.2	2	212.350	323.650	.250	111.300	268.000
26.1	1	220.050	316.075	.400	96.025	268.063
26.1	2	219.950	316.125	.400	96.175	268.038
26.2	1	220.575	315.450	.350	94.875	268.013
26.2	2	220.725	315.275	.350	94.550	268.000
27.1	1	228.150	307.800	.400	79.650	267.975
27.1	2	228.150	307.900	.400	79.750	268.025
27.2	1	229.000	307.050	.350	78.050	268.025
27.2	2	229.000	307.000	.350	78.000	268.000
28.1	1	231.163	304.800	.300	73.637	267.981
28.1	2	231.200	304.850	.300	73.650	268.025
28.2	1	232.075	304.000	.300	71.925	268.038
28.2	2	232.100	304.000	.300	71.900	268.050
29.1	1	244.125	292.087	.400	47.962	268.106
29.1	2	243.925	292.125	.400	48.200	268.025

Continuación del archivo AlaepTI0229.Sal

TABLA II Medidas Promediadas.

Num del paraja en pel	Centro Der. promedio Cd +- R/2 (mm)	Centro Izq. promedio Ci +- R/2 (mm)	Ancho de un arco A +- R (mm)	Separacion No func. promedio Snf +- (R+&l) (mm)	Centro Haz Transmision Ct +- R/2 (mm)	Centro Haz Retrorreflex Cr +- R/2 (mm)
1	115.494	60.5813	.700	54.9125	.0780	88.0375
2	124.181	51.9562	.550	72.2250	.1134	88.0687
3	127.300	48.8750	.500	78.4250	.0957	88.0875
4	129.313	46.7875	.613	82.5250	.0603	88.0500
5	132.144	44.0438	.475	88.1000	.0604	88.0938
6	142.406	33.6938	.625	108.7130	.0427	88.0500
7	144.875	31.2250	.250	113.6500	.0604	88.0500
8	150.825	25.2250	.550	125.6000	.0250	88.0250
9	152.144	23.8500	.350	128.2940	.0869	87.9969
10	157.138	18.9063	.550	138.2310	.1222	88.0219
11	157.981	18.1063	.300	139.8750	.0780	88.0438
12	160.613	15.5863	.150	145.0560	.0338	88.0844
13	164.663	11.3313	.600	153.3310	.0692	87.9969
14	168.025	8.3500	.150	159.6750	.0604	88.1875
15	170.556	5.6500	.400	164.9060	.1222	88.1031
16	172.387	3.6188	.600	168.7690	.2460	88.0031
17	183.438	352.4500	.300	169.0120	.1134	267.9440
18.1	184.200	351.6500	.300	167.4500	.2725	267.9250
18.2	184.387	351.5130	.250	167.1250	.0603	267.9500
19.1	185.338	350.7190	.550	165.3810	.0692	268.0280
20.1	194.125	341.9380	.300	147.8130	.0780	268.0310
20.2	194.663	341.3250	.300	146.6630	.1134	267.9940
21.1	204.481	331.7750	.350	127.2940	.1222	268.1280
21.2	204.875	331.3130	.250	126.4380	.0427	268.0940
22.1	205.675	330.4250	.300	124.7500	.0957	268.0500
22.2	206.106	329.9190	.250	123.8130	.1134	268.0130
23.1	209.137	327.8130	.400	119.6750	.0780	267.9750
23.2	208.712	327.2890	.350	118.5750	.0957	268.0000
24.1	210.969	325.1000	.400	114.1310	.1045	268.0340
24.2	211.500	324.4560	.350	112.9560	.0869	267.9780
25.1	211.900	324.1940	.300	112.2940	.0519	268.0470
25.2	212.388	323.6630	.250	111.2750	.0604	268.0250
26.1	220.000	316.1000	.400	96.1000	.1311	268.0500
26.2	220.650	315.3630	.350	94.7125	.2548	268.0060
27.1	228.150	307.8300	.400	79.7000	.0957	268.0000
27.2	229.000	307.0250	.350	78.0250	.0603	268.0130
28.1	231.181	304.8250	.300	73.6437	.0339	268.0030
28.2	232.088	304.0000	.300	71.9125	.0427	268.0440
29.1	244.025	292.1060	.400	48.0812	.1929	268.0660

Semilongitud real de la película (idealmente: 180 mm):  
 $L \pm \Delta L = (Cr \pm \Delta Cr) - (Ct \pm \Delta Ct)$  donde:  $\Delta Cr = \text{Sigma de Cr prom.}$   
 y  $\Delta Ct = \text{Sigma de Ct prom.}$   
 $= (268.017 \pm .467813E-01) - (88.0563 \pm .489873E-01)$   
 $= 179.961 \pm .953686E-01$

Factor de corrección de radio:  
 $F_r = 180 / (L \pm \Delta L) = 1.00022 \pm .530362E-03 / .529706E-03$

Tabla III Correcciones por variaciones en el Radio efectivo de la cámara.

Num de pareja en pel	Separación No Funcional promedio		Separación No Funcional corregida		Separación Funcional corregida	
	S <sub>nf</sub> ± (mm)	ΔS <sub>nf</sub>	S <sub>nf</sub> r ± (mm)	ΔS <sub>nf</sub> r	S <sub>r</sub> ± (mm)	ΔS <sub>r</sub>
1	54.9125	.0780	54.9244	.1072	54.9244	.1072
				.1071		.1071
2	72.2250	.1134	72.2407	.1518	72.2407	.1518
				.1515		.1516
3	78.4250	.0957	78.4420	.1374	78.4420	.1374
				.1372		.1372
4	82.5250	.0603	82.5429	.1042	82.5429	.1042
				.1040		.1040
5	88.1000	.0604	88.1191	.1071	88.1191	.1071
				.1070		.1070
6	108.7130	.0427	108.7360	.1004	108.7360	.1004
				.1003		.1003
7	113.6300	.0604	113.6750	.1207	113.6750	.1207
				.1206		.1206
8	125.6000	.0250	125.6270	.0916	125.6270	.0916
				.0915		.0915
9	128.2940	.0869	128.3220	.1550	128.3220	.1550
				.1548		.1548
10	138.2310	.1222	138.2610	.1956	138.2610	.1956
				.1954		.1954
11	139.8750	.0780	139.9050	.1523	139.9050	.1523
				.1521		.1521
12	145.0560	.0338	145.0880	.1108	145.0880	.1108
				.1107		.1107
13	153.3310	.0692	153.3640	.1504	153.3640	.1504
				.1504		.1504
14	159.6750	.0604	159.7100	.1451	159.7100	.1451
				.1449		.1449
15	164.9060	.1222	164.9420	.2098	164.9420	.2098
				.2095		.2095
16	168.7690	.2460	168.8050	.3357	168.8050	.3357
				.3353		.3353

Continuación de la Tabla III del archivo AlaepT10229.Sal

17	169.0120	.1134	169.0490	.2031	190.9510	.2031
				.2029		.2029
18.1	167.4500	.2725	167.4860	.3615	192.5140	.3615
				.3611		.3611
18.2	167.1250	.0603	167.1610	.1490	192.8390	.1490
				.1489		.1489
19.1	165.3810	.0692	165.4170	.1570	194.5830	.1570
				.1568		.1568
20.1	147.8130	.0780	147.8450	.1565	212.1550	.1565
				.1563		.1563
20.2	146.6630	.1134	146.6940	.1913	213.3060	.1913
				.1911		.1911
21.1	127.2940	.1222	127.3210	.1898	232.6790	.1898
				.1896		.1896
21.2	126.4380	.0427	126.4650	.1097	233.5350	.1097
				.1096		.1096
22.1	124.7500	.0957	124.7770	.1620	235.2230	.1620
				.1618		.1618
22.2	123.8130	.1134	123.8390	.1791	236.1610	.1791
				.1789		.1789
23.1	119.6750	.0780	119.7010	.1415	240.2990	.1415
				.1414		.1414
23.2	118.5750	.0957	118.6010	.1587	241.3990	.1587
				.1585		.1585
24.1	114.1310	.1045	114.1560	.1652	245.8440	.1652
				.1650		.1650
24.2	112.9560	.0869	112.9810	.1469	247.0190	.1469
				.1467		.1467
25.1	112.2940	.0515	112.3180	.1111	247.6820	.1111
				.1110		.1110
25.2	111.2750	.0604	111.2990	.1194	248.7010	.1194
				.1193		.1193
26.1	96.1000	.1311	96.1208	.1821	253.8790	.1821
				.1819		.1819
26.2	94.7125	.2548	94.7330	.3053	265.2670	.3053
				.3049		.3049
27.1	79.7000	.0957	79.7173	.1381	280.2830	.1381
				.1379		.1379
27.2	78.0250	.0603	78.0419	.1018	281.9580	.1018
				.1017		.1017
28.1	73.6437	.0339	73.6597	.0729	286.3400	.0729
				.0729		.0729
28.2	71.9125	.0427	71.9291	.0809	288.0720	.0809
				.0808		.0808
29.1	48.0812	.1929	48.0917	.2186	311.9080	.2186
				.2183		.2183

La ecuación que expresa el factor de corrección,  $\langle 2Epsilon \rangle$ , por error de Divergencia Axial del haz y tamaño de muestra, al ángulo medido  $2*Phi$ , es:

$$\langle 2E \rangle = (.00106804 \pm .00029367 / .00022677) * \cot(2*Phi) \\ + (.00585632 \pm .00178744 / .00133758) * \cot(Phi)$$

Calculado con los valores (en mm) de los siguientes parámetros:

Abertura de el Orificio 1 ( $2X1 \pm \Delta 2X1$ ): 1.5  $\pm$  .03  
 Abertura de el Orificio 2 ( $2X2 \pm \Delta 2X2$ ): 1  $\pm$  .012  
 Distancia de la muestra al Orificio 1 ( $Y1 \pm \Delta Y1$ ): 8.4  $\pm$  .5  
 Distancia de la muestra al Orificio 2 ( $Y2 \pm \Delta Y2$ ): 49.8  $\pm$  .5  
 Distancia de la muestra al Anodo (S  $\pm$   $\Delta S$ ): 132  $\pm$  2

Tabla IV Correcciones por Divergencia Axial y Tamaño de Muestra.

Num de pareja en pel	2 Theta exp sin corregir 2Th $\pm$ $\Delta 2Th$ (grados)	$\langle 2Epsilon \rangle$ calculado (grados)	Delta Sexp correspondiente a $\langle 2Epsilon \rangle$ (mm)	Sr corregida por Div ax tam mues Srt da $\pm$ $\Delta Srt da$ (mm)
1	27.4622 .0536	0.026022 .007880	0.052033 .015793	54.9764 .1230
2	36.1203 .0759 .0758	0.019423 .005884	0.038838 .011792	72.2795 .1636
3	39.2210 .0687 .0686	0.017745 .005377	0.035483 .010775	78.4775 .1482
4	41.2714 .0520 .0520	0.016768 .005081	0.033529 .010183	82.5764 .1143
5	44.0595 .0533 .0533	0.015577 .004721	0.031147 .009461	88.1502 .1166
6	54.3680 .0502 .0501	0.012169 .003691	0.024332 .007397	108.7600 .1078
7	56.8373 .0603 .0603	0.011521 .003495	0.023036 .007005	113.6980 .1277
8	62.8136 .0458 .0458	0.010140 .003078	0.020276 .006169	125.6470 .0978
9	64.1608 .0775 .0774	0.009860 .002994	0.019716 .006000	128.3410 .1610
10	69.1306 .0978 .0977	0.008907 .002706	0.017811 .005424	138.2790 .2011
11	69.9527 .0761 .0761	0.008761 .002662	0.017518 .005335	139.9230 .1576
12	72.5438 .0554 .0553	0.008316 .002528	0.016629 .005067	145.1040 .1159
13	76.6622 .0753 .0752	0.007657 .002329	0.015311 .004669	153.3800 .1352
14	79.8548 .0725 .0725	0.007188 .002198	0.014374 .004385	159.7240 .1495
15	82.4710 .1049 .1048	0.006822 .002078	0.013642 .004165	164.9560 .2139
				2127

Continuación de la Tabla IV del archivo AlaepTIO229.Sal

16	84.4027	1678	0.006563	002000	0.013123	004008	168.8180	3397
		1676		001319		003043		3383
17	95.4754	1016	0.005219	001646	0.010437	003299	190.9610	2064
		1014		001262		002527		2054
18.1	96.2569	1807	0.005132	001627	0.010262	003261	192.5240	3648
		1805		001249		002502		3636
18.2	96.4194	0745	0.005114	001623	0.010226	003253	192.8490	1523
		0744		001246		002496		1514
19.1	97.2915	0785	0.005018	001602	0.010034	003211	194.5930	1602
		0784		001233		002469		1592
20.1	106.0780	0783	0.004099	001410	0.008196	002826	212.1640	1593
		0782		001106		002215		1565
20.2	106.6330	0956	0.004041	001399	0.008081	002803	213.3140	1941
		0955		001099		002200		1933
21.1	116.3390	0949	0.003107	001222	0.006212	002448	232.6850	1923
		0948		000929		001978		1916
21.2	116.7680	0549	0.003066	001215	0.006131	002433	233.5410	1122
		0548		000984		001969		1116
22.1	117.6110	0810	0.002987	001201	0.005973	002406	235.2290	1644
		0809		000976		001953		1637
22.2	118.0800	0896	0.002943	001193	0.005886	002390	236.1670	1815
		0895		000971		001944		1809
23.1	120.1500	0708	0.002751	001161	0.005500	002325	240.3050	1439
		0707		000952		001906		1433
23.2	120.7000	0793	0.002699	001152	0.005398	002308	241.4050	1610
		0792		000947		001896		1604
24.1	122.9220	0826	0.002493	001119	0.004986	002241	245.8490	1674
		0825		000929		001858		1668
24.2	123.5100	0734	0.002439	001110	0.004877	002224	247.0240	1491
		0733		000924		001849		1486
25.1	123.8410	0556	0.002408	001106	0.004815	002214	247.6870	1133
		0555		000921		001843		1128
25.2	124.3500	0597	0.002351	001098	0.004721	002200	248.7060	1216
		0596		000917		001836		1211
26.1	131.9400	0911	0.001651	001001	0.003302	002004	263.8820	1841
		0910		000869		001739		1837
26.2	132.6330	1526	0.001585	000993	0.003170	001968	265.2700	3072
		1525		000866		001732		3067
27.1	140.1410	0690	0.000844	000920	0.001688	001841	280.2840	1399
		0690		000844		001688		1396
27.2	140.9790	0509	0.000757	000913	0.001514	001828	281.9600	1036
		0508		000843		001686		1033
28.1	143.1700	0365	0.000524	000898	0.001047	001797	286.3410	0747
		0364		000844		001698		0745
28.2	144.0360	0404	0.000429	000893	0.000857	001786	288.0730	0826
		0404		000845		001690		0823
29.1	155.9540	1093	0.001146	000899	0.002292	001777	311.9060	2204
		1092		000947		001892		2202

Factor de corrección de excentricidad:

$$F_e = - .1487e + .0114e$$

Tabla V Correcciones por Excentricidad de la muestra en la cámara.

Num de pareja en pel!	Sr corrugada por Div ax + tam mues Srtdda +- &Srtdda (mm)	Angulo de Bragg calculado Th +- &Th (grados)	Factor de excentricidad E +- &E (mm)	Sf corrugada por excentricidad Se +- &Se (mm)				
1	54.9764	1230	13.7441	0308	- .068764	.0052	54.9077	1282
2	72.2795	1636	18.0699	0109	- .087862	.0056	72.1916	1702
3	78.4775	1482	19.6194	0370	- .094238	.0071	78.3832	1553
4	82.5764	1143	20.6441	0286	- .098304	.0075	82.4791	1218
5	88.1502	1166	22.0376	0291	- .103631	.0079	88.0466	1245
6	108.7600	1078	27.1901	0249	- .121106	.0092	108.6390	1170
7	113.6980	1277	28.4244	0319	- .124731	.0095	113.5730	1372
8	125.6470	0978	31.4119	0244	- .132533	.0101	125.5150	1079
9	128.3410	1610	32.0853	0402	- .134096	.0102	128.2070	1712
10	138.2790	2011	34.5698	0503	- .139214	.0106	138.1400	2117
11	139.9230	1576	34.9207	0374	- .139961	.0107	139.7930	1663
12	145.1040	1159	36.2761	0290	- .142125	.0109	144.9620	1268
13	153.3800	1552	38.3449	0388	- .144978	.0111	153.2350	1664
14	159.7240	1495	39.9310	0374	- .146654	.0112	159.5770	1607
15	164.9560	2139	41.2389	0535	- .147698	.0115	164.8080	2253
16	168.8180	3397	42.2046	0849	- .148271	.0114	168.6700	3510
17	190.9610	2064	47.7403	0516	- .148299	.0114	190.8130	2179
18.1	192.5240	3648	48.1310	0912	- .148091	.0114	192.3760	3762
18.2	192.8490	1523	48.2123	0361	- .148044	.0114	192.7010	1637
19.1	194.5930	1602	48.6482	0400	- .147774	.0114	194.4450	1716
20.1	212.1640	1593	53.0409	0398	- .143150	.0111	212.0210	1704
20.2	213.3140	1941	53.3285	0425	- .142729	.0110	213.1710	2051
21.1	232.6850	1923	58.1712	0481	- .133510	.0104	232.5510	2027
21.2	233.5410	1122	58.3853	0260	- .133012	.0103	233.4080	1225
22.1	235.2290	1644	58.8072	0411	- .132009	.0102	235.0970	1746
22.2	236.1670	1815	59.0416	0454	- .131440	.0102	236.0350	1917
23.1	240.3050	1439	60.0761	0360	- .128822	.0100	240.1760	1539
23.2	241.4050	1610	60.3512	0402	- .128098	.0100	241.2770	1709
24.1	245.8490	1674	61.4623	0418	- .125052	.0097	245.7240	1771
24.2	247.0240	1491	61.7560	0373	- .124215	.0097	246.9000	1587
25.1	247.6870	1133	61.9217	0283	- .123737	.0096	247.5630	1229
25.2	248.7060	1216	62.1764	0304	- .122995	.0095	248.5830	1312
26.1	263.8820	1841	65.9706	0460	- .110815	.0087	263.7720	1925
26.2	265.2700	3072	66.3175	0768	- .109602	.0087	265.1610	3159
27.1	280.2840	1399	70.0711	0350	- .095479	.0075	280.1890	1474
27.2	281.9600	1036	70.4899	0259	- .093797	.0073	281.8660	1107
28.1	286.3410	0747	71.5853	0187	- .089304	.0069	286.2320	0917
28.2	288.0730	0826	72.0182	0207	- .087492	.0068	287.9850	0995
29.1	311.9050	2204	77.9765	0551	- .060707	.0049	311.8450	2253

El archivo de parámetros de INXPAR se creó con las siguientes opciones: indexar el patrón y calcular los parámetros de red; normalizar a la longitud de onda  $K_{\alpha}$ ; probar máximo con tres líneas diferentes para cada línea base; no dejar ninguna línea sin identificar, y, el valor máximo de los índices por asignar, 5.

Archivo de parámetros de INXPAR para el  $TiO_2$ .

InxparTiO229.Par

Ind  
 O  
 Cu  
 424  
 K alfa-p, 17  
 K alfa-1, 12  
 K alfa-2, 10  
 K beta, 0  
 K alfa-p  
 Tetragonal  
 N  
 3  
 O  
 S

Archivo de Salida de INXPAR del  $TiO_2$ .

InxparTiO229.Sal

INDEXACION DE PATRONES DE DEBIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED  
 INXPAR

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: InxparTiO229.Par

Nombre del Archivo de Datos de Entrada: InxparTiO229.Dat

Nombre de este Archivo: InxparTiO229.Sal

Cond. Exp.: Camara: O, Radiacion: Cu, Equisgrafia DS: 424

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

! Radiacion !	! Long. de Onda !	! Incertidumbre !	! Numero de !
! Cu !	! (Angstroms) !	! (Angstroms) !	! lineas medidas !
! K alfa-p !	! 1.54178 !	! .00006 !	! 17 !
! K alfa-1 !	! 1.54051 !	! .00006 !	! 12 !
! K alfa-2 !	! 1.54433 !	! .00006 !	! 10 !
! K beta !	! 1.39217 !	! .00006 !	! 0 !

