

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

**AUTOMATIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE ADQUISICIÓN DE
DATOS DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y ELABORACIÓN DE UN MÉTODO
DE ESTIMACIÓN DE LA COMPOSICIÓN PORCENTUAL EN
MEZCLAS DE SUSTANCIAS PURAS A TRAVÉS DEL EQUIPO**

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPIÑA

(henrygiver@yahoo.com)

Director: Oswaldo Aldás Palacios, Ph.D

(oswaldo.aldas@epn.edu.ec)

Quito, marzo 2010



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ORDEN DE ENCUADERNACIÓN

De acuerdo con lo estipulado en el Art. 17 del instructivo para la Aplicación del Reglamento del Sistema de Estudios, dictado por la Comisión de Docencia y Bienestar Estudiantil el 9 de agosto del 2000, y una vez comprobado que se han realizado las correcciones, modificaciones y mas sugerencias realizadas por los miembros del Tribunal Examinador al informe del proyecto de titulación presentado por el Señor HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPIÑA.

Se emite la presente orden de empastado, con fecha mes día de año.

Para constancia firman los miembros del Tribunal Examinador:

NOMBRE	FUNCIÓN	FIRMA
Oswaldo Aldás P., Ph.D.	Director	
Luís Lascano L., Ph.D.	Examinador	
Edy Ayala, Ph.D.	Examinador	

Dr. Eduardo Ávalos
DECANO

DECLARACIÓN

Yo Henry Marcelo Osorio Calvopiña, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Henry Marcelo Osorio Calvopiña.

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el Señor Henry Marcelo Osorio Calvopiña, bajo mi supervisión.

Oswaldo Aldás Palacios, Ph.D.

DIRECTOR DEL PROYECTO.

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Politécnica Nacional, en especial al Departamento de Física por la facilidad prestada para la utilización del equipo de difracción de rayos X y sus instalaciones.

Al Doctor Luís Lascano Lascano, Dep. Física, EPN. Por la colaboración prestada con la adquisición de la nueva bomba de refrigeración para el equipo de difracción de rayos X, con la obtención de los difractogramas del Powder Diffraction File y por su ayuda en varias dudas surgidas durante el proyecto.

Al Doctor Edy Ayala, Dep. Física, EPN. Por su colaboración con la balanza electrónica del MALDI para la preparación de las muestras.

Al Tecnólogo Jorge Martínez Bayardo, Dep. Ciencias Nucleares, EPN. Por su ayuda en la revisión electrónica de los equipos de detección, preamplificación, amplificación y conteo utilizados en el difractómetro de rayos X.

Al Físico Jorge García Navas, Dep. Radioterapia, SOLCA. Por su ayuda en el entendimiento del funcionamiento y manejo del equipo de difracción de rayos X.

Al Doctor Steven Swinnea, Dep. Ing. Química of Texas University. Por su colaboración en la adquisición de varios repuestos para el equipo de difracción de rayos X.

Al Doctor Marco Bayas Rea, Dep. Física, EPN. Por su ayuda en varias inquietudes que surgieron durante el proyecto.

Al Grupo de Biofísica y Modelización Molecular, Dep. Física, EPN. Por sus sugerencias y recomendaciones en el transcurso del proyecto.

A Mis Amigos: Wladimir Banda Barragán y Andrés Morales Navarrete. Por su constante apoyo y motivación.

Un agradecimiento especial al Director del Proyecto, Doctor Oswaldo Aldás Palacios, Dep. Física, EPN. Por la confianza depositada en mi para la ejecución de este proyecto, por su sobresaliente dirección y por su constante ayuda en favor del proyecto.

DEDICATORIA

*A Mis Padres: Luís y Marlene,
A Mi Hermana Silvia,
A Mis Abuelos: Segundo y Alberto.*

Marcelo.

INDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	V
LISTA DE ANEXOS	VI
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA.....	3
1.1.1. RED DE BRAVAIS.....	4
1.1.2. CELDA UNITARIA.....	6
1.1.3. ÍNDICES DE MILLER.....	6
1.2. LEY DE BRAGG.....	7
1.3. TEORÍA GENERAL DE LA DIFRACCIÓN.....	8
1.3.1. ESTRUCTURAS PERIÓDICAS Y RED RECÍPROCA.....	11
1.3.2. CONDICIÓN DE LAUE PARA LA DIFRACCIÓN.....	13
1.3.3. EQUIVALENCIA ENTRE LA LEY DE BRAGG Y LA CONDICIÓN DE LAUE.....	14
CAPÍTULO 2. REHABILITACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN EN LA ADQUISICIÓN DE DATOS DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA.....	16
2.1. ALINEAMIENTO Y CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	16
2.1.1. PROBLEMAS ENCONTRADOS I.....	17
2.1.1.1. Cristal monocromador.....	17
2.1.1.2. Componentes del preamplificador y amplificador.....	18
2.2. INSTALACIÓN DE LA TARJETA DE ADQUISICIÓN DE DATOS.....	19
2.3. PROGRAMACIÓN EN LabVIEW.....	20

2.3.1.	DETECCIÓN DE LA SEÑAL.....	22
2.3.1.1.	Detector de centelleo.....	22
2.3.1.2.	Sistema de preamplificación, amplificación y conteo.....	24
2.3.2.	ADQUISICIÓN DE DATOS PROVENIENTES DEL CONTADOR.....	25
2.3.2.1.	Problemas encontrados II.....	28
2.3.2.1.1.	Conexión a tierra.....	28
2.3.2.1.2.	Sistema de conteo.....	29
2.3.3.	ADQUISICIÓN DE DATOS PROVENIENTES DEL AMPLIFICADOR.....	29
2.3.3.1.	Problemas encontrados III.....	31
2.3.3.1.1.	Incidencia directa de rayos X sobre el detector.....	31
2.3.3.1.2.	Frecuencia de muestreo de la tarjeta de adquisición de datos.....	34
2.3.3.1.3.	Velocidad de giro del goniómetro.....	36
2.4.	CALIBRACIÓN FINA DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	44

CAPÍTULO 3.	ANÁLISIS DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS PURAS UTILIZANDO EL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA.....	49
3.1.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	49
3.1.1.	TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	49
3.1.2.	MOLIENDA DE LA MUESTRA.....	50
3.1.3.	SUPERFICIE DE LA MUESTRA EN POLVO.....	50
3.1.4.	MEZCLA DE LA MUESTRA.....	51
3.1.5.	ORIENTACIÓN DE LAS PARTÍCULAS.....	51
3.2.	ANÁLISIS CUALITATIVO.....	52
3.3.	ANÁLISIS CUANTITATIVO.....	56
3.3.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MEZCLAS.....	57

3.3.1.1. Ecuación básica.....	57
3.3.1.2. Coeficiente de atenuación másico.....	57
3.3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO.....	60
3.3.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO UTILIZANDO EL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA.....	61
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
3.4. CONCLUSIONES.....	69
3.5. RECOMENDACIONES.....	70
REFERENCIAS.....	71
ANEXOS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ejemplo de estructura cristalina.....	3
Figura 1.2 - Ejemplo red de Bravais.....	4
Figura 1.3 - Sistemas cristalinos y redes de Bravais.....	5
Figura 1.4 - Ejemplo de celda unitaria.....	6
Figura 1.5 - Ejemplos de índices de Miller.....	7
Figura 1.6 - Deducción de la ley de Bragg por diferencia de camino óptico recorrido.....	8
Figura 1.7 - Representación esquemática utilizada para estudiar la teoría general de la difracción.....	9
Figura 1.8 - Esfera de Ewald de la red recíproca.....	14
Figura 1.9 - Interpretación de Bragg de la condición para la difracción.....	15
Figura 2.1 - Radiación característica para el molibdeno y el cobre.....	17
Figura 2.2 - Cristal monocromador de grafito en malas condiciones.....	18
Figura 2.3 - Interior del sistema de amplificación.....	18
Figura 2.4 - Tarjeta de recepción de datos elaborada por National Instruments.....	19
Figura 2.5 - Esquema de conexión de la tarjeta de recepción de datos.....	29
Figura 2.6 - Panel frontal y diagrama de bloques en LabVIEW.....	21
Figura 2.7 - Esquema de un detector de centelleo.....	23
Figura 2.8 - Generación, recorrido y detección de la señal.....	25
Figura 2.9 - Diagrama de bloques para adquirir los datos provenientes del contador digital.....	27
Figura 2.10 - Difractograma del alpha-cuarzo tomando la señal del contador digital. (Amplificación: GG: 8, GF: 5).....	28
Figura 2.11 - Difractograma del alpha-cuarzo tomando la señal del contador digital. (Amplificación: GG: 16, GF: 3).....	28
Figura 2.12 - Generación, recorrido y detección de la señal.....	29
Figura 2.13 - Diagrama de bloques para adquirir la señal proveniente del amplificador...30	
Figura 2.14 - Difractograma del alpha-cuarzo tomando la señal del amplificador. (Amplificación: GG: 16, GF: 3).....	30
Figura 2.15 - Blanco obtenido. (Amplificación: GG: 16, GF: 3).....	31
Figura 2.16 - Diferencia obtenida entre los datos registrados y el blanco.....	32
Figura 2.17 - Diferencia obtenida mediante el primer suavizamiento del blanco.....	32

Figura 2.18 - Diferencia obtenida mediante el segundo suavizamiento del blanco.....	33
Figura 2.19 - Incidencia de rayos X encontrada en nuestro difractómetro.....	34
Figura 2.20 - Difractograma del alpha-cuarzo obtenido después de la solución mecánica. (Amplificación: GG: 16, GF: 3).....	34
Figura 2.21 - Difractograma del alpha-cuarzo obtenido con la tarjeta USB-6009. (Amplificación: GG: 16, GF: 5).....	35
Figura 2.22 - Difractograma del alpha-cuarzo de bibliografía.....	36
Figura 2.23 - Curvas para el ajuste del cero mecánico.	37
Figura 2.24 - Curva de calibración para el voltaje de operación optimo del detector.....	38
Figura 2.25 - Difractograma del alpha-cuarzo obtenido después de todos los arreglos y la calibración.....	38
Figura 2.26 - Curva de calibración.....	40
Figura 2.27 - Relación de intensidades entre los datos experimentales y teóricos.....	40
Figura 2.28 - Quintuplete del alpha-cuarzo.....	41
Figura 2.29 - H1 y H2 en el quintuplete del alpha-cuarzo.....	42
Figura 2.30 - Pico máximo del alpha-cuarzo.....	43
Figura 2.31 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 16, GF: 10, E: 20)....	44
Figura 2.32 - Mecanismo de empleo del prisma para la calibración fina.....	45
Figura 2.33 - Curvas para la calibración fina.....	45
Figura 2.34 - Difractograma del alpha-cuarzo después de la calibración fina y mejoramiento del FOM.....	46
Figura 2.35 - Quintuplete del alpha-cuarzo después de la calibración fina y mejoramiento del FOM.....	47
Figura 2.36 - Curva de calibración, después de la calibración fina.....	48
Figura 3.1 - Difractograma a ser analizado. (Muestra I).....	53
Figura 3.2 - Difractograma a ser analizado. (Muestra II).....	53
Figura 3.3 - Difractograma a ser analizado. (Muestra III).....	53
Figura 3.4 - Difractogramas óxido de manganeso, Fase Cúbica.....	54
Figura 3.5 - Difractogramas dióxido de estaño, Fase Tetragonal.....	55
Figura B.1 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 8, GF: 5, E: 5).....	77
Figura B.2 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 8, GF: 8, E: 5).....	77
Figura B.3 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 8, GF: 10, E: 10).....	78

Figura B.4 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 16, GF: 3, E: 5).....	78
Figura B.5 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 16, GF: 5, E: 10).....	79
Figura B.6 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 16, GF: 10, E: 10).....	79
Figura B.7 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 32, GF: 8, E: 5).....	80
Figura B.8 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 32, GF: 10, E: 10).....	80
Figura B.9 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 64, GF: 5, E: 10).....	81
Figura B.10 - Pico máximo del alpha-cuarzo. (Amplificación: GG: 64, GF: 10, E: 10).....	81
Figura C.1 - Difractograma del dióxido de manganeso (MnO ₂). Fase ortorrómbica.....	82
Figura C.2 - Difractograma del dióxido de manganeso (MnO ₂). Fase tetragonal.....	82
Figura C.3 - Difractograma del óxido de estaño (SnO). Fase ortorrómbica.....	82
Figura C.4 - Difractograma del dióxido de estaño (SnO ₂). Fase hexagonal.....	83
Figura C.5 - Difractograma del dióxido de estaño (SnO ₂). Fase ortorrómbica.....	83
Figura D.1 – Difractograma: SnO ₂ puro.....	84
Figura D.2 - Difractograma: 10% MnO - 90% SnO ₂	84
Figura D.3 - Difractograma: 20% MnO - 80% SnO ₂	84
Figura D.4 - Difractograma: 30% MnO - 70% SnO ₂	85
Figura D.5 - Difractograma: 40% MnO - 60% SnO ₂	85
Figura D.6 - Difractograma: 50% MnO - 50% SnO ₂	85
Figura D.7 - Difractograma: 60% MnO - 40% SnO ₂	86
Figura D.8 - Difractograma: 70% MnO - 30% SnO ₂	86
Figura D.9 - Difractograma: 80% MnO - 20% SnO ₂	86
Figura D.10 - Difractograma: 90% MnO - 10% SnO ₂	87
Figura D.11 - Difractograma: MnO puro.....	87
Figura E.1 - Curva de calibración. $2\theta=26.6^\circ$	88
Figura E.2 - Curva de calibración. $2\theta=33.8^\circ$	88
Figura E.3 - Curva de calibración. $2\theta=34.9^\circ$	88
Figura E.4 - Curva de calibración. $2\theta=38^\circ$	89
Figura E.5 - Curva de calibración. $2\theta=38.9^\circ$	89
Figura E.6 - Curva de calibración. $2\theta=40.5^\circ$	89
Figura E.7 - Curva de calibración. $2\theta=51.8^\circ$	90
Figura E.8 - Curva de calibración. $2\theta=54.9^\circ$	90
Figura E.9 - Curva de calibración. $2\theta=57.8^\circ$	90

Figura E.10 - Curva de calibración. $2\theta=58.6^\circ$	91
Figura E.11 - Curva de calibración. $2\theta=61.9^\circ$	91
Figura E.12 - Curva de calibración. $2\theta=64.6^\circ$	91
Figura E.13 - Curva de calibración. $2\theta=65.8^\circ$	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1- Sistemas cristalinos y redes de Bravais.....	5
Tabla 2.1 - Obtención del error relativo porcentual para cada uno de los picos del alpha-cuarzo.....	39
Tabla 2.2 - Obtención del error relativo porcentual para cada uno de los picos del alpha-cuarzo, después de la calibración fina.....	48
Tabla 3.1 - Picos encontrados en las diferentes muestras con sus respectivas intensidades.....	54
Tabla 3.2 - Resumen del análisis cualitativo.....	56
Tabla 3.3 - Coeficiente de atenuación másico de algunos elementos.....	59
Tabla 3.4 – Intensidad (cuentas por segundo) versus 2θ de los picos encontrados.....	62
Tabla 3.5 - Ecuaciones de las curvas de calibración.....	63
Tabla 3.6 - Resultados de la primera estimación.....	64
Tabla 3.7 - Resultados de la segunda estimación.....	65
Tabla 3.8 - Resultados de la tercera estimación.....	66
Tabla 3.9 - Resultados de la cuarta estimación.....	67
Tabla 3.10 - Resultados de la quinta estimación.....	68

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A – Características de los elementos utilizados.....	76
ANEXO B - Algunos cálculos del FOM. (Figura de mérito).....	77
ANEXO C - Difractogramas de sustancias químicas formadas por manganeso y estaño con oxígeno, en diferentes fases (simetrías).....	82
ANEXO D - Difractogramas elaborados para el análisis cuantitativo.....	84
ANEXO E - Curvas de calibración para el análisis cualitativo.....	88

RESUMEN

El presente trabajo describe los procedimientos seguidos para la rehabilitación del equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física. Se realizaron los pasos necesarios para la calibración del equipo, de esta forma se encontraron los problemas que impedían el normal funcionamiento del mismo y se procedió a la solución de estos problemas. Para poder monitorizar el funcionamiento del equipo, se implementó el sistema de registro de datos en tiempo real de forma simultánea a la solución de los problemas del equipo.

Para el registro de datos en tiempo real se instaló una tarjeta de adquisición de datos y se elaboraron los programas necesarios mediante el software LabVIEW, ambos elaborados por National Instruments. Se realizó la calibración fina del difractómetro, y se verificó la operación óptima del equipo mediante la comparación y respectivo análisis del espectro de difracción del alpha-cuarzo.

Una vez que se completaron la rehabilitación y la automatización en el registro de datos del equipo, se procedió a revisar los métodos de análisis cuantitativo para mezclas de sustancias y se adaptó un método de análisis mediante el equipo de difracción de rayos X en mención, utilizando curvas de calibración. Finalmente, se aplicó este método para mezclas entre óxido de manganeso y dióxido de estaño.

Palabras clave: Difracción de rayos X. Tiempo real. LabVIEW. Calibración fina. Espectro de difracción. Alpha-cuarzo. Análisis cuantitativo. Curvas de calibración.

ABSTRACT

The present work describes the procedures followed for the rehabilitation of the X-ray powder diffraction equipment of the Physics Department. We performed the necessary procedures for the calibration of the equipment, in order to find the problems hindering the normal operation of the equipment and we proceeded to solve them. To monitor the progress of the performance of the equipment, we implemented a real-time registration system for data, and at the same time solving the mechanical problems.

For the data registration in real time, we installed a data acquisition card and the necessary applications were developed by using the LabVIEW software, both developed by National Instruments. The fine calibration of the diffractometer was performed and its optimal operation was verified by comparing with the diffraction pattern of alpha-quartz.

Once the rehabilitation and the automation for data registration were finished, we proceeded to review the methods of quantitative analysis for mixtures of substances and adapted a method for the analysis by using diffractometer, and by calibration curves. Finally this method was applied to study mixtures of manganese oxide and tin dioxide.

Keywords: X-ray powder diffraction. Real time. LabVIEW. Fine calibration. Diffraction pattern. Alpha-quartz. Quantitative analysis. Calibration curves.

INTRODUCCIÓN

El difractor de rayos X de cristales en polvo, donado a la Escuela Politécnica Nacional por la universidad de Texas en Austin, se hallaba funcionando normalmente, dando apoyo a los proyectos de investigación del Departamento de Física y sirviendo para la enseñanza de los estudiantes de pre-grado de la carrera de Física. La única limitante para el funcionamiento apropiado del laboratorio era la falta de una base de datos con difractogramas de sustancias orgánicas e inorgánicas. Sin embargo, en el último par de años, el ingreso indiscriminado de personas a este laboratorio y la falta de un riguroso control por parte de quien operaba el difractor, provocaron la descalibración de dicho equipo y a la postre su salida de operación.

En la actualidad, la necesidad de apoyo instrumental para la realización de proyectos de investigación enmarcados en la creación de la Maestría en Física del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, y el análisis cuantitativo de materiales, vuelve necesario el funcionamiento del equipo de difracción de rayos X, dotándolo de un mínimo de automatización (adquisición de los datos en tiempo real). Se ha logrado la adquisición de una nueva bomba para el sistema de enfriamiento, de una tarjeta de recepción de datos con el software correspondiente (LabVIEW) y de un computador e impresora.

En el capítulo 1 se revisan brevemente los fundamentos físicos del fenómeno de la difracción, los cuales nos permiten entender de mejor manera los problemas encontrados en la rehabilitación del equipo de difracción de rayos X, y elaborar el algoritmo para la adquisición de los datos procedentes de la difracción en tiempo real. Este algoritmo se programó en LabVIEW, estos últimos procedimientos se encuentran detallados en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se revisan las condiciones experimentales que se deben tomar en cuenta para que una muestra pueda ser analizada cualitativa y cuantitativamente. Se discuten elementos de los métodos de análisis cuantitativo para mezclas de sustancias, y se propone un método para dicho análisis acorde con las características del equipo del Departamento de Física. La mezcla estudiada es de óxido de manganeso y dióxido de estaño.

Para el método de análisis cuantitativo propuesto, se elaboran curvas de calibración de cada pico de difracción para mezclas de óxido de manganeso y dióxido de estaño, utilizando distintos porcentajes de concentración de estos componentes. Estas curvas de calibración ayudan a estimar la composición porcentual en mezclas de composición desconocida. Se realiza dicha estimación mediante el análisis de cada pico de difracción, y se realizan varias aproximaciones que difieren en la asignación porcentual (peso) que se da a la intensidad de cada pico.

Finalmente, en el capítulo 4 se dan a conocer las conclusiones obtenidas en el trabajo, tanto en la parte de rehabilitación y automatización del registro de datos del equipo, así como en el método propuesto de análisis cuantitativo para mezclas de sustancias y se ponen en consideración varias recomendaciones para el aprovechamiento y buen manejo del equipo.

CAPÍTULO 1.

MARCO TEÓRICO

Las interacciones electrostáticas entre átomos o iones que forman un material hacen que éste presente cierta estructura en fase sólida. Cuando la disposición de los átomos, iones, moléculas o grupos de moléculas dentro de un sólido es repetitiva o periódica a lo largo de varias distancias interatómicas, es decir, existe un orden de largo alcance, el material es llamado sólido cristalino.

La difracción de rayos X es una técnica experimental mediante la cual se determinan y analizan este tipo de estructuras cristalinas. En el presente capítulo se revisarán los conceptos básicos de la estructura cristalina para el posterior estudio teórico del fenómeno de la difracción. Para la profundización del tema, se sugiere revisar la bibliografía especializada [1][2][3][4][5].