Long. usada p/normalizar mediciones de las longs. de arco: K alfa-p

TABLA II  
 Promedios de las longitudes (Sexp) de arco (valores experim. introducidos),  
 Angulos (Theta) de Braag (calculados a partir de Sexp)  
 y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

Numero de pareja en: pelicula :	Longitud de Arco Sexp +- &Sexp (mm)	Angulo de Bragg Theta +- &Theta (grados)	Distancias Interplanares dexp +- &dexp (Angstroms)
Para K alfa p			
1	54.9077	1282	13.7267
2	72.1916	1702	18.0479
3	78.3832	1953	19.5953
4	82.4781	1218	20.6195
5	88.0466	1245	22.0117
6	108.6390	1170	27.1598
7	113.5730	1372	28.3933
8	125.5150	1079	31.3733
9	128.2070	1712	32.0518
10	138.1400	2117	34.5350
11	139.7830	1683	34.9458
12	144.9620	1268	36.2405
13	153.2390	1664	38.3038
14	159.5770	1607	39.8943
15	164.8080	2253	41.2020
16	168.6700	3510	42.1675
17	190.8130	2179	47.7033
Para K alfa 1			
18.1	192.3760	3762	48.0940
19.1	194.4450	1716	48.6113
20.1	212.0210	1704	53.0053
21.1	232.5510	2027	58.1378
22.1	235.0970	1746	58.7743
23.1	240.1760	1539	60.0440
24.1	245.7240	1771	61.4310
25.1	247.5630	1229	61.8908
26.1	263.7720	1928	65.9430
27.1	280.1890	1474	70.0473
28.1	286.2520	0817	71.5630
29.1	311.8450	2253	77.9613
Para K alfa 2			
18.2	192.7010	1637	48.1753
20.2	213.1710	2051	53.2928
21.2	233.4080	1225	58.3520
22.2	236.0350	1917	59.0085
23.2	241.2770	1709	60.3173
24.2	246.9000	1587	61.7250
25.2	248.5830	1312	62.1452
26.2	265.1610	3159	66.2903
27.2	281.8660	1109	70.4665
28.2	287.9850	0895	71.9943

TABLA III  
 [Funciones calculadas a partir de  $\text{Sen}(\theta)$ ]

Numero de pareja	[ $\text{Sen}(\theta)$ ] <sup>2</sup> No Normalizados	[ $\text{Sen}(\theta)$ ] <sup>2</sup> Normalizados	Gexp +- &Gexp Gexp=4sen(Theta) <sup>2</sup> /Lambda <sup>2</sup>	Ordenados		
1	056309	000298	056309	000298	0.094753	000441842
2	095983	000438	095983	000438	0.161515	000749588
3	112481	000429	112481	000429	0.189276	000735924
4	124017	000351	124017	000351	0.208688	000606164
5	140471	000378	140471	000378	0.236376	000654101
6	208368	000415	208368	000415	0.350627	000725359
7	226120	000301	226120	000301	0.330499	000872761
8	271121	000419	271121	000419	0.456225	000740111
9	281627	000672	281627	000672	0.473902	001169520
10	321386	000863	321386	000863	0.540808	001494410
11	328101	000690	328101	000690	0.552106	001203780
12	349489	000528	349489	000528	0.588097	000933707
13	384275	000706	384275	000706	0.646632	001239060
14	411359	000690	411359	000690	0.692207	001215280
15	433906	000975	433906	000975	0.730149	001696830
16	450644	001524	450644	001524	0.758314	002624030
17	547111	000947	547111	000947	0.920641	001664460
18.2	555305	000710	553473	000794	0.931347	001408280
18.1	553896	001632	554807	001721	0.933596	002968850
19.1	562861	000743	563750	000832	0.948708	001473720
20.1	637907	000715	658995	000815	1.079200	001455780
20.2	642723	000897	640602	000954	1.077960	001689910
21.2	724691	000477	722277	000588	1.215440	001084330
21.1	721344	000793	722534	000907	1.215830	001620410
22.2	734871	000738	732446	000850	1.232510	001525640
22.1	731250	000675	732456	000791	1.232530	001426220
23.1	750665	000581	751903	000699	1.265250	001274590
23.2	754810	000641	752319	000756	1.265950	001370910
24.1	771309	000649	772561	000770	1.300050	001397250
24.2	775605	000578	773045	000696	1.300830	001272200
25.2	781702	000473	779122	000592	1.311050	001098750
25.1	778014	000445	779297	000568	1.311350	001057270
26.1	833825	000626	835201	000757	1.405420	001383300
26.2	838313	001014	835546	001140	1.406000	002028470
27.1	883552	000412	885009	000351	1.489230	001042840
27.2	888205	000305	885274	000441	1.489680	000858545
28.1	899979	000214	901463	000355	1.516920	000714660
28.2	904470	000229	901486	000369	1.516960	000738740
29.1	956497	000400	958075	000530	1.612180	001051190

## PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Tetragonal

Opcion utilizada:

1.- Asignar Indices en una Equisgrafias de polvos y (opcional) a partir de ellos calcular los Parametros de Red.

El intento de indexacion NO se hara asignando las lineas experimentales con las que se empezaran a probar como lineas base y asignandoles indices especiales.

Numero maximo permitido (Lb) de asignaciones de valores diferentes de Gexp a cada una de las lineas base: 3

Numero (Nt) de lineas toleradas sin identificar: 0

Valor (lmax) mas alto de los indices por asignar: 5

Numero de linea experimental que se prueba como Primera Linea Base: 1

Numero de linea experimental que se prueba como Segunda Linea Base: 2

Tabla IV

Valores de Gcalc (calculados con índices optativos y parámetros recíprocos base), diferencias Gexp-Gcalc e Índices Optativos

Numero pareja	Gcalc (Angstroms <sup>-2</sup> )	ΔGcalc	G <sub>e</sub> -G <sub>c</sub> (Angstroms <sup>-2</sup> )	ΔG <sub>e</sub> -G <sub>c</sub>	Índices		
					H	K	L
1	0.094753	000442	0.000000	000883	1	1	0
2	0.161515	001191	0.000000	001939	1	0	1
3	0.189503	000884	-0.00229	001618	2	0	0
4	0.208891	001412	-0.00203	002016	1	1	1
5	0.236882	001105	-0.00506	001756	2	1	0
6	0.351020	002075	-0.00393	002796	2	1	1
7	0.379010	001767	0.001489	002636	2	2	0
8	0.456553	003850	-0.00328	004616	0	0	2
9	0.473763	002209	0.000139	003372	3	1	0
10	0.540525	002958	0.000283	004447	3	0	1
11	0.551306	004322	0.000800	005520	1	1	2
12	0.587901	003179	0.000195	004107	3	1	1
13	0.646058	004764	0.000574	005996	2	0	2
14	0.693434	004985	-0.001227	006193	2	1	2
15	0.730030	003842	0.000118	005031	3	2	1
16	0.758021	003535	0.000293	006151	4	0	0
17	0.919536	004726	0.001106	006380	4	1	1
18.2	0.930316	006089	0.001031	007488	3	1	2
18.1	0.930316	006089	0.003280	009049	3	1	2
19.1	0.947526	004418	0.001182	005882	4	2	0
20.1	1.074620	008951	0.000577	010396	1	0	3
	1.072440	006752	0.002752	008197	3	2	2
20.2	1.074620	008951	0.003342	010630	1	0	3
	1.072440	006752	0.005517	008431	3	2	2
21.2	1.216750	009614	-0.001312	010686	2	0	3
	1.214570	007415	0.000863	008487	4	0	2
21.1	1.216750	009614	-0.000918	011222	2	0	3
	1.214570	007415	0.001257	009023	4	0	2
22.2	1.231780	005744	0.000727	007257	5	1	0
22.1	1.231780	005744	0.000744	007157	5	1	0
23.1	1.264130	009835	0.001126	011097	2	1	3
	1.261950	007636	0.003302	008897	4	1	2
23.2	1.264130	009835	0.001827	011193	2	1	3
	1.261950	007636	0.004002	008994	4	1	2
24.1	1.298550	006493	0.001501	007877	5	0	1
	1.298550	006493	0.001501	007877	4	3	1
24.2	1.309330	007857	-0.008498	009115	3	3	2
	1.298550	006493	0.002283	007752	5	0	1
	1.298550	006493	0.002283	007752	4	3	1
25.2	1.309330	007857	0.001728	008942	3	3	2
25.1	1.309330	007857	0.002022	008900	3	3	2
26.1	1.406250	010497	-0.000835	011867	2	2	3
	1.404080	008299	0.001341	009667	4	2	2
26.2	1.406250	010497	-0.00253	012312	2	2	3
	1.404080	008277	0.001922	010312	4	2	2
27.1	1.501010	010939	-0.011773	011967	3	1	3
	1.488050	007377	0.001183	008404	5	2	1
27.2	1.501010	010939	-0.011328	011783	3	1	3
	1.488050	007377	0.001629	008220	5	2	1
28.1	1.516040	007069	0.000880	007768	4	4	0
28.2	1.516040	007069	0.000918	007792	4	4	0
29.1	1.610790	007511	0.001390	008546	5	3	0

TABLE V

Valores de dcalc (calculados con indices optativos y parametros reciprocos base), diferencias dexp-dcalc e Indices Optativos

Numero pareja	dcalc +- (Angstroms)	&dcalc	de-dc +- (Angstroms)	&de-dc	Indices H K L
1	3.248660	.037548	0.000000	.015132	1 1 0
2	2.488250	.009123	0.000000	.014966	1 0 1
3	2.297150	.035337	0.001390	.009818	2 0 0
4	2.187960	.007337	0.001063	.010393	1 1 1
5	2.054630	.004774	0.002197	.007637	2 1 0
6	1.687850	.004966	0.000945	.006745	2 1 1
7	1.624330	.033774	-.003181	.005648	2 2 0
8	1.479980	.006249	0.000533	.007921	0 0 2
9	1.452850	.003376	-.000214	.005179	3 1 0
10	1.360170	.003707	-.000355	.005605	3 0 1
11	1.346800	.005248	-.000976	.006768	1 1 2
12	1.304210	.003512	-.000217	.004568	3 1 1
13	1.244130	.004562	-.000552	.005796	2 0 2
14	1.200870	.004293	0.001064	.005387	2 1 2
15	1.170390	.003067	-.000095	.004443	3 2 1
16	1.148580	.002669	-.000222	.004663	4 0 0
17	1.042840	.002669	-.000626	.003625	4 1 1
18.2	1.036780	.003376	-.000574	.004187	3 1 2
18.1	1.036780	.003376	-.001823	.005046	3 1 2
19.1	1.027320	.002387	-.000640	.003195	4 2 0
20.1	0.964656	.003993	-.000259	.004690	1 0 3
	0.965634	.003025	-.001237	.003701	3 2 2
20.2	0.964656	.003993	-.001497	.004792	1 0 3
	0.965634	.003025	-.002474	.003803	3 2 2
21.2	0.906566	.003560	0.000489	.004003	2 0 3
	0.907378	.002757	-.000322	.003182	4 0 2
21.1	0.906566	.003560	0.000342	.004202	2 0 3
	0.907378	.002757	-.000467	.003381	4 0 2
22.2	0.901016	.002093	-.000266	.002660	5 1 0
22.1	0.901016	.002093	-.000272	.002624	5 1 0
23.1	0.889416	.003440	-.000396	.003923	2 1 3
	0.890182	.002681	-.001162	.003148	4 1 2
23.2	0.889416	.003440	-.000642	.003956	2 1 3
	0.890182	.002681	-.001408	.003182	4 1 2
24.1	0.877549	.002186	-.000507	.002669	5 0 1
	0.877549	.002186	-.000507	.002669	4 3 1
24.2	0.873929	.002610	0.002850	.003058	3 3 2
	0.877549	.002186	-.000770	.002626	5 0 1
	0.877549	.002186	-.000770	.002626	4 3 1
25.2	0.873929	.002610	-.000576	.002995	3 3 2
25.1	0.873929	.002610	-.000674	.002981	3 3 2
26.1	0.843273	.003130	0.000250	.003576	2 2 3
	0.843926	.002483	-.000403	.002915	4 2 2
26.2	0.843273	.003130	0.000076	.003769	2 2 3
	0.843926	.002483	-.000577	.003108	4 2 2
27.1	0.816223	.002958	0.003220	.003273	3 1 3
	0.819768	.002024	-.000326	.002322	5 2 1
27.2	0.816223	.002958	0.003097	.003223	3 1 3
	0.819768	.002024	-.000448	.002271	5 2 1
28.1	0.812165	.001887	-.000235	.002087	4 4 0
28.2	0.812165	.001887	-.000246	.002094	4 4 0
29.1	0.787916	.001831	-.000340	.002096	5 3 0

TABLA V  
 [Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red]

Numero de pareja	Indice H	Indice K	Indice L	Func. Nelson-Riley $\cos(\Theta) \cdot 2F/2$ $F = [1/\sin(\Theta) + 1/\Theta]$ Normalizado	Funcion Delta $10\sin(\Theta) \cdot 2F$	Pesos $1/\sin(\Theta)^2$		
1	1	1	0	3.95791	.010257	17.8292	118345	3873.36
2	1	0	1	2.89394	.008126	22.2217	142422	2283.27
3	2	0	0	2.62064	.006365	23.5819	124456	2333.41
4	1	1	1	2.46078	.004544	24.4143	094614	2832.60
5	2	1	0	2.26533	.004122	25.4571	092455	2647.19
6	2	1	1	1.70213	.002656	28.3734	071032	2410.61
7	2	2	0	1.59454	.002879	28.8446	078653	1995.80
8	0	0	2	1.36536	.001898	29.6142	052866	2388.22
9	3	1	0	1.31892	.002902	29.7154	080677	1487.41
10	3	0	1	1.16145	.003147	29.8620	085079	1158.69
11	1	1	2	1.13731	.002450	29.8523	065714	1449.69
12	3	1	1	1.06441	.001730	29.7599	044981	1895.09
13	2	0	2	0.95708	.002056	29.4226	049726	1415.56
14	2	1	2	0.88159	.001846	29.0121	041323	1448.93
15	3	2	1	0.82330	.002411	28.5789	050369	1026.10
16	4	0	0	0.78240	.003646	28.2066	069973	656.06
17	4	1	1	0.57012	.001786	25.3038	016010	1056.50
18.2	3	1	2	0.56189	.001357	24.9204	014301	1259.74
18.1	3	1	2	0.56590	.003082	25.0966	028503	581.05
19.1	4	2	0	0.54940	.001397	24.7594	013344	1202.06
20.1	1	0	3	0.42273	.001153	21.5907	000576	1226.40
20.2	3	2	2					
20.2	1	0	3	0.41420	.001361	21.2619	002335	1047.79
21.2	3	2	2					
21.2	2	0	3	0.29637	.000661	17.1540	008623	1700.16
21.1	2	0	3	0.30161	.001093	17.4192	015631	1102.89
22.2	5	1	0	0.28289	.000993	16.6035	016342	1177.02
22.1	5	1	0	0.28837	.000918	16.8837	014290	1264.96
23.1	2	1	3	0.26507	.000766	15.8111	014234	1430.65
23.2	2	1	3	0.25713	.000836	15.5013	016434	1322.50
24.1	5	0	1	0.23704	.000824	14.6387	018845	1298.24
24.2	3	3	2	0.23116	.000728	14.3196	016928	1437.02
25.2	3	3	2	0.22371	.000593	13.9671	014018	1688.19
25.1	3	3	2	0.22878	.000565	14.2910	012818	1761.57
26.1	2	2	3	0.16332	.000716	10.9032	025418	1320.83
26.2	2	2	3	0.15791	.001142	10.5727	042837	876.87
27.1	3	1	3	0.10966	.000437	7.7574	019862	1815.32
27.2	3	1	3	0.10459	.000322	7.4194	014553	2265.66
28.1	4	4	0	0.09283	.000224	6.6893	010397	2820.17
28.2	4	4	0	0.08809	.000237	6.3635	011379	2710.81
29.1	5	3	0	0.03826	.000373	2.9299	024053	1817.68

TABLA VI'  
[Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red]

Numero de pares:	Indices H K L			Func. Nelson-Riley $\cos(\Theta) \cdot 2 \cdot F/2$	Funcion Delta $10 \cdot \sin(\Theta) \cdot 2 \cdot F/2$ $F = [1/\sin(\Theta) + 1/\Theta]$	Pesos $1/\sin(\Theta)^2$		
				No Normalizadas				
1	1	1	0	3.95791	.010257	17.8292	.118345	3873.36
2	1	0	1	2.89394	.008126	22.2217	.142422	2283.27
3	2	0	0	2.62064	.006365	23.5819	.124456	2333.41
4	1	1	1	2.46078	.004544	24.4143	.094614	2852.60
5	2	1	0	2.26533	.004122	25.4571	.092455	2647.19
6	2	1	1	1.70213	.002656	28.3734	.071032	2410.61
7	2	2	0	1.59454	.002879	28.8446	.078655	1995.80
8	0	0	2	1.36536	.001898	29.6142	.052866	2388.22
9	3	1	0	1.31892	.002902	29.7154	.080677	1487.41
10	3	0	1	1.16145	.003147	29.8620	.085079	1158.69
11	1	1	2	1.13731	.002450	29.8523	.065714	1449.69
12	3	1	1	1.06441	.001730	29.7599	.044981	1895.09
13	2	0	2	0.95708	.002056	29.4226	.049726	1415.56
14	2	1	2	0.88159	.001846	29.0121	.041323	1448.93
15	3	2	1	0.82330	.002441	28.3789	.050369	1026.10
16	4	0	0	0.78240	.003646	28.2066	.059973	656.06
17	4	1	1	0.57812	.001786	25.3038	.016010	1056.50
18.2	3	1	2	0.56282	.001315	23.0029	.010460	1259.74
18.1	3	1	2	0.56543	.003036	25.0552	.024549	581.05
19.1	4	2	0	0.54895	.001354	24.7186	.009468	1202.06
20.1	1	0	3	0.42238	.001119	21.5552	.003933	1226.40
20.2	3	2	2					
	1	0	3	0.41488	.001331	21.3323	.005659	1047.79
	3	2	2					
21.2	2	0	3	0.29686	.000639	17.2108	.011326	1700.16
	4	0	2					
21.1	2	0	3	0.30136	.001069	17.3706	.018312	1102.89
	4	0	2					
22.2	5	1	0	0.28336	.000973	16.6584	.018984	1177.02
22.1	5	1	0	0.28813	.000875	16.8559	.016890	1264.96
23.1	2	1	3	0.26285	.000745	15.7851	.016667	1430.65
	4	1	2					
23.2	2	1	3	0.25756	.000817	15.5526	.018904	1322.50
	4	1	2					
24.1	5	0	1	0.23685	.000805	14.6146	.021087	1298.24
	4	3	1					
24.2	3	3	2	0.23155	.000711	14.3670	.019215	1437.02
	5	0	1					
	4	3	1					
25.2	3	3	2	0.22408	.000576	14.0133	.016241	1688.19
25.1	3	3	2	0.22859	.000546	14.2276	.015011	1761.57
26.1	2	2	3	0.16318	.000702	10.8853	.027068	1320.83
	4	2	2					
26.2	2	2	3	0.15817	.001132	10.6077	.044621	876.87
	4	2	2					
27.1	3	1	3	0.10957	.000428	7.7447	.021032	1815.32
	5	2	1					
27.2	3	1	3	0.10476	.000314	7.4439	.015756	2265.66
	5	2	1					
28.1	4	4	0	0.09276	.000216	6.6783	.011419	2820.17
28.2	4	4	0	0.08824	.000230	6.3846	.012407	2710.81
29.1	5	3	0	0.05823	.000370	2.9251	.024466	1817.68

Hay 192 combinaciones diferentes de indexaciones.