1.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

En forma general, la estructura cristalina es un arreglo molecular, cuyos componentes (átomos, iones, moléculas o grupos de moléculas) cumplen condiciones de simetría (Fig. 1.1). [1] [2] [3] [4] y [5]

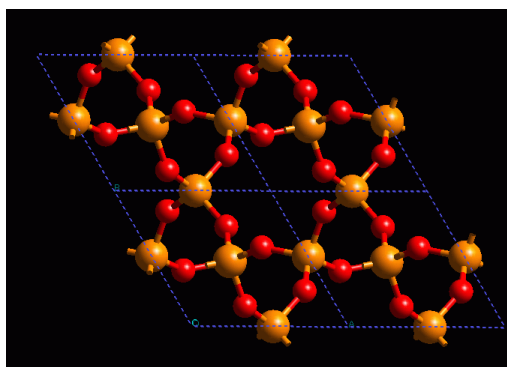


Figura 1.1 – Ejemplo de estructura cristalina, estructura del alfa-cuarzo. [4]

Para el tratamiento matemático de este tipo de estructuras, se dan varias definiciones que se revisan en los siguientes puntos.

1.1.1 RED DE BRAVAIS

Es un conjunto de puntos que cumplen simetría traslacional (Fig. 1.2), es decir la posición (\vec{r}_n) de cada uno de estos puntos esta dado por: [1] [2] [3] [4] y [5]

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (\text{Ec: 1.1})$$

Donde:

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$: Vectores no coplanares. (Vectores primitivos)

n_1, n_2, n_3 : Elementos de Z^{\pm} (Enteros positivos y negativos).

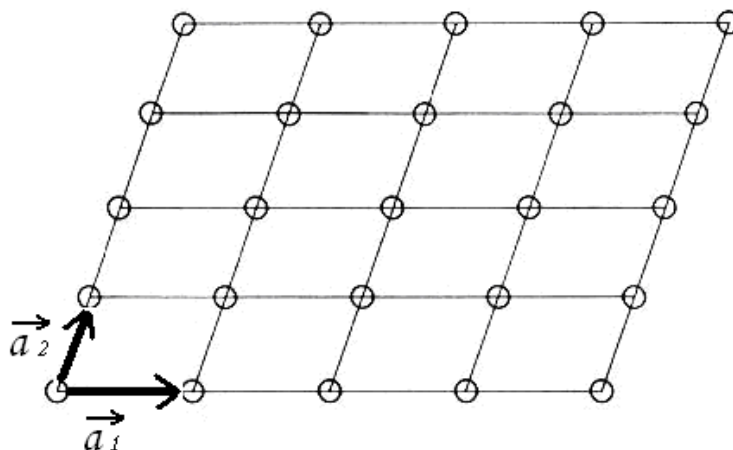


Figura 1.2 – Ejemplo red de Bravais en 2 dimensiones. [6]

Dependiendo de las relaciones entre los módulos de \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 (a_1, a_2 y a_3 respectivamente), así como también de los ángulos formados por estos vectores (α, β, γ), se tienen los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais (Fig. 1.3) (Tabla 1.1).

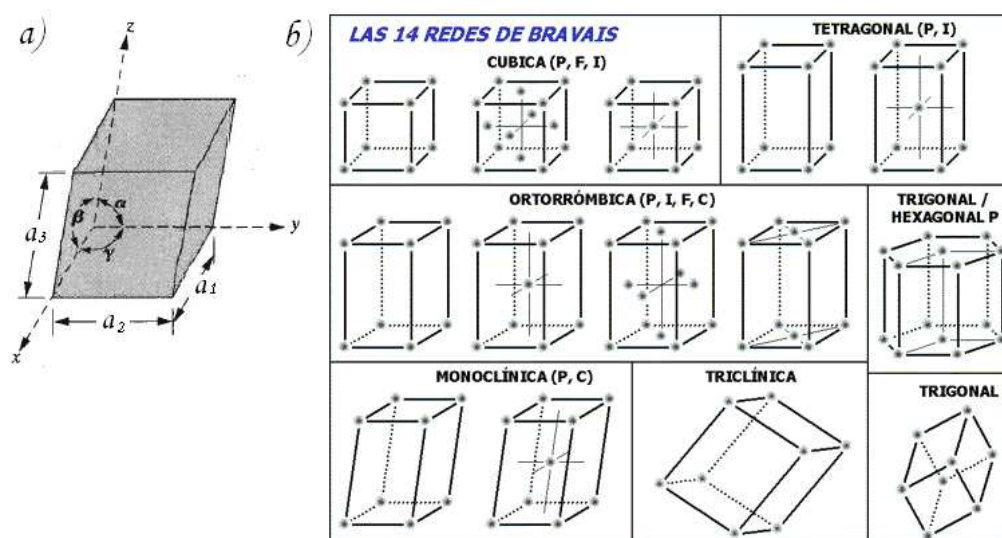


Figura 1.3 – a) $\alpha, \beta, \gamma, a_1, a_2$ y a_3 en la red de Bravais. [1]

b) Sistemas cristalinos y redes de Bravais. [7]

Tabla 1.1- Sistemas cristalinos y redes de Bravais [5]

SISTEMA	RELACIONES AXIALES Y ANGULARES	RED DE BRAVAIS	SÍMBOLO
Cúbico	$a_1 = a_2 = a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en la cara	F
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
Ortorrómico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en la cara	C
		Centrada en la base	F
Trigonal o romboédrico	$a_1 = a_2 = a_3$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	Simple	R
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = 90$; $\gamma = 120$	Simple	P
Monoclínico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha = \gamma = 90$; $\beta \neq 90$	Simple	P
		Centrada en la base	C
Triclínico	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	Simple	P

1.1.2 CELDA UNITARIA

Es el paralelepípedo formado por los tres vectores primitivos (Fig. 1.4) y es el menor volumen de la red que contiene un punto de la red de Bravais, de tal forma que con traslaciones de la celda se forma todo el cristal sin que existan superposiciones ni espacios. [1] [3] [4] y [5]

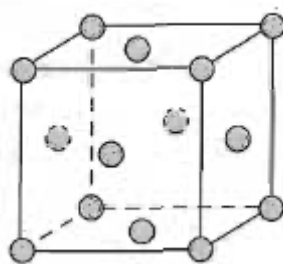


Figura 1.4 – Ejemplo de celda unitaria.[1]

El volumen de la celda unitaria (V_c) esta dado por:

$$V_c = |\vec{a}_1 \otimes \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| \quad (\text{Ec: 1.2})$$

1.1.3 ÍNDICES DE MILLER

Los índices de Miller son conjuntos de tres números que nos permiten identificar los planos formados en un sistema cristalino (Fig. 1.5). Para obtener los índices de Miller de un plano en particular, se procede de la siguiente manera: [1] [4] y [5]

- Encontrar las intersecciones con los ejes de la celda unitaria.
- Tomar los inversos.
- Encontrar los números enteros (más pequeños) que cumplan con la misma proporción.

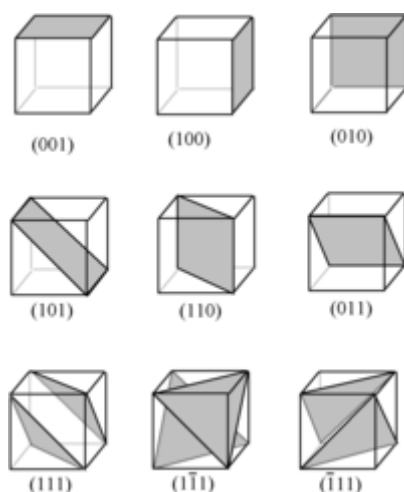


Figura 1.5 – Ejemplos de índices de Miller. [8]

1.2. LEY DE BRAGG.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X, sobre la superficie de un cristal, producen interferencias constructivas. Permite relacionar los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura periódica (materiales cristalinos), con la distancia de los planos formados por las unidades que constituyen la red cristalina. [1] [2] [4] y [5]

Para la deducción de la ley de Bragg (Fig. 1.6) se procede de la siguiente manera.

Se supone que:

- a) Los cristales están formados de unidades distribuidas uniformemente que se ordenan en planos, separados una distancia d el uno del otro.
- b) Los rayos incidentes (ondas) se reflejan especularmente en los planos.

La diferencia de camino óptico recorrido estaría dado por: $2d \sin \theta$, donde d es la distancia entre planos y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

Para que aparezca un pico, la interferencia de las dos ondas tiene que ser constructiva; esto es, cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes planos es proporcional a 2π . Finalmente, para que las dos ondas reflejadas estén en fase, la diferencia de camino óptico recorrido debe ser un múltiplo entero (n) de longitudes de onda (λ).

Así se tiene:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec: 1.3})$$

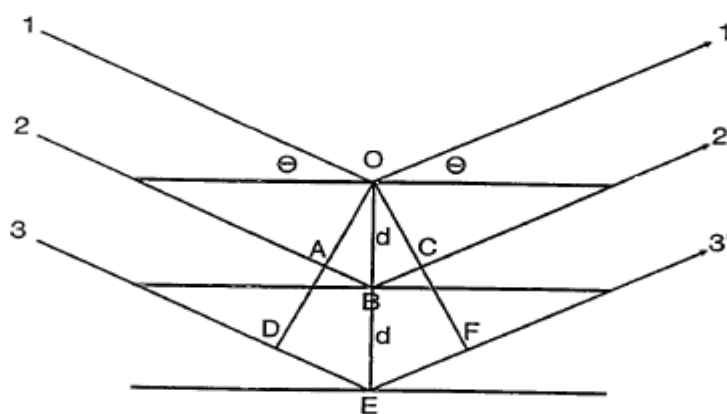


Figura 1.6 – Deducción de la ley de Bragg por diferencia de camino óptico recorrido. [1]

1.3. TEORÍA GENERAL DE LA DIFRACCIÓN

Según lo establecido en la bibliografía [9], se sabe que una onda es la propagación de una perturbación, que se encuentra caracterizada por su amplitud, longitud de onda, frecuencia. La energía de una onda es directamente proporcional al cuadrado de su amplitud.

Cuando un haz de rayos X incide sobre una estructura cristalina (Fig. 1.7), la amplitud de la onda sobre un punto del cristal P y al tiempo t puede ser escrita como en la (Ec: 1.4):

$$A_p = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{R} + \vec{r}) - i\omega_0 t} \quad (\text{Ec: 1.4})$$

Donde:

\vec{k}_0 : Vector de onda de la onda incidente.

\vec{R} : Posición de un punto del cristal O con respecto a la fuente Q .

\vec{r} : Posición del punto P con respecto a O .

$\vec{\omega}_0$: Frecuencia angular de la onda incidente.

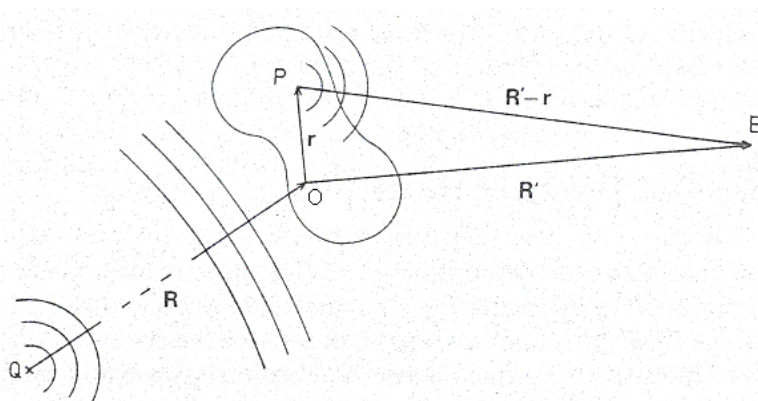


Figura 1.7 – Representación esquemática utilizada para estudiar la teoría general de la difracción. La fuente Q se encuentra muy lejos del cristal para poder aproximar sus ondas con ondas planas, lo mismo para el punto de observación B . [9]

Sea $\rho_{(\vec{r})}$ la densidad de dispersión, factor que nos indica el cambio de amplitudes y fases producido por el cristal. La amplitud de la onda en un punto B fuera del cristal puede ser escrita como en la (Ec: 1.5):

$$A_B = A_P(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}}{|\vec{R}' - \vec{r}|} \quad (\text{Ec: 1.5})$$

Donde:

\vec{k} : Vector de onda de la onda dispersada.

\vec{R}' : Posición del punto de observación B con respecto a O .

En primera aproximación, suponemos que B está muy lejos del dispersor (cristal), es decir $R' \gg r$, entonces se tiene la (Ec: 1.6):

$$A_B = A_P(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}}{R'} \quad (\text{Ec: 1.6})$$

Reemplazando A_p (Ec: 1.4) en la (Ec: 1.6) e integrando se tiene la (Ec: 1.7):

$$A_B(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{Ec: 1.7})$$

Así la intensidad en el punto B , que es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud en dicho punto, está dada por la (Ec: 1.8):

$$I_B \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (\text{Ec: 1.8})$$

La (Ec: 1.8) nos da un valor proporcional al que experimentalmente se mide con el detector de un difractómetro de rayos X.

Sea $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}$, la variación del vector de onda (también llamado vector de dispersión), se tiene entonces la (Ec. 1.9):

$$I_B = I_B(\vec{K}) \propto \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (\text{Ec: 1.9})$$

De la (Ec: 1.9) se deduce:

- I_B es proporcional al cuadrado de la transformada de Fourier inversa de la densidad de dispersión $\rho_{(\vec{r})}$ con respecto al vector de dispersión \vec{K} .
- Para valores de r muy pequeños (distancias dentro de un cristal), se tienen valores de K grandes, lo que produce valores de k_0 grandes. Consecuentemente se tienen valores pequeños de longitud de onda, es decir, para que se produzca el fenómeno de la difracción tenemos que utilizar ondas que tengan longitudes de onda pequeñas ($\sim \text{\AA}$), como es el caso de los rayos X. [9]

1.3.1. ESTRUCTURAS PERIÓDICAS Y RED RECÍPROCA.

La $\rho(\vec{r})$ es periódica para un cristal, por lo que podemos desarrollarla en serie de Fourier, es decir, en una dimensión se tiene la (Ec: 1.10) para $\rho(x)$:

$$\rho(x) = \rho(x + na), n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{Ec: 1.10})$$

Desarrollando en serie de Fourier:

$$\rho(x) = \sum_n \rho_n e^{i \frac{2\pi}{an} x} \quad (\text{Ec: 1.11})$$

En tres dimensiones:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{Ec: 1.12})$$

Debido a que $\rho(\vec{r})$ para un cristal es periódica, debe cumplirse: $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{r}_n)$

Donde:

$\vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ es un vector de la red de Bravais.

Entonces:

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_n = 2\pi m \quad (\text{Ec: 1.13})$$

Suponemos \vec{G} de la forma:

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad (\text{Ec: 1.14})$$

Donde:

$\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$: son vectores base desconocidos de los vectores de onda (espacio K).

h, k, l : son elementos de los números enteros.

De la (Ec: 1.13) se tiene:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_n} = 1 \quad (\text{Ec: 1.15})$$

El producto $\vec{G} \cdot \vec{r}_n$ está dado por la (Ec: 1.16):

$$\vec{G} \cdot \vec{r}_n = hn_1 \vec{a}_1 \cdot \vec{g}_1 + kn_2 \vec{a}_2 \cdot \vec{g}_2 + ln_3 \vec{a}_3 \cdot \vec{g}_3 + (\dots) \quad (\text{Ec: 1.16})$$

Los factores: $hn_1, kn_2, ln_3 \in \mathbb{Z}$, entonces se concluye que:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{g}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{g}_2 = \vec{a}_3 \cdot \vec{g}_3 = 2\pi \quad (\text{Ec: 1.17})$$

Se exige que $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ sean tales que todos los términos dentro del paréntesis de la (Ec: 1.16) se anulen y con la (Ec: 1.17) se determina que:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{Ec: 1.18})$$

Lo que nos quiere decir que sí existe \vec{G} de la forma $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$.

Al conjunto $\{\vec{G}\}$ tal que $\vec{G} \cdot \vec{r}_n = 2\pi m$ se llama **Red recíproca** de la red de Bravais generada por $\{\vec{a}_i\}$, y a $\{\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3\}$ se llama **Base de la red recíproca**. [9]

Así se tiene: [9]

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)} \quad (\text{Ec: 1.19a})$$

$$\vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \otimes \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)} \quad (\text{Ec: 1.19b})$$

$$\vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \otimes \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \otimes \vec{a}_3)} \quad (\text{Ec: 1.19c})$$

La red recíproca tiene las siguientes propiedades: [9]

- La red recíproca también es una red de Bravais.
- La recíproca de la red recíproca es la red de Bravais original.
- El volumen de la celda unitaria de la red recíproca esta dada por la (Ec: 1.20):

$$V_K = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (\text{Ec: 1.20})$$

Donde:

$V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \otimes \bar{a}_3)$: volumen de la celda unitaria del espacio real.

$V_K = \bar{g}_1 \cdot (\bar{g}_2 \otimes \bar{g}_3)$: volumen de la celda unitaria del espacio K.

1.3.2. CONDICIÓN DE LAUE PARA LA DIFRACCIÓN.

Sea $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ la variación del vector de onda.

Según lo establecido en la referencia [9], la intensidad de la radiación en el punto B de la (Fig. 1.7) estaría dada por:

$$I(K) \propto \frac{|A_0|^2}{R^2} \left| \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \int e^{i(\vec{G}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (\text{Ec: 1.21})$$

Donde:

$\rho_{\vec{G}}$: describe el potencial de dispersión.

A_0 : amplitud de la onda incidente.

Como: $\delta(x-x_0)$ es proporcional a $\int e^{ik(x-x_0)} dk$, I solo tiene valor significativo cuando $\vec{G} = \vec{K}$

De aquí se tiene que:

$$\int e^{i(\vec{G}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \begin{cases} \text{volumen}; & \vec{G} = \vec{K} \\ 0; & \text{otros casos} \end{cases} \quad (\text{Ec: 1.22})$$

Entonces habrán máximas intensidades si $\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$, que es la llamada condición de Laue [9]. Ésta condición puede ser representada gráficamente mediante la construcción de Ewald (Fig. 1.8), en la cual, se elige como origen a un punto de una red recíproca arbitraria, se grafica el vector de onda \vec{k}_0 desde el punto hacia el origen. Puesto que se asume dispersión elástica, se tiene $k = k_0 = 2\pi/\lambda$ donde

λ es longitud de onda de la radiación incidente. Todos los puntos sobre la esfera de radio $k = k_0$ describen el fin del vector $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$. La condición $\vec{K} = \vec{G}_{hkl}$ se satisface siempre que la superficie de la esfera coincide con los puntos de la red recíproca. De aquí se producen rayos de difracción y estos son etiquetados con los índices $(h k l)$ correspondientes al punto de la red recíproca. [9]

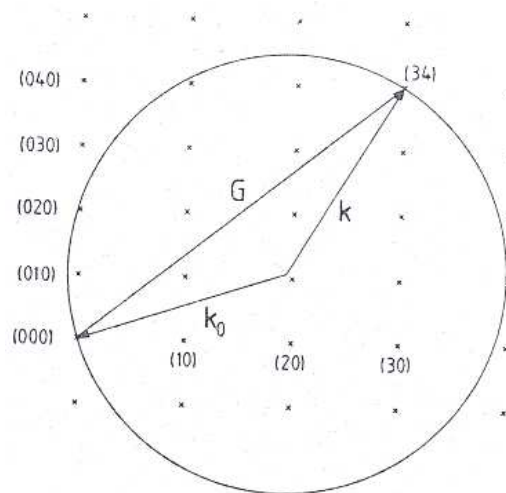


Figura 1.8 - Esfera de Ewald de la red recíproca, donde se ilustra la condición de Laue $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$, se produce la difracción siempre que un punto de la red recíproca coincide con la superficie de la esfera. [9]

1.3.3. EQUIVALENCIA ENTRE LA LEY DE BRAGG Y LA CONDICIÓN DE LAUE.

Para iniciar este tratamiento se necesita recordar un teorema que se encuentra detallado en la bibliografía especializada [9]. El vector de red recíproca \vec{G} con componentes (h, k, l) es perpendicular a los planos de la red real con índices $(h k l)$. La longitud del vector \vec{G}_{hkl} es igual a 2π veces el inverso de la distancia entre planos vecinos $(h k l)$.

Del teorema se tiene:

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (\text{Ec: 1.23})$$

Donde: $\vec{G}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

Para tener un pico de difracción, se tiene en la dispersión $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$ (Fig. 1.9)

De donde se tiene:

$$nG_{hkl} = 2k \sin \theta \quad (\text{Ec: 1.24})$$

Reemplazando la (Ec: 1.23) en la (Ec: 1.24), se obtiene la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Ec: 1.25})$$

Como $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$, entonces podemos decir que todos los vectores de onda \vec{k}_0 que llegan al plano (h k l) (Fig. 1.9) satisfacen la condición de Laue.

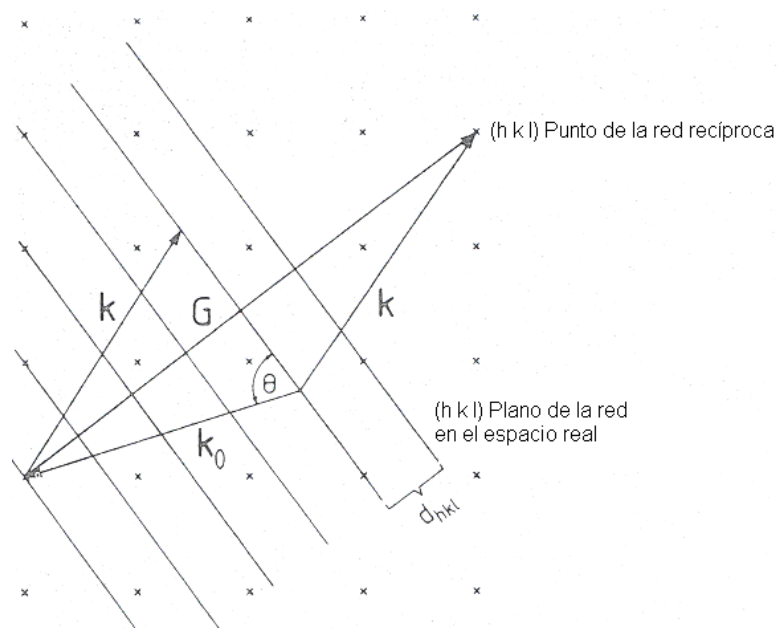


Figura 1.9 - Interpretación de Bragg de la condición para la difracción, el vector G es perpendicular al plano (h k l) en el espacio real. [9]

CAPÍTULO 2.