Se quieren calcular los parametros de red para SIETE combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parametros de red, para 7 combinaciones.

TABLA VII

Parametros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes indices optativos

Línea	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6	Opcion 7
1	1 1 0						
2	1 0 1						
3	2 0 0						
4	1 1 1						
5	2 1 0						
6	2 1 1						
7	2 2 0						
8	0 0 2						
9	3 1 0						
10	3 0 1						
11	1 1 2						
12	3 1 1						
13	2 0 2						
14	2 1 2						
15	3 2 1						
16	4 0 0						
17	4 1 1						
18.2	3 1 2						
18.1	3 1 2						
19.1	4 2 0						
20.1	1 0 3						
20.2	1 0 3						
21.2	2 0 3				4 0 2	4 0 2	4 0 2
21.1	2 0 3				4 0 2	4 0 2	4 0 2
22.2	5 1 0						
22.1	5 1 0						
23.1	2 1 3		4 1 2	4 1 2			4 1 2
23.2	2 1 3		4 1 2	4 1 2			4 1 2
24.1	5 0 1	4 3 1		4 3 1		4 3 1	
24.2	3 3 2						
25.2	3 3 2						
25.1	3 3 2						
26.1	2 2 3						
26.2	2 2 3						
27.1	3 1 3						
27.2	3 1 3						
28.1	4 4 0						
28.2	4 4 0						
29.1	5 3 0						
ao:	4.59446	4.59446	4.59372	4.59372	4.59416	4.59416	4.59336
ka:	.001861	.001861	.001831	.001831	.001835	.001835	.001799
co:	2.96505	2.96505	2.96599	2.96599	2.9654	2.9654	2.96663
kco:	.001641	.001641	.001764	.001764	.001756	.001756	.001904
Red de Bravais:	P	P	P	P	P	P	P

### iii) Sistema hexagonal.

#### a) Carbón.

Para esta fase se preparó la muestra por el método del cigarrillo. Se expuso a los rayos X durante 20 horas en cámara grande. La radiación utilizada fue debida al Cobre sin filtrar. La equisgrafía obtenida, registrada con el número DS-435, muestra un patrón claro con las líneas de transmisión intensas, aunque las de la zona de retroreflexión poco intensas. Para las líneas menos nítidas las medidas se realizaron colocando el cursor en los límites interno y externo de cada línea, para las más nítidas se colocó el cursor directamente en su centro. Cada medida se realizó, en promedio, 8 veces. La resolución del vernier utilizado es de .025 mm. En total se observaron 23 líneas de las cuales sólo se identificaron 17 con la tarjeta, las 6 restantes se consideraron como líneas espurias. De las 17 líneas observadas 7 pertenecen a la radiación  $K_{\alpha}$ , 5 a  $K_{\alpha_1}$  y 5 a  $K_{\beta}$ .

Archivo de Parámetros de ALAEP para el Carbón  
AlaepC12.Par

Promedio  
Lim  
R+Sigma  
0  
.025  
435

A continuación se muestra el archivo de datos de salida de ALAEP. Se omite el archivo de datos de entrada ya que los datos se encuentran en la Tabla I del archivo de datos de salida.

Achivo de salida de ALAEP para el Carbón.

AlaepC12.Sal

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS  
ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: AlaepC12p.Par

Nombre del Archivo de datos de entrada: AlaepC12.Dat

Nombre de este Archivo: AlaepC12p.Sal

TABLA I Medidas de la Fase de interes.

Num de! Num de!	Centro ! Centro !	Ancho de!	Separacion !	Centro Haz !	Centro Haz!
pareja! medida!	Derecho ! Izquierdo!	un arco !	No funcional!	Transmision!	Retrosrefl!
en pel! d/cada!	Cd +- R/2! Ci +- R/2!	A +- R !	Snf +- R !	Ct +- R/2 !	Cr +- R/2!
! pareja!	(mm) ! (mm) !	(mm) !	(mm) !	(mm) !	(mm) !
4.4 ! 1 ! 112.537 ! 64.575 ! .425 ! 47.963 ! 88.556 !					
4.4 ! 2 ! 112.525 ! 64.600 ! .425 ! 47.925 ! 88.563 !					
4.4 ! 3 ! 112.513 ! 64.588 ! .425 ! 47.925 ! 88.550 !					
4.4 ! 4 ! 112.550 ! 64.638 ! .425 ! 47.912 ! 88.594 !					
4.4 ! 5 ! 112.550 ! 64.625 ! .425 ! 47.925 ! 88.588 !					
4.4 ! 6 ! 112.588 ! 64.600 ! .425 ! 47.988 ! 88.594 !					
4.4 ! 7 ! 112.513 ! 64.650 ! .425 ! 47.863 ! 88.581 !					
4.4 ! 8 ! 112.525 ! 64.600 ! .425 ! 47.925 ! 88.563 !					
4 ! 1 ! 115.150 ! 61.975 ! .700 ! 53.175 ! 88.563 !					
4 ! 2 ! 115.063 ! 61.888 ! .700 ! 53.175 ! 88.475 !					
4 ! 3 ! 115.063 ! 61.900 ! .700 ! 53.162 ! 88.481 !					
4 ! 4 ! 115.088 ! 61.950 ! .700 ! 53.138 ! 88.519 !					
4 ! 5 ! 115.088 ! 61.963 ! .700 ! 53.125 ! 88.525 !					
4 ! 6 ! 115.100 ! 61.950 ! .700 ! 53.150 ! 88.525 !					
4 ! 7 ! 115.113 ! 61.963 ! .700 ! 53.150 ! 88.538 !					
4 ! 8 ! 115.125 ! 61.963 ! .700 ! 53.162 ! 88.544 !					
7.4 ! 1 ! 128.700 ! 48.550 ! .000 ! 80.150 ! 88.625 !					
7.4 ! 2 ! 128.675 ! 48.550 ! .000 ! 80.125 ! 88.613 !					
7.4 ! 3 ! 128.675 ! 48.425 ! .000 ! 80.250 ! 88.550 !					
7.4 ! 4 ! 128.625 ! 48.400 ! .000 ! 80.225 ! 88.513 !					
7.4 ! 5 ! 128.700 ! 48.475 ! .000 ! 80.225 ! 88.588 !					
7.4 ! 6 ! 128.675 ! 48.375 ! .000 ! 80.300 ! 88.525 !					
7.4 ! 7 ! 128.675 ! 48.450 ! .000 ! 80.225 ! 88.563 !					
7.4 ! 8 ! 128.600 ! 48.500 ! .000 ! 80.100 ! 88.550 !					
7.4 ! 9 ! 128.725 ! 48.475 ! .000 ! 80.250 ! 88.600 !					
7.4 ! 10 ! 128.700 ! 48.525 ! .000 ! 80.175 ! 88.613 !					
5 ! 1 ! 130.950 ! 46.150 ! .000 ! 84.800 ! 88.550 !					
5 ! 2 ! 131.025 ! 46.150 ! .000 ! 84.875 ! 88.588 !					
5 ! 3 ! 131.000 ! 46.200 ! .000 ! 84.800 ! 88.600 !					
5 ! 4 ! 131.025 ! 46.150 ! .000 ! 84.875 ! 88.588 !					
5 ! 5 ! 130.975 ! 46.150 ! .000 ! 84.825 ! 88.563 !					
5 ! 6 ! 131.025 ! 46.125 ! .000 ! 84.900 ! 88.575 !					
5 ! 7 ! 131.000 ! 46.200 ! .000 ! 84.800 ! 88.600 !					
5 ! 8 ! 131.025 ! 46.125 ! .000 ! 84.900 ! 88.575 !					

Continuación de la Tabla 1 del Archivo AlaepCI2.5a1

7	1	133.200	44.000	.000	89.200	88.600
7	2	133.175	44.000	.000	89.175	88.588
7	3	133.200	44.000	.000	89.200	88.600
7	4	133.200	43.900	.000	89.300	88.550
7	5	133.175	44.000	.000	89.175	88.588
7	6	133.175	43.925	.000	89.250	88.550
7	7	133.200	44.000	.000	89.200	88.600
7	8	133.200	44.000	.000	89.200	88.600
10.4	1	137.512	39.400	.375	98.112	88.456
10.4	2	137.488	39.362	.375	98.125	88.425
10.4	3	137.438	39.313	.375	98.125	88.375
10.4	4	137.462	39.313	.375	98.150	88.387
10.4	5	137.425	39.325	.375	98.100	88.375
10.4	6	137.438	39.300	.375	98.137	88.369
10.4	7	137.450	39.325	.375	98.125	88.387
10.4	8	137.475	39.313	.375	98.163	88.394
10	1	143.113	33.675	.375	109.438	88.394
10	2	143.113	33.775	.375	109.338	88.444
10	3	143.150	33.725	.375	109.425	88.438
10	4	143.188	33.713	.375	109.475	88.450
10	5	143.163	33.763	.375	109.400	88.463
10	6	143.175	33.713	.375	109.463	88.444
10	7	143.163	33.713	.375	109.450	88.438
10	8	143.150	33.738	.375	109.413	88.444
11	1	148.475	28.450	.000	120.025	88.463
11	2	148.400	28.550	.000	119.850	88.475
11	3	148.475	28.475	.000	120.000	88.475
11	4	148.525	28.475	.000	120.050	88.500
11	5	148.450	28.400	.000	120.050	88.425
11	6	148.450	28.500	.000	119.950	88.475
11	7	148.475	28.425	.000	120.050	88.450
11	8	148.525	28.500	.000	120.025	88.512
12.4	1	157.425	19.600	.000	137.825	88.513
12.4	2	157.450	19.575	.000	137.875	88.512
12.4	3	157.425	19.600	.000	137.825	88.513
12.4	4	157.475	19.600	.000	137.875	88.538
12.4	5	157.400	19.600	.000	137.800	88.500
12.4	6	157.475	19.575	.000	137.900	88.525
12.4	7	157.450	19.600	.000	137.850	88.525
12.4	8	157.425	19.550	.000	137.875	88.488
13.4	1	162.675	14.500	.000	148.175	88.588
13.4	2	162.725	14.425	.000	148.300	88.575
13.4	3	162.650	14.375	.000	148.275	88.512
13.4	4	162.750	14.325	.000	148.425	88.537
13.4	5	162.675	14.425	.000	148.250	88.550
13.4	6	162.650	14.300	.000	148.350	88.475
13.4	7	162.750	14.375	.000	148.375	88.563
13.4	8	162.725	14.500	.000	148.225	88.613

Continuación de la Tabla I del Archivo AlaepCl2.Sai

12	1	166.163	10.950	.225	155.213	88.556	
12	2	166.188	10.925	.225	155.262	88.556	
12	3	166.200	10.913	.225	155.287	88.556	
12	4	166.137	10.925	.225	155.212	88.531	
12	5	166.213	10.925	.225	155.288	88.569	
12	6	166.175	10.938	.225	155.238	88.556	
12	7	166.213	10.950	.225	155.263	88.581	
12	8	166.188	10.925	.225	155.262	88.556	
13	1	172.300	4.950	.000	167.350	88.625	
13	2	172.275	4.875	.000	167.400	88.575	
13	3	172.325	4.875	.000	167.450	88.600	
13	4	172.325	4.900	.000	167.425	88.612	
13	5	172.300	4.900	.000	167.400	88.600	
13	6	172.275	4.900	.000	167.375	88.587	
13	7	172.250	4.900	.000	167.350	88.575	
13	8	172.300	4.900	.000	167.400	88.600	
14.1	1	175.650	1.538	.300	174.113	88.594	
14.1	2	175.550	1.538	.300	174.012	88.544	
14.1	3	175.638	1.563	.300	174.075	88.600	
14.1	4	175.588	1.575	.300	174.013	88.581	
14.1	5	175.600	1.575	.300	174.025	88.588	
14.1	6	175.550	1.488	.300	174.063	88.519	
14.1	7	175.613	1.500	.300	174.113	88.556	
14.1	8	175.588	1.550	.300	174.038	88.569	
15.1	1	190.550	346.700	.000	156.150		268.625
15.1	2	190.550	346.725	.000	156.175		268.638
15.1	3	190.550	346.725	.000	156.175		268.638
15.1	4	190.500	346.650	.000	156.150		268.575
15.1	5	190.500	346.725	.000	156.225		268.613
15.1	6	190.525	346.675	.000	156.150		268.600
15.1	7	190.475	346.700	.000	156.225		268.588
15.1	8	190.500	346.700	.000	156.200		268.600
16.1	1	221.950	315.425	.000	93.475		268.688
16.1	2	221.900	315.425	.000	93.525		268.663
16.1	3	221.975	315.450	.000	93.475		268.713
16.1	4	221.900	315.425	.000	93.525		268.663
16.1	5	221.975	315.450	.000	93.475		268.713
16.1	6	221.900	315.350	.000	93.450		268.625
16.1	7	221.950	315.400	.000	93.450		268.675
16.1	8	221.925	315.425	.000	93.500		268.675
17.1	1	225.975	311.388	1.250	85.413		268.681
17.1	2	226.137	311.613	1.250	85.475		268.875
17.1	3	225.988	311.600	1.250	85.613		268.794
17.1	4	226.025	311.425	1.250	85.400		268.725
17.1	5	225.875	311.425	1.250	85.550		268.650
17.1	6	225.913	311.487	1.250	85.575		268.700
17.1	7	225.863	311.375	1.250	85.512		268.619
17.1	8	225.813	311.500	1.250	85.688		268.656
18.1	1	237.425	300.000	.000	62.575		268.712
18.1	2	237.500	300.025	.000	62.525		268.763
18.1	3	237.475	300.025	.000	62.550		268.750
18.1	4	237.450	300.100	.000	62.650		268.775
18.1	5	237.550	300.000	.000	62.450		268.775
18.1	6	237.550	299.950	.000	62.400		268.750
18.1	7	237.400	300.050	.000	62.650		268.725

Continuación del Archivo AlaepC12.Sal

TABLA II Medidas Promediadas.

Num del paralelo en par	Centro Dar. promedio Cd ± R/2 (mm)	Centro Izq. promedio Ci ± R/2 (mm)	Ancho del un arco A ± R (mm)	Separacion func. promedio Sf ± (R+&i) (mm)	Centro Haz Transmission Ct ± R/2 (mm)	Centro Haz Retrorefl Cr ± R/2 (mm)
4.4	112.538	64.6074	.425	47.9281	.0614	88.5734
4	113.098	61.9438	.700	53.1547	.0426	88.5211
7.4	128.675	48.4725	.000	80.2025	.0879	88.5738
5	131.003	46.1563	.000	84.8469	.0702	88.5797
7	133.191	43.9781	.000	89.2125	.0673	88.5644
10.4	137.461	39.3313	.375	98.1297	.0450	88.3961
10	143.152	33.7266	.375	109.4290	.0683	88.4391
11	148.472	28.4719	.000	120.0000	.0944	88.4719
12.4	157.441	19.5875	.000	137.8530	.0589	88.5141
13.4	162.700	14.4031	.000	148.2970	.1078	88.5516
12	166.184	10.9313	.225	155.2530	.0547	88.5578
13	172.294	4.9000	.000	167.3940	.0597	88.5969
14.1	175.597	1.5406	.300	174.0560	.0662	88.5688
15.1	190.519	346.7000	.000	203.8190	.0570	268.6090
16.1	221.934	315.4190	.000	266.5160	.0547	268.6770
17.1	225.948	311.4770	1.250	274.4720	.1236	268.7130
18.1	237.479	300.0210	.000	297.4570	.1193	268.7500

El archivo de parámetros de INXPAN para el Carbón se creó con las siguientes opciones: indexar el patrón, normalizar a la longitud de onda  $K_{\beta}$ ; no asignar líneas experimentales que se van a probar como líneas base; probar máximo con tres líneas experimentales cada línea base; cero líneas sin identificar y 8 el valor máximo de los índices por asignar. A continuación se muestran los archivos de parámetros de entrada a INXPAN. Sólo por mostrar el formato del archivo de datos, en este caso también se muestra, y posteriormente el archivo de salida.

Archivo de parámetros de INXPAR para el Carbón.

InxparC12.Par

Ind  
 0  
 Cu  
 435  
 K alfa-p, 7  
 K alfa-1, 5  
 K alfa-2, 0  
 K beta, 5  
 K beta  
 Hexagonal  
 N  
 3  
 0  
 8

Archivo de datos de INXPAR para el Carbón

InxparC12.Dat

4	,	53.1547	,	.0426
5	,	84.8469	,	.0702
7	,	89.2125	,	.0673
10	,	109.4250	,	.0683
11	,	120.0000	,	.0744
12	,	155.2530	,	.0547
13	,	167.3740	,	.0597
14.1	,	174.0560	,	.0662
15.1	,	203.8190	,	.0570
16.1	,	266.3160	,	.0547
17.1	,	274.4720	,	.1236
18.1	,	297.4570	,	.1193
4.4	,	47.9281	,	.0614
7.4	,	80.2023	,	.0879
10.4	,	98.1297	,	.0450
12.4	,	137.8530	,	.0589
13.4	,	148.2770	,	.1078

Archivo de salida de INXPAR para el Carbón  
InxparC12.Sal

INDEXACION DE PATRONES DE DEBIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED  
INXPAR

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: InxparC12.Par  
Nombre del Archivo de Datos de Entrada: InxparC12p.Dat  
Nombre de este Archivo: InxparC12p.Sal  
Cond. Exp.: Camara: G, Radiacion: Cu, Equisgrafia DS: 435

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

Radiacion	Long. de Onda	Incertidumbre	Numero de
Cu	(Angstroms)	(Angstroms)	líneas medidas
K alfa-p	1.54178	.00006	7
K alfa-1	1.54051	.00006	5
K alfa-2	1.54433	.00006	0
K beta	1.39217	.00006	5

Long. usada p/normalizar mediciones de las longs. de arco: K beta

TABLA II

Promedios de las longitudes (dexp) de arco (valores experim. introducidos),  
Angulos (Theta) de Bragg (calculados a partir de dexp)  
y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

Numero de paraja en pelicula	Longitud de Arco dexp +- &dexp (mm)	Angulo de Bragg Theta +- &Theta (grados)	Distancias Interplanares dexp +- &dexp (Angstroms)
Para K alfa p			
4	53.1547 .0426	13.2897 .010650	3.3538 .003056
5	84.8469 .0702	21.2117 .017550	2.1306 .001946
7	89.2125 .0673	22.3031 .016825	2.0313 .001707
10	109.4250 .0683	27.3563 .017075	1.6776 .001175
11	120.0000 .0944	30.0000 .023600	1.5418 .001292
12	155.2530 .0547	38.8133 .013675	1.2299 .000518
13	167.3940 .0597	41.8485 .014925	1.1555 .000480
Para K alfa 1			
14.1	174.0560 .0662	43.5140 .016550	1.1187 .000480
15.1	203.8190 .0570	50.9548 .014250	0.9918 .000324
16.1	266.5160 .0547	66.6290 .013675	0.8391 .000191
17.1	274.4720 .1236	68.6120 .030900	0.8272 .000278
18.1	297.4570 .1193	74.3642 .029825	0.7999 .000216
Para K beta			
4.4	47.9281 .0614	11.9820 .015350	3.3529 .004372
7.4	80.2025 .0879	20.0524 .021975	2.0303 .002218
10.4	98.1297 .0450	24.5324 .011250	1.6765 .000793
12.4	137.8530 .0589	34.4633 .014725	1.2301 .000513
13.4	148.2970 .1078	37.0742 .026950	1.1547 .000768

TABLE III  
[Funciones calculadas a partir de Sen(theta)]

Numero de pareja	[Seno (theta)]^2 No Normalizados	[Seno (theta)]^2 Normalizados	Gexp +- aGexp Gexp=4sen(Theta)^2/Lambda^2	Ordenados		
4	.052834	.000083	.043078	.000075	0.088906	.000162244
4.4	.043100	.000109	.043100	.000109	0.088951	.000232399
5	.130910	.000207	.106737	.000186	0.220287	.000402987
7	.144025	.000206	.117430	.000187	0.242356	.000407800
7.4	.117546	.000247	.117516	.000247	0.242597	.000531018
10	.211160	.000243	.172168	.000227	0.355326	.000498384
10.4	.172398	.000148	.172398	.000148	0.355801	.000336885
11	.250000	.000357	.203837	.000324	0.420683	.000705719
12.4	.320217	.000240	.320217	.000240	0.660877	.000551999
12	.392858	.000233	.320314	.000243	0.661076	.000557482
13	.445107	.000259	.362914	.000271	0.748996	.000623047
13.4	.363427	.000453	.363427	.000453	0.750055	.000998676
14.1	.474076	.000288	.387172	.000299	0.799059	.000685990
15.1	.603183	.000243	.492612	.000280	1.016670	.000664711
16.1	.842642	.000174	.688175	.000255	1.420280	.000647902
17.1	.867078	.000366	.708131	.000415	1.461470	.000982404
18.1	.927359	.000270	.757361	.000345	1.563070	.000846148

PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Hexagonal

Opcion utilizada:

- 1.- Asignar Indices en una Equisgrafias de polvos y (opcional)  
a partir de ellos calcular los Parametros de Red.