REHABILITACIÓN Y AUTOMATIZACIÓN EN LA ADQUISICIÓN DE DATOS DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA.

El equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, instalado por [5], se encontraba operando en forma normal. Sin embargo, debido al mal manejo del equipo, se deterioró su funcionamiento. Fue necesario iniciar un proceso de rehabilitación del equipo y dotarle de un mínimo de automatización en la adquisición de los datos.

En el presente capítulo se muestran los procedimientos utilizados para la rehabilitación del equipo y para la automatización del proceso de adquisición de datos. Adicionalmente, se realiza el procedimiento de calibración fina del equipo, el cual nos permite encontrar el cero mecánico del goniómetro de una forma más exacta.

2.1. ALINEAMIENTO Y CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se realizaron los procedimientos de alineación y calibración del equipo de difracción de rayos X utilizando los procedimientos citados en bibliografía especializada [10][11] y [12].

Después de esta revisión general, se obtuvo un difractograma para el alfa-cuarzo, el cual no arrojó los resultados esperados. Se supuso que la falla del difractómetro era de origen mecánico, por lo que se realizó una revisión exhaustiva de todos los componentes del difractómetro.

2.1.1. PROBLEMAS ENCONTRADOS I.

2.1.1.1. Cristal monocromador.

Como nos indican las referencias bibliográficas [4][13][14] y [15], durante el proceso de generación de rayos X debido al proceso de interacción de los electrones con el material, el espectro obtenido es la superposición de dos formas de radiación: la radiación continua procedente del efecto Bremstrahlung (también llamada radiación de fondo), y la radiación característica del material procedente del efecto Fotoeléctrico (Fig. 2.1).

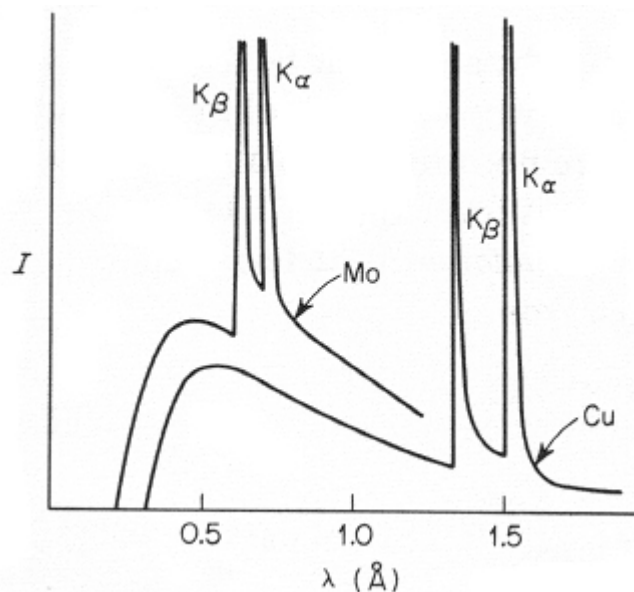


Figura 2.1 - Radiación característica para el molibdeno y el cobre. [4]

Debido a que existen diferentes longitudes de onda (λ) en la radiación emitida, el equipo de difracción de rayos X tiene un sistema de selección de una única longitud de onda para el trabajo, este es el llamado sistema monocromador, el cual consta principalmente de un monocristal de grafito.

Al revisar el sistema monocromador, se encontró que el monocristal de grafito había sufrido varios daños (Fig. 2.2), los cuales se intentaron reparar mediante un pulimento, sin obtener los resultados esperados.

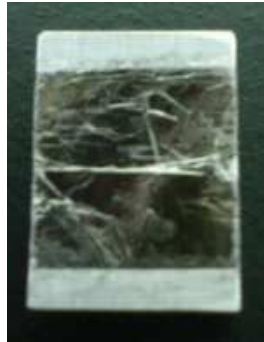


Figura 2.2 - Cristal monocromador de grafito en malas condiciones. Se puede notar las rajaduras que producían una mala difracción.

La solución era obtener un nuevo cristal monocromador que se intento adquirir de varias maneras, pero dada la edad del equipo no se encontró el repuesto en los mercados nacional e internacional. Con la ayuda de la universidad de Texas en Austin, de donde provino inicialmente el difractor, se logro encontrar un reemplazo para este cristal monocromador.

2.1.1.2. Componentes del preamplificador y amplificador.

Los sistemas de preamplificación y amplificación del equipo de difracción de rayos X, habían sufrido daños en algunos de sus componentes (transistores, diodos, etc) (Fig. 2.3) y fueron reemplazados. Fue necesario un trabajo adicional puesto que no se disponen de los esquemas de los circuitos.



Figura 2.3 - Interior del sistema de amplificación.

2.2. INSTALACIÓN DE LA TARJETA DE ADQUISICIÓN DE DATOS.

Se instaló una tarjeta de recepción de datos modelo USB-6008 (Fig. 2.4) cuyas características se detallan en el anexo A.



Figura 2.4 - Tarjeta de recepción de datos USB-6008, elaborada por National Instruments.

Para la instalación de la tarjeta se procedió de la siguiente forma: se verificó, por medio de un multímetro y un osciloscopio, que el voltaje de salida del contador se encuentre dentro del rango establecido para la tarjeta de adquisición de datos. Por medio del osciloscopio se estableció que las señales de voltaje estaban en un rango de 5V a -9.9V, lo que nos permitió realizar la conexión directa desde el contador hacia la tarjeta [16]. Para la conexión se utilizó cable coaxial RG60, el cual conectó la salida del contador con el canal número 1 de la tarjeta de adquisición de datos, como se indica en la figura 2.5.

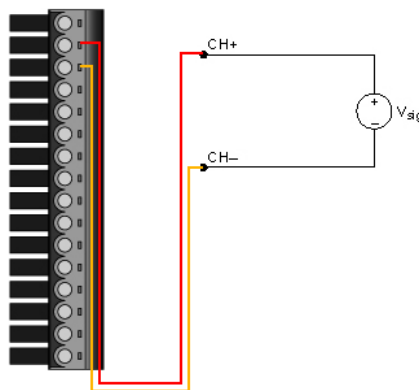


Figura 2.5 - Esquema de conexión de la tarjeta de recepción de datos.

2.3. PROGRAMACIÓN EN LabVIEW.

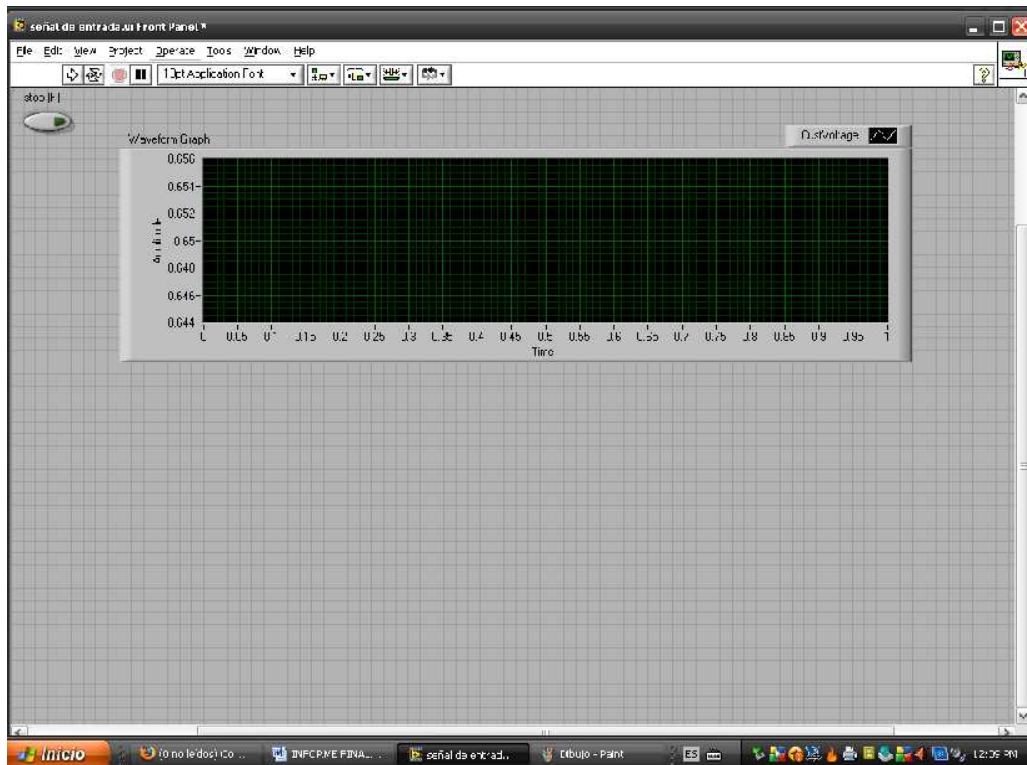
Tanto la tarjeta de adquisición de datos como el software apropiado para el manejo y control de la tarjeta son elaborados por National Instruments. El software es conocido como LabVIEW y en nuestro caso se utilizó la versión: LabVIEW 8.5.1 [17].

LabVIEW es un software de medida y automatización. Los programas realizados en LabVIEW son llamados instrumentos virtuales (VI`s), porque su apariencia y operación imita a instrumentos físicos como: osciloscopios, multímetros, etc. LabVIEW contiene un conjunto de herramientas virtuales para adquirir, mostrar, analizar y registrar datos.

En LabVIEW se construye una interfase de usuario o panel frontal (Fig. 2.6a) con controles e indicadores. Los controles son botones, diales y otros mecanismos de entrada y los indicadores son gráficos. Después de diseñar la interfase de usuario, se agregan los códigos usando VI`s y estructuras para controlar los objetos del panel frontal. El diagrama de bloques (Fig. 2.6b) contiene estos códigos. [18]

Se puede utilizar LabVIEW como medio de comunicación con otros equipos como equipos de control de visión y movimiento, por medio de instrumentos como: tarjetas de adquisición de datos, GPIB (bus de interfaz de propósito general), PXI (bus industrial de comunicaciones estándar), etc.

a)



b)

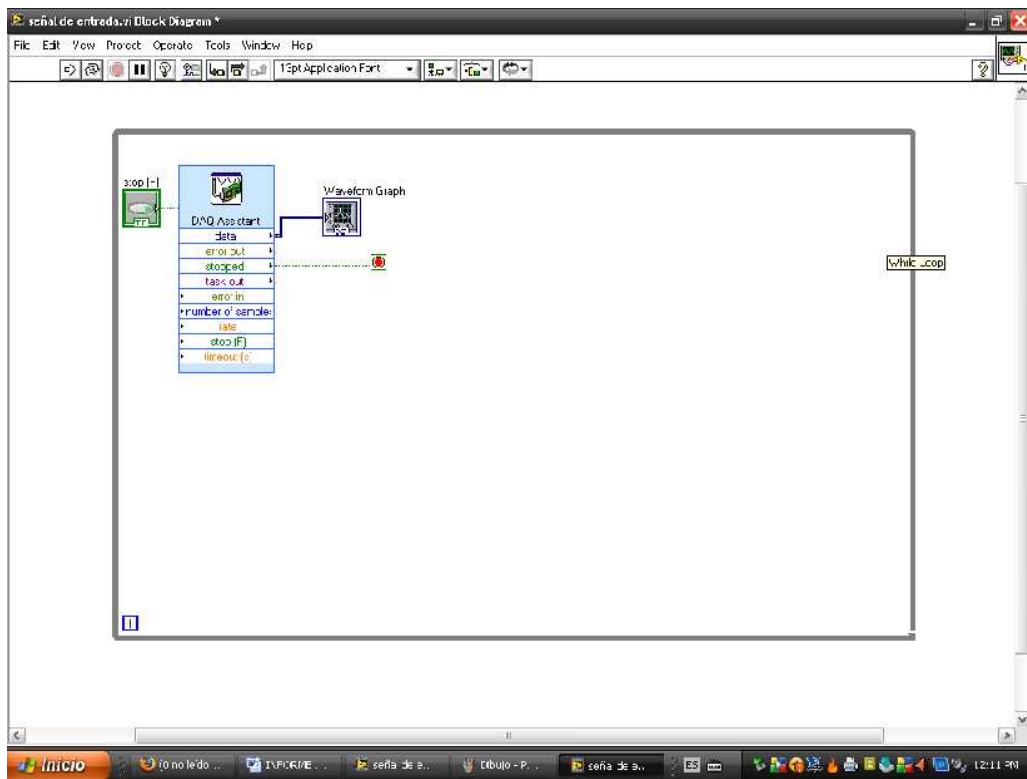


Figura 2.6 – a) Panel frontal de LabVIEW, b) Diagrama de bloques en LabVIEW.

2.3.1. DETECCIÓN DE LA SEÑAL.

Para poder detectar la señal procedente de la difracción de rayos X, se debe tomar en cuenta cómo se genera la misma y cuáles son sus características, para de esta forma no tener inconvenientes con las mediciones y, lo más importante, saber cómo se programarán las aplicaciones en LabVIEW. Para entender de una mejor manera el proceso de detección de la señal, se recomienda revisar la bibliografía especializada [19][20][21] y [22] para el funcionamiento del detector de centelleo y [23] y [24] para el sistema monocanal.

2.3.1.1. Detector de centelleo.

Muchas sustancias emiten luz cuando son expuestas a radiación nuclear. Este fenómeno es denominado centelleo. Esta particularidad involucra la formación de estados electrónicos excitados en átomos o moléculas. El exceso de energía debido a la radiación nuclear, después de un corto tiempo es emitido como luz cuando el átomo retorna a su estado base. Estos pulsos de luz son convertidos en pulsos eléctricos usando un fotomultiplicador. Ciertos cristales orgánicos e inorgánicos, compuestos orgánicos líquidos y sólidos y algunos gases pueden ser usados como centelladores. [19] [20] y [21]

En la figura 2.7a se muestra el diseño básico de un detector de centelleo. Consta de una ventana de berilio, de un cristal centelleante y de un tubo fotomultiplicador con fotocátodo de antimonio/cesio. El fotomultiplicador es un tipo especial de válvula electrónica, su misión consiste en convertir la luz emitida por el detector de centelleo en una señal eléctrica. Está formado por una ampolla de cristal (Fig. 2.7b) sellada y con un alto vacío en su interior, que consta de una ventana en donde incide la luz del detector y en cuya parte interior se encuentran el fotocátodo, varios electrodos que reciben el nombre de dinodos y el ánodo A. [19] [20] y [22]

Para su funcionamiento, se utiliza una tensión continua del orden de 1000 a 1500 voltios, aplicados entre el fotocátodo y el ánodo; entre los dinodos se aplica una

tensión del orden de 100 V mediante un divisor de tensión a base de resistencias. En el fotocátodo, la luz incidente produce una emisión de electrones (fotoelectrones) que son acelerados y focalizados sobre el primer dinodo. Estos electrones al chocar con el dinodo, ceden parte de su energía en arrancar nuevos electrones, de tal forma que por cada uno que llega salen varios (efecto multiplicador), los cuales a su vez son acelerados hacia el segundo dinodo y al chocar con el mismo se produce de nuevo un efecto multiplicador y así sucesivamente. [19] [20] [21] y [22]

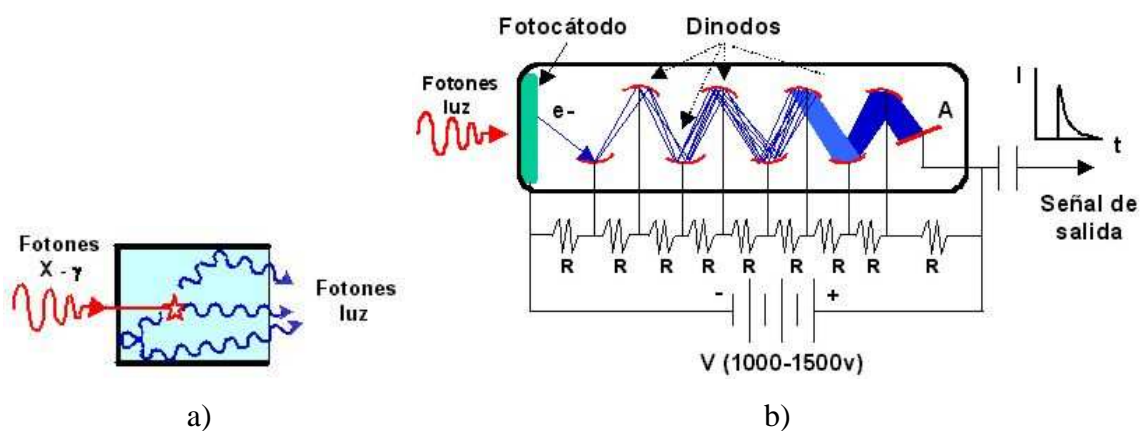


Figura 2.7 – a) Esquema de un detector de centelleo, b) Esquema del tubo fotomultiplicador. [20]

Al final todos los electrones resultantes inciden sobre el ánodo, de tal forma que se tiene una ganancia que viene dada por la expresión $G = d^m$, siendo d el factor de multiplicación de cada dinodo, del orden de 4, y m el número de dinodos que puede oscilar entre 8 y 14. Con estos valores se pueden obtener ganancias del orden de 10^{10} . El número de electrones resultantes es proporcional a la energía de la radiación incidente, y por consiguiente a la altura del pulso. La radiación incidente por unidad de tiempo es proporcional al número de electrones producidos, y por consiguiente al número de pulsos registrados por unidad de tiempo. [20]

La señal del fotomultiplicador es acoplada a un amplificador de pulsos a través de un preamplificador. Después de amplificar la señal, un discriminador seguido de

un escalímetro es usado para un conteo grueso. Con esto, analizadores de pulsos mono o multicanal son utilizados para aplicaciones espectrométricas. [20]

2.3.1.2. Sistema de preamplificación, amplificación y conteo.

Después de cuantificar la radiación proveniente de la difracción de rayos X, esta señal debe tratarse para evitar la sobreposición de pulsos y mejorar la razón señal/ruido. Este tratamiento se lo hace por medio de los sistemas de preamplificación y amplificación. La señal de salida del preamplificador se encuentra en un rango de 0 a 1 voltio.

El sistema de amplificación se encuentra inmerso dentro del analizador mono o multicanal que utilice el equipo. El difractómetro de rayos X del Departamento de Física utiliza un monocanal marca Tennelec, modelo TC 216. En el amplificador, la señal se eleva proporcionalmente hasta valores de 10 voltios. Para determinar los valores de amplificación de la señal en el equipo se utilizan los valores de ganancia gruesa (GG) y ganancia fina (GF), los cuales se fijan en el equipo mediante los diales: “coarse gain” y “fine gain” respectivamente. [23]

La finalidad del monocanal es analizar los pulsos producidos por la radiación incidente perteneciente únicamente a un intervalo de energía, cuyo valor es seleccionado por medio de diales en el equipo. Estos diales son nombrados base (E) y ventana (ΔE). Por ejemplo, para analizar la radiación del Cs 137, cuya energía es de 661.6 KeV, en una ventana de 20 KeV, se debería utilizar una configuración de $\Delta E=20$ y $E=662-\Delta E/2=652$. [24]

Para el caso de la difracción de rayos X, la ventana es necesaria para discriminar el ruido o la radiación de fondo, ya que aquí se utiliza radiación de una energía específica, en este caso la radiación $K\alpha$ del cobre.

La señal a la salida del amplificador está lista para ser registrada y analizada. Este proceso se lleva a cabo mediante un sistema que realiza un conteo de los

pulsos por intervalo de tiempo y muestra este resultado en un gráfico. Adicionalmente, genera una señal de voltaje proporcional a las cuentas por intervalo de tiempo.

La señal de salida del contador (Fig. 2.8) es registrada en el computador en tiempo real por medio de la tarjeta de adquisición de datos y LabVIEW.

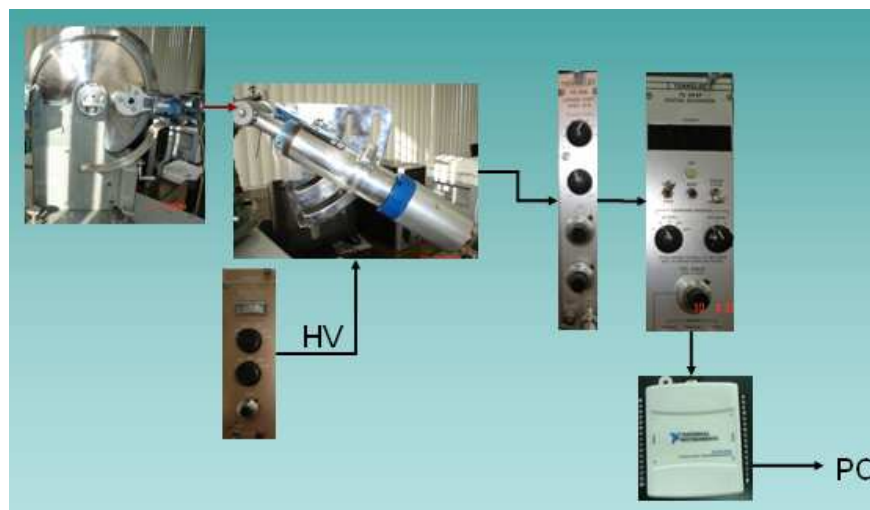


Figura 2.8 - Generación, recorrido y detección de la señal.

2.3.2. ADQUISICIÓN DE DATOS PROVENIENTES DEL CONTADOR.

El registro de la señal consta de los siguientes pasos:

1. Apertura de recursos.

En este paso se genera el archivo en el cual se van a registrar los valores de voltaje en función del tiempo. Para una mayor versatilidad en el uso de los datos este archivo se generó con extensión .tex, es decir los datos registrados serán tipo texto.

2. Adquisición de datos.

En este paso, los datos de voltaje procedentes del contador se registran en tiempo real por medio de la tarjeta de adquisición de datos. Estos datos se visualizan en la pantalla del computador mediante LabVIEW.

3. Almacenamiento de datos.

Este paso debe ser simultáneo al anterior, de tal forma que mientras los datos se registran en el computador, estos se guardan en forma de columna en el archivo generado en el paso 1.

4. Cierre de recursos.

Al finalizar la recolección de los datos, el programa termina su ejecución y el archivo con los datos de la difracción de rayos X esta disponible para cualquier otra aplicación.

Durante el desarrollo del proceso fue necesario realizar una optimización de la etapa de adquisición de datos. La tarjeta posee una frecuencia de rastreo mínima de 1Khz, es decir toma 1.000 lecturas cada segundo y si la velocidad de recorrido del equipo de difracción de rayos X es de 1 grado por minuto, se tiene que por cada grado de difracción de rayos X se registrarán 60.000 datos por cada grado. Si se estima que en un experimento de difracción de rayos X promedio se analizan un rango de 70 grados, se registrarán 4'200.000 datos en un solo análisis. Para guardar esta cantidad de datos el computador ocupa mucha memoria, de tal forma que al tener un tiempo moderado en la adquisición de los datos, el computador disminuye su velocidad de análisis. Consecuentemente, la recolección de los datos ya no sería en tiempo real, e incluso podría perderse información, lo que haría ineficiente al proceso.

Para optimizar el proceso de análisis por difracción de rayos X, la cantidad de datos almacenados podría ser de uno por segundo, y este dato, para que contenga toda la información recolectada podría ser el promedio de los 1000 que adquiere la tarjeta durante ese segundo. En consecuencia sería necesario agregar un paso de promediación de datos a la aplicación.

Los nuevos pasos a realizarse, que se enumeran a continuación, se muestran esquemáticamente en la figura 2.9.

1. Apertura de recursos.
2. Adquisición de datos.
3. **Promediación de datos.**
4. Almacenamiento del promedio de los datos.
5. Cierre de recursos.

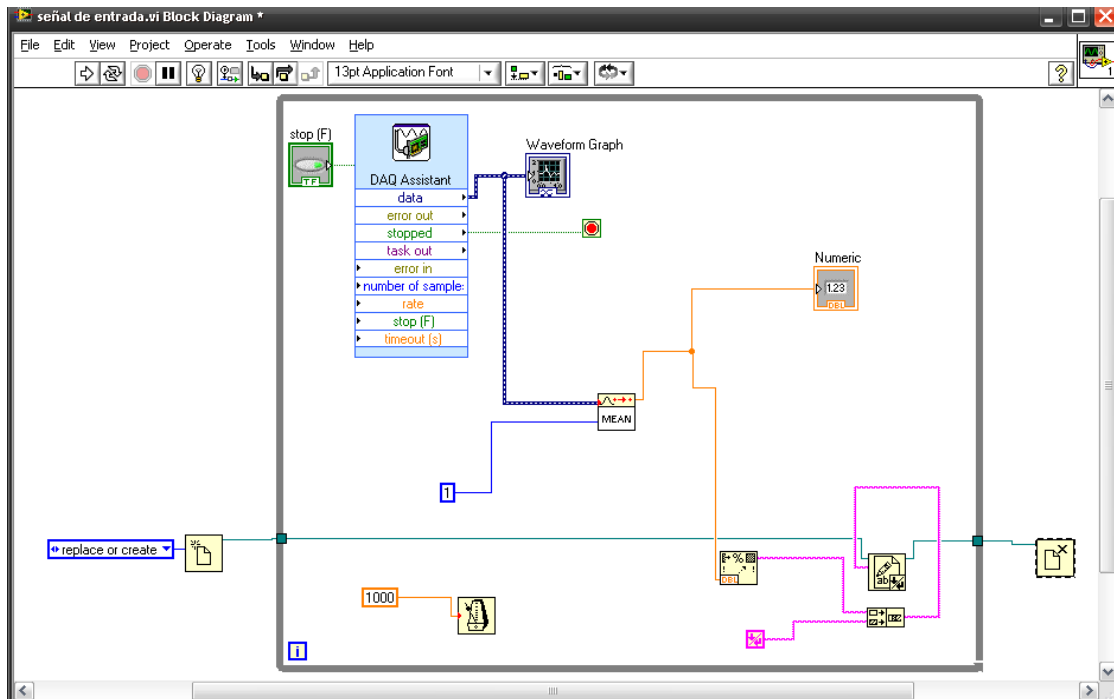


Figura 2.9 - Diagrama de bloques para adquirir los datos provenientes del contador digital.

Finalmente, para observar el análisis completo se grafican los datos, en el eje de las ordenadas se encuentran los valores de voltaje (voltios) procedentes del sistema de conteo, mientras que en eje de las abscisas se encuentran: abajo los valores de tiempo (segundos) y arriba los valores 2θ (grados) correspondientes, como se indica en la figura 2.10.

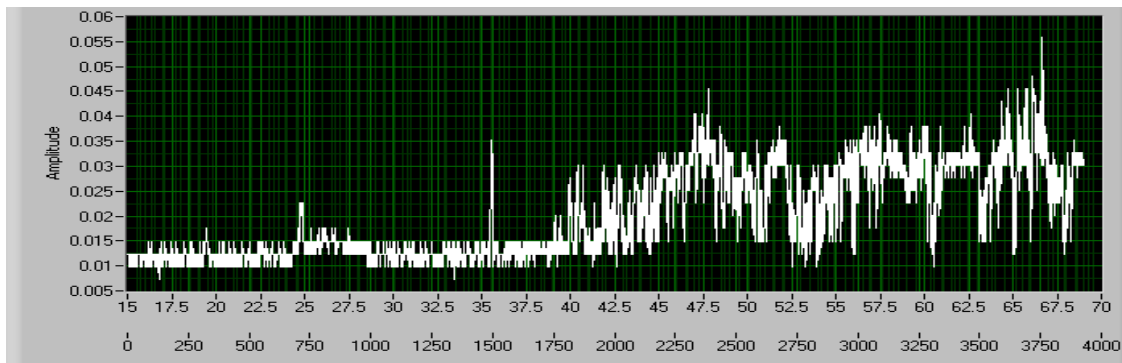


Figura 2.10 - Difractograma del alpha-cuarzo tomando la señal del contador digital.
(Amplificación: GG: 8, GF: 5)

Para mejorar la calidad del espectro, es necesario realizar un análisis con diferentes valores de ganancia en la amplificación, lo que puede verse en la figura 2.11.

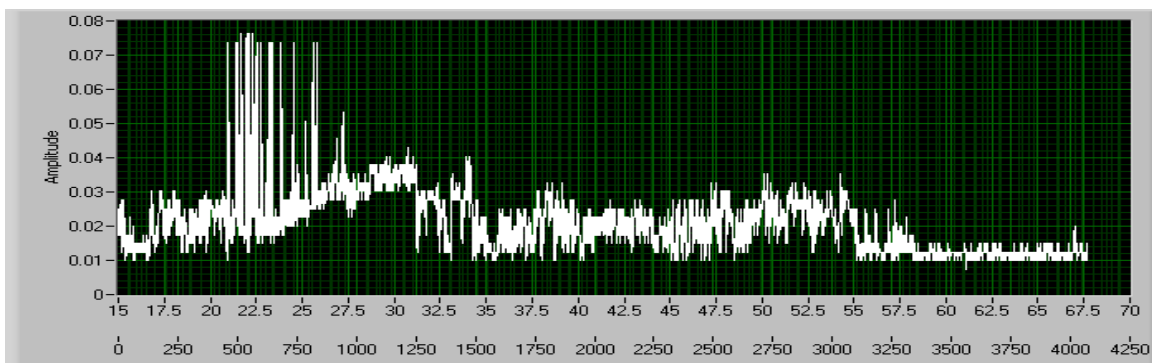


Figura 2.11 - Difractograma del alpha-cuarzo tomando la señal del contador digital.
(Amplificación: GG: 16, GF: 3)

Los resultados mostrados en estos difractogramas proporcionan una idea más clara sobre el estado del equipo de difracción de rayos X. Para afinar la señal obtenida fue necesaria una nueva inspección mecánica y electrónica del equipo.

2.3.2.1. Problemas encontrados II.

2.3.2.1.1. Conexión a tierra.

Se revisó la conexión a tierra del equipo y se encontró que estaba desconectada en un punto, motivo por el cual se realizó una nueva conexión a tierra.

2.3.2.1.2. Sistema de conteo.

Se revisó también el contador digital que dispone el equipo de difracción de rayos X, de donde se adquieren los datos, y se encontró que no estaba funcionando en forma óptima, ya que el valor de voltaje que éste nos proporcionaba no era proporcional al número de cuentas por intervalo de tiempo que éste indicaba. Por lo cual, se decidió utilizar la señal de salida del amplificador. Para verificar las condiciones de los datos provenientes del amplificador se los analizó con la ayuda de un osciloscopio, obteniéndose resultados favorables, ya que aquí se obtenían nítidamente los pulsos generados por el detector.

2.3.3. ADQUISICIÓN DE DATOS PROVENIENTES DEL AMPLIFICADOR.

Para adquirir los datos provenientes del amplificador (Fig. 2.12), se debe tomar en cuenta que estos son distintos de aquellos procedentes del contador. Los datos del amplificador, como se ha explicado anteriormente, en los apartados 2.3.1.1 y 2.3.1.2, son pulsos generados por la incidencia de los rayos X en el detector de centelleo, así que para analizar estos pulsos se debe utilizar una nueva aplicación en LabVIEW.



Figura 2.12 - Generación, recorrido y detección de la señal.

La nueva aplicación, cuyos pasos se encuentran numerados a continuación, se muestra en la figura 2.13.

1. Apertura de recursos.
2. Adquisición de datos (PULSOS).
3. Conteo de los pulsos cada segundo.
4. Almacenamiento del número de pulsos por segundo.
5. Cierre de recursos.

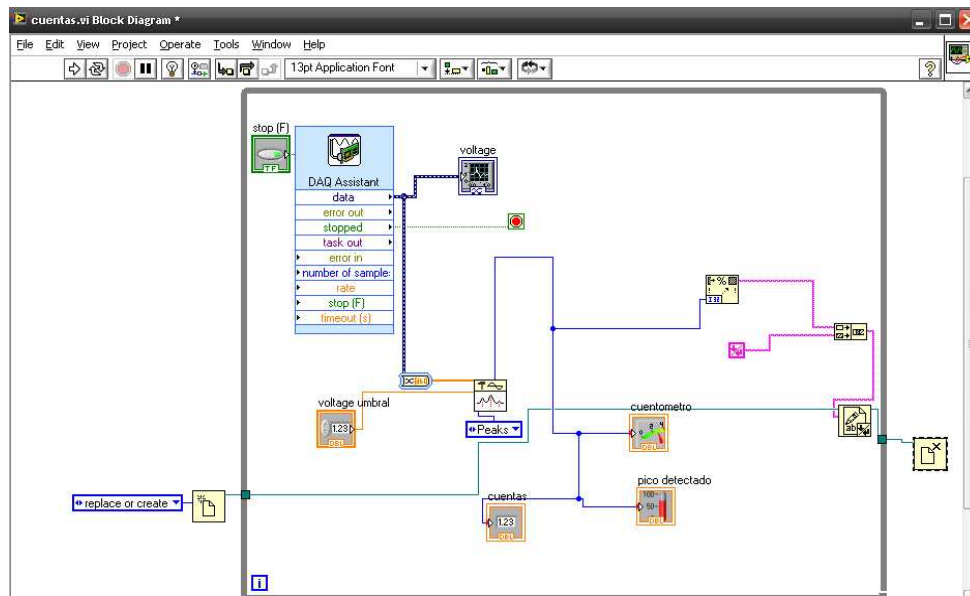


Figura 2.13 - Diagrama de bloques para adquirir la señal proveniente del amplificador.

Finalmente se grafican los resultados que se muestran en la figura 2.14, en el eje de las ordenadas se encuentran las cuentas por segundo (número de pulsos por segundo) y en el eje de las abscisas: abajo los valores de tiempo (segundos) y arriba los valores 2θ (grados) correspondientes. Esto se mantiene de aquí en adelante.

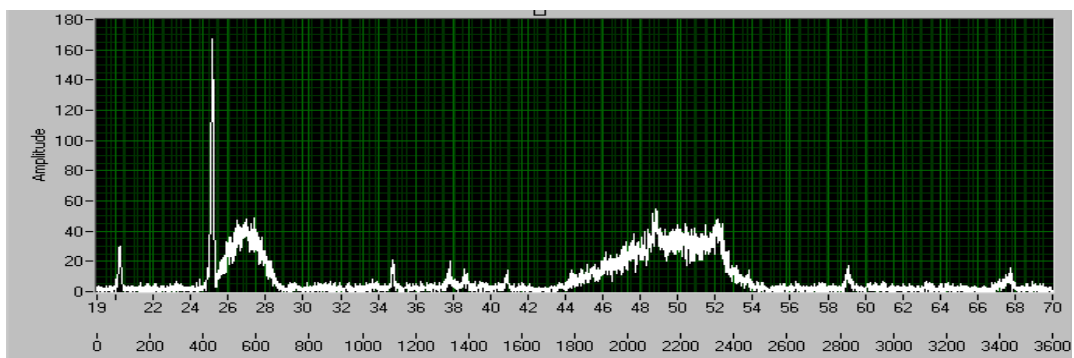


Figura 2.14 - Difractograma del alpha-cuarzo tomando la señal del amplificador.
(Amplificación: GG: 16, GF: 3)

La figura 2.14 muestra que el difractograma mejoró sus características; sin embargo, seguimos teniendo problemas, especialmente en las zonas de entre 25-29 grados y 44-54 grados.

2.3.3.1. Problemas encontrados III.

2.3.3.1.1. Incidencia directa de rayos X sobre el detector.

Las zonas problema se producen por incidencia directa de rayos X sobre el detector, y no son resultado de la difracción de rayos X. Las señales son el resultado de daños en la salida de la fuente de los rayos X, lo que se comprobó mediante un corrimiento sin muestra, al que se denomina “blanco”, y que se muestra en la figura 2.15.

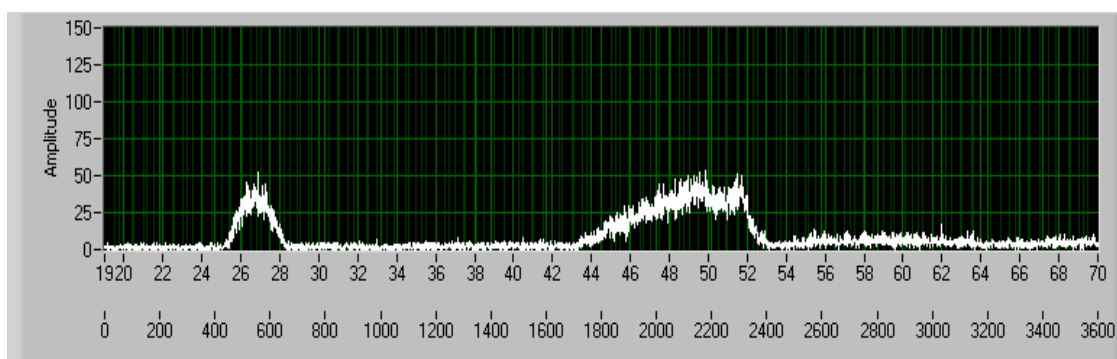


Figura 2.15 - Blanco obtenido. (Amplificación: GG: 16, GF: 3)

Para eliminar estos errores se analizaron dos posibles soluciones: una analítica y otra mecánica.

1. Solución analítica:

Los datos que se utilizarán en el análisis por difracción de rayos X, serán la diferencia entre los datos registrados y el blanco. Al ponerse en práctica esta posibilidad se obtuvieron los resultados que se detallan en la figura 2.16.

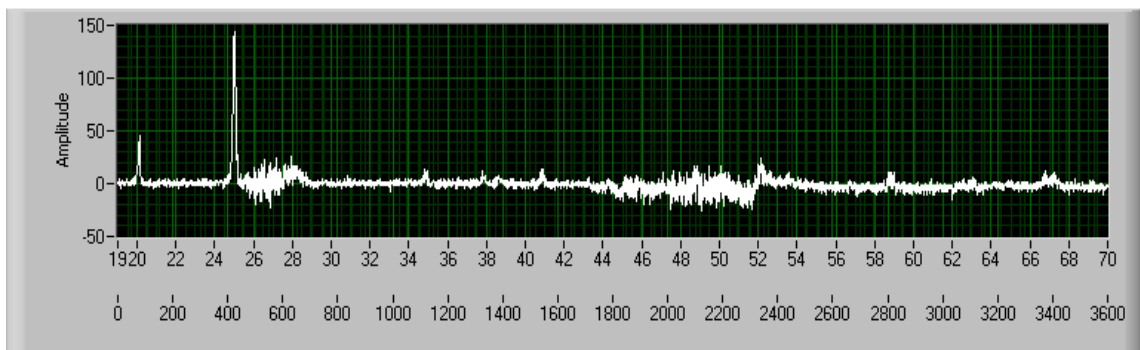
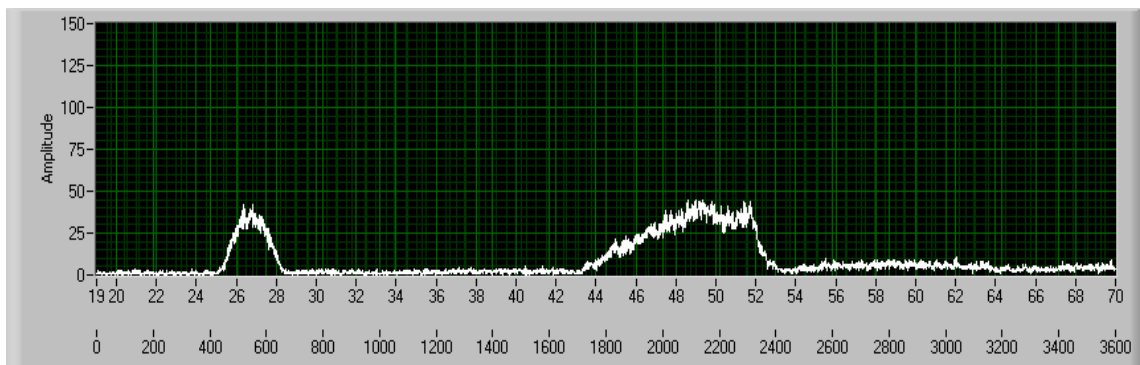


Figura 2.16 - Diferencia obtenida entre los datos registrados y el blanco.

Como se muestra en la figura 2.16, existe un rizado exagerado en las zonas problema. A fin de mejorar la respuesta se realizó un “suavizamiento” de la curva perteneciente al blanco, tomando cada dato como el promedio de este con sus 6 vecinos mas próximos (3 antes y 3 después), y puede verse el resultado en la figura 2.17.

a)



b)

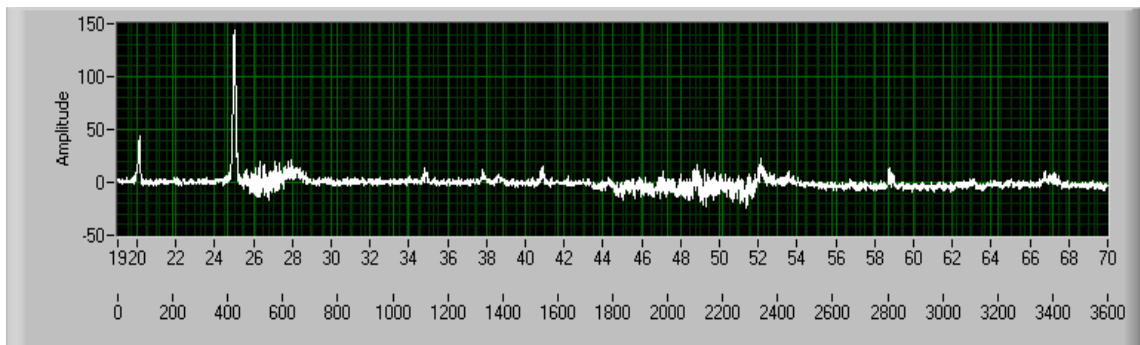
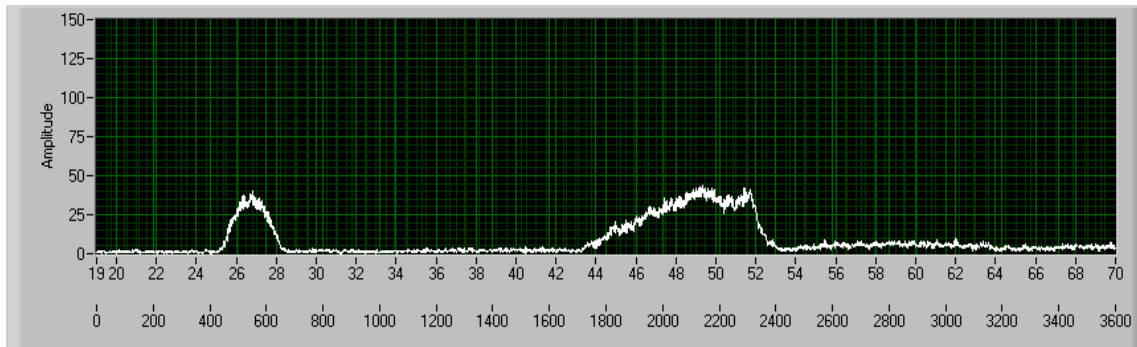


Figura 2.17 – a) Primer suavizamiento del blanco.
b) Diferencia obtenida mediante el primer suavizamiento del blanco.

Como muestra la figura 2.17, el rizado no disminuye significativamente. Se realizó un nuevo “suavizamiento”, tomando cada dato como el promedio de este con sus 10 vecinos más próximos (5 antes y 5 después). El resultado puede verse en la figura 2.18.

a)



b)

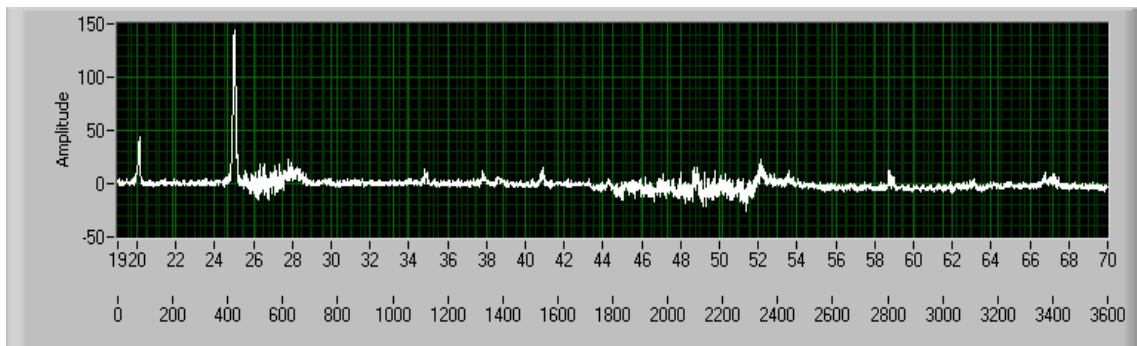


Figura 2.18 – a) Segundo suavizamiento del blanco.
b) Diferencia obtenida mediante el segundo suavizamiento del blanco.