El intento de indexacion NO se hara asignando las lineas  
experimentales con las que se empetaran a probar como lineas base  
y asignandoles indices especiales.

Numero maximo permitido (Lb) de asignaciones de valores diferentes  
de Gexp a cada una de las lineas base: 3

Numero (Nt) de lineas toleradas sin identificar: 0

Valor (Imax) mas alto de los indices por asignar: 8

Numero de linea experimental que se prueba  
como Primera Linea Base: 4

Numero de linea experimental que se prueba  
como Segunda Linea Base: 5

TABLA IV

Valores de Gcalc (calculados con índices optativos y parámetros recíprocos base), diferencias Gexp-Gcalc e Índices Optativos

Numero pareja	Gcalc +- (Angstroms^-2)	&Gcalc	Ge-Gc +- (Angstroms^-2)	&Ge-Gc	Indices H K L
4	0.088906	.000162	0.000000	.000324	0 0 2
4.4	0.088906	.000162	0.000045	.000394	0 0 2
5	0.220287	.000403	0.000000	.000806	1 0 0
7	0.242514	.000444	-.000158	.000851	1 0 1
7.4	0.242514	.000444	0.000083	.000974	1 0 1
10	0.355625	.000649	-.000299	.001147	0 0 4
10.4	0.355625	.000649	0.000176	.000985	0 0 4
11	0.420326	.000768	0.000357	.001473	1 0 3
12.4	0.660861	.001209	0.000015	.001760	1 1 0
12	0.660861	.001209	0.000214	.001765	1 1 0
13	0.749768	.001371	-.000772	.001993	1 1 2
13.4	0.749768	.001371	0.000288	.002369	1 1 2
14.1	0.800156	.001460	-.001097	.002145	0 0 6
15.1	1.016490	.001858	0.000184	.002521	1 1 4
16.1	1.422500	.002596	-.002219	.003241	0 0 8
17.1	1.461020	.002669	0.000450	.003649	1 1 6
18.1	1.564240	.002861	-.001166	.003705	2 1 1

TABLA V

Valores de dcalc (calculados con índices optativos y parámetros recíprocos base), diferencias dexp-dcalc e Índices Optativos

Numero pareja	dcalc +- (Angstroms)	&dcalc	de-dc +- (Angstroms)	&de-dc	Indices H K L
4	3.353780	.003056	0.000000	.006117	0 0 2
4.4	3.353780	.003056	-.000842	.007433	0 0 2
5	2.130620	.001946	0.000000	.003896	1 0 0
7	2.030630	.001854	0.000660	.003565	1 0 1
7.4	2.030630	.001854	-.000346	.004076	1 0 1
10	1.676890	.001528	0.000704	.002706	0 0 4
10.4	1.676890	.001528	-.000415	.002324	0 0 4
11	1.542430	.001407	-.000655	.002701	1 0 3
12.4	1.230110	.001174	-.000014	.001639	1 1 0
12	1.230110	.001174	-.000199	.001644	1 1 0
13	1.154880	.001055	0.000595	.001537	1 1 2
13.4	1.154880	.001055	-.000221	.001824	1 1 2
14.1	1.117930	.001019	0.000767	.001500	0 0 6
15.1	0.991857	.000905	-.000090	.001231	1 1 4
16.1	0.838444	.000764	0.000655	.000957	0 0 8
17.1	0.827318	.000755	-.000127	.001034	1 1 6
18.1	0.799556	.000730	0.000298	.000948	2 1 1

Hay una indexacion.  
 Se quieren calcular los parametros de red para TODAS  
 las combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parametros de red, para una combinacion.

TABLA VII  
 Parametros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes indices optativos

Linea	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6	Opcion 7
4	0	0	2				
4.4	0	0	2				
5	1	0	0				
7	1	0	1				
7.4	1	0	1				
10	0	0	4				
10.4	0	0	4				
11	1	0	3				
12.4	1	1	0				
12	1	1	0				
13	1	1	2				
13.4	1	1	2				
14.1	0	0	6				
15.1	1	1	4				
16.1	0	0	8				
17.1	1	1	6				
18.1	2	1	1				
a0:	2.46066						
b00:	.000441						
c0:	6.71158						
sc0:	.001240						
Red de							
Bravais:	o						

b) Cloruro de estroncio hidratado,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Para esta fase se preparó la muestra por el método del capilar. Se utilizó Silicio como fase patrón, aunque posteriormente no se corrigieron las longitudes de arco experimentales. Se expuso a los rayos X durante 50 horas en cámara grande. La radiación utilizada fue debida al Cobre usando filtro de Niquel. La equisgrafía obtenida, registrada con el número DS-404, muestra un patrón claro con líneas nítidas. Las medidas se realizaron colocando el cursor directamente en el centro de cada línea. La resolución del vernier utilizado es de .025 mm. En total se observaron 62 líneas de las cuales se identificaron 44 con la tarjeta, 6 cuyo ángulo de Bragg es cercano a los  $45^\circ$ , 17 líneas de la zona de retrorreflexión y una en transmisión que no aparecen en tarjeta. De las 38 líneas identificadas se escogieron 36, 32 que pertenecen a la radiación  $\text{K}\alpha_1$ , 2 a  $\text{K}\alpha_2$  y 2 a  $\text{K}\alpha_2$ . Todas estas líneas pertenecen a la zona de transmisión.

Archivo de Parámetros de ALAEP para el  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
AlaepStron36.Par

Promedio  
Cen  
R+Sigma  
Q  
.025  
404

A continuación se muestra el archivo de datos de salida de ALAEP. Se omite el archivo de datos de entrada ya que los datos se encuentran en la Tabla I del archivo de datos de salida.

Archivo de salida de ALAEP para el  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
AlaepStron36.Sal

**CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS  
ALAE<sup>2</sup>**

Nombre del Archivo de parametros de entrada: AlaepStron36.Par  
Nombre del Archivo de datos de entrada: AlaepStron36.Dat  
Nombre de este Archivo: AlaepStron36.Sal

TABLA I Medidas de la Fase de interes.

! Num de! ! pareja! ! en pel!	! Num de! ! medida! ! d/cada!	! Centro ! Cd +- R/2! ! (mm)	! Centro ! Izquierdo! ! Ci +- R/2! ! (mm)	! Ancho de ! un arco ! A +- R ! (mm)	! Separacion ! No funcional! ! Snf +- R ! (mm)	! Centro Haz ! Transmission! ! Ct +- R/2 ! (mm)	! Centro Haz ! Retroreflx! ! Cr +- R/2! ! (mm)
1	1	101.300	75.613	.375	25.688	88.456	
1	2	101.287	75.630	.375	25.637	88.469	
2	1	110.775	66.123	.375	44.650	88.450	
2	2	110.800	66.100	.375	44.700	88.450	
3	1	113.600	63.300	.450	50.300	88.450	
3	2	113.600	63.287	.450	50.313	88.444	
4	1	114.425	62.638	.350	51.788	88.531	
4	2	114.438	62.625	.350	51.813	88.532	
5	1	119.650	57.250	.338	62.400	88.450	
5	2	119.662	57.263	.338	62.400	88.462	
6	1	122.325	54.550	.325	67.775	88.438	
6	2	122.287	54.550	.325	67.737	88.419	
7	1	122.863	53.925	.200	68.938	88.394	
7	2	122.875	53.912	.200	68.963	88.394	
8	1	127.600	49.325	.350	78.275	88.463	
8	2	127.600	49.287	.350	78.313	88.444	
9	1	129.387	47.500	.375	81.887	88.443	
9	2	129.413	47.500	.375	81.913	88.456	
10	1	132.350	44.563	.350	87.788	88.456	
10	2	132.375	44.537	.350	87.838	88.456	
11	1	133.675	43.300	.300	90.375	88.488	
11	2	133.650	43.275	.300	90.375	88.463	
12	1	134.125	42.775	.275	91.350	88.450	
12	2	134.113	42.750	.275	91.363	88.432	
13	1	134.462	42.400	.250	92.062	88.431	
13	2	134.425	42.500	.250	91.925	88.463	
14	1	138.250	38.600	.300	99.650	88.425	
14	2	138.275	38.575	.300	99.700	88.425	
15	1	140.200	36.737	.275	103.463	88.469	
15	2	140.200	36.775	.275	103.425	88.488	
16	1	141.188	35.675	.325	105.513	88.432	
16	2	141.225	35.662	.325	105.563	88.444	

Continuación de la Tabla I del archivo AlaepStron36.Sa1

17	1	145.400	31.500	.350	113.900	88.450
17	2	145.375	31.487	.350	113.888	88.431
18	1	146.375	30.462	.350	115.912	88.419
18	2	146.413	30.462	.350	115.950	88.438
19	1	148.750	28.125	.250	120.625	88.438
19	2	149.788	28.163	.250	120.625	88.475
20	1	150.100	26.775	.300	123.325	88.438
20	2	150.113	26.800	.300	123.313	88.457
21	1	151.400	25.513	.350	125.887	88.456
21	2	151.400	25.500	.350	125.900	88.450
22	1	153.700	23.337	.300	130.363	88.519
22	2	153.650	23.325	.300	130.325	88.487
23	1	155.175	21.775	.300	133.400	88.475
23	2	155.175	21.775	.300	133.400	88.475
24	1	158.212	18.725	.300	139.487	88.469
24	2	158.238	18.763	.300	139.476	88.500
25	1	159.675	17.462	.200	142.213	88.569
25	2	159.663	17.550	.200	142.113	88.606
26	1	159.900	17.200	.200	142.700	88.550
26	2	159.900	17.212	.200	142.688	88.556
27	1	160.650	16.300	.350	144.350	88.475
27	2	160.650	16.300	.350	144.350	88.475
28	1	161.425	15.775	.350	145.650	88.600
28	2	161.413	15.850	.350	145.563	88.632
29	1	162.800	14.313	.213	148.488	88.556
29	2	162.700	14.275	.213	148.425	88.487
30	1	163.688	13.350	.400	150.338	88.519
30	2	163.688	13.262	.400	150.426	88.475
31	1	164.250	12.675	.313	151.575	88.463
31	2	164.250	12.675	.313	151.575	88.463
32	1	165.125	11.938	.200	153.188	88.531
32	2	165.150	11.850	.200	153.300	88.500
33.1	1	167.125	9.925	.225	157.200	88.525
33.1	2	167.125	9.900	.225	157.225	88.512
33.2	1	167.375	9.637	.150	157.738	88.506
33.2	2	167.375	9.700	.150	157.675	88.537
34.1	1	175.775	1.375	.150	174.400	88.575
34.1	2	175.800	1.400	.150	174.400	88.600
34.2	1	176.200	1.075	.100	175.125	88.637
34.2	2	176.163	1.125	.100	175.038	88.644

Continuación del archivo AlaepStron36.Sal

TABLA II Medidas Promediadas.

Num de pareja en pel	Centro Der. promedio Cd +- R/2 (mm)	Centro Izq. promedio Ci +- R/2 (mm)	Ancho de un arco A +- R (mm)	Separacion func. promedio Sf +- (R+ki) (mm)	Centro Haz Transmision Ct +- R/2 (mm)	Centro Haz Retroreflx Cr +- R/2 (mm)
1	101.294	75.6313	.375	25.6623	.0607	88.4624
2	110.788	66.1125	.375	44.6750	.0604	88.4500
3	113.600	63.2938	.475	50.3063	.0338	88.4469
4	114.432	62.6313	.350	51.8003	.0430	88.5314
5	119.656	57.2553	.375	62.3998	.0254	88.4561
6	122.306	54.5500	.350	67.7560	.0519	88.4280
7	122.869	53.9188	.200	68.9503	.0423	88.3739
8	127.600	49.3063	.350	78.2938	.0515	88.4931
9	129.400	47.5000	.350	81.9000	.0434	88.4500
10	132.363	44.5500	.350	87.8125	.0604	88.4563
11	133.663	43.2875	.300	90.3750	.0250	88.4750
12	134.119	42.7625	.275	91.3965	.0342	88.4408
13	134.444	42.4500	.250	91.9935	.1217	88.4468
14	138.262	38.5875	.300	99.6750	.0604	88.4250
15	140.200	36.7563	.275	103.4440	.0315	88.4781
16	141.207	35.6688	.350	105.5380	.0600	88.4376
17	145.387	31.4937	.350	113.8940	.0338	88.4406
18	146.394	30.4625	.350	115.9310	.0519	88.4282
19	148.769	28.1438	.250	120.6250	.0254	88.4564
20	150.107	26.7875	.300	123.3190	.0335	88.4470
21	151.400	25.5063	.350	125.8940	.0338	88.4531
22	153.675	23.3313	.300	130.3440	.0515	88.5031
23	155.175	21.7750	.300	133.4000	.0250	88.4750
24	158.225	18.7438	.300	139.4810	.0331	88.4844
25	159.669	17.5063	.200	142.1630	.0954	88.5876
26	159.900	17.2063	.200	142.6940	.0338	88.5931
27	160.690	16.3000	.350	144.3500	.0250	88.4750
28	161.419	15.8125	.350	145.6070	.0865	88.6158
29	162.750	14.2937	.213	148.4560	.0692	88.5219
30	163.688	13.3063	.450	150.3820	.0869	88.4971
31	164.250	12.6750	.350	151.5750	.0250	88.4625
32	165.137	11.8938	.200	153.2440	.1045	88.5156
33.1	167.125	9.9125	.250	157.2130	.0427	88.5188
33.2	167.375	9.6687	.150	157.7060	.0692	88.5219
34.1	175.788	1.3875	.150	174.4000	.0250	88.5875
34.2	176.182	1.1000	.150	175.0810	.0865	88.6407

A continuación se muestran los resultados de INXPAR.

Archivo de parámetros de INXPAR para el  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
InxparStron36.Par

Ind  
G  
Cu  
404  
K alfa-p, 32  
K alfa-1, 2  
K alfa-2, 2  
K beta, 0  
K alfa-p  
Hexagonal  
N  
3  
0  
5

Archivo de salida de INXPAR para el  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
InxparStron36.Sal

INDEXACION DE PATRONES DE DEBIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED  
INXPAR

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: InxparStron36.Par  
Nombre del Archivo de Datos de Entrada: InxparStron36.Dat  
Nombre de este Archivo: InxparStron36.Sal  
Cond. Exp.: Camara: 0, Radiacion: Cu, Equisgrafia DS: 404

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

! Radiacion !	! Long. de Onda !	! Incertidumbre !	! Numero de !
! Cu !	! (Angstroms) !	! (Angstroms) !	! lineas medidas !
! K alfa-p !	! 1.54179 !	! .00006 !	! 32 !
! K alfa-1 !	! 1.54031 !	! .00006 !	! 2 !
! K alfa-2 !	! 1.54433 !	! .00006 !	! 2 !
! K beta !	! 1.39217 !	! .00006 !	! 0 !

Long. usada p/normalizar mediciones de las longs. de arco: K alfa-p

TABLA II  
 Promedios de las longitudes (Sexp) de arco (valores experim. introducidos),  
 Angulos (Theta) de Bragg (calculados a partir de Sexp)  
 y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

Numero de pareja en pelicula	Longitud de Arco Sexp +- &Sexp (mm)	Angulo de Bragg Theta +- &Theta (grados)	Distancias Interplanares dexp +- &dexp (Angstroms)
Para K alfa p			
1	25.6623 .0607	6.4155 .015175	6.8990 .016479
2	44.6750 .0604	11.1688 .015100	3.9798 .005460
3	50.3063 .0338	12.5765 .008450	3.3403 .002476
4	51.8003 .0430	12.9501 .010750	3.4399 .002936
5	62.3998 .0254	15.6000 .006350	2.8666 .001249
6	67.7560 .0519	16.9390 .012975	2.6459 .002069
7	68.9503 .0423	17.2375 .010575	2.6014 .001647
8	78.2938 .0515	19.5735 .012875	2.3011 .001543
9	81.9000 .0434	20.4750 .010850	2.2038 .001203
10	87.8125 .0604	21.9531 .015100	2.0620 .001427
11	90.3750 .0250	22.5928 .006250	2.0065 .000604
12	91.3565 .0342	22.8391 .008550	1.9861 .000781
13	91.9935 .1219	22.9934 .030475	1.9731 .002546
14	99.6750 .0604	24.9192 .015100	1.8296 .001108
15	103.4440 .0515	25.8610 .012875	1.7673 .000887
16	105.5380 .0600	26.3845 .015000	1.7347 .000982
17	113.8940 .0338	28.4735 .008450	1.6170 .000502
18	115.9310 .0519	28.9828 .012975	1.5910 .000712
19	120.6250 .0254	30.1563 .006350	1.5345 .000352
20	123.3190 .0335	30.8273 .008475	1.5042 .000427
21	125.5940 .0338	31.4735 .008450	1.4765 .000413
22	130.3440 .0515	32.5860 .012875	1.4314 .000559
23	133.4000 .0250	33.3550 .006250	1.4023 .000287
24	139.4810 .0331	34.8703 .008275	1.3484 .000332
25	142.1630 .0954	35.5408 .023850	1.3262 .000824
26	142.6940 .0338	35.6735 .008450	1.3219 .000323
27	144.3500 .0250	36.0875 .006250	1.3088 .000246
28	145.6070 .0865	36.4018 .021625	1.2990 .000715
29	148.4560 .0692	37.1140 .017300	1.2776 .000559
30	150.3920 .0869	37.5955 .021725	1.2636 .000671
31	151.5750 .0250	37.8938 .006250	1.2551 .000225
32	153.2440 .1045	38.3110 .026125	1.2435 .000765
Para K alfa 1			
33.1	157.2130 .0427	39.3033 .010675	1.2160 .000419
34.1	174.4000 .0250	43.6000 .006250	1.1169 .000258
Para K alfa 2			
33.2	157.7060 .0692	39.4265 .017300	1.2158 .000588
34.2	175.0810 .0865	43.7703 .021625	1.1162 .000570

TABLA III  
[Funciones calculadas a partir de Sen(theta)]

Numero de pareja	[Sen(theta)] <sup>2</sup> No Normalizados	[Sen(theta)] <sup>2</sup> Normalizados	Gexp +- &Gexp Gexp=4sen(Theta) <sup>2</sup> /Lambda <sup>2</sup>	Ordenados		
1	.012486	.000059	.012486	.000059	0.021010	.000100728
2	.037519	.000100	.037519	.000100	0.063135	.000173576
3	.047413	.000063	.047413	.000063	0.079783	.000111707
4	.050222	.000087	.050222	.000087	0.084510	.000144534
5	.072317	.000057	.072317	.000057	0.121691	.000106081
6	.084897	.000126	.084897	.000126	0.142842	.000223666
7	.087814	.000103	.087814	.000103	0.147768	.000187352
8	.112235	.000142	.112235	.000142	0.188862	.000253484
9	.122359	.000124	.122359	.000124	0.205898	.000224903
10	.139762	.000185	.139762	.000183	0.235133	.000325948
11	.147605	.000077	.147605	.000077	0.248381	.000149578
12	.150657	.000107	.150657	.000107	0.253515	.000199437
13	.152650	.000383	.152650	.000383	0.256870	.000664145
14	.177521	.000201	.177521	.000201	0.298721	.000362247
15	.190261	.000176	.190261	.000176	0.320159	.000321776
16	.197485	.000208	.197485	.000208	0.332315	.000376642
17	.227293	.000124	.227273	.000124	0.382473	.000237793
18	.234785	.000192	.234785	.000192	0.395081	.000353783
19	.252365	.000096	.252365	.000096	0.424664	.000195056
20	.262645	.000129	.262645	.000129	0.441961	.000250757
21	.272593	.000131	.272593	.000131	0.458701	.000256747
22	.290052	.000204	.290052	.000204	0.488080	.000381142
23	.302227	.000100	.302227	.000100	0.508568	.000208139
24	.326864	.000135	.326864	.000135	0.550024	.000270724
25	.337889	.000394	.337893	.000394	0.568576	.000707030
26	.340082	.000140	.340082	.000140	0.572267	.000279546
27	.346945	.000104	.346745	.000104	0.583815	.000219882
28	.352175	.000361	.352175	.000361	0.592617	.000632850
29	.364095	.000291	.364095	.000291	0.612675	.000536680
30	.372201	.000367	.372201	.000367	0.626315	.000665545
31	.377241	.000106	.377241	.000106	0.634775	.000227332
32	.384313	.000444	.384313	.000444	0.646696	.000796795
33.1	.401227	.000183	.401899	.000246	0.676271	.000465751
33.2	.403337	.000296	.402006	.000358	0.676468	.000634638
34.1	.475575	.000109	.476357	.000183	0.801586	.000371039
34.2	.478543	.000377	.476944	.000450	0.802604	.000819623

## PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Hexagonal

Opcion utilizada:

1.- Asignar Indices en una Equisgrafias de polvos y (opcional) a partir de ellos calcular los Parametros de Red.

El intento de indexacion NO se hara asignando las lineas experimentales con las que se empezaran a probar como lineas base y asignandoles indices especiales.

Numero maximo permitido (Lb) de asignaciones de valores diferentes de Gexp a cada una de las lineas base: 3

Numero (Nt) de lineas toleradas sin identificar: 0

Valor (lmax) mas alto de los indices por asignar: 5

Numero de linea experimental que se prueba como Primera Linea Base: 1

Numero de linea experimental que se prueba como Segunda Linea Base: 2

Numero de linea experimental que se prueba como Segunda Linea Base: 3

## - BLA IV

Valores de Gcalc (calculados con índices optativos y parámetros recíprocos base), diferencias Gexp-Gcalc e Índices Optativos

Numero paraja	Gcalc +- (Angstroms^-2)	&Gcalc	Ge-Gc +- (Angstroms^-2)	&Ge-Gc	Indices H K L
1	0.021010	.000101	0.000000	.000201	1 0 0
2	0.063030	.000302	0.000105	.000475	1 1 0
3	0.079783	.000313	0.000000	.000425	1 0 1
4	0.084040	.000403	0.000470	.000546	2 0 0
5	0.121803	.000514	-.000112	.000620	1 1 1
6	0.142813	.000615	0.000029	.000838	2 0 1
7	0.147070	.000705	0.000698	.000891	2 1 0
8	0.189090	.000907	-.000228	.001158	3 0 0
9	0.205842	.000917	0.000055	.001141	2 1 1
10	0.235091	.000849	0.000092	.001175	0 0 2
11	0.247862	.001119	0.000518	.001266	3 0 1
12	0.252120	.001209	0.001395	.001405	2 2 0
13	0.256101	.000900	0.000769	.001614	1 0 2
14	0.298121	.001131	0.000600	.001513	1 1 2
15	0.319131	.001252	0.001028	.001573	2 0 2
16	0.331902	.001322	0.000412	.001895	3 1 1
17	0.382161	.001534	0.000312	.001791	2 1 2
18	0.394932	.001824	0.000148	.002174	4 0 1
19	0.424181	.001755	0.000483	.001949	3 0 2
20	0.441209	.002115	0.000752	.002361	4 1 0
21	0.457962	.002125	0.000739	.002378	3 2 1
22	0.487210	.002058	0.000870	.002436	2 2 2
23	0.508220	.002158	0.000347	.002364	3 1 2
24	0.549964	.002011	0.000060	.002283	1 0 3
25	0.571250	.002460	-.002674	.003164	4 0 2
	0.567269	.002720	0.001307	.003420	3 3 0
26	0.571250	.002460	0.001017	.002737	4 0 2
27	0.584022	.002730	-.000207	.002945	5 0 1
28	0.591984	.002212	0.000633	.002866	1 1 3
29	0.612994	.002313	-.000320	.002850	2 0 3
30	0.626042	.002932	0.000274	.003591	3 3 1
31	0.634280	.002762	0.000515	.002986	3 2 2
32	0.647052	.003033	-.000356	.003823	4 2 1
33.1	0.676024	.002615	0.000247	.003080	2 1 3
	0.676300	.002964	-.000029	.003426	4 1 2
33.2	0.676024	.002615	0.000444	.003269	2 1 3
	0.676300	.002964	0.000168	.003614	4 1 2
34.1	0.802084	.003219	-.000498	.003589	3 1 3
	0.802360	.003562	-.000774	.003934	3 3 2
34.2	0.802084	.003219	0.000520	.004037	3 1 3
	0.802360	.003568	0.000244	.004382	3 3 2

TBLA V

Valores de dcalc (calculados con indices optativos y parametros reciprocos base), diferencias desp-dcalc e Indices Optativos

Numero pareja	dcalc +- &dcalc (Angstroms)		de-dc +- &de-dc (Angstroms)		Indices H K L		
1	6.899020	.016479	0.000000	.033037	1	0	0
2	3.983150	.009514	-.003322	.015020	1	1	0
3	3.540350	.006922	0.000000	.007438	1	0	1
4	3.449510	.008239	-.009602	.011217	2	0	0
5	2.865310	.006031	0.001315	.007312	1	1	1
6	2.646160	.005680	-.000271	.007779	2	0	1
7	2.607580	.006228	-.005166	.007906	2	1	0
8	2.299670	.005493	0.001388	.007962	3	0	0
9	2.204110	.004894	-.000296	.006122	2	1	1
10	2.062440	.003713	-.000402	.005164	0	0	2
11	2.008610	.004518	-.002096	.003145	3	0	1
12	1.991580	.004757	-.003487	.003561	2	2	0
13	1.976030	.003653	-.002963	.006221	1	0	2
14	1.831490	.003525	-.001840	.004654	1	1	2
15	1.770170	.003461	-.002844	.004367	2	0	2
16	1.735780	.003955	-.001077	.004967	3	1	1
17	1.617620	.003279	-.000661	.003799	2	1	2
18	1.591250	.003662	-.000299	.004391	4	0	1
19	1.535410	.003167	-.000874	.003536	3	0	2
20	1.505490	.003596	-.001281	.004040	4	1	0
21	1.477700	.003416	-.001190	.003848	3	2	1
22	1.432660	.003016	-.001277	.003590	2	2	2
23	1.402730	.002969	-.000479	.003272	3	1	2
24	1.348440	.002452	-.000074	.002805	1	0	3
25	1.323080	.002840	0.003108	.003679	4	0	2
	1.327720	.003171	-.001927	.004010	3	3	0
26	1.323080	.002840	-.001176	.003178	4	0	2
27	1.308540	.003048	0.000231	.003309	5	0	1
28	1.299710	.002421	-.000694	.003151	1	1	3
29	1.277240	.002403	0.000333	.002976	2	0	3
30	1.263860	.002949	-.000276	.003634	3	3	1
31	1.255620	.002726	-.000509	.002964	3	2	2
32	1.243170	.002903	0.000342	.003685	4	2	1
33.1	1.216240	.002345	-.000222	.002777	2	1	3
	1.215990	.002656	0.000026	.003088	4	1	2
33.2	1.216240	.002345	-.000399	.002947	2	1	3
	1.215990	.002656	-.000151	.003258	4	1	2
34.1	1.116580	.002234	0.000347	.002505	3	1	3
	1.116390	.002474	0.000539	.002745	3	3	2
34.2	1.116580	.002234	-.000362	.002816	3	1	3
	1.116390	.002474	-.000170	.003056	3	3	2

TABLA VI  
 (Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red)

Numero de pareja	Indice H	Indice K	Indice L	Func. Nelson-Riley $\cos(\Theta)^2 \cdot F/2$ $F = [1/\sin(\Theta) + 1/\Theta]^2$	Funcion Delta $10 \sin(\Theta)^2 \cdot F$	Pesos $1/(\sin(\Theta))^2$
Normalizadas						
1	1	0	0	8.82845	.021416	8.8183
2	1	1	0	4.95324	.007178	14.8674
3	1	0	1	4.35728	.003193	16.5272
4	2	0	1	4.22016	.003841	16.9555
5	1	1	1	3.42844	.001591	19.8349
6	2	0	1	3.11813	.002785	21.1750
7	2	1	0	3.05512	.002197	21.4626
8	3	0	0	2.62430	.002112	23.5631
9	2	1	1	2.48246	.001639	24.3001
10	0	0	2	2.27309	.002009	25.4134
11	3	0	1	2.19013	.000789	25.8620
12	2	2	0	2.15947	.001058	26.0270
13	1	0	2	2.13989	.003728	26.1323
14	1	1	2	1.92161	.001598	27.2901
15	2	0	2	1.82520	.001275	27.7811
16	3	1	1	1.77429	.001434	28.0317
17	2	1	2	1.58783	.000705	28.8721
18	4	0	1	1.54599	.001050	29.0381
19	3	0	2	1.45436	.000479	29.3623
20	4	1	0	1.40456	.000603	29.5120
21	3	2	1	1.35871	.000591	29.6300
22	2	2	2	1.28326	.000847	29.7770
23	3	1	2	1.23402	.000394	29.8363
24	1	0	3	1.14171	.000483	29.8548
25	4	0	2	1.10323	.001347	29.8214
26	4	0	2	1.09576	.000474	29.8118
27	5	0	1	1.07278	.000343	29.7737
28	1	1	3	1.05565	.001171	29.7419
29	2	0	3	1.01778	.000905	29.6455
30	3	3	1	0.99290	.001110	29.5648
31	3	2	2	0.97778	.000315	29.5086
32	4	2	1	0.95697	.001291	29.4221
33.1	2	1	3	0.90984	.000575	29.2282
33.2	2	1	3	0.90180	.000880	29.0503
34.1	3	1	3	0.72540	.000300	27.6215
34.2	3	1	3	0.71701	.000892	27.4044

TA' A VI'  
[Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red]

Numero de pareja:	Indice H	Indice K	Indice L	Func. Nelson-Riley $\cos(\Theta)^{2*F/2}$ $F=[1/\sin(\Theta)+1/\Theta]$	Funcion Delta $10\sin(\Theta)^{2*F}$	Pesos $1/\&sin(\Theta)^2$
No Normalizadas						
1	1	0	0	8.82845	.021416	8.8183
2	1	1	0	4.93324	.007178	14.8674
3	1	0	1	4.35728	.003193	16.5272
4	2	0	0	4.22016	.003841	16.9555
5	1	1	1	3.42844	.001591	19.6349
6	2	0	1	3.11813	.002785	21.1750
7	2	1	0	3.05512	.002197	21.4626
8	3	0	0	2.62430	.002112	23.5631
9	2	1	1	2.48246	.001639	24.3001
10	0	0	2	2.27309	.002009	25.4154
11	3	0	1	2.19013	.000789	25.8620
12	2	2	0	2.15947	.001058	26.0270
13	1	0	2	2.13989	.003728	26.1323
14	1	1	2	1.92161	.001598	27.2901
15	2	0	2	1.82520	.001275	27.7811
16	3	1	1	1.77429	.001434	28.0317
17	2	1	2	1.58783	.000705	28.6721
18	4	0	1	1.54599	.001050	29.0381
19	3	0	2	1.45436	.000479	29.3625
20	4	1	0	1.40456	.000608	29.9120
21	3	2	1	1.35871	.000591	29.6300
22	2	2	2	1.28326	.000847	29.7770
23	3	1	2	1.23402	.000394	29.8363
24	1	0	3	1.14171	.000483	29.8548
25	4	0	2	1.10323	.001347	29.8214
26	4	0	2	1.09576	.000474	29.8118
27	5	0	1	1.07278	.000343	29.7757
28	1	1	3	1.05365	.001171	29.7419
29	2	0	3	1.01778	.000905	29.6455
30	3	3	1	0.99290	.001110	29.5648
31	3	2	2	0.97778	.000315	29.5086
32	4	2	1	0.95697	.001291	29.4221
33.1	2	1	3	0.90909	.000504	29.1801
33.2	4	1	2			
	2	1	3	0.90329	.000811	29.1465
	4	1	2			
34.1	3	1	3	0.72481	.000244	27.5760
	3	3	2			
34.2	3	1	3	0.71820	.000837	27.4951
	3	3	2			

Hay 8 combinaciones diferentes de indexaciones.

Se quieren calcular los parametros de red para TODAS las combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parametros de red, para 8 combinaciones.

TABLA VII

Parametros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes indices optativos

Línea	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6	Opcion 7
1	1 0 0						
2	1 1 0						
3	1 0 1						
4	2 0 0						
5	1 1 1						
6	2 0 1						
7	2 1 0						
8	3 0 0						
9	2 1 1						
10	0 0 2						
11	3 0 1						
12	2 2 0						
13	1 0 2						
14	1 1 2						
15	2 0 2						
16	3 1 1						
17	2 1 2						
18	4 0 1						
19	3 0 2						
20	4 1 0						
21	3 2 1						
22	2 2 2						
23	3 1 2						
24	1 0 3						
25	4 0 2				3 3 0	3 3 0	3 3 0
26	4 0 2						
27	5 0 1						
28	1 1 3						
29	2 0 3						
30	3 3 1						
31	3 2 2						
32	4 2 1						
33.1	2 1 3		4 1 2	4 1 2			4 1 2
33.2	2 1 3		4 1 2	4 1 2			4 1 2
34.1	3 1 3	3 3 2		3 3 2		3 3 2	
34.2	3 1 3	3 3 2		3 3 2		3 3 2	
ao:	7.96763	7.96898	7.96795	7.96915	7.96608	7.9677	7.96659
kao:	.002902	.002610	.002746	.002606	.002146	.002092	.002121
co:	4.12644	4.12654	4.12674	4.12688	4.12617	4.12627	4.12648
&co:	.001291	.001402	.001356	.001578	.000977	.001141	.001069
Red de Bravais:	P	P	P	P	P	P	P

TARLA VII  
(Continuación)

Línea	Opcion 1	Opcion 8	Opcion 9	Opcion 10	Opcion 11	Opcion 12	
1	1	0	0				
2	1	1	0				
3	1	0	1				
4	2	0	0				
5	1	1	1				
6	2	0	1				
7	2	1	0				
8	3	0	0				
9	2	1	1				
10	0	0	2				
11	3	0	1				
12	2	2	0				
13	1	0	2				
14	1	1	2				
15	2	0	2				
16	3	1	1				
17	2	1	2				
18	4	0	1				
19	3	0	2				
20	4	1	0				
21	3	2	1				
22	2	2	2				
23	3	1	2				
24	1	0	3				
25	4	0	2		3	3	0
26	4	0	2				
27	5	0	1				
28	1	1	3				
29	2	0	3				
30	3	3	1				
31	3	2	2				
32	4	2	1				
33.1	2	1	3		4	1	2
33.2	2	1	3		4	1	2
34.1	3	1	3		3	3	2
34.2	3	1	3		3	3	2

ao:	7.96763	7.96802
&ao:	.002902	.002067
co:	4.12644	4.12659
&co:	.001291	.001268
Red de		
Bravais:	P	

iv) Sistema ortorrómbico.

Para el azufre (S) se preparó la muestra por el método del cigarrillo. Se utilizó Silicio como fase patrón, aunque posteriormente no se corrigieron las longitudes de arco experimentales con fase patrón. Se expuso a los rayos X durante 48 horas en cámara grande. La radiación utilizada fue debida al Cobre usando filtro de Niquel. La equigráfica obtenida, registrada con el número DS-395, muestra un buen patrón aunque las líneas no son muy nítidas. En total se observaron 42 líneas todas identificadas en tarjeta, aunque en ésta no todas las líneas aparecen indexadas. Todas las líneas pertenecen a la zona de transmisión. De las 42 líneas se escogieron 17 de las más intensas. Las medidas se realizaron colocando el cursor directamente en los límites externo e interno de cada línea. La resolución del vernier utilizado es de .025 mm. Se escogió la opción de corregir las medidas experimentales por los errores de radio, divergencia axial, tamaño de muestra y excentricidad. Se escogió la opción de tomar la resolución del vernier más la desviación estándar como incertidumbre.

Archivo de Parámetros de ALAEP para el S  
AlaepS17.Par

Excentricidad  
Lim  
R+Sigma  
Q  
.025  
395  
1.5 , .03  
1 , .012  
8.4 , .5  
49.8 , .5  
132 , 2  
-.14898, .01146

A continuación se muestra el archivo de datos de salida de ALAEP.

Achivo de salida de ALAEP para el Azufre.

AlaepS17.Sal

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS  
ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: AlaepS17.Par  
Nombre del Archivo de datos de entrada: AlaepS17.Dat  
Nombre de este Archivo: AlaepS17.Sal

TABLA I Medidas de la Fase de interes.