La figura 2.18 muestra que mediante este procedimiento no mejoran los resultados en forma significativa, por lo que se estudia la solución mecánica.

2. Solución mecánica:

Se interrumpe el paso de los rayos X directos por medio de un material opaco a los rayos X, diseñado y colocado a fin de que no interfiera con la difracción de rayos X. El esquema del trabajo efectuado se muestra en la figura 2.19, donde se observa la posición del material *M* (acero inoxidable) el cual no interfiere con la difracción y anula la incidencia de los rayos X directos *A* y *B* sobre el detector.

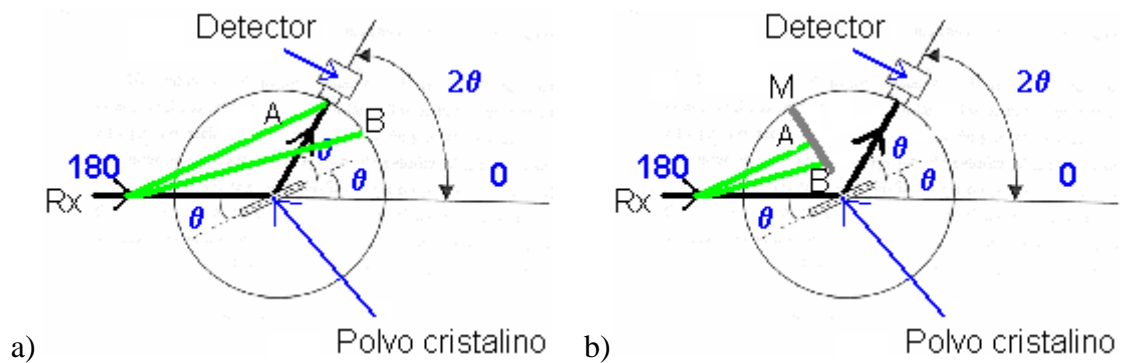


Figura 2.19 – a) Incidencia de rayos X encontrada en nuestro difractómetro.
b) Interrupción de los rayos X directos.

En primera instancia se realizó el procedimiento para la zona comprendida entre 44 y 54 grados, se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 2.20.

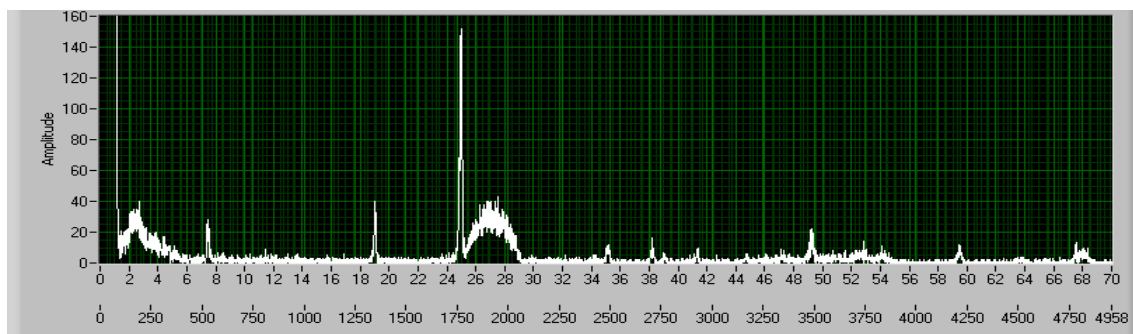


Figura 2.20 - Difractograma del alpha-cuarzo obtenido después de la solución mecánica.
(Amplificación: GG: 16, GF: 3)

2.3.3.1.2. Frecuencia de muestreo de la tarjeta de adquisición de datos.

Teorema de muestreo de Nyquist – Shannon:

La reconstrucción de una señal es posible, si se utiliza un instrumento el cual muestrea la señal a una frecuencia por lo menos del doble de la máxima frecuencia de la señal, como lo indica las referencias pertinentes [25] y [26], es decir, si se tiene una señal de pulsos cuya máxima frecuencia es de 1 KHz (1000 pulsos por segundo), para poder reconstruirla (graficarla) en su totalidad sin perder información, se necesita un instrumento que tome medidas con una frecuencia de al menos de 2 KHz (2000 muestras por segundo)

Mediante un osciloscopio se midió la señal de salida del amplificador, la que mostró que en el pico mayor del alpha-cuarzo (25 grados aprox.) la frecuencia de los pulsos era de 14 Khz aproximadamente. A fin de realizar el proceso en forma apropiada, la frecuencia de muestreo de la tarjeta debe ser de 28 Khz aproximadamente, teniendo incompatibilidad con la tarjeta de adquisición de datos instalada, pues ésta tenía una frecuencia de muestreo máxima de 10 Khz, lo que trae como consecuencia la pérdida de datos de la señal.

Para solucionar este problema se puede bajar la amplificación de la señal, lo que implica la disminución de la razón señal/ruido a la salida del amplificador, perdiendo calidad en los difractogramas. La solución más óptima fue trabajar con una tarjeta de adquisición de datos que funcione con una frecuencia de muestreo de al menos 28 Khz. Se adquirió, con el apoyo institucional, una nueva tarjeta de adquisición de datos modelo USB-6009, cuyas características se detallan en el anexo A.

Una vez instalada la nueva tarjeta, se obtuvo el difractograma que se detalla en la figura 2.21.

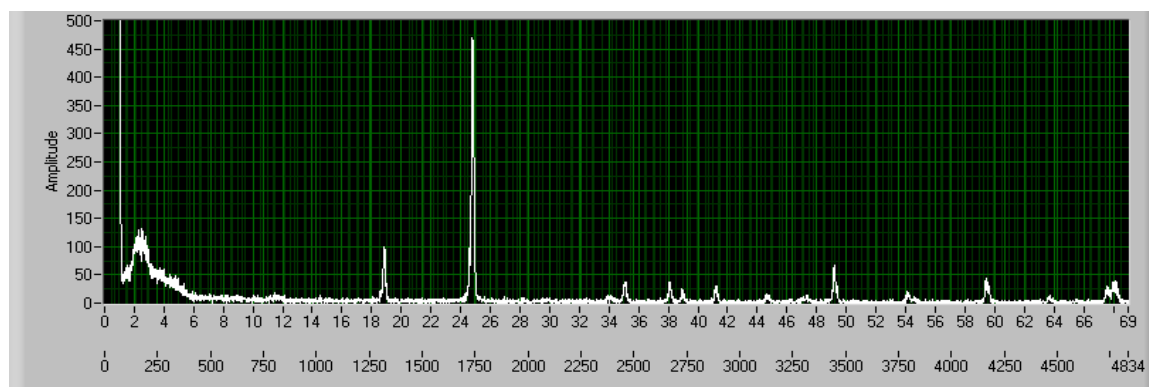


Figura 2.21 - Difractograma del alpha-cuarzo obtenido con la tarjeta USB-6009.
(Amplificación: GG: 16, GF: 5)

La figura 2.21 muestra que los resultados con la nueva tarjeta fueron los esperados, especialmente por el mejoramiento en la obtención de datos, es decir, el aumento en la relación señal/ruido, lo que generó un difractograma del alpha-cuarzo de mejor calidad y similar con aquel de bibliografía [27].

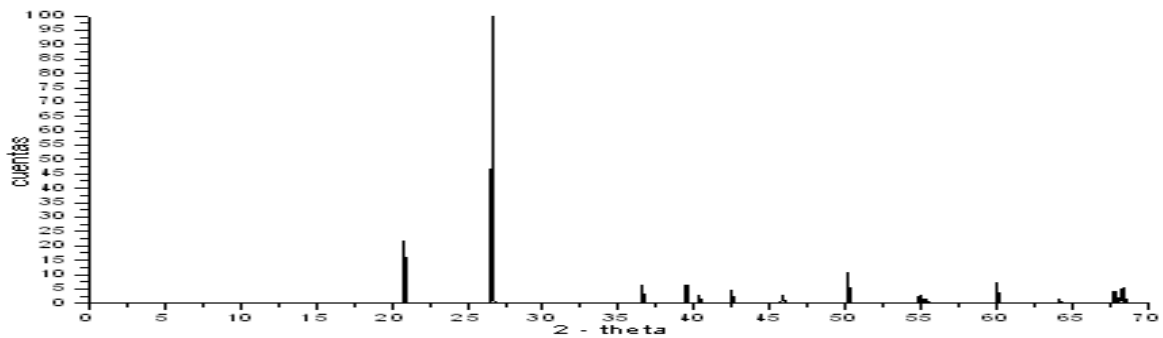


Figura 2.22 - Diffractograma del alpha-cuarzo de bibliografía. [27]

Al comparar las figuras 2.21 y 2.22 se observa que todos los picos del alpha-cuarzo fueron obtenidos por el equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física, con las relaciones de intensidades correspondientes. El problema final que se observó tiene que ver con el tiempo de análisis. La duración del análisis fue de 4834 segundos. Tomando en cuenta que la velocidad de giro del goniómetro es de 1 grado/min., se espera, que el tiempo para tomar el diffractograma debió ser de 4140 segundos. Es decir, hay un exceso de 694 segundos (12 min. aprox.), lo que se traduce en el espectro como un corrimiento en la posición 2θ de los picos. Se realizó una inspección de la velocidad de giro del goniómetro y se encontró que después de 10 minutos de funcionamiento del goniómetro, este empezó a girar más lentamente.

2.3.3.1.3. Velocidad de giro del goniómetro.

Después de una minuciosa inspección del sistema eléctrico del goniómetro, se constató que el condensador que alimenta al motor se encontraba dañado y se procedió a sustituirlo por uno con las características que se indican en el anexo A.

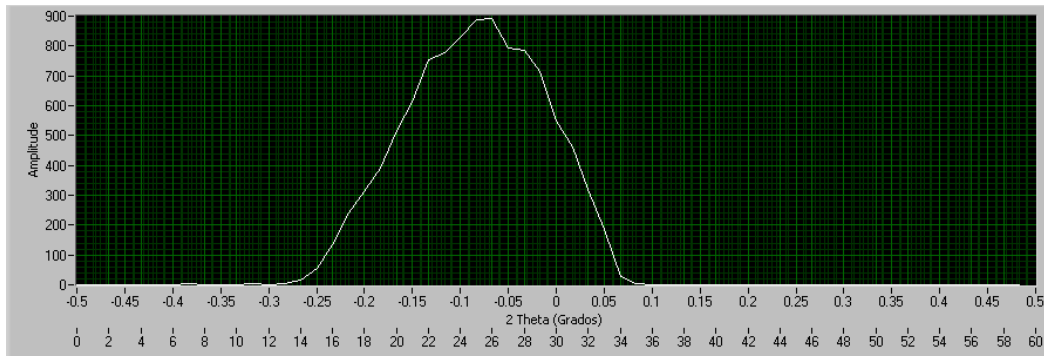
Finalmente se verificó la velocidad de giro del goniómetro que fue de 1 grado/min., durante todo el recorrido. Habiendo subsanado todos los problemas del equipo, se realizó una calibración final, según lo estipulado en la bibliografía especializada [10][11] y [12].

a) Alineamiento del cero con los rayos X. (Fig. 2.23a y 2.23b)

El propósito de este paso es posicionar las rejillas de tal forma que la muestra intercepte la mayor intensidad del haz de rayos X a un ángulo de salida escogido.

[10]

a)



b)

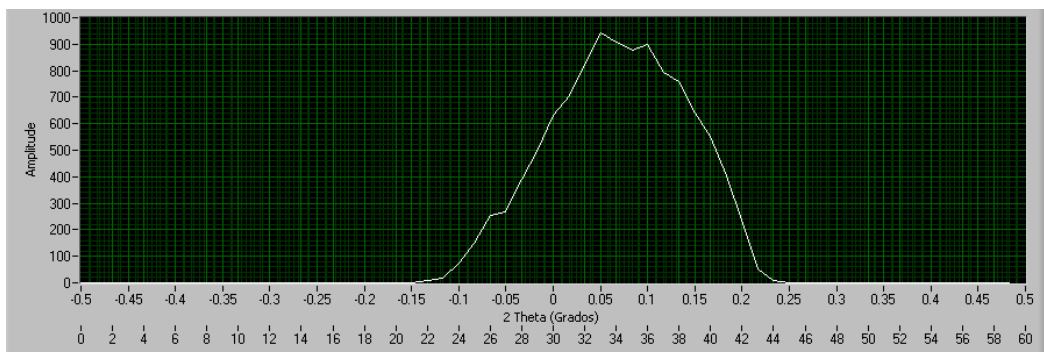


Figura 2.23 – a) Curva para el ajuste del cero mecánico. Posición normal.
b) Curva para el ajuste del cero mecánico. Posición inversa.

Las figuras muestran que las máximas intensidades se dieron en los ángulos de -0.075 y 0.05 grados respectivamente, cuyo promedio es de 0.0125 grados, que es el correspondiente valor de cero mecánico.

b) Voltaje de operación del detector:

El propósito de este paso es obtener el voltaje de operación del detector de tal forma que si existen variaciones pequeñas de voltaje, éstas no interfieran en la repetibilidad de los datos procedentes de la difracción.

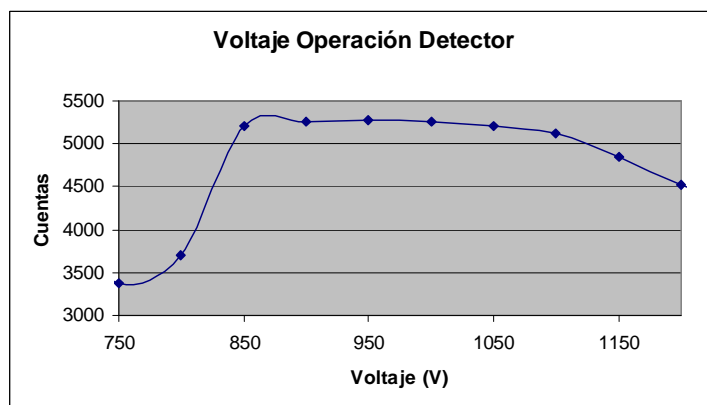


Figura 2.24 - Curva de calibración para el voltaje de operación óptimo del detector.

De la figura 2.24 se obtuvo el voltaje de operación óptimo para el detector, y este es igual a 950V, ya que éste es el valor para el cual pequeñas variaciones de voltaje no producen cambios en el número de cuentas por intervalo de tiempo.

Finalmente se evaluó la calidad de la alineación del equipo mediante un difractograma del alpha-cuarzo (Fig. 2.25), en las siguientes condiciones de trabajo:

Potencia de Trabajo: 35 KV, 15.5 mA

Rejilla de salida: 1 Grado.

Rejilla de recepción: 1 Grado.

Inicio: 18 Grados.

Fin: 70 Grados.

Velocidad: 1 Grado/min.

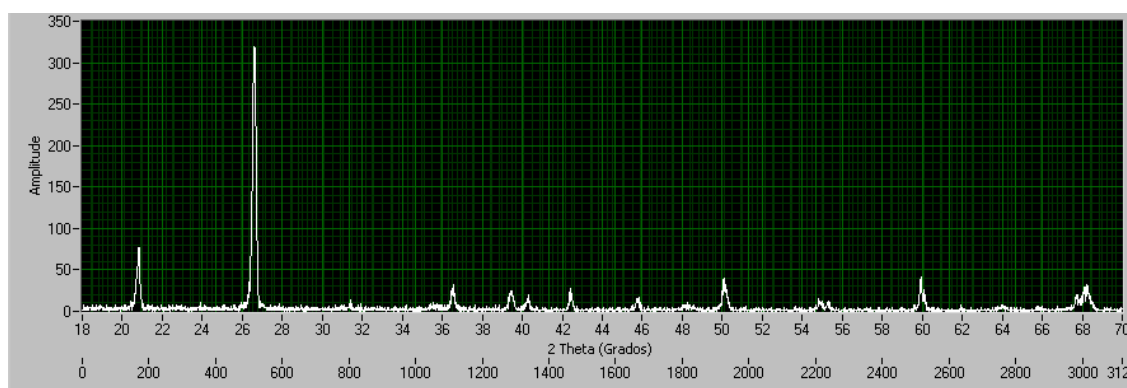


Figura 2.25 - Difractograma del alpha-cuarzo obtenido después de todos los arreglos y la calibración.

Comparando las figuras 2.25 y 2.22 se observa que cada uno de los picos del alpha-cuarzo se obtienen en las posiciones 2θ y en las relaciones de intensidad correspondientes con los patrones publicados en la referencia [10].

Con los datos obtenidos (Tabla 2.1) se construye la curva de calibración que se indica en la figura 2.26.

Tabla 2.1 - Obtención del error relativo porcentual para cada uno de los picos del alpha-cuarzo.

2θ tabla [10] (grados)	2θ exper. (grados)	$\Delta 2\theta$	$\Delta 2\theta$	Error relativo porcentual.
20,85005804	20,85	5,804E-05	5,804E-05	0,000
26,65189364	26,6	0,05189364	0,05189364	0,195
36,54201667	36,55	-0,00798333	0,00798333	0,022
39,45588202	39,48	-0,02411798	0,02411798	0,061
40,2835928	40,33	-0,0464072	0,0464072	0,115
42,46493135	42,42	0,04493135	0,04493135	0,106
45,80910595	45,85	-0,04089405	0,04089405	0,089
50,14062221	50,1	0,04062221	0,04062221	0,081
54,86879472	54,83	0,03879472	0,03879472	0,071
55,32820952	55,35	-0,02179048	0,02179048	0,039
59,94842823	59,97	-0,02157177	0,02157177	0,036
67,74958449	67,73	0,01958449	0,01958449	0,029
68,1304044	68,17	-0,0395956	0,0395956	0,058
68,32255434	68,27	0,05255434	0,05255434	0,077

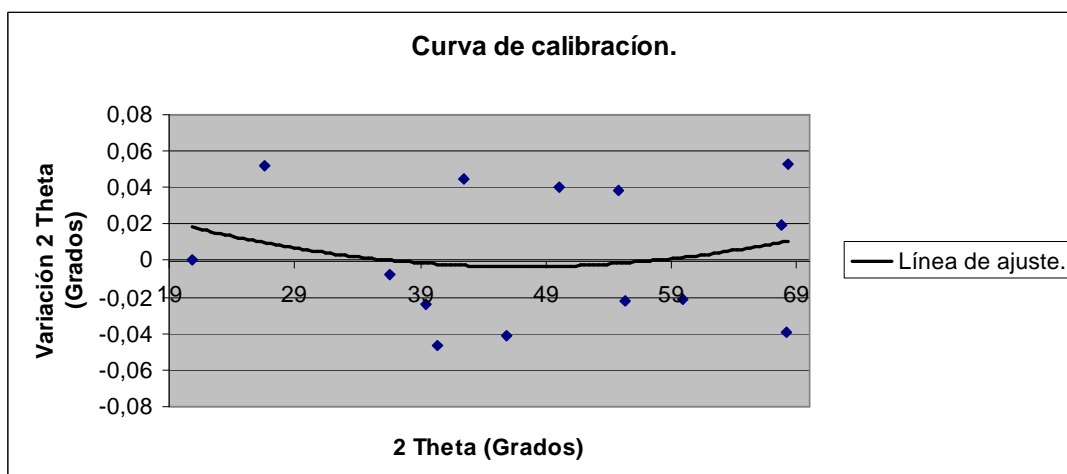


Figura 2.26 - Curva de calibración.

Con los datos obtenidos (tabla 2.1) se tiene un error relativo porcentual promedio de 0.07% y mediante la gráfica, se observa que la desviación de los puntos está en un rango aproximado de ± 0.042 grados con respecto a la línea de tendencia.

Después de haber revisado los ángulos de difracción 2θ , se analizaron las intensidades correspondientes a cada uno de estos ángulos con las intensidades estándar publicados en la referencia [10] En la figura 2.27 se muestra que las intensidades obtenidas por el difractómetro del Departamento de Física tienen correspondencia con las presentadas en la referencia bibliográfica.

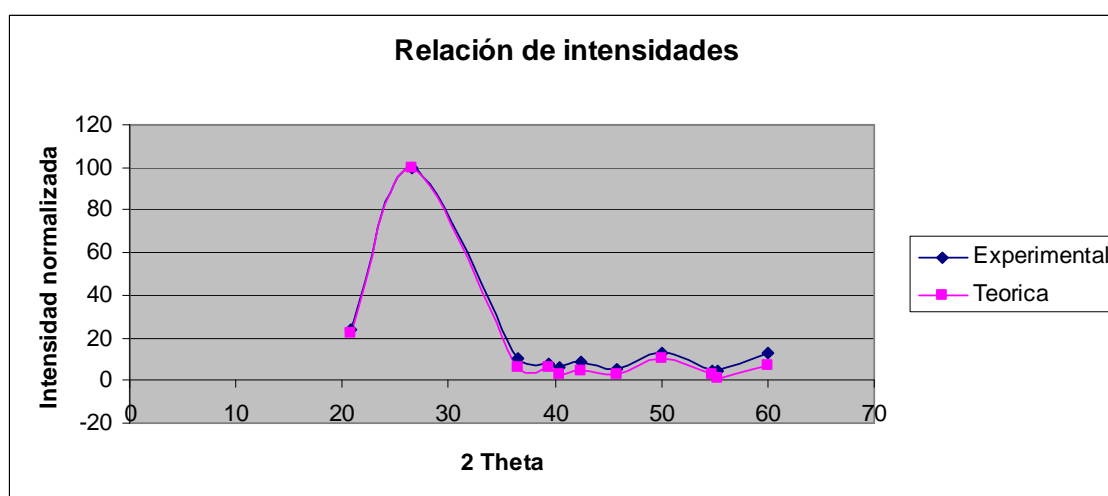


Figura 2.27 - Relación de intensidades entre los datos experimentales y teóricos.