Num de pareja	Num de medida en pel/d/cada pareja	Centro Derecho Cd + R/2 (mm)	Centro Izquierdo Ci + R/2 (mm)	Ancho de un arco A + R (mm)	Separacion No funcional Snt + R (mm)	Centro Haz Transmision Ct + R/2 (mm)	Centro Haz Retrorefl Cr + R/2 (mm)
1	1	99.863	76.863	.525	23.000	88.363	
1	2	99.838	76.938	.525	22.900	88.388	
1	3	99.825	76.975	.525	22.850	88.400	
1	4	99.813	76.963	.525	22.850	88.388	
1	5	99.813	76.950	.525	22.863	88.381	
1	6	99.787	76.900	.525	22.887	88.344	
2	1	103.738	72.925	.275	30.813	88.331	
2	2	103.762	72.913	.275	30.850	88.338	
2	3	103.787	72.900	.275	30.887	88.344	
2	4	103.775	72.912	.275	30.863	88.344	
2	5	103.775	72.912	.275	30.863	88.344	
2	6	103.787	72.950	.275	30.837	88.369	
3	1	110.238	66.463	.425	43.775	88.350	
3	2	110.350	66.475	.425	43.875	88.413	
3	3	110.300	66.450	.425	43.850	88.375	
3	4	110.250	66.450	.425	43.800	88.350	
3	5	110.288	66.463	.425	43.825	88.375	
3	6	110.338	66.475	.425	43.862	88.406	
4	1	111.500	65.263	.400	46.237	88.381	
4	2	111.463	65.238	.400	46.225	88.350	
4	3	111.463	65.288	.400	46.175	88.375	
4	4	111.450	65.263	.400	46.188	88.356	
4	5	111.425	65.263	.400	46.162	88.344	
4	6	111.425	65.275	.400	46.150	88.350	
5	1	113.287	63.375	.425	49.912	88.331	
5	2	113.313	63.400	.425	49.912	88.356	
5	3	113.300	63.388	.425	49.913	88.344	
5	4	113.313	63.375	.425	49.938	88.344	
5	5	113.330	63.362	.425	49.988	88.356	
5	6	113.363	63.362	.425	50.000	88.363	
6	1	114.250	62.425	.500	51.825	88.338	
6	2	114.225	62.438	.500	51.787	88.331	
6	3	114.200	62.388	.500	51.813	88.294	
6	4	114.175	62.463	.500	51.713	88.319	
6	5	114.238	62.413	.500	51.825	88.325	
6	6	114.225	62.450	.500	51.775	88.338	

Continuación de la Tabla 1 del Archivo AlaepSI7.Sal

7	1	115.075	61.650	.450	53.425	88.363
7	2	115.125	61.625	.450	53.500	88.375
7	3	115.075	61.625	.450	53.450	88.350
7	4	115.088	61.613	.450	53.475	88.350
7	5	115.100	61.650	.450	53.450	88.375
7	6	115.075	61.600	.450	53.475	88.338
8	1	116.100	60.625	.350	55.475	88.363
8	2	116.100	60.650	.350	55.450	88.375
8	3	116.088	60.613	.350	55.475	88.350
8	4	116.100	60.613	.350	55.488	88.356
8	5	116.113	60.600	.350	55.513	88.356
8	6	116.037	60.600	.350	55.437	88.319
9	1	119.813	56.875	.375	62.938	88.344
9	2	119.788	56.900	.375	62.888	88.344
9	3	119.787	56.913	.375	62.875	88.350
9	4	119.800	56.888	.375	62.913	88.344
9	5	119.825	56.888	.375	62.938	88.356
9	6	119.787	56.888	.375	62.900	88.338
10	1	122.550	54.200	.300	68.350	88.375
10	2	122.525	54.175	.300	68.350	88.350
10	3	122.550	54.162	.300	68.388	88.356
10	4	122.600	54.113	.300	68.487	88.356
10	5	122.575	54.163	.300	68.413	88.369
10	6	122.575	54.175	.300	68.400	88.375
11	1	124.313	52.400	.375	71.912	88.356
11	2	124.338	52.413	.375	71.925	88.375
11	3	124.325	52.350	.375	71.975	88.358
11	4	124.350	52.350	.375	72.000	88.350
11	5	124.325	52.413	.375	71.913	88.369
11	6	124.363	52.362	.375	72.000	88.363
12	1	125.438	51.300	.425	74.138	88.369
12	2	125.412	51.213	.425	74.200	88.313
12	3	125.425	51.225	.425	74.200	88.325
12	4	125.425	51.237	.425	74.188	88.331
12	5	125.425	51.263	.425	74.163	88.344
12	6	125.425	51.250	.425	74.175	88.338
13	1	126.300	50.338	.400	75.963	88.319
13	2	126.325	50.400	.400	75.925	88.363
13	3	126.338	50.375	.400	75.963	88.356
13	4	126.300	50.338	.400	75.963	88.319
13	5	126.325	50.375	.400	75.950	88.350
13	6	126.375	50.400	.400	75.975	88.388
14	1	127.750	48.863	.600	78.887	88.306
14	2	127.738	48.925	.600	78.813	88.331
14	3	127.713	48.900	.600	78.813	88.306
14	4	127.725	48.875	.600	78.850	88.300
14	5	127.750	48.938	.600	78.813	88.344
14	6	127.738	48.900	.600	78.838	88.319

Continuación de la Tabla I del Archivo AlaepSi7.Sal

15	1	131.200	45.513	.400	85.688	88.356
15	2	131.138	45.488	.400	85.650	88.313
15	3	131.113	45.513	.400	85.600	88.313
15	4	131.125	45.500	.400	85.625	88.313
15	5	131.163	45.487	.400	85.675	88.325
15	6	131.225	45.550	.400	85.675	88.388
16	1	139.600	37.025	.500	102.575	88.313
16	2	139.637	37.013	.500	102.625	88.325
16	3	139.663	36.987	.500	102.675	88.325
16	4	139.650	37.063	.500	102.588	88.356
16	5	139.613	37.025	.500	102.588	88.319
16	6	139.688	37.025	.500	102.662	88.356
17	1	141.525	35.138	.450	106.388	88.331
17	2	141.550	35.163	.450	106.388	88.356
17	3	141.500	35.100	.450	106.400	88.300
17	4	141.512	35.175	.450	106.337	88.344
17	5	141.525	35.100	.450	106.425	88.313
17	6	141.550	35.188	.450	106.363	88.369

TABLA II Medidas Promediadas.

Num de pareja en pel!	Centro Der. Cd +- R/2 (mm)	Centro Izq. Ci +- R/2 (mm)	Ancho de un arco A +- R (mm)	Separacion Func. promedio Snf +- (R+&i) (mm)	No (R+&i)	Centro Haz Transmission Ct +- R/2 (mm)	Centro Haz Retrorefli Cr +- R/2 (mm)
1	99.8229	76.9313	.525	22.8917	.0818	88.3771	
2	103.771	72.9188	.275	30.8521	.0509	88.3448	
3	110.294	66.4625	.425	43.8313	.0635	88.3781	
4	111.454	65.2646	.400	46.1896	.0598	88.3594	
5	113.321	63.3771	.425	49.9438	.0631	88.3490	
6	114.219	62.4292	.500	51.7896	.0679	88.3240	
7	119.090	61.6271	.450	53.4625	.0512	88.3583	
8	116.090	60.6167	.350	55.4729	.0517	88.3531	
9	119.800	56.8917	.375	62.9083	.0508	88.3458	
10	122.563	54.1646	.300	68.3979	.0759	88.3635	
11	124.335	52.3813	.375	71.9542	.0673	88.3583	
12	125.425	51.2479	.425	74.1771	.0493	88.3365	
13	126.327	50.3708	.400	75.9563	.0422	88.3490	
14	127.735	48.9000	.600	78.8394	.0550	88.3177	
15	131.160	45.5083	.400	85.6521	.0589	88.3344	
16	139.642	37.0229	.500	102.6190	.0674	88.3323	
17	141.527	35.1438	.450	106.3830	.0553	88.3354	

Continuación del Archivo AlaepSI7.Sal

No se puede tomar en cuenta, en la corrección de los datos, alguna posible variación en R debido a que no hay líneas de retrorreflexión.

Se continúa con los cálculos sin realizar las correcciones debidas a una posible variación en R

Tabla III Correcciones por variaciones en el Radio efectivo de la cámara.

Num de pareja en pel	Separación Funcional S <sub>nf</sub> ± ΔS <sub>nf</sub> (mm)	No promedio	Separación Funcional corregida S <sub>nf</sub> ± ΔS <sub>nf</sub> (mm)	No corregida	Separación Funcional corregida S <sub>r</sub> ± ΔS <sub>r</sub> (mm)	No corregida
1	22.8917	.0818	22.8917	.0818	22.8917	.0818
2	30.8521	.0505	30.8521	.0505	30.8521	.0505
3	43.8313	.0635	43.8313	.0635	43.8313	.0635
4	46.1896	.0598	46.1896	.0598	46.1896	.0598
5	49.9438	.0651	49.9438	.0651	49.9438	.0651
6	51.7896	.0679	51.7896	.0679	51.7896	.0679
7	53.4625	.0512	53.4625	.0512	53.4625	.0512
8	55.4729	.0517	55.4729	.0517	55.4729	.0517
9	62.9083	.0508	62.9083	.0508	62.9083	.0508
10	68.3979	.0759	68.3979	.0759	68.3979	.0759
11	71.9542	.0673	71.9542	.0673	71.9542	.0673
12	74.1771	.0493	74.1771	.0493	74.1771	.0493
13	75.9563	.0422	75.9563	.0422	75.9563	.0422
14	78.8354	.0550	78.8354	.0550	78.8354	.0550
15	85.6521	.0589	85.6521	.0589	85.6521	.0589
16	102.6190	.0674	102.6190	.0674	102.6190	.0674
17	106.3830	.0553	106.3830	.0553	106.3830	.0553

Continuación del Archivo AlaepS17.Sal

La ecuación que expresa el factor de corrimiento, <Epsilon>, por error de Divergencia Axial del haz y tamaño de muestra, al ángulo medido 2\*Phi, es:

$$\langle \epsilon \rangle = (.00106804 \pm .00029367 / .00022677) * \cot(2 * \Phi) + (.00585632 \pm .00178744 / .00135758) * \cot(\Phi)$$

Calculado con los valores (en mm) de los siguientes parámetros:

Abertura de el Orificio 1 (2X1 ± &2X1): 1.5 ± .03  
 Abertura de el Orificio 2 (2X2 ± &2X2): 1 ± .012  
 Distancia de la muestra al Orificio 1 (Y1 ± &Y1): 8.4 ± .5  
 Distancia de la muestra al Orificio 2 (Y2 ± &Y2): 49.8 ± .5  
 Distancia de la muestra al Anodo (S ± &S): 132 ± 2

Tabla IV Correcciones por Divergencia Axial y Tamaño de Muestra.

Num de: pareja: en pel:	2 Theta exp. sin corregir 2Th ± &2Th (grados)	<Epsilon> calculado (grados)	Delta Sexp correspondiente a <Epsilon> (mm)	Br corregida por: Div ax tam mues: Brtda ± &Brtda (mm)	
1	11.4458	.0409	0.063711	0.127423	23.0191
		.0409	.014666	.029333	.1204
2	15.4260	.0253	0.047111	0.094222	30.9463
		.0253	.010846	.021691	.0790
3	21.9156	.0318	0.032902	0.065804	43.8971
		.0318	.007575	.015151	.0834
4	23.0948	.0299	0.031168	0.062336	46.2519
		.0299	.007176	.014353	.0787
5	24.9719	.0326	0.028740	0.057480	48.0012
		.0326	.008703	.017405	.0825
6	25.8948	.0339	0.027673	0.055346	50.0012
		.0339	.006618	.013235	.0846
7	26.7313	.0256	0.026769	0.053537	51.8449
		.0256	.008106	.016212	.0846
8	27.7365	.0259	0.025752	0.051504	53.5160
		.0259	.005930	.011860	.0673
9	31.4542	.0254	0.022543	0.045086	55.5244
		.0254	.005192	.011860	.0636
10	34.1990	.0379	0.020609	0.041217	62.9534
		.0379	.006242	.012485	.0612
11	35.9771	.0337	0.019507	0.039015	68.4391
		.0337	.004747	.009493	.0884
12	37.0885	.0246	0.018871	0.037741	71.9932
		.0246	.005909	.011819	.0791
13	37.9781	.0211	0.018387	0.036773	77.0607
		.0211	.004493	.008987	.0580
14	39.4177	.0275	0.017648	0.035295	78.8707
		.0275	.005571	.011434	.0657
15	42.8260	.0295	0.016086	0.032172	81.8707
		.0295	.004347	.008494	.0683
16	51.3094	.0337	0.013049	0.026097	102.6450
		.0337	.005571	.007914	.0753
17	53.1917	.0276	0.012496	0.024992	106.4080
		.0276	.003790	.007580	.0734
			.002831	.005762	.0629
					.0610

Factor de corrección de excentricidad:  
 $F_e = -.14898 \pm .01146$

Tabla V Correcciones por Excentricidad de la muestra en la cámara.

Num de pareja en pel!	Sr corregida por Div ax + tam mues Srtida +- &Srtida (mm)	Angulo de Bragg calculado Th +- &Th (grados)	Factor de excentricidad E +- &E (mm)	Sf corregida por excentricidad Se +- &Se (mm)
1	23.0191 .1204	5.7548 .0301	-.029726 .0021	22.9894 .1223
2	30.9463 .0790	7.7366 .0198	-.039746 .0030	30.9066 .0820
3	43.8971 .0834	10.9743 .0209	-.055685 .0042	43.8414 .0876
4	46.2319 .0787	11.5630 .0197	-.058312 .0044	46.1934 .0831
5	50.0012 .0825	12.5003 .0206	-.062963 .0048	49.9383 .0873
6	51.8449 .0846	12.9612 .0212	-.065127 .0049	51.7798 .0896
7	53.3160 .0674	13.3790 .0169	-.067074 .0051	53.4490 .0725
8	55.5244 .0673	13.8811 .0168	-.069395 .0053	55.4550 .0726
9	62.9334 .0645	15.7384 .0161	-.077790 .0059	62.8756 .0704
10	68.4391 .0884	17.1098 .0221	-.083781 .0064	68.3554 .0947
11	71.9932 .0791	17.9983 .0198	-.087561 .0067	71.9056 .0858
12	74.2148 .0607	18.5537 .0152	-.089881 .0069	74.1250 .0675
13	75.9930 .0534	18.9983 .0133	-.091714 .0070	75.9013 .0604
14	78.8707 .0657	19.7177 .0164	-.094633 .0072	78.7761 .0729
15	85.6843 .0687	21.4211 .0172	-.101304 .0077	85.5830 .0764
16	102.6450 .0753	25.6612 .0188	-.116305 .0089	102.5290 .0842
17	106.4080 .0629	26.6021 .0157	-.119299 .0091	106.2890 .0720

En este sistema hicieron dos pruebas: una con la opción de indexar el patrón asignando las líneas base con sus índices, y la otra calcular parámetros de red introduciendo todos los índices.

En la primera opción tenemos el siguiente archivo de parámetros:

Archivo de parámetros para INXPAN del S  
InxparSi7.Par

```
Ind
G
Cu
395
K alfa-p, 17
K alfa-1, 0
K alfa-2, 0
K beta, 0
K alfa-p
Ortorrombico
S
1, 2, 5
1, 1, 1
1, 1, 3
1, 3, 3
S
4
0
10
```

y el siguiente archivo de salida.

Archivo de salida de INXPAS del S  
InxparS17.Sal

INDEXACION DE PATRONES DE DEBIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED  
INXPAS

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: InxparS17.Par  
Nombre del Archivo de Datos de Entrada: InxparS17.Dat  
Nombre de este Archivo: InxparS17.Sal  
Cond. Exp.: Camara: G, Radiacion: Cu, Equisgrafia DS: 395

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

Radiacion	Long de Onda (Angstroms)	Incertidumbre (Angstroms)	Numero de lineas medidas
Cu			
K alfa-p	1.54178	.00006	17
K alfa-1	1.54031	.00006	0
K alfa-2	1.54433	.00006	0
K beta	1.39217	.00006	0

Long. usada p/normalizar mediciones de las longs. de arco: K alfa-p

TABLA II

Promedios de las longitudes (Sexp) de arco (valores experim. introducidos),  
Angulos (Theta) de Bragg (calculados a partir de Sexp)  
y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

Numero de pareja en pelicula	Longitud de Arco Sexp +- &Sexp (mm)	Angulo de Bragg Theta +- &Theta (grados)	Distancias Interplanares dexp +- &dexp (Angstroms)
	Para K alfa p		
1	22.9894 .1225	5.747 .030623	7.6980 .040961
2	30.9066 .0820	7.7257 .020500	5.7339 .015303
3	43.8414 .0876	10.9604 .021900	4.0345 .008143
4	46.1934 .0831	11.5404 .020775	3.8507 .006969
5	49.9383 .0873	12.4814 .021825	3.5660 .006263
6	51.7798 .0896	12.9450 .022400	3.4412 .005976
7	53.4490 .0725	13.3633 .018123	3.3356 .004565
8	55.4350 .0726	13.8623 .018150	3.2172 .004249
9	62.8756 .0704	15.7129 .017600	2.8455 .003212
10	68.3554 .0947	17.0837 .023675	2.6234 .003623
11	71.9056 .0858	17.9744 .021450	2.4978 .002976
12	74.1250 .0675	18.5313 .016875	2.4255 .002223
13	75.9013 .0504	18.9753 .015100	2.3708 .001908
14	78.7761 .0729	19.6940 .018225	2.2875 .002120
15	85.5830 .0764	21.3923 .019100	2.1131 .001879
16	102.5290 .0842	25.6323 .021050	1.7820 .001432
17	106.2890 .0720	26.5723 .018000	1.7233 .001149

TABLA III  
 [Funciones calculadas a partir de Sen(theta)]

Numero de pareja	[Sen(theta)] <sup>2</sup> No Normalizados	[Sen(theta)] <sup>2</sup> Normalizados	Gexp +- &Gexp Gexp=4sen(Theta) <sup>2</sup> /Lambda <sup>2</sup>	Ordenados		
1	.010028	.000107	.010028	.000107	0.016875	.000181029
2	.018076	.000095	.018076	.000095	0.030417	.000163009
3	.036149	.000143	.036149	.000143	0.060830	.000245087
4	.040078	.000142	.040078	.000142	0.067441	.000244789
5	.046732	.000161	.046732	.000161	0.078638	.000276938
6	.050183	.000171	.050183	.000171	0.084444	.000294067
7	.053410	.000142	.053410	.000142	0.089875	.000246540
8	.057415	.000147	.057415	.000147	0.096614	.000255689
9	.073397	.000160	.073397	.000160	0.123507	.000279345
10	.086350	.000232	.086350	.000232	0.145305	.000402197
11	.093250	.000220	.093250	.000220	0.160280	.000382543
12	.101011	.000178	.101011	.000178	0.169974	.000312030
13	.105730	.000152	.105730	.000152	0.177915	.000286669
14	.113567	.000202	.113567	.000202	0.191103	.000354663
15	.133085	.000227	.133085	.000227	0.223946	.000398651
16	.187137	.000287	.187137	.000287	0.314902	.000506818
17	.200101	.000251	.200101	.000251	0.336716	.000449330

## PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Ortorrombico

## Opcion utilizada:

1.- Asignar Indices en una Equisgrafias de polvos y (opcional) a partir de ellos calcular los Parametros de Red.

El intento de indexacion SI se hara asignando las lineas experimentales con las que se empezaran a probar como lineas base y asignandoles indices especiales.

Numero (en pelicula) de las tres parejas experimentales que se introdujeron como lineas base: 1 . 2 . 5

Indices que se le asignaron a la primera linea base para empezar a probar el calculo de valores prueba de parametros de red: 1 1 1

Indices que se le asignaron a la segunda linea base para empezar a probar el calculo de valores prueba de parametros de red: 1 1 3

Indices que se le asignaron a la tercera linea base para empezar a probar el calculo de valores prueba de parametros de red: 1 3 3

La indexacion y/o el calculo de parametros de red SI se hara con todas las lineas.