Una característica del difractograma del alpha-cuarzo es que este posee, alrededor de 68 grados, cinco picos muy próximos, zona a la cual se denomina “quintuplete” y está formada por los picos procedentes de los planos: $\alpha_1(212)$, $\alpha_2(212)$, $\alpha_1(203)$, $\alpha_1(301)$ superpuesto con el pico del plano $\alpha_2(203)$ y $\alpha_2(301)$, donde α_1 y α_2 son dos fases distintas, correspondientes a dos orientaciones diferentes de los “cristalitos” [11]. Un detalle importante en el espectro del alpha-cuarzo es la resolución del mencionado quintuplete (Fig. 2.28), para lo cual se tomó un difractograma con las siguientes condiciones:

Potencia de Trabajo: 35 KV, 15.5 mA

Rejilla de salida: 1 Grado.

Rejilla de recepción: 1 Grado.

Inicio: 67 Grados.

Fin: 69 Grados.

Velocidad: 0.25 Grado/min.

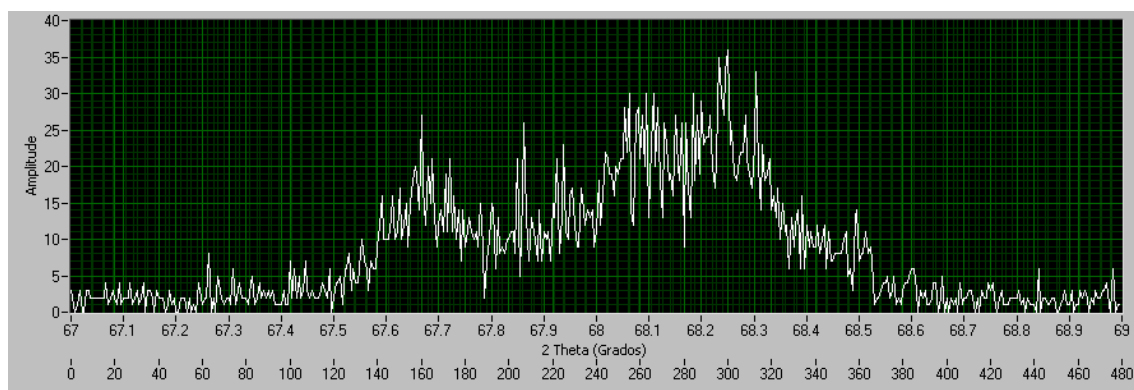


Figura 2.28 - Quintuplete del alpha-cuarzo.

Del difractograma de la figura 2.28 se evaluó la posición del pico perteneciente al plano $\alpha_1(203)$ que, teóricamente, se encuentra ubicado en el ángulo de 68.12 grados [10] y en el difractograma medido se encontró ubicado en 68.11 grados. El otro factor importante del quintuplete, discutido en las referencias [10] y [11], es la relación H_1/H_2 que se definen en la figura 2.29.

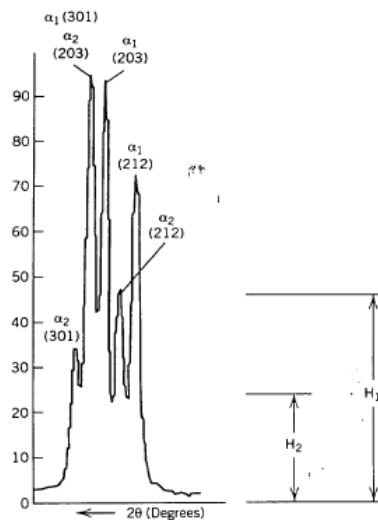


Figura 2.29 - H1 y H2 en el quintuplete del alpha-cuarzo. [11]

Para nuestro caso el valor $H_1=15$ y $H_2=7$, lo que nos dio un resultado $H_1/H_2=2.14$ y el valor óptimo para esta magnitud es de 2. [10][11]

Del análisis del quintuplete se concluye dos cosas fundamentales con respecto a la precisión del equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física: la precisión en la medida de las distancias 2θ es muy buena, ya que la posición del pico procedente del plano $\alpha_1(203)$ se obtuvo con un error del 0.01%. La segunda, la precisión en la medida de intensidades es buena ya que la relación H_1/H_2 se midió con un error del 7%.

Otro parámetro importante a considerar es la figura de mérito (FOM), la cual da una medida de las variables manipuladas por el analista, como son: el ancho de la rejilla de recepción, la velocidad de barrido y los niveles de ganancia gruesa y ganancia fina del sistema de amplificación. Para su análisis se utilizó la fórmula de cálculo de FOM propuesto por Jenkins y Scheiner [10][11], para difracción de rayos X de muestras en polvo y se expresa por la (Ec: 2.1)

$$FOM = M \left(\frac{W}{M + 4B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec: 2.1})$$

Donde:

M: Taza de conteo del pico máximo sobre el conteo bajo “background”.

W: Ancho a la mitad del pico máximo de altura.

B: Background.

Para este trabajo se tomó el pico correspondiente a 26.6 grados (Fig. 2.30) y se obtuvo el siguiente resultado:

$$M = 319\text{cps} - 5\text{cps} = 314\text{cps}$$

$$W = 0.2 \text{ grados}$$

$$B = 5\text{cps}$$

$$\text{FOM} = 7.68$$

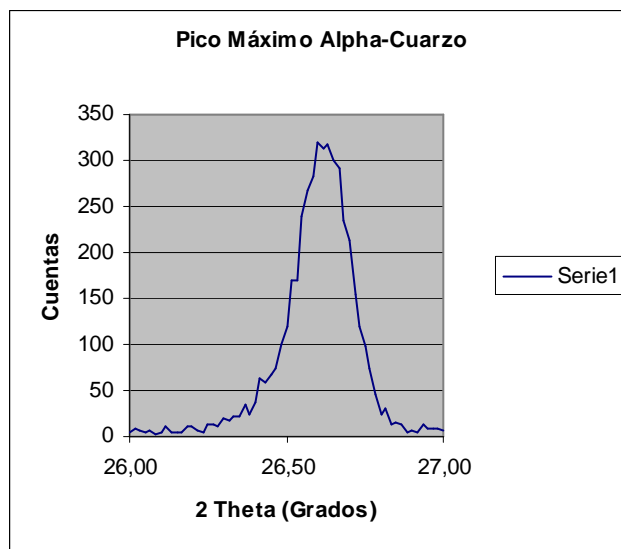


Figura 2.30 - Pico máximo del alpha-cuarzo.

El sistema debe ser tal que se consiga el mayor valor de FOM posible. Por este motivo se variaron los valores de ganancia gruesa y ganancia fina para encontrar un mayor FOM. Este trabajo se encuentra detallado en el anexo B.

Con esto se obtuvo una FOM de 12.81 (Fig. 2.31) con una configuración en el sistema de amplificación de:

Ganancia gruesa = 16

Ganancia fina = 10

E = 20

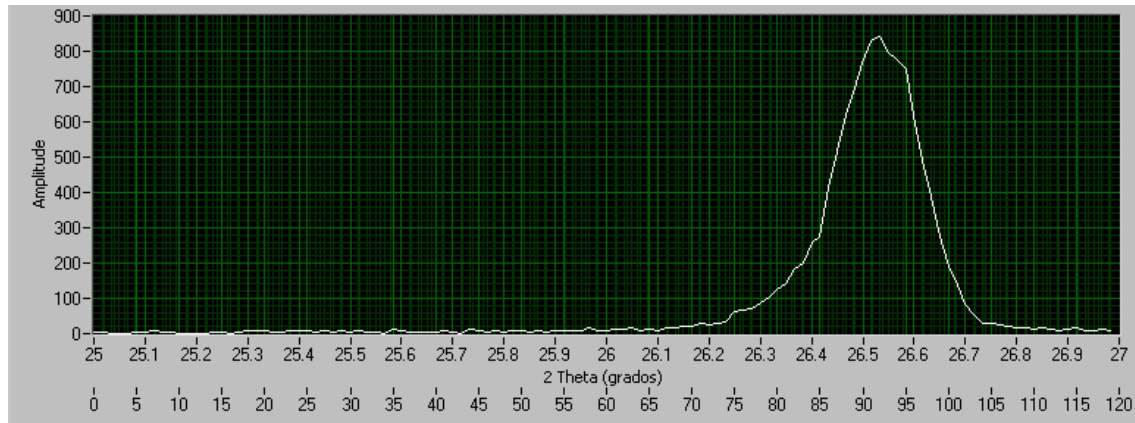


Figura 2.31 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 16, GF: 10, E: 20)

2.4. CALIBRACIÓN FINA DEL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La calibración fina del difractómetro, propuesto por Jenkins y Scheiner en la bibliografía correspondiente [28], consiste en encontrar en forma más exacta el cero mecánico del goniómetro. El cero mecánico del goniómetro es el ángulo al cual una sola línea atraviesa el centro del receptáculo de recepción, el eje de rotación de goniómetro, y el centro de la fuente de los rayos X. La forma adecuada para encontrar el cero mecánico normalmente es establecida por el uso de un prisma ubicado en el eje de rotación del goniómetro. Un error de $x^0(+/-)$ en el cero mecánico produce un error equivalente de $x^0(+/-)$ en el valor observado 2θ .

En la figura 2.32-a se muestra el prisma utilizado para la calibración fina, en la figura 2.32-b se muestra el uso del prisma, el cuál después de ser ubicado en eje de rotación del goniómetro, es utilizado para barrer las proximidades de la posición $2\theta=0^\circ$ desde un ángulo bajo a un ángulo alto y viceversa, de esta manera

se obtienen las curvas mostradas en la figura 2.32-c y se establece como el cero mecánico a la posición 2θ donde se cortan las dos curvas.

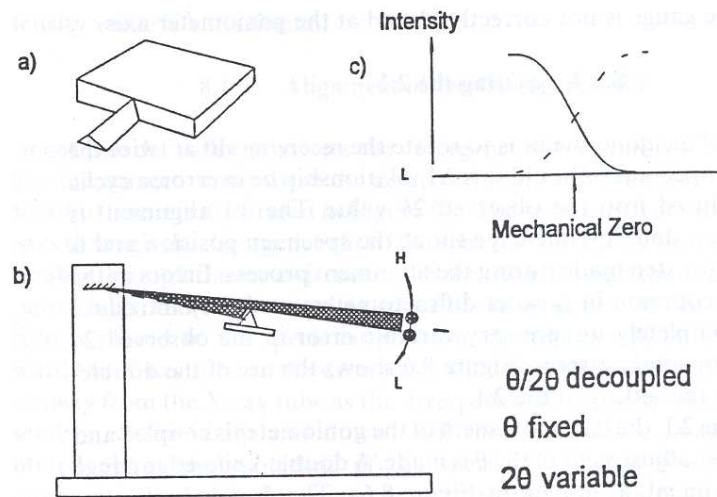


Figura 2.32 - a) Prisma, utilizado para la calibración fina, b) Mecanismo de empleo del prisma para la calibración fina, c) Curva intensidad versus ángulo resultante de la utilización del prisma. [28]

Mediante el método expuesto para la calibración fina, se obtuvieron las curvas experimentales que se muestran en la figura 2.33.

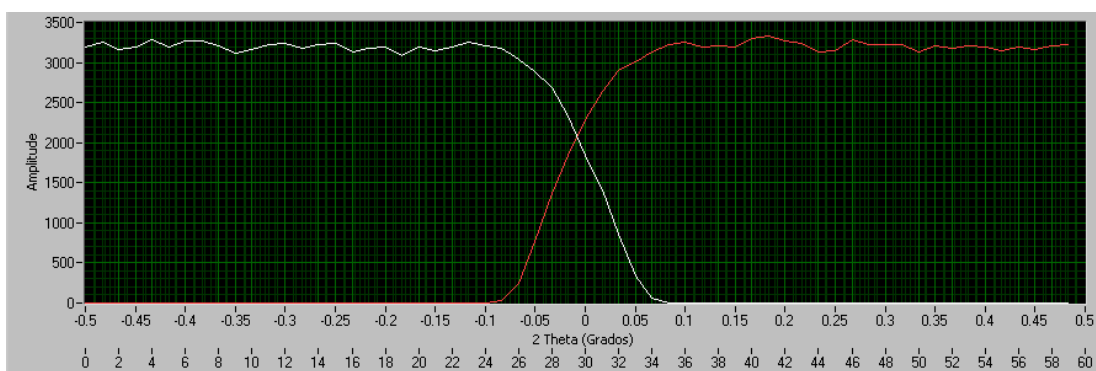


Figura 2.33 - Curvas para la calibración fina.

La figura 2.33 muestra que el cero mecánico debe reposicionarse. Luego de realizar todos los procedimientos indicados se tomó un difractograma final del alpha-cuarzo, el cual se muestra en la figura 2.34, con las siguientes características:

Potencia de Trabajo: 35 KV, 15.5 mA

Rejilla de salida: 1 Grado.

Rejilla de recepción: 1 Grado.

Inicio: 18 Grados.

Fin: 70 Grados.

Velocidad: 1 Grado/min.

Amplificación:

Ganancia gruesa = 16

Ganancia fina = 10

E = 20

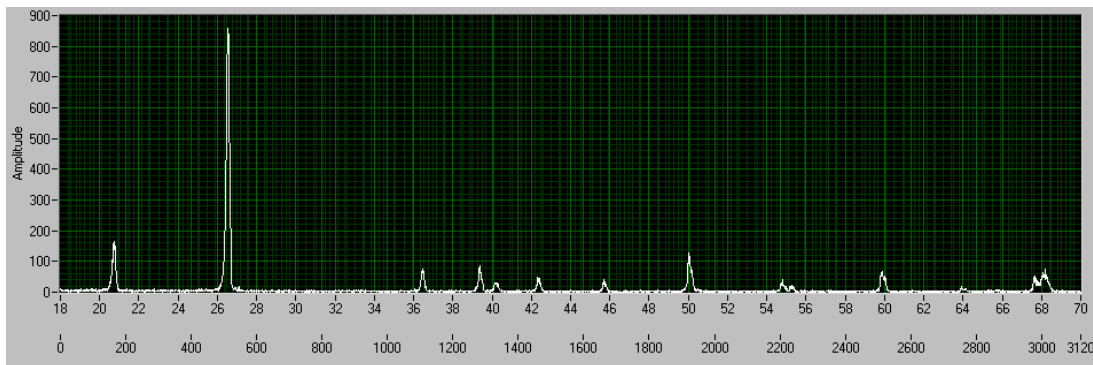


Figura 2.34 - Difractograma del alpha-cuarzo después de la calibración fina y el mejoramiento de la FOM.

De la figura 2.34 se observa que mediante el mejoramiento de la FOM, se obtuvo un espectro de difracción más definido. Igualmente, el espectro correspondiente al quintuplete mostrado en la figura 2.35, se obtuvo nuevamente bajo las siguientes condiciones experimentales:

Potencia de Trabajo: 35 KV, 15.5 mA

Rejilla de salida: 1 Grado.

Rejilla de recepción: 1 Grado.

Inicio: 18 Grados.

Fin: 70 Grados.

Velocidad: 0.25 Grado/min.

Amplificación:

Ganancia gruesa = 16

Ganancia fina = 10

E = 20

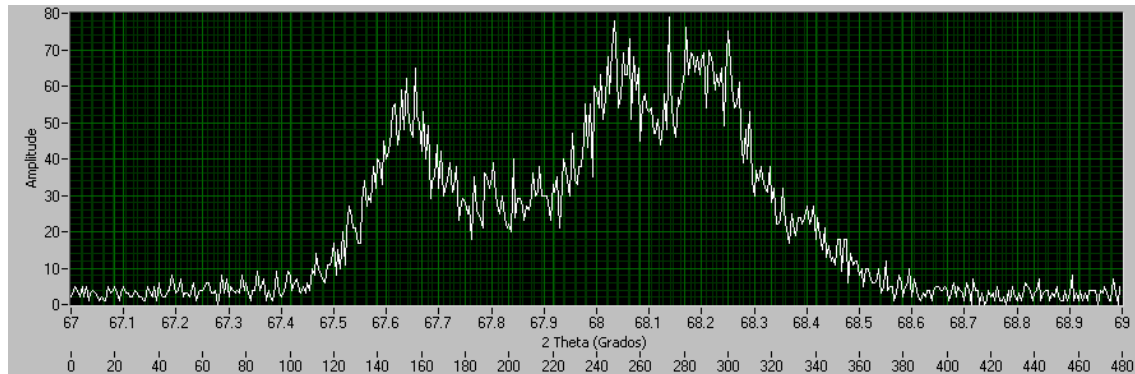


Figura 2.35 - Quintuplete del alpha-cuarzo después de la calibración fina y mejoramiento de la FOM.

Comparando los difractogramas presentados en la figura 2.35 y en la figura 2.28, se observa que gracias a la calibración fina y al mejoramiento de la FOM, se obtiene un espectro de difracción del quintuplete del alpha-cuarzo más definido, en el cual se puede notar de manera más clara cada uno de sus picos.

Con los datos obtenidos (Tabla 2.2), finalmente se obtuvo la curva de calibración, mostrada en la figura 2.36.

Con los datos que se muestran en la tabla 2.2 se obtuvo un error relativo porcentual promedio de 0.14% y la figura 2.36 muestra adicionalmente que la desviación de los puntos está en un rango aproximado de ± 0.02 grados con respecto a la línea de tendencia. Comparando estos valores con los obtenidos antes de la calibración fina, vemos que a pesar de que el error relativo porcentual aumenta, la desviación de los puntos con respecto a la línea de tendencia disminuye. Este valor que se encuentra en un rango de ± 0.03 grados está dentro de los valores esperados según Jenkins y Scheiner [10][11].

Tabla 2.2 - Obtención del error relativo porcentual para cada uno de los picos del alfa-cuarzo, después de la calibración fina.

2 θ tabla [10] (grados)	2 θ exper. (grados)	Δ 2 θ	$ \Delta$ 2 θ	Error relativo porcentual.
20,85005804	20,8	0,05005804	0,05005804	0,240
26,65189364	26,58	0,07189364	0,07189364	0,270
36,54201667	36,47	0,07201667	0,07201667	0,197
39,45588202	39,37	0,08588202	0,08588202	0,218
40,2835928	40,22	0,0635928	0,0635928	0,158
42,46493135	42,38	0,08493135	0,08493135	0,200
45,80910595	45,75	0,05910595	0,05910595	0,129
50,14062221	50,07	0,07062221	0,07062221	0,141
54,86879472	54,82	0,04879472	0,04879472	0,089
55,32820952	55,27	0,05820952	0,05820952	0,105
59,94842823	59,9	0,04842823	0,04842823	0,081
67,74958449	67,72	0,02958449	0,02958449	0,044
68,1304044	68,12	0,0104044	0,0104044	0,015
68,32255434	68,27	0,05255434	0,05255434	0,077

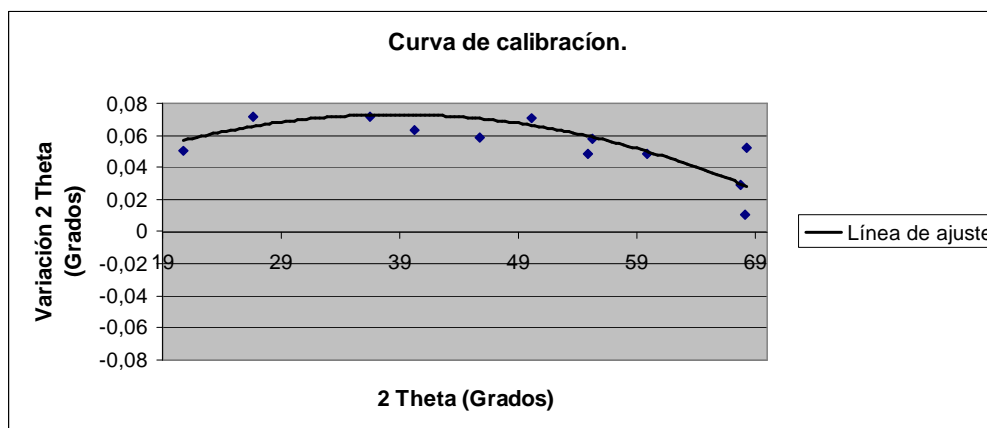


Figura 2.36 - Curva de calibración, después de la calibración fina.

CAPÍTULO 3.

ANÁLISIS DE MEZCLAS DE SUSTANCIAS PURAS UTILIZANDO EL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA.

Los materiales en general no son sustancias puras sino una mezcla de varias sustancias, las cuales se encuentran en diferentes proporciones. La difracción de rayos X ha sido una de las técnicas más utilizadas para el análisis de las sustancias. Este capítulo explora la posibilidad de utilizar el equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física para el análisis de mezclas de sustancias cristalinas en polvo. Se revisan técnicas para el tratamiento que se debe dar a la muestra antes de ser analizada. Se estudia el análisis cualitativo, a fin de identificar las sustancias presentes en la mezcla y finalmente el análisis cuantitativo a fin de encontrar las proporciones en las que se encuentran cada una de las sustancias en la mezcla.

La teoría sobre preparación de la muestra ha sido estudiada de forma extensa [29], y los conceptos y teorías utilizados para el análisis cuantitativo han sido igualmente publicados [30] y [31]. Para la parte experimental, se realizaron los análisis cualitativo y cuantitativo para mezclas de óxido de estaño y óxido de manganeso.