Numero maximo permitido (Lb) de asignaciones de valores diferentes de Qesp a cada una de las lineas base: 4

Numero (NT) de lineas toleradas sin identificar: 0

Valor (Imax) mas alto de los indices por asignar: 10

Numero de linea experimental que se prueba como Primera Linea Base: 1

Numero de linea experimental que se prueba como Segunda Linea Base: 2

Numero de linea experimental que se prueba como Tercera Linea Base: 5

TABLA IV

Valores de Gcalc (calculados con índices optativos y parámetros recíprocos base), diferencias Gexp-Gcalc e Índices Optativos

Numero pareja	Gcalc +- ΔGcalc (Angstroms <sup>-2</sup> )		Ge-Gc +- ΔGe-Gc (Angstroms <sup>-2</sup> )		Indices H K L		
1	0.016875	.000336	0.000000	.000516	1	1	1
2	0.030417	.000679	0.000000	.000842	1	1	3
3	0.060939	.001544	-.000109	.001791	0	0	6
	0.061020	.000666	-.000190	.000911	0	3	2
	0.060349	.001144	0.000480	.001389	1	2	4
4	0.066966	.001597	0.000474	.001846	0	1	6
	0.066429	.001292	0.001011	.001538	0	2	5
	0.067501	.001344	-.000060	.001585	2	2	2
5	0.078628	.001119	0.000000	.001395	1	3	3
	0.078938	.002025	-.000300	.002299	2	0	5
6	0.082944	.002101	0.001495	.002399	0	0	7
	0.085049	.001764	-.000605	.002060	0	2	6
	0.084965	.002080	-.000521	.002371	2	1	5
7	0.088977	.002156	0.000903	.002406	0	1	7
	0.042099	.002340	-.002224	.002988	1	0	7
	0.090487	.001415	-.000612	.001665	1	3	4
8	0.096567	.001567	0.000047	.001824	0	3	5
	0.096442	.000879	0.000172	.001135	0	4	0
	0.098127	.002394	-.001513	.002652	1	1	7
9	0.123526	.001555	-.000019	.001845	0	4	4
	0.123518	.003038	-.000011	.003320	1	1	8
	0.124342	.002276	-.000835	.002557	1	3	6
10	0.143140	.003529	0.002165	.003936	0	1	9
	0.146267	.003712	-.000962	.004118	1	0	9
	0.146348	.002834	-.001043	.003238	1	3	7
11	0.161223	.003693	-.000943	.004081	0	2	9
	0.162584	.003237	-.002305	.003626	0	3	8
	0.159846	.001612	0.000434	.001993	1	5	0
12	0.169274	.004288	0.000700	.004607	0	0	10
	0.170378	.003932	-.000404	.004248	1	2	9
	0.171739	.003477	-.001765	.003792	1	3	8
13	0.175302	.004343	0.002613	.004637	0	1	10
	0.179387	.002980	-.001472	.003270	0	4	7
	0.177775	.002060	0.000140	.002347	0	5	4
14	0.193385	.004508	-.002282	.004869	0	2	10
	0.191361	.003968	-.000258	.004328	0	3	9
	0.193009	.002446	-.001906	.002802	0	5	5
15	0.223523	.004783	0.000423	.005188	0	3	10
	0.223766	.002149	0.000180	.002548	0	6	2
	0.220784	.003155	0.003162	.003555	1	5	6
16	0.319965	.005662	-.005064	.006175	0	5	10
	0.314553	.004474	0.000349	.004979	2	6	6
	0.315948	.006497	-.001046	.006999	3	4	9
17	0.337672	.003764	-.000957	.004215	0	7	5
	0.334485	.004961	0.002231	.005413	1	6	8
	0.336558	.005032	0.000157	.005480	2	6	7

TABLA V

Valores de dcalc (calculados con índices optativos y parámetros recíprocos base), diferencias dsp-dcalc e índices Optativos

Numero pareja	dcalc (Angstroms)	Edcalc	de-dc (Angstroms)	Edo-dc	Indices H K L
1	7.677960	.073319	0.000000	.118344	1 1 1
2	5.733780	.C62935	0.000000	.080339	1 1 3
3	4.050910	.050338	0.003634	.060334	0 0 6
	4.048230	.021913	0.006319	.030423	0 3 2
	4.070650	.038046	-.016103	.047287	1 2 4
4	3.864310	.045318	-.013506	.054011	0 1 6
	3.879900	.037182	-.029203	.043303	0 2 5
	3.848980	.037799	C.001717	.045761	2 2 2
5	3.566020	.025095	0.000000	.031888	1 3 3
	3.559240	.044792	0.006775	.032734	2 0 3
6	3.472210	.043164	-.030967	.050882	0 0 7
	3.428980	.035008	0.012269	.042139	0 2 6
	3.430670	.041235	0.010576	.048702	2 1 3
7	3.352530	.039901	-.016891	.046006	0 1 7
	3.295130	.041071	0.040517	.047272	1 0 7
	3.324340	.023760	0.011297	.030937	1 3 4
8	3.217990	.025789	-.000773	.030699	0 3 3
	3.220080	.014573	-.002863	.019023	0 4 0
	3.192320	.038251	0.024901	.043962	1 1 7
9	2.845250	.017836	0.000221	.021422	0 4 4
	2.845340	.034336	0.000130	.038898	1 1 8
	2.835900	.023609	0.009373	.029350	1 3 6
10	2.643140	.031988	-.019762	.036866	0 1 9
	2.614730	.022339	0.003645	.037485	1 0 9
	2.614010	.024492	0.009368	.029326	1 5 7
11	2.490500	.028046	0.007318	.032044	0 2 9
	2.480050	.024341	0.017767	.028088	0 3 8
	2.501210	.012315	-.003389	.015672	1 3 0
12	2.430550	.030215	-.003008	.033658	0 0 10
	2.422670	.027478	0.002874	.030700	1 2 9
	2.413050	.024064	0.012496	.027052	1 3 8
13	2.388400	.029049	-.017602	.032103	0 1 10
	2.361050	.019372	0.009746	.021790	0 4 7
	2.371730	.013621	-.000934	.015773	0 3 4
14	2.273990	.026031	0.013536	.029137	0 2 10
	2.289980	.023337	0.001542	.026228	0 3 9
	2.276200	.014285	0.011323	.016688	0 3 3
15	2.115140	.022273	-.001998	.024909	0 3 10
	2.113990	.010080	-.000852	.012105	0 6 2
	2.128220	.015047	-.019077	.017258	1 3 6
16	1.767860	.015437	0.014157	.017303	0 3 10
	1.783019	.012548	-.000988	.014243	2 6 6
	1.779670	.018013	0.002932	.019998	3 4 9
17	1.720890	.009312	0.002443	.010825	0 7 3
	1.729070	.012681	-.005737	.014122	1 6 8
	1.723730	.012743	-.000403	.014178	2 6 7

Continuación del archivo InxparS17.Sai

TABLA VI  
 [Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red]

Numero de pareja!	Indices H K L !	Func. Nelson-Riley! cos(Theta)^2=F/2 F=[1/sen(Theta)+1/Theta]	Funcion Delta! 10sen(Theta)^2=F! Normalizadas	Pesos! 1/sen(Th)^2 !
1	1 1 1	9.87739 .053891	7.9244 .126349	9364.00!
2	1 1 3	7.29236 .020049	10.5454 .082772	10475.70!
3	0 0 6	5.05401 .010806	14.6159 .084770	7001.45!
	1 2 4			
4	0 1 6	4.77874 .009262	15.3218 .079659	7025.08!
	0 2 5			
	2 2 2			
5	1 3 3	4.39226 .008372	16.4209 .082309	6213.78!
	2 0 5			
6	0 0 7	4.22199 .008015	16.7496 .083866	5853.37!
	0 2 6			
	2 1 5			
7	0 1 7	4.07738 .006101	17.4220 .067312	7024.90!
	1 0 7			
	1 3 4			
8	0 3 5	3.91463 .005693	17.9806 .066759	6780.73!
	0 4 0			
	1 1 7			
9	0 4 4	3.39886 .004349	19.9572 .062252	6238.62!
	1 1 8			
	1 3 6			
10	0 1 9	3.08625 .005002	21.3199 .081120	4305.16!
	1 0 9			
	1 3 7			
11	0 2 9	2.90762 .004123	22.1560 .071838	4547.29!
	0 3 8			
	1 5 0			
12	0 0 10	2.80407 .003065	22.6593 .055668	5631.83!
	1 2 9			
	1 3 8			
13	0 1 10	2.72524 .002625	23.0511 .049208	6168.09!
	0 4 7			
	0 5 4			
14	0 2 10	2.60464 .002958	23.6641 .058189	4952.50!
	0 3 9			
	0 5 5			
15	0 3 10	2.34894 .002663	25.0086 .057871	4414.19!
	0 6 2			
	1 5 6			
16	0 5 10	1.84802 .002119	27.6666 .054586	3488.89!
	2 6 6			
	3 4 9			
17	0 7 5	1.75647 .001698	28.1177 .044853	3976.82!
	1 6 8			
	2 6 7			

TABLA VI'  
[Valores Utilizados en el Cálculo de Parámetros de Red]

Numero: de pareja:	Indices H K L	Func. Nelson-Riley $\cos(\Theta)^{2+F/2}$ $F=[1/\sin(\Theta)+1/\Theta]$ No Normalizadas	Funcion Delta $10\sin(\Theta)^{2+F}$	Pesos $1/\sin$ $(\Theta)^2$
1	1 1 1	9.87739 .053891	7.9244 .126349	9364.00
2	1 1 3	7.29236 .020049	10.5454 .082772	10475.70
3	0 0 6	5.05401 .010806	14.6159 .084770	7001.45
	0 3 2			
	1 2 4			
4	0 1 5	4.77874 .009262	15.3218 .079659	7025.08
	0 2 5			
	2 2 2			
5	1 3 3	4.39226 .008372	16.4209 .082388	6213.78
	2 0 5			
6	0 0 7	4.22199 .008015	16.9496 .083866	5853.37
	0 2 6			
	2 1 5			
7	0 1 7	4.07738 .006101	17.4220 .067312	7024.90
	1 0 7			
	1 3 4			
8	0 3 5	3.91463 .005693	17.9806 .066759	6780.73
	0 4 0			
	1 1 7			
9	0 4 4	3.39886 .004349	19.9572 .062252	6238.62
	1 1 8			
	1 3 6			
10	0 1 9	3.08625 .005002	21.3199 .081120	4305.16
	1 0 9			
	1 3 7			
11	0 2 9	2.90762 .004123	22.1560 .071838	4547.29
	0 3 8			
	1 5 0			
12	0 0 10	2.80407 .003065	22.6593 .055668	5631.83
	1 2 9			
	1 3 8			
13	0 1 10	2.72524 .002625	23.0511 .049208	6168.09
	0 4 7			
	0 5 4			
14	0 2 10	2.60464 .002958	23.6641 .058189	4952.50
	0 3 9			
	0 5 5			
15	0 3 10	2.34894 .002663	25.0086 .057871	4414.19
	0 6 2			
	1 5 6			
16	0 5 10	1.84802 .002119	27.6666 .054586	3488.89
	2 6 6			
	3 4 9			
17	0 7 5	1.75647 .001698	28.1177 .044853	3976.82
	1 6 8			
	2 6 7			

Hay .956594E+07 combinaciones diferentes de indexaciones.

Se quieren calcular los parametros de red para SIETE combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parametros de red, para 7 combinaciones.

TABLA VII  
Parametros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes indices optativos

Línea	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6	Opcion 7
1	1	1	1				
2	1	1	3				
3	0	0	6				
4	0	1	6				
5	1	3	3				
6	0	0	7				
7	0	1	7				
8	0	3	5				
9	0	4	4	1 1 8	1 3 6	0 4 0	0 4 0
10	0	1	9			1 1 8	1 3 6
11	0	2	9				
12	0	0	10				
13	0	1	10				
14	0	2	10				
15	0	3	10				
16	0	5	10				
17	0	7	5				
ao:	10.9857	11.0083	11.1124	11.0103	11.0291	11.1285	11.3465
so:	.982276	.358432	.613248	.564159	.534117	.574871	.636176
bo:	13.0022	13.0036	13.006	13.0048	13.0062	13.0084	13.0108
so:	.050788	.051127	.051411	.050691	.050912	.051126	.053983
co:	24.4875	24.4999	24.5091	24.4935	24.5041	24.5117	24.5439
so:	.137317	.148757	.156028	.126059	.132671	.137490	.152992
Red de Bravais:	P	P	P	P	P	P	P

En la segunda opción se creó el siguiente archivo de parámetros.

Archivo de parámetros para INXPARG del S  
InxparS17p.Par

```

Par
G
Cu
395
K alfa-p, 17
K alfa-1, 0
K alfa-2, 0
K beta, 0
K alfa-p
Ortorrombico
4
0
10

```

y el siguiente archivo de datos de entrada.

Archivo de datos de entrada a INXPARG del S  
InxparS17p.Dat

1	,	22.9894	,	.1225	,	1,	1,	1
2	,	30.9066	,	.0820	,	1,	1,	3
3	,	43.8414	,	.0876	,	2,	2,	0
4	,	46.1934	,	.0831	,	2,	2,	2
5	,	49.9383	,	.0873	,	1,	3,	3
6	,	51.7798	,	.0896	,	0,	2,	6
7	,	53.4490	,	.0725	,	3,	1,	1
8	,	55.4550	,	.0726	,	2,	0,	6
9	,	62.8756	,	.0704	,	0,	4,	4
10	,	68.3354	,	.0947	,	1,	3,	7
11	,	71.9056	,	.0858	,	2,	4,	4
12	,	74.1290	,	.0675	,	3,	1,	7
13	,	75.9013	,	.0604	,	4,	2,	2
14	,	78.7761	,	.0729	,	0,	2,	10
15	,	85.3230	,	.0764	,	3,	1,	9
16	,	102.5290	,	.0842	,	2,	6,	6
17	,	106.2590	,	.0720	,	6,	0,	2

Dando por resultado el archivo de salida del cual sólo se muestran los resultados de la tabla VII.

Archivo de salida de INXPARG del S  
InxparSI7p.Sal

Hay una indexación.  
Se quieren calcular los parámetros de red para TODAS  
las combinaciones de indexaciones.

Se continúo con el cálculo de parámetros de red, para una combinación.

TABLA VII

Parámetros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes índices  
optativos

Línea	Opción 1	Opción 2	Opción 3	Opción 4	Opción 5	Opción 6
1	1	1	1			
2	1	1	3			
3	2	2	0			
4	2	2	2			
5	1	3	3			
6	0	2	6			
7	3	1	1			
8	2	0	6			
9	0	4	4			
10	1	3	7			
11	2	4	4			
12	3	1	7			
13	4	2	2			
14	0	2	10			
15	3	1	9			
16	2	6	6			
17	6	0	2			

ao: 10.4399  
&ao: .005564  
bo: 12.8423  
&bo: .009063  
co: 24.468  
&co: .018121  
Red de  
Bravais: F

#### 4.- Discusión de los resultados.

A continuación se discuten los resultados obtenidos y las experiencias obtenidas al aplicar las metodologías a cada una de los sistemas cristalinos.

##### 1) Sistema cúbico.

Para este sistema la indexación se logra de inmediato ya que es el de más alta simetría. A continuación se muestra la tarjeta del JCPDS con la que se identificó el patrón de difracción del NaCl.

5-0628 MINOR CORRECTION												
d	2.42	1.99	1.43	1.258	NaCl							
I%	100	55	15	13	SOURCE CALORINE	(MALITE)						
RedData	A 1.5405				PLATE	NI	d Å	I%	hkl	d Å	I%	hkl
Dist.	CuKα				Dist.	CuKα	2.438	10	111			
U, V, W, DIFFRACTOMETER	4mm auto?				U, V, W, DIFFRACTOMETER	4mm auto?	1.931	100	200			
Ref. Pearson and Fostat, REF. CINCINNATI 379,	111131				Ref. Pearson and Fostat, REF. CINCINNATI 379,	111131	1.794	55	210			
Ref. Orlitz	A				R.C. G <sub>0</sub> - F <sub>0</sub> h		1.701	2	311			
h	2.5402	k	h	A	h	2.5402	15	222				
l	0	l	T	Σ 4	l	0	1.410	4	400			
Ref. 1019.					Ref. 1019.		1.399	1	311			
h	0	h	h	h	h	0	1.258	11	400			
l	0	l	0	0	l	0	1.115	1	422			
h	0	h	0	0	h	0	1.085	1	511			
l	0	l	0	0	l	0	0.9969	2	640			
h	0	h	0	0	h	0	0.953	1	311			
l	0	l	0	0	l	0	0.901	1	400			
h	0	h	0	0	h	0	0.8917	0	400			
l	0	l	0	0	l	0	0.8471	1	311			
h	0	h	0	0	h	0	0.828	2	311			
l	0	l	0	0	l	0	0.8141	2	444			

IN ACS MOUNTED SAME SAMPLE RECRYSTALLIZED  
 FROM FRESH HYDROCHLORIC ACID.  
 3-407 PATTERN AT 25°C.

REMARKS 1-0727, 1-0711, 1-0711

Aquí se puede observar que hay dos líneas de intensidad 1 que no se observaron experimentalmente, pero que hay tres líneas en retroreflexión que no aparecen reportadas. También se observa que el valor del parámetro de red calculado con el método:

$$a_0 \pm \Delta a_0 = 5.64141 \pm .000281 \text{ \AA.}$$

alcanza una precisión de diezmilésimas de Angstrom. Este valor está muy de acuerdo al valor reportado. Comparando ambos valores, encontramos que coinciden hasta las centésimas de Angstrom. No esperamos obtener el mismo valor ya que no es posible tener las mismas condiciones experimentales con las que fue calculado el valor reportado.

## ii) Sistema tetragonal.

Para este sistema la indexación ya no fue trivial, pero si se obtuvo la indexación con las 29 líneas, aunque 6 de ellas con más de una opción. Esto subió el número de combinaciones de indexaciones a 192, el cual es un número muy elevado. A continuación se muestra la tarjeta del JCPDS con la que fue identificado el patrón de difracción del  $TiO_2$ .

33-1276

I	2.25	1.60	2.49	2.25	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Titanium Oxide						
	100	80	50	100								
						(Rutile)						
Mat. Cat. #	1.54054	Fuente	Mo Kα	Dist.		d Å	h	k	l	I	M	
Fuente	1.5	Diffractometer	1/4 Cr, ω 1.4			2.247	100	110		1.0423	2	411
Ref. National Bureau of Standards, Mono. 2 <sup>a</sup> , Sec. 7, 81 (1963)						2.487	50	101		1.0954	6	312
						2.297	8	200		1.0371	4	420
						2.188	35	111		0.9705	2	421
S. S. Tetragonal		S.G.	P4/2mm (136)			2.054	10	210		.9646	2	101
a = 4.5933 Å		c = 2.9592 Å	C = 0.4442			1.8678	80	211		.9438	2	111
Ref. Ibid.						1.8237	30	320		.9073	4	002
						1.0707	12	002		.9009	4	510
						1.6528	18	310		.8893	8	212
						1.0743	7	221		.8774	8	431
						1.3598	18	501		.8718	8	332
						1.5445	12	432		.8437	6	432
						1.3001	2	311		.8292	8	303
						1.2641	4	303		.8196	12	521
						1.2004	2	232		.8170	2	640
						1.1792	6	321		.8177	2	510
						1.1403	4	400				
						1.1163	2	410				
						1.0936	8	222				
						1.0427	4	330				

No impurity over 0.0015  
 Sample obtained from National Lead Co., South Amher, New Jersey, USA.  
 Pattern at 25°C. Internal standard: W.  
 The silver polymorph monite (tetragonal) and bromite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 50°C. March Index, 1st Ed., p. 103a.

Se puede observar que siempre alguno de los índices optativos encontrados corresponde a la triada reportada, por lo que consideramos la indexación encontrada aceptable. Hay un error tipográfico en la tarjeta en la línea con distancia interplanar .8892, ya que un simple cálculo muestra que los índices correctos son 213 en vez de 212.

La red de Bravais determinada, P, es correcta.

Los valores de los parámetros de red calculados experimentalmente:

$$a_0 \pm \Delta a_0 = 4.59446 \pm .002861 \text{ \AA.}$$

$$c_0 \pm \Delta c_0 = 2.96505 \pm .001641 \text{ \AA.}$$

alcanzan una precisión de milésimas de Angstrom, y comparándolos con los valores reportados están de acuerdo hasta las centésimas de Angstrom.

### III) Sistema hexagonal.

La indexación para este sistema ya no resultó tan fácil ya que cuando se utilizaron longitudes de arco experimentales corregidas por todos los errores que corrige ALAEP las incertidumbres propagadas crecen demasiado y se encuentran indexaciones incorrectas. Por esta razón en este sistema se utilizaron longitudes de arco sin ninguna corrección.

#### a) Carbón (grafito).

La indexación del patrón para esta fase no fue complicada, ya que las dos primeras líneas experimentales se pudieron tomar como líneas base. Además resultó una sola indexación completamente correcta, como se puede ver en la siguiente tarjeta

23-54					(C)4H	Graphite-D					
d	3.36	1.83	2.03	3.36		d.A	L1	hkl	d.A	L1	hkl
L1	100	00	00	100	Carbon						
Rad. CuKa	λ 1.5418	Falser 81	Dim.	57.3 mm							
Control	1:1	Vinca	1 Eps		3.36	100	001				
Rad. Ferguson, Harry and Thompson Co., Inc., Amer. Mus., 22-22 (1942)					7.13	10	100				
Sys. Hexagonal		S.G. P6 <sub>3</sub> /mmc (184)			2.03	50	101				
a = 2.463 Å		c = 4.714 Å	Z = 4	D <sub>0</sub> = 2.76	1.806	5	102				
Ref. 1914.					1.678	40	004				
					1.544	10	103				
					1.232	30	110				
					1.158	50	112				
					1.138	5	105				
					1.120	20	006				
					1.054	5	201				
					0.794	40	114, 106				
					0.61	10	003				
					0.379	40	116				
					0.301	5	211				
Specimen from Cayton, P <sub>12</sub> = 3.47(0.102, 23).											

Se puede observar que la línea 15.1 reportada con índices optativos eligió los primeros.