3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

3.1.1. TAMAÑO DE PARTÍCULA.

El tamaño de partícula debe ser de aproximadamente $1\mu\text{m}$ o menos por varias razones. El coeficiente de atenuación másico promedio ($\bar{\mu}$), que se explica más adelante, únicamente tiene significado cuando los rayos X atraviesan un número

suficiente de partículas. Adicionalmente, un suficiente número de partículas deben ser parte del proceso de difracción, garantizando de este modo que las intensidades difractadas se relacionen directamente con la cantidad de sustancia presente dentro de la mezcla. [29]

3.1.2. MOLIENDA DE LA MUESTRA.

La molienda mecánica debe durar el tiempo más corto posible, ya que todo proceso mecánico tiende a desordenar los materiales cristalinos y a reducir las intensidades difractadas. Para producir polvos finos es preferible triturar antes de moler. Es recomendable remover los polvos más finos mediante un tamizado (malla # 200) durante la molienda, y dejar que los polvos más gruesos sigan moliéndose. Cuando toda la muestra haya pasado por la malla # 200 o # 250, se realiza el mismo procedimiento hasta que el tamaño de partícula sea lo suficientemente pequeño y pase por una malla # 325, es decir, el tamaño de partícula alcance los 40 μm aproximadamente. Este material debe ser reducido aún más, hasta un tamaño de partícula de 1 μm aproximadamente, mediante una molienda de la muestra dentro de agua o de algún líquido orgánico (acetona o alcohol). Lo que se debe recordar en términos generales, para el posterior análisis cuantitativo, es que la muestra que se tome para analizar debe ser representativa del material entero y no debe ser “uno de los primeros polvos de tierra que encontremos”. [29]

3.1.3. SUPERFICIE DE LA MUESTRA EN POLVO.

La muestra después que se ha pulverizado, se coloca en el portamuestras para su análisis, el portamuestras es de vidrio o de acero inoxidable, el cual es plano y tiene en el centro un pequeño “hundimiento” donde va el polvo cristalino.

Las irregularidades en la superficie de la muestra pulverizada que sobrepasen de 1 μm deben ser removidas. Las superficies ásperas producidas por la pérdida de empaquetamiento en el portamuestras o por un nuevo empaquetamiento sobre la

muestra ya preparada, reducen las orientaciones preferenciales. Un empaquetamiento firme y con una superficie totalmente liza es deseable. Sin embargo, un proceso de aplanamiento exagerado tampoco es recomendado ya que también produce la pérdida en las orientaciones aleatorias de los cristalitos. [29]

3.1.4. MEZCLA DE LA MUESTRA.

Una mezcla homogénea de los componentes es esencial para un análisis exacto, pero puede ser difícil lograrlo. Una mezcla obtenida mediante una ligera molienda es probablemente la mejor recomendación. La repetitibilidad de las medidas realizadas en muestras que tuvieron fases de preparación y de difracción de rayos X independientes, indican la reproducibilidad de los resultados, pero esto no necesariamente es una prueba de una mezcla homogénea. [29]

3.1.5. ORIENTACIÓN DE LAS PARTÍCULAS.

Las intensidades obtenidas por difracción de rayos X de muestras en polvo, dependen de la orientación de las partículas. Las expresiones teóricas para las intensidades difractadas suponen una orientación aleatoria de las partículas, y las medidas experimentales se realizan suponiendo que se ha logrado dicha aleatoriedad. Sin embargo, las características de algunos equipos de difracción tienden a ciertas orientaciones preferidas de las partículas, especialmente cuando se realizan tratamientos de película delgada. En estos casos, las intensidades difractadas se modifican. Para el análisis cuantitativo, la influencia de las orientaciones preferenciales debe ser eliminada, mantenerse constante o se deben aplicar correcciones a los cálculos; pero cada una de estas opciones es difícil conseguirla en un alto porcentaje. Una alternativa es el uso de muestras orientadas favorablemente y hacer que la orientación preferida sea parte del método de análisis. [29]

En resumen, varias técnicas son sugeridas para obtener una orientación aleatoria de las partículas en polvo. La más común es llenar el portamuestras desde el fondo, y apretar suavemente la muestra con un vidrio lizo sin realizar movimientos bruscos que causen la pérdida de aleatoriedad. [29]

3.2. ANÁLISIS CUALITATIVO.

Para iniciar el trabajo experimental, se nos utilizaron 3.5 gramos de óxido de estaño y 3.5 gramos de óxido de manganeso. Las muestras claramente mostraban que el tamaño de partícula del óxido de manganeso era mayor a aquel del óxido de estaño. Al no poseer la cantidad de sustancia ni el equipo necesario para realizar los respectivos procedimientos de molienda y tamizado, se decidió continuar con el trabajo. Se realizaron mezclas de 0.5 gramos cada una mediante un mortero hasta conseguir una mezcla homogénea. Tomando en cuenta las consideraciones experimentales antes mencionadas, se tomaron los difractogramas de las mezclas a analizar, con las siguientes características experimentales. Los difractogramas se indican en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3, en el eje de las ordenadas se encuentran las cuentas por segundo (número de pulsos por segundo) y en el eje de las abscisas: abajo los valores de tiempo (segundos) y arriba los valores 2θ (grados) correspondientes. Esto se mantiene de aquí en adelante.

Muestra I: 25% MnO - 75% SnO₂

Muestra II: 50% MnO - 50% SnO₂

Muestra III: 70% MnO - 30% SnO₂

Potencia de Trabajo: 35 KV, 15.5 mA

Rejilla de salida: 1 Grado.

Rejilla de recepción: 1 Grado.

Inicio: 18 Grados.

Fin: 70 Grados.

Velocidad: 1 Grado/min.

Amplificación:

Ganancia gruesa = 16

Ganancia fina = 10

E = 20

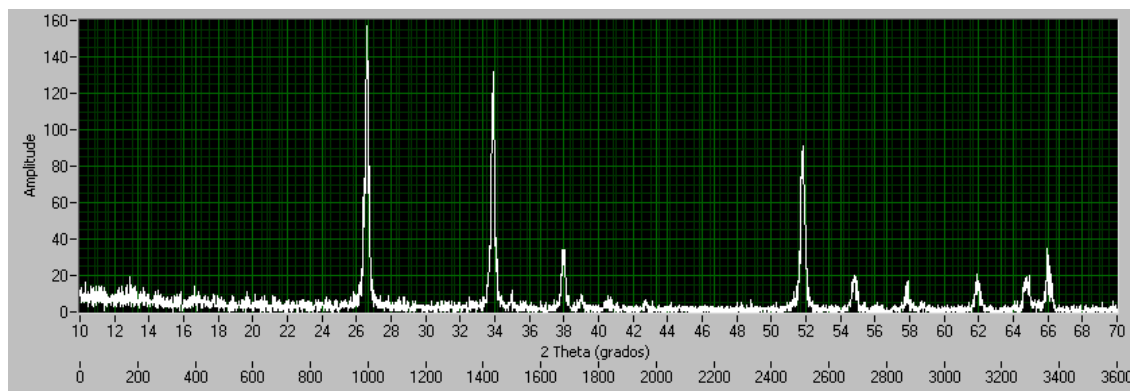


Figura 3.1 - Difractograma muestra I.

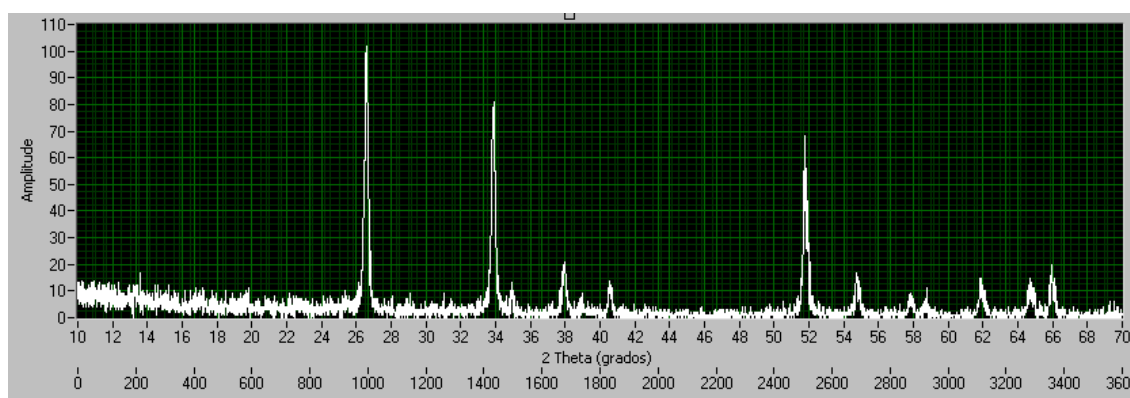


Figura 3.2 - Difractograma muestra II.

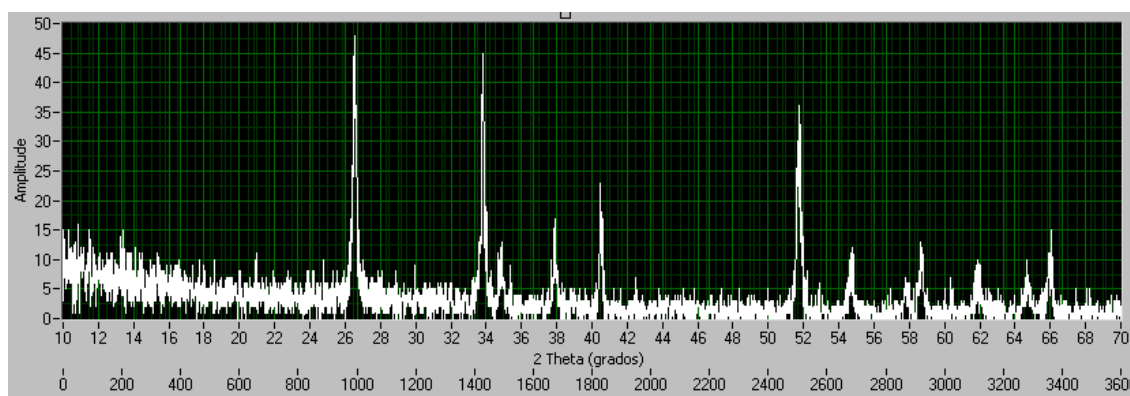


Figura 3.3 - Difractograma muestra III.

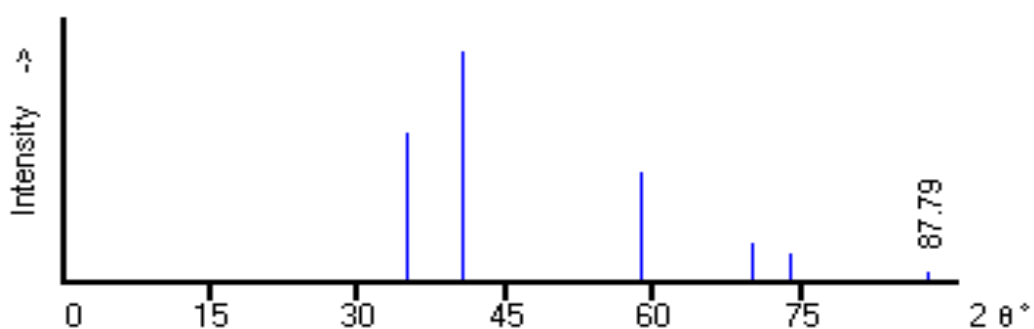
Se identificaron las posiciones 2θ de cada uno de los picos, las mismas que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 - Picos de las diferentes muestras con sus respectivas intensidades.

2 θ (grados)	26,6	33,8	34,9	38	38,9	40,5	51,8	54,9	57,8	58,6	62	64,6	65,8
Intensidad (Muestra I)	157	132	12	34	10	9	91	20	17	6	21	20	35
Intensidad (Muestra II)	102	81	13	21	9	14	68	17	9	11	15	15	20
Intensidad (Muestra III)	48	45	13	17	5	23	36	12	7	13	10	10	15

Para identificar las sustancias que conforman las muestras se comparó cada uno de estos picos con los existentes en una base de datos (Fig. 3.4 y 3.5). El *Powder Diffraction File (PDF)* [32] es una extensa base datos que se incrementa constantemente, muy utilizada en el ámbito científico mundial.

a)



b)

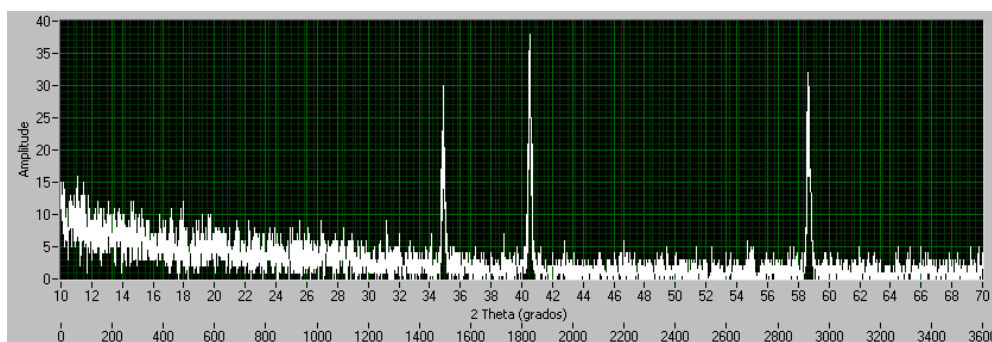


Figura 3.4 – Difractogramas óxido de manganeso, Fase Cúbica.
a) PDF [33], b) Equipo de difracción de rayos X, Dep. Física, EPN.

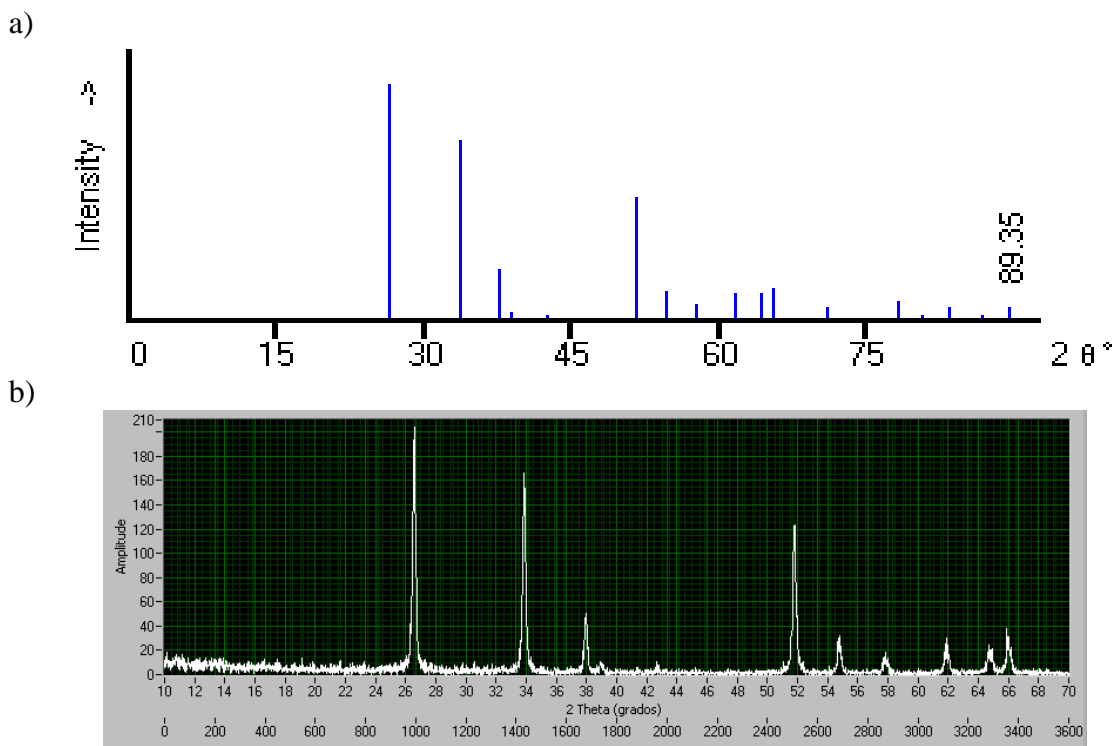


Figura 3.5 - Difractogramas dióxido de estaño, Fase Tetragonal.
a) PDF [34], b) Equipo de difracción de rayos X, Dep. Física, EPN.

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran que, los picos existentes en 2θ de 34.9° , 40.5° y 58.6° pertenecen al óxido de manganeso en su fase cúbica. Los picos ubicados en 2θ de 26.6° , 33.8° , 38° , 38.9° , 51.8° , 54.9° , 57.8° , 62° , 64.6° y 65.8° pertenecen al dióxido de estaño en su fase tetragonal.

Un aspecto importante es considerar las identidades de los compuestos que forman la muestra (MnO y SnO_2), ya que el manganeso y el estaño también pueden formar otros óxidos como MnO_2 , SnO , etc., cuyos difractogramas son distintos a los obtenidos. Para los detalles pertinentes, revisar el anexo C.

La difracción de rayos X es una técnica muy precisa, para determinar componentes y fases cristalinas. Otro aspecto importante a considerar es la fase en la que se encuentran el óxido de manganeso y el dióxido de estaño (cúbica y tetragonal respectivamente), ya que estas sustancias también se podrían encontrar en otras fases (ortorrómbica, tetragonal, etc.), cuyos difractogramas

también son diferentes a los obtenidos, y cuyos detalles se encuentran igualmente en el anexo C.

Una característica importante, que se nota en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3, es que para la mayoría de picos, los procedentes del óxido de manganeso son de menor intensidad que los del dióxido de estaño. Esto se da ya que, como se indicó antes, el tamaño de partícula del óxido de manganeso es más grande que el del dióxido de estaño. [35]

La tabla 3.2 resume el análisis cualitativo.

Tabla 3.2 - Resumen del análisis cualitativo.

2θ (grados)	34,9	40,5	58,6	26,6	33,8	38	38,9	51,8	54,9	57,8	62	64,6	65,8
Intensidad													
(Muestra I)	12	9	6	157	132	34	10	91	20	17	21	20	35
Intensidad													
(Muestra II)	13	14	11	102	81	21	9	68	17	9	15	15	20
Intensidad													
(Muestra III)	13	23	13	48	45	17	5	36	12	7	10	10	15
(h k l)	(111)	(200)	(220)	(110)	(101)	(200)	(111)	(211)	(220)	(002)	(310)	(112)	(301)
Sustancia	MnO			SnO ₂									
Fase	Cúbica			Tetragonal									

3.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

El análisis cuantitativo es el siguiente paso después que el análisis cualitativo ha identificado las sustancias presentes en la mezcla. Los métodos de análisis cuantitativo de mezclas por difracción de rayos X son muy versátiles y cubren un amplio rango de requerimientos, exactitudes y limitaciones. Las intensidades de rayos X difractados por los componentes de una mezcla están relacionadas con las proporciones de los componentes, y es razonable esperar que el análisis cuantitativo pueda realizarse en base a estos criterios. El desarrollo de los

difractómetros de rayos X ha simplificado el proceso de medición de las intensidades difractadas, en comparación con los métodos de película fotográfica. En el presente apartado, muy brevemente se revisa la teoría necesaria para poder realizar el análisis cuantitativo de mezclas experimentalmente. Las teorías y los métodos mencionados se encuentran detallados en la bibliografía [30] y [31].

3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MEZCLAS.

3.3.1.1. Ecuación básica.

Como lo muestran las referencias [30] y [31], la intensidad obtenida por difracción de rayos X de un componente P , en una mezcla, está dada por la Ec: 3.1:

$$I_p = K_p w_p / \bar{\mu} \quad (\text{Ec: 3.1})$$

Donde:

w_p : Fracción en peso de P en la mezcla.

K_p : Constante que depende del componente, la reflexión particular considerada y del arreglo experimental.

$\bar{\mu}$: Coeficiente de atenuación másico promedio de la mezcla.

3.3.1.2. Coeficiente de atenuación másico.

Según la referencia [36] la atenuación de los rayos X, cuando estos atraviesan la materia está dada por la expresión:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{Ec: 3.2})$$

Donde:

I_0 es la intensidad de radiación inicial.

I_x es la intensidad de radiación después de haber atravesado una distancia x (generalmente en cm.) de materia homogénea.

μ es un factor de proporcionalidad designado como coeficiente de atenuación lineal.

Si el haz de rayos X tiene un área transversal de 1 cm², entonces μ representa la fracción de energía removida por centímetro cúbico de el absorbedor atravesado [36]. A causa de un interés más frecuente de atenuación por gramo en lugar de por centímetro cúbico, una expresión más usada es:

$$I_x = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho x} \quad (\text{Ec: 3.3})$$

Donde:

ρ es la densidad de la capa de atenuador.

$\frac{\mu}{\rho}$ es el coeficiente de atenuación másico.

Éste coeficiente de atenuación másico, es una función simple del número atómico y de la longitud de onda utilizada, y es independiente del estado físico y temperatura del material [36]. Para el caso de mezclas de sustancias, la referencia [31] propone que el coeficiente de atenuación másico de minerales y compuestos puede ser estimado en función de los coeficientes de atenuación de los átomos individuales, cuando las composiciones son conocidas. Para un compuesto que contiene átomos A, B, C, \dots , en fracciones de peso w_A, w_B, w_C, \dots , con coeficientes de atenuación másico $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \dots$, el coeficiente de atenuación másico del compuesto es:

$$\mu(\text{compuesto}) = w_A \mu_A + w_B \mu_B + \dots \quad (\text{Ec: 3.4})$$

La suma se toma sobre todos los componentes. Para una mezcla de varios componentes, el coeficiente de atenuación másico promedio ($\bar{\mu}$) se puede calcular de igual forma [31]. En la tabla 3.3 se muestran valores de coeficientes de atenuación másico de distintos elementos para radiación K α de cobre.

Tabla 3.3 - Coeficiente de atenuación másico de algunos elementos. [31]

Z	Elemento	μ (cm ² /g)
6	C	4,2
8	O	11,0
9	F	15,9
11	Na	30,3
12	Mg	40,9
13	Al	50,2
14	Si	65,3
15	P	77,3
16	S	92,5
17	Cl	109,0
19	K	148,0
20	Ca	171,0
22	Ti	202,0
24	Cr	252,0
25	Mn	272,0
26	Fe	304,0
27	Co	339,0
28	Ni	48,8
29	Cu	51,5
30	Zn	59,5
55	Cs	326,0
56	Ba	336,0

En este estudio, este cálculo no se puede realizar debido primeramente a las condiciones de las muestras entregadas. Como se indicó en el apartado 3.1.1, para que el cálculo de $\bar{\mu}$ tenga sentido, el tamaño de partícula de las muestras deben ser de 1 μ m o menos, condición que no cumplían las muestras. La bibliografía especializada [31] recomienda la determinación experimental de los coeficientes de atenuación, a fin de tener resultados más exactos. Al no contar con el equipo necesario para la determinación experimental de los coeficientes de atenuación, se decidió continuar con el estudio, basado en las medidas de intensidad de los picos procedentes de cada componente

3.3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO.