Los valores de los parámetros de red calculados:

$$a_0 \pm \Delta a_0 = 2.46066 \pm .000441 \text{ \AA.}$$

$$c_0 \pm \Delta c_0 = 6.71158 \pm .001240 \text{ \AA.}$$

tienen diferente precisión. El primero alcanza las diezmilésimas de Å, mientras que el segundo hasta las centésimas. Comparando estos valores con los reportados





Como se puede observar, las líneas experimentales 1, 2 y 3, las cuales se escogen inicialmente como líneas base, tienen índices, 111, 113 y 220, respectivamente. El determinante de un sistema con estos índices es cero. De esta manera nunca hubiera llegado a una indexación correcta. Lo mismo sucede para las líneas experimentales 1, 2 y 4, cuyos índices son 111, 113 y 133, respectivamente, que también dan determinante cero. Hasta que se tiene a la línea 5 como tercera línea base, se encuentra un sistema de ecuaciones independiente, con los índices correctos. De esta manera se encuentra una infinidad de combinaciones de indexaciones por lo que se tomó la opción de calcular los parámetros de red para siete opciones. Con una de estas indexaciones los valores de los parámetros de red son los siguientes:

$$\begin{aligned} a_0 \pm \Delta a_0 &= 10.9957 \pm .002146 \text{ \AA.} \\ b_0 \pm \Delta b_0 &= 13.0022 \pm .050788 \text{ \AA.} \\ c \pm \Delta c_0 &= 24.4875 \pm .137517 \text{ \AA.} \end{aligned}$$

Estos valores son parecidos a los reportados en tarjeta pero son incorrectos, además de que su incertidumbre es muy alta. Por eso se intentó calcular los mismos valores con los índices correctos resultando los siguientes valores:

$$\begin{aligned} a_0 \pm \Delta a_0 &= 10.4399 \pm .005564 \text{ \AA.} \\ b_0 \pm \Delta b_0 &= 12.8423 \pm .009063 \text{ \AA.} \\ c \pm \Delta c_0 &= 24.468 \pm .018121 \text{ \AA.} \end{aligned}$$

Con éstos ya se puede hablar de precisión de milésimas de Å, para los dos primeros, y de centésimas de Å, para el tercero. Además comparándolos con los valores reportados coinciden hasta donde es posible compararlos, excepto el primero que difiere por una centésima de Å.

## CAPITULO IX

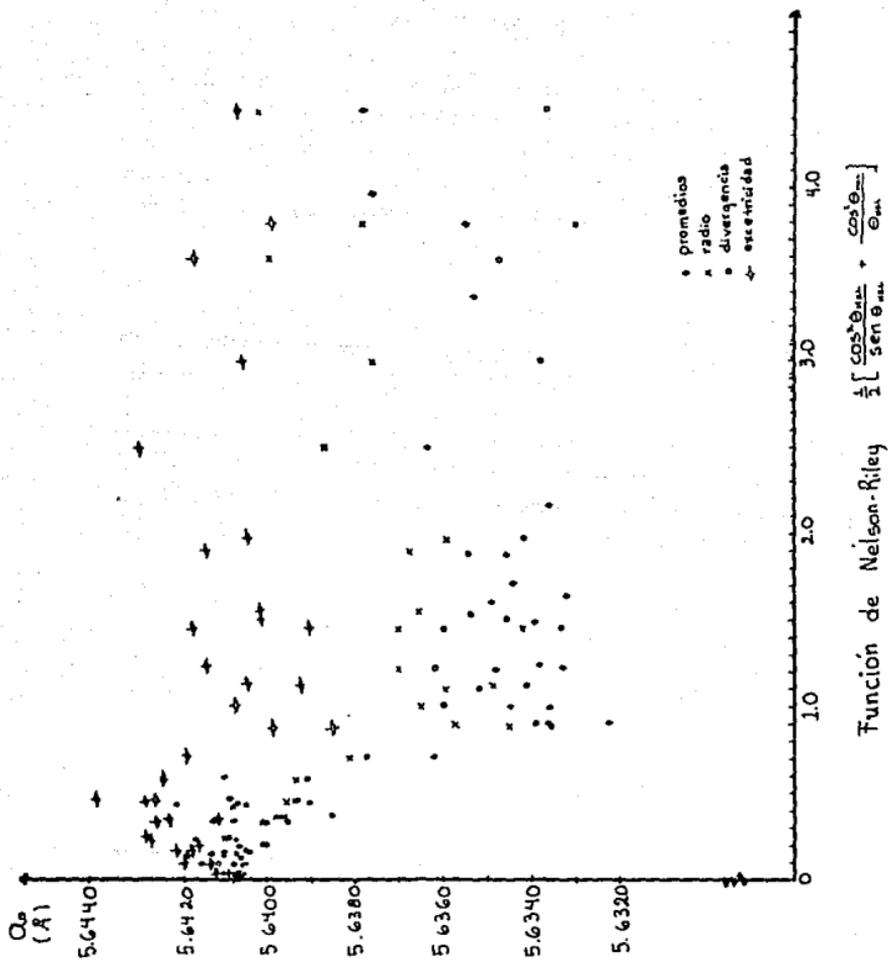
### CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron dos metodologías, una para indexar patrones de difracción tipo Debye-Scherrer, y otra para calcular parámetros de red de sustancias cristalinas con alta precisión y exactitud, utilizando el método de Debye-Scherrer de difracción de rayos X. Las metodologías se restringieron a los sistemas cristalinos cúbico, tetragonal, hexagonal y ortorrómbico.

Para alcanzar mayor exactitud y precisión, se estudiaron las fuentes de error involucradas en el proceso experimental por cuatro fuentes de origen geométrico y una de naturaleza física. Las fuentes de error de naturaleza geométrica son: radio de la cámara, divergencia axial del haz incidente, tamaño de la muestra y excentricidad de la cámara. La fuente de error física es la absorción de la radiación por la muestra. Se analizó el origen físico de cada una de ellas, se buscó la manera de calcular los efectos en las medidas experimentales, y se desarrolló una metodología para corregir estas medidas. Con los valores corregidos se calcularon los parámetros de red. La precisión alcanzada se aprecia dentro de las décimas de Å para el sistema cúbico. Y para los sistemas restantes está entre las centésimas y las milésimas de Å.

Para visualizar mejor cada una de las correcciones realizadas sobre las medidas experimentales, en la gráfica siguiente, se muestra el valor del parámetro de red del NaCl, sistema cúbico,  $a_0 \pm \Delta a_0$ , contra la función de Nelson-Riley. El parámetro de red se calculó a partir de las longitudes de arco experimentales:

- a) sin corregir,
- b) corregidas por radio efectivo de la cámara,
- c) corregidas por error de radio, más divergencia axial y tamaño de muestra, y,
- d) corregidas por errores de radio, divergencia axial, tamaño de muestra y excentricidad.



Gráfica. Variación del parámetro de red calculado a partir de las  $S_{\text{NRL}}$  experimentales corregidas por los cuatro tipos de errores geométricos estudiados, contra la función de Nelson Riley.

En esta gráfica se observa que los valores del parámetro de red calculado de las  $S_{HKL}^{exp}$  sin corregir muestran un fuerte decaimiento entre los ángulo de Bragg,  $20^\circ$  a  $42^\circ$ , aproximadamente. Este decaimiento se va reduciendo conforme las longitudes de arco se corrigen por la diversas fuentes de error. Lo que se espera alcanzar en esta gráfica es una línea recta, lo cual se lograría si las medidas experimentales estuvieran libres de error. Sin embargo, después de aplicar todas las correcciones (excepto la de absorción, que se corrige después de ajustar una recta a una de estas gráficas y extrapolando a  $90^\circ$ ), la curva del parámetro de red muestra una ligera curva hacia arriba en los puntos cercanos a  $90^\circ$ . Los valores de los parámetros de red (en Å), calculados por el método de Cohen, ajustando una recta a cada una de estas curvas se muestra a continuación.

$$a) \alpha_0 \pm \Delta\alpha_0 = 5.6414 \pm .000276$$

$$b) \alpha_0 \pm \Delta\alpha_0 = 5.64076 \pm .000280, \text{ decremento de: } .00064 \text{ \AA}$$

$$c) \alpha_0 \pm \Delta\alpha_0 = 5.64088 \pm .000268, \text{ incremento de: } .00012 \text{ \AA}$$

$$d) \alpha_0 \pm \Delta\alpha_0 = 5.64141 \pm .000281, \text{ incremento de: } .00053 \text{ \AA}$$

Todos estos valores muestran la misma precisión por lo que partiendo únicamente de ellos no es posible concluir cuál ha sido la mejor corrección, pero observando la gráfica es posible decidir que con la corrección de los errores estudiados es posible obtener un valor más confiable. Además debe tenerse en mente que hay otra fuente de error, que es la saturación de velamiento en la película que no fue considerada, y otros más que dejamos sin estudiar. Esto, probablemente, sea lo que aleja la curva de una línea recta.

Como proyecto a futuro se espera que corrigiendo por las fuente de error restantes se alcance mayor precisión en los valores obtenidos.

Por otra parte, la metodología de indexación resultó altamente confiable para los sistemas cúbico, tetragonal y hexagonal. No sucedió lo mismo con el sistema ortorrómbico, pues fue difícil.

encontrar una indexación satisfactoria suponiendo que la fase por estudiar es desconocida. Un criterio que se puede tomar para aceptar una indexación dada es de acuerdo al número de opciones que se tengan. Si el número es muy alto, difícilmente se espera que sea correcta, pero hay que tener cuidado, pues todo es relativo al número de líneas experimentales que se deseen indexar. Una observación muestra que cuando el orden de magnitud de la precisión alcanzada en los parámetros de red no es muy alta, lo más probable es que se trate de una indexación incorrecta.

El proceso de la determinación de la red de Bravais, muestra los resultados esperados. Es correcto, pero la detrmnación misma, está sujeta a la indexación, si ésta es incorrecta, consecuentemente lo será ella.

Este trabajo se concluyó satisfactoriamente, si bien es posible hacer algunas extensiones a este estudio. Una de ellas es estudiar con esta metodología los sistemas cristalinos monoclinico y triclinico, con lo que seguramente se encontrarán mejoras con respecto a los resultados alcanzados.

## BIBLIOGRAFIA

### Libros.

Amigo, José María; Claire de Brianso, Marie; Brianso, José Luis;  
Coy Yll, Ramón; y Solans Huguet, Joaquín. (1981)

*Cristalografía*

Editorial Rueda. Madrid, España.

Anderson, David L. (1964)

*The discovery of the electron*

D. Van Nostrand Company, Inc.

Princeton, New Jersey. U.S.A.

Authier, André (1981)

*The reciprocal lattice*

International Union of Crystallography, Cardiff, Wales. England.

Azároff, Leónid V. y Buerger, Martin J. (1958)

*The powder method in x-ray crystallography*

McGraw-Hill Book Company, New York. U.S.A.

Azároff, Leónid V. (1968)

*Elements of x-ray crystallography*

McGraw-Hill Book Company, New York. U.S.A.

Bertin, Eugene P. (1970)

*Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis*

Plenum Press. U.S.A.

Bleich, Alan Ralph (1960)

*The story of X-rays from Röntgen to Isotopes*

Dover Publications Inc. New York, U.S.A.

Blundell, T. L. y Johnson, L. N. (1976)

*Protein crystallography*

Academic Press Inc. London, England.

Bockhoff, Frank J. (1976)

*Elements of quantum theory*

Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, U.S.A.

Bragg, Sir Lawrence, (1949)

*The crystalline state* vol. I

G. Bell and Sons LTD, London, England.

Buerger, Martin J. (1942)

*X-Ray crystallography*

John Wiley & Sons, Inc., New York. U.S.A.

Buerger, Martin J. (1956)

*Elementary crystallography*

John Wiley & Sons, Inc., New York. U.S.A.

Clavel Hernández, Alberto (1986)

*Determinación precisa de parámetros de red por el método de polvos de Debye-Scherrer.*

Tesis profesional, Facultad de Ciencias, UNAM. D. F., México.

Compton, Arthur H. and Allison, Samuel K. (1943)

*X-Rays in theory and experiment*

D. Van Nostrand Company, Inc. U.S.A.

Cullity, B. D. (1967)

*Elements of x-ray diffraction*

Addison-Wesley Publishing Company, Inc. U.S.A.

Domínguez Esquivel, José Manuel (1973)

*El problema de asignación de índices y algunos algoritmos de asignación para patrones de difracción de rayos x producidos por polvos.*

Tesis profesional, Facultad de Ciencias, UNAM. D. F., México.

Enciclopedia Británica (Micropedia)

- Fabregat G., Francisco J. (1971)  
*Cristalografía geométrica*  
Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Feynman, Richard P. (1972)  
*Lectures on physics*  
Fondo Educativo Interamericano, S. A. México.
- Glazer, A. M. (1987)  
*The structures of crystals*  
Pitman Press. London, England.
- Guinier, A. (1964)  
*Théorie et technique de la radiocristallographie*  
Dunod. Paris, France.
- Guinier, André (1984)  
*The structure of matter*  
Edward Arnold Ltd. London, England.
- Henry, N. F. M., Lipson, H. and Wooster, W. A. (1951)  
*The interpretation of X-ray diffraction photographs*  
MacMillan and Co. London, England.
- Jackson, John D. (1962)  
*Classical electrodynamics*  
John Wiley & Sons Inc. U.S.A.
- Kaelble, Emmett F. (1967)  
*Handbook of x-ray*  
McGraw-Hill Book Company. U.S.A.
- Lipson, H. S. (1970)  
*Crystals and X-rays*  
Wykeham Publications Ltd. London, England.

Lonsdale, K. (1948)

*Crystals and x-rays*

G. Bell & Sons LTD. U.S.A.

Meier, W. M. (1984)

*Space group patterns*

International Union of Crystallography, Cardiff, Wales, England.

Rabinowicz, Ernest (1970)

*An introduction to experimentation*

Addison-Wesley Publishing Company. U.S.A.

Richtmyer, F. K., Kennard, E. H. and Lauritsen, T. (1955)

*Introduction to modern physics*

McGraw-Hill Book Company, Inc. U.S.A.

Sands, Donald E. (1969)

*Introduction to crystallography*

W. A. Benjamin, Inc. New York, U.S.A.

Weber, Robert L. (1980)

*Pioneers of science*

J. M. A. Lenihan, Briston and London, England.

Whittaker, Edmund and Robinson, G. (1952)

*The calculus of observations*

Blackie & Son Limited, London, England.

Woolfson, M. M. (1970)

*An introduction to x-ray crystallography*

Cambridge at the University Press. U.S.A.

Artículos.

Barabash, I. A. and Davydov, G. V. (1967)

*Neskuchaev's method of indexing powder patterns applied to systems of intermediate symmetry.*

Acta Cryst. 23, 6-9.

Blake, F. C. (1925)

*Precision x-ray measurements by the powder method.*

Physical Review 2, 26 60-70.

Bradley, A. J. and Jay, A. H. (1932)

*A method for deducing accurate values of the lattice spacing from x-ray powder photographs taken by the Debye-Scherrer method.*

Proceedings of the Physical Society of London 44, 563-579.

Bragg, Sir Lawrence (1968)

*X-Ray Crystallography*

Scientific American, Vol. 219, No. 2, pp. 58-70

Cohen, M. U. (1935)

*Precision lattice constants from x-ray powder photographs.*

Rev. Sci. Instrum. 6, 68-74.

Errata: *Idem*, 7, 155.

Cohen, M. U. (1936)

*The elimination of systematic errors in powder photographs.*

Zeitschrift für Kristallographie "A", Vol. A94 pp. 288-298.

De Wolff, P. M. (1957)

*On the determination of unit-cell dimensions from powder diffraction patterns.*

Acta Cryst. 10, 590-595.

De Wolff, P. M. (1957)

*Detection of simultaneous zone relations among powder diffraction lines.*

Acta Cryst. 11, 664.

De Wolff, P. M. (1968)

*A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing.*

J. Appl. Cryst. 1, 108-113.

Ekstein, Hans and Siegel, Stanley (1949)

*Limits of accuracy in the determination of lattice parameters and stresses by the Debye-Scherrer method.*

Acta Cryst. 2, 99-104.

Frevel, Ludo K. (1978)

*Error Analysis of 2 $\theta$  powder data for cubic or uniaxial phases.*

J. Appl. Cryst. 11, 184-189.

Gerward, L., Staun Olsen, J. and Benedict, U. (1986)

*On the use of distorted fcc structures for describing high-pressure phases.*

Preprint Physica B.

Hess, James B. (1951)

*A modification of the Cohen procedure for computing precision lattice constants from powder data.*

Acta Cryst. 4, 209-215.

Hesse, R. (1948)

*Indexing powder photographs of tetragonal, hexagonal and orthorhombic crystals.*

Acta Cryst. 1, 200-207.

- Ishida, T. and Watanabe, Y. (1967)  
*Probability computer method of determining the lattice parameters from powder diffraction data.*  
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 23, No. 3. 556-565.
- Ishida, T. and Watanabe, Y. (1971)  
*Analysis of powder diffraction patterns of monoclinic and triclinic crystals.*  
Journal of Appl. Cryst. 4, 311-316.
- Ito, T. (1949)  
*A general powder x-ray photography.*  
Nature, V. 164, No. 4174, pp. 155-156.
- Jamard, C., Taupin, D. and Guinier, A. (1966)  
*Méthode d'indexation automatique des diagrammes de poudres.*  
Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
- Jette, R. and Foote, Frank (1935)  
*Precision determination of lattice constants.*  
Journal of Chemical Physics. 3, 605-616.
- Kettmann, Gustav. (1929)  
*Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen.*  
Z. f. Phys. 53, 198-208.
- Langford, J. I., Pike, E. R. and Beu, K. E. (1964)  
*Precise and accurate lattice parameters by films methods. IV. Theoretical calculation of axial (vertical) divergence profiles, centroid shifts, and variances for cylindrical powder diffraction cameras.*  
Acta Cryst. 17, 645-651.
- Langford, J. I. (1973)  
*The accuracy of cell dimensions determined by Cohen's method of least squares and the systematic indexing of powder data.*  
J. Appl. Cryst. 6, 190-196.

Langford, J. I. (1973)

*Geometrical and statistical aspects of the accuracy of camera powder data.*

J. Appl. Cryst. 6, 197-202.

Lipson, H. and Wilson, A. J. C. (1941)

*The derivation of lattice spacings from Debye-Scherrer photographs.*

Journal of Science Instruments 18, 144-148.

Lipson, H. (1949).

*Indexing powder photographs of orthorhombic crystals.*

Acta Cryst. 2, pp. 43-45.

Nelson, J. B. and Riley, D. P. (1945)

*An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals.*

Proc. Phys. Soc. 57, 160-177.

Runge, C. (1917)

*Die Bestimmung eines Kristallsystems durch Röntgenstrahlen.*

Physik Zeitung 18 pp. 509-515.

Straumanis, M. E. (1949)

*The precision determination of lattice constants by the powder and rotating crystal methods and applications.*

Journal of Applied Physics 20, 726-734.

Schechtman, D., Blech, D., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984)

*Metallic Phase with Long-Ranged Orientational Order and No Translational Symmetry*

Phys. Rev. Lett., Vol. 53, No. 20, Nov. pp. 1951-1953

Stosick, A. J. (1949)

*A method for indexing powder photographs, using linear diophantine equations, and some tests for crystal classes.*

Acta Cryst. 2, 271-277.

Swanson, H. E. and Fuyat, (1953)

*X-ray diffraction powder patterns.*

NBS circular 2 6

Taupin, Daniel (1968)

*Une Méthode Générale pour l'indexation des diagrammes de poudres.*

J. Appl. Cryst. 1, 178-181.

Taylor, A. and Sinclair, H. (1945)

*The influence of absorption on the shapes and positions of lines  
in Debye-Scherrer powder photographs.*

Proc. Phys. Soc. 57, 108-125.

Taylor, A. and Sinclair, H. (1945)

*On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer  
method.*

Proc. Phys. Soc. 57, 126-135.

Wannier, Gregory H. (1952)

*The Nature of Solids*

Scientific American, Vol. 187, No. 6, pp. 39-48

Watson, E. C. (1945)

*The Discovery of X-Rays*

Scientific American, Vol. 13, No. 5, pp. 281-291

Zsoldos, Lehel (1958)

*A general method of indexing photographs of low-symmetry crystals.*

Acta Cryst. 11, 835-839.