Existen varios métodos desarrollados para el análisis cuantitativo de mezclas por difracción de rayos X, algunos usan estándares externos, otros usan estándares internos y otros eliminan el uso de estándares. La aplicación de estos métodos tiene limitaciones que tienen que ver con el amplio espectro de composiciones de las mezclas que se pueden encontrar, lo que dificulta la selección de sustancias de referencia adecuadas para el análisis. Los métodos indicados se discuten en la bibliografía especializada [30] y [31].

Algunos de los métodos de análisis cuantitativo por difracción de rayos X utilizan la Ec: 3.1 para determinar los porcentajes de los componentes dentro de una mezcla. La diferencia entre métodos, como ya se ha mencionado, se da en el estándar que se utilice experimentalmente. Para los métodos que utilizan estándares externos, el estándar es el coeficiente de atenuación másico promedio o un factor que depende de éste, de modo que se necesita el equipo necesario para su medición. [30] y [31]

Los métodos que utilizan estándares internos anulan la medida experimental del coeficiente de atenuación másico promedio, pero en su lugar añaden sustancias extrañas a la mezcla analizada, el más utilizado es el α - Al_2O_3 o, a su vez, una de las sustancias presentes dentro de la mezcla. Para el caso de los métodos que anulan el uso de estándares, su técnica varía las proporciones de los componentes dentro de la mezcla; por ejemplo, mediante una separación de mezcla "fina y gruesa" producto de una sedimentación. [30] y [31]

Existen otros métodos de análisis de sistemas multi-componentes que utilizan una variedad de datos físicos y químicos en combinación con los datos de la difracción de rayos X. En la bibliografía [31] se obtienen también criterios generales para realizar análisis de sistemas de pocos componentes. Estos criterios explicados anteriormente de repetitividad en los datos procedentes de la difracción, invariabilidad de la relación entre las intensidades de los picos y dependencia de

las intensidades de los picos con el porcentaje de sustancia dentro de la mezcla fueron utilizados, en este trabajo, para explorar un método de análisis que utilice los difractogramas de los componentes puros y de las mezclas en estudio, en distintas proporciones. En lo posible es preferible esta aproximación si las reflexiones de los componentes no se superponen, aunque no es una limitante insalvable. [31]

A manera de resumen, el propósito de este trabajo no es imponer un método único de análisis sino, al contrario, utilizar elementos de los métodos propuestos en la bibliografía especializada y explorar nuevas posibilidades. Los métodos que usan una variedad de datos químicos y físicos requieren mucho trabajo experimental y el equipo necesario. Adicionalmente se debe enfatizar la necesidad de realizar procedimientos experimentales adecuados, evitando circunstancias aleatorias que interfieran en una medición exacta. [37]

3.3.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO UTILIZANDO EL EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA.

El método utilizado en el presente trabajo estudia las intensidades de los picos obtenidos elaborando curvas de calibración. La mezcla analizada tiene dos componentes y no existen picos que se sobreponen. A fin de determinar las proporciones de óxido de manganeso y dióxido de estaño en las muestras I, II y III, que se indican en la página 52, se obtuvieron los difractogramas de las sustancias puras y de mezclas de estas sustancias en proporciones conocidas, utilizando características experimentales similares a las usadas en la obtención de los difractogramas de las muestras I, II y III.

Para iniciar, se tomaron 11 difractogramas: de los 2 componentes puros y de mezclas en las fracciones en peso que se indican a continuación. Los difractogramas se presentan en el anexo D.

- 1) SnO₂ puro
- 2) 10% MnO - 90% SnO₂
- 3) 20% MnO - 80% SnO₂
- 4) 30% MnO - 70% SnO₂
- 5) 40% MnO - 60% SnO₂
- 6) 50% MnO - 50% SnO₂
- 7) 60% MnO - 40% SnO₂
- 8) 70% MnO - 30% SnO₂
- 9) 80% MnO - 20% SnO₂
- 10) 90% MnO - 10% SnO₂
- 11) MnO puro

Con los datos de intensidad obtenidos en los difractogramas (tabla 3.4), se construyeron las curvas % MnO versus Intensidad (I) para cada pico, las cuales se utilizaron para el análisis cuantitativo. Estas curvas de calibración se presentan en el anexo E.

Tabla 3.4 – Intensidad (cuentas por segundo) versus 2θ de los picos encontrados

% MnO	2θ (grados)						
	26,6	33,8	34,9	38	38,9	40,5	51,8
0	204	166	6	51	13	4	123
10	175	133	6	41	13	5	104
20	159	123	7	37	12	7	100
30	155	110	7	35	12	7	100
40	138	110	10	34	11	12	80
50	110	90	10	24	11	18	68
60	56	48	12	17	10	18	38
70	52	42	14	15	7	18	35
80	40	34	17	13	5	21	33
90	28	24	26	9	5	33	23
100	7	7	30	6	4	38	4

% MnO	2 θ (grados)					
	54,9	57,8	58,6	61,9	64,6	65,8
0	32	18	4	30	28	38
10	29	15	5	27	24	33
20	27	14	5	23	23	29
30	25	12	5	23	23	23
40	23	11	9	22	19	23
50	18	11	12	24	19	22
60	10	9	12	11	13	13
70	10	9	16	10	11	12
80	9	7	17	8	10	10
90	7	6	25	7	7	8
100	4	4	32	4	4	4

Las ecuaciones de calibración obtenidas para cada una de estas curvas se indican en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 - Ecuaciones de las curvas de calibración.

2 θ (grados)	Ecuación
26,6	$y = -0,481x + 99,15$
33,8	$y = -0,6282x + 100,65$
34,9	$y = 0,014x^3 - 0,9439x^2 + 22,129x - 93,6$
38	$y = 0,0165x^2 - 3,1081x + 115,59$
38,9	$y = -0,9661x^2 + 7,3346x + 76,441$
40,5	$y = -0,069x^2 + 5,6051x - 15,7$
51,8	$y = -0,8228x + 102,96$
54,9	$y = -3,2613x + 107,52$
57,8	$y = 0,1198x^2 - 10,518x + 145,74$
58,6	$y = -0,1267x^2 + 7,7068x - 18,93$
61,9	$y = -0,0098x^3 + 0,509x^2 - 11,174x + 140,31$
64,6	$y = -4,1672x + 118,57$
65,8	$y = -2,975x + 108,15$

Mediante las ecuaciones de calibración se estimó el porcentaje de MnO dentro de las muestras I, II y III para cada pico, finalmente, se realizó el promedio de los valores calculados, estos resultados se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 - Resultados de la primera estimación.

	20 (grados)						
	26,6	33,8	34,9	38,0	38,9	40,5	51,8
Intensidad (muestra I)	157,00	132,00	12,00	34,00	10,00	9,00	91,00
Intensidad (muestra II)	102,00	81,00	13,00	21,00	9,00	14,00	68,00
Intensidad (muestra III)	48,00	45,00	13,00	17,00	5,00	23,00	36,00
%MnO (muestra I)	23,63	17,73	60,22	28,99	53,18	29,16	28,09
%MnO (muestra II)	50,09	49,77	65,32	57,60	64,20	49,25	47,01
%MnO (muestra III)	76,06	72,38	65,32	67,52	88,96	76,72	73,34

	20 (grados)					
	54,9	57,8	58,6	61,9	64,6	65,8
Intensidad (muestra I)	20,00	17,00	6,00	21,00	20,00	35,00
Intensidad (muestra II)	17,00	9,00	11,00	15,00	15,00	20,00
Intensidad (muestra III)	12,00	7,00	13,00	10,00	10,00	15,00
%MnO (muestra I)	42,29	1,56	22,75	39,37	35,23	4,03
%MnO (muestra II)	52,08	60,78	50,51	54,15	56,06	48,65
%MnO (muestra III)	68,38	77,98	59,85	69,67	76,90	63,53

Promedios:	MnO. (%)	SnO₂. (%)	Error (%)
Composición (muestra I)	29,71	70,29	18,83
Composición (muestra II)	54,27	45,73	8,53
Composición (muestra III)	72,05	27,95	2,92

La tabla 3.6 muestra que los errores correspondientes a la estimación de los porcentajes de cada una de las muestras fueron: 18.83%, 8.53% y 2.92% respectivamente. Para esta primera estimación, al realizar el promedio de los valores calculados, el cálculo con cada uno de los picos tiene el mismo peso. Se realizó una segunda estimación dando pesos proporcionales a las intensidades de cada pico que se obtuvieron con las sustancias puras, es decir, al valor correspondiente al pico mayor (26.6 grados) le corresponde un mayor peso. Esto se hace debido a que en la primera estimación, las predicciones de los picos más pequeños son los que introducen un mayor error.

Los pesos se asignan de la siguiente manera:

Sumamos los valores de mayor intensidad obtenidos para cada pico, es decir cuando el porcentaje de MnO es del 100% para los picos del MnO y cuando el porcentaje del MnO es del 0% para los picos del SnO₂, estos datos se encuentran en la tabla 3.4 y su sumatoria es de 803.

Dividimos el valor de mayor intensidad de cada pico para la sumatoria, de esta forma para el pico ubicado en 26.6° el peso correspondiente será $204/803=0.254$, para el ubicado en 33.8° el peso correspondiente será: $166/308=0.21$ y así sucesivamente para cada pico.

Se presentan los resultados de la segunda estimación en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 - Resultados de la segunda estimación.

2θ (grados)	26,6	33,8	34,9	38,0	38,9	40,5	51,8
Pesos	0,25	0,21	0,04	0,06	0,02	0,05	0,15
% MnO x peso (muestra I)	6,00	3,66	2,25	1,84	0,86	1,38	4,30
% MnO x peso (muestra II)	12,72	10,29	2,44	3,66	1,04	2,33	7,20
% MnO x peso (muestra III)	19,32	14,96	2,44	4,29	1,44	3,63	11,23

2θ (grados)	54,9	57,8	58,6	61,9	64,6	65,8
Pesos	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,05
% MnO x peso (muestra I)	1,69	0,03	0,91	1,47	1,23	0,19
% MnO x peso (muestra II)	2,08	1,36	2,01	2,02	1,95	2,30
% MnO x peso (muestra III)	2,73	1,75	2,38	2,60	2,68	3,01

Resultados:	MnO. (%)	SnO₂. (%)	Error (%)
Composición (muestra I)	25,82	74,18	3,27
Composición (muestra II)	51,41	48,59	2,82
Composición (muestra III)	72,47	27,53	3,53

El uso de diferentes pesos para cada pico, disminuye el error en la estimación de la composición de las sustancias en la mezcla, como se refleja en los valores presentados en la tabla 3.7. Los valores de error porcentual son aceptables, pero el tener que utilizar todos los picos de difracción hace que el análisis no sea tan versátil.

Se realizó una tercera estimación tomando en cuenta solamente los picos más pronunciados. Para esta tercera aproximación se utilizaron los seis picos más altos del espectro, con pesos que siguen los criterios de la segunda estimación. Se presentan los resultados en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 - Resultados de la tercera estimación.

2θ (grados)	26,6	33,8	38,0	40,5	51,8	65,8
Pesos	0,33	0,27	0,08	0,06	0,20	0,06
%MnO x peso (muestra I)	7,78	4,75	2,38	1,79	5,57	0,25
%MnO x peso (muestra II)	16,48	13,32	4,74	3,02	9,33	2,98
%MnO x peso (muestra III)	25,03	19,38	5,55	4,70	14,55	3,89

Resultados:	MnO. (%)	SnO2. (%)	Error (%)
Composición (muestra I)	22,51	77,49	9,95
Composición (muestra II)	49,87	50,13	0,26
Composición (muestra III)	73,11	26,89	4,44

Un cuarto análisis se realizó tomando en cuenta únicamente los tres picos más pronunciados de cada sustancia y con los pesos conforme a lo indicado anteriormente. Se presentan los resultados en la tabla 3.9. Se debe hacer notar que los picos que se utilizaron en la tercera estimación son diferentes a los que se utilizaron en la cuarta.

Tabla 3.9 - Resultados de la cuarta estimación.

2θ (grados)	26,6	33,8	34,9	40,5	51,8	58,6
Pesos	0,34	0,28	0,05	0,06	0,21	0,05
%MnO x peso (muestra I)	8,13	4,96	3,05	1,87	5,83	1,23
%MnO x peso (muestra II)	17,23	13,93	3,30	3,16	9,75	2,73
%MnO x peso (muestra III)	26,17	20,26	3,30	4,92	15,21	3,23

Resultados:	MnO. (%)	SnO2. (%)	Error (%)
Composición (muestra I)	25,06	74,94	0,24
Composición (muestra II)	50,10	49,90	0,20
Composición (muestra III)	73,09	26,91	4,41

Los resultados obtenidos muestran que la mejor estimación en la composición porcentual para mezclas de óxido de manganeso y dióxido de estaño, se dio tomando los tres picos más pronunciados de cada sustancia y dándole un peso, al cálculo procedente de cada pico, proporcional al valor de intensidad en cada pico cuando la sustancia componente se encuentra pura. En este caso el error del cálculo fue menor al 5%.

Finalmente, a fin de explorar una posibilidad adicional, se realizó una quinta estimación utilizando los tres picos más pronunciados de cada sustancia, pero sometidos a un proceso de normalización para obtener los pesos, es decir, que la máxima intensidad del pico más pronunciado del óxido de manganeso tiene la misma altura que aquél más intenso del dióxido de manganeso. Se presentan los resultados en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 - Resultados de la quinta estimación.

20	26,6	33,8	34,9	40,5	51,8	58,6
Pesos	0,20	0,16	0,16	0,20	0,12	0,17
Predicción x pesos (muestra I)	4,68	2,86	9,42	5,78	3,35	3,79
Predicción x pesos (muestra II)	9,92	8,02	10,21	9,76	5,61	8,43
Predicción x pesos (muestra III)	15,07	11,67	10,21	15,20	8,76	9,98

Resultados:	MnO. (%)	SnO₂. (%)	Error (%)
Predicción (muestra I)	29,88	70,12	19,52
Predicción (muestra II)	51,95	48,05	3,91
Predicción (muestra III)	70,89	29,11	1,27

Como se muestra en la tabla 3.10, los valores estimados no son mejores que los obtenidos con el criterio anterior y al tener mejores resultados con la cuarta estimación se concluye que: mientras mayor intensidad tenga un pico, el cálculo de porcentaje de sustancia dentro de la mezcla será mejor y los picos más pequeños son los que introducen un mayor error en el cálculo. Para obtener un buen cálculo de porcentaje de sustancia dentro de la mezcla, no es necesario utilizar todos los picos del espectro de difracción, se obtiene una buena aproximación tomando los tres picos más intensos de cada sustancia.

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- Se ha rehabilitado el equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física, estableciendo condiciones óptimas para su funcionamiento. Se ha instalado una tarjeta de recepción de datos y se ha elaborado un algoritmo con su respectivo código en LabVIEW, para la adquisición de datos en tiempo real, procedentes de la difracción.
- Se ha elaborado un método de análisis cuantitativo de mezclas, tomando en cuenta algunas características que se proponen en la bibliografía especializada y considerando las condiciones del equipo de difracción de rayos X del Departamento de Física. El método parte de la elaboración de las respectivas curvas de calibración para cada pico de difracción, las mismas que contienen los datos de porcentaje de sustancia dentro la mezcla en función de la intensidad de cada pico. El análisis cuantitativo se realiza mediante la comparación de las intensidades de los picos de las muestras analizadas con las curvas de calibración y finalmente, de cada pico, se obtiene la estimación del porcentaje de sustancia dentro de la mezcla.
- Se ha realizado el análisis cuantitativo para tres mezclas de dióxido de estaño y óxido de manganeso mediante el equipo de difracción de rayos X de Departamento de Física. Con los datos obtenidos del análisis cuantitativo, se realizó cinco diferentes procesos de estimación de porcentaje de sustancia dentro de la mezcla, de los cuales el mejor obtuvo errores del 0.24% para la mezcla I, 0.20% para la mezcla II y 4.41% para la

mezcla III. Esta estimación utilizó únicamente los tres picos más intensos de cada componente dentro de la mezcla y asignó pesos a la estimación de cada pico, proporcionales a su intensidad en sustancia pura.

4.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda:

- Adquirir una base de datos apropiada, con el respectivo software, para el análisis de sustancias a través de difracción de rayos X.
- Realizar la calibración y el mantenimiento periódicos del equipo.
- Implementar un laboratorio de análisis a fin de dar servicio al público interesado (dentro y fuera de la EPN).
- Instruir al personal para la manipulación del equipo.
- Restringir la operación del equipo únicamente a personal calificado.
- Generar proyectos de investigación que utilicen la técnica de difracción de rayos X.
- Generar vínculos con grupos de investigación (nacionales e internacionales) que utilicen la difracción de rayos X como técnica de estudio y análisis.
- Para el análisis cuantitativo de mezclas, realizar los procesos de molienda y tamizado pertinentes, a fin de trabajar con un tamaño de partícula conveniente ($1\mu\text{m}$ aproximadamente).

REFERENCIAS

- [1] Callister, W. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona: Reverté. Pág. 32-59
- [2] Ibach, H. y Lüth, H. (1996). *Solid-State Physics*. (2 ed.). Berlin: Springer-Verlag. Pág. 19-27
- [3] Bragg, L. y Clairingbull, G. (1965). *Crystal Structures of Minerals*. London: G. Bell and Soons. Pág. 1-27
- [4] <http://xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
- [5] García Navas, J. (2001). *Montaje, Funcionamiento y Calibración de un Difractómetro de Rayos X Marca Norelco Phillips*. Tesis de Grado de Físico, Escuela Politécnica Nacional. Pág. 16-23
- [6] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/03/htm/sec_34.htm
- [7] http://enciclopedia.us.es/images/f/f4/Redes_de_Bravais.png
- [8] http://www.absoluteastronomy.com/topics/Crystal_structure
- [9] Ref. [2], Pág. 35-43
- [10] Ref. [5], Pág. 65-90
- [11] Jenkins, R. y Snyder, R. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. New York: Johnwiley & Soons Inc. Pág. 216-229

- [12] Phillips Electronic Instruments. *Norelco Diffractometer Alignment Procedure, Instruction Manual*. New York: Mount Vernon.
- [13] Kaelble, E. (1967). *Handbook of X-Rays for Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy*. New York: McGraw Hill. Cap.1, Pág. 1-20
- [14] Ref. [5], Pág. 4-8
- [15] Ref. [11], Pág. 3-21
- [16] National Instruments Co. (2007). *Getting Started Guide NI-DAQ mx for USB Devices*. Hungary: Autor.
- [17] National Instruments Co. (2008). *LabVIEW 8.5.1 Full Development System for Windows and Mac*. Irland: Autor.
- [18] National Instruments Co. (2007). *Getting Started with LabVIEW*. Irland: Autor.
- [19] BAIRI, B. et al. (1994). *Handbook of Nuclear Medical Instruments*. New Delhi: McGraw Hill. Pág. 54-55
- [20] <http://www.hospitales.nisa.es/nuclear/medinuc/fisica/detecc.htm>
- [21] Ref. [5], Pág. 51-53
- [22] Ref. [11], Pág. 131-132
- [23] Ref. [5], Pág. 53-56
- [24] Información técnica proporcionada por el Tlgo. Jorge Martínez, Dep. Ciencias Nucleares, EPN.

- [25] Pindado, R. (1997). *Electrónica Analógica Integrada*. Barcelona: Marcombo.
- [26] Bertrán, E. (2006). *Procesado Digital de Señales*. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña.
- [27] http://rruff.info/repository/by_minerals/Quartz/
- [28] Ref. [11], Pág. 210-212
- [29] Brindley, G. y Brown, G. (1980) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. London: Mineralogical Society. Pág. 424-427
- [30] Ref. [11], Pág. 355-384
- [31] Ref. [29], Pág. 411-423
- [32] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. *Powder Diffraction File (PDF)*. Pennsylvania: Autor.
- [33] Jay, A. H. y Andrews, K. W. (1946). *J. Iron Steel Institute*. 152,15
- [34] Seki, H. et al. (1984). *J. Ceramics Association*. 92, 219
- [35] Ref. [13], Cap. 17, Pág. 1-9
- [36] Ref. [13], Cap. 1, Pág. 20-24
- [37] Ref. [29], Pág. 435-436
- [38] Fong, C. et al. (1994). *Z. Kristallogr.* 209, 941
- [39] Bolzan, A. A. et al. (1993). *Aust. J. Chem.* 46, 939

- [40] Donaldson, J. D. et al. (1963). *Acta Crystallogr.* 16, A22
- [41] Korneev, A. E. et al. (1978). *Kristallografiya.* 23, 412
- [42] Mueller, E. (1894) *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science.* 40, 359

ANEXOS

ANEXO A – Características de los elementos utilizados.

Tarjeta de adquisición de datos (Pág. 19):

Fabricante: National Instruments.

Modelo: USB-6008

No Parte: 191039C-02

No serie: 1388966

Entrada análoga: +/- 10V MAX; 50mA.

Entrada digital: +5V MAX; 200mA.

Frecuencia de Muestreo: 1-10 Khz.

Tarjeta de adquisición de datos (Pág. 35):

Fabricante: National Instruments.

Modelo: USB-6009

No Parte: 191039C-01

No serie: 140CCFE

Entrada análoga: +/- 10V MAX; 50mA.

Entrada digital: +5V MAX; 200mA.

Frecuencia de Muestreo: 1-48 Khz.

Condensadores (Pág. 36):

Condensador antiguo:	Condensador nuevo:
Material: Aceite.	Material: Poliester
Capacitancia: De 0.95 μ F a 1.05 μ F.	Capacitancia: 1 μ F.
220 VAC.	250 VAC.

ANEXO B - Algunos cálculos de la FOM. (Figura de mérito)

En el eje de las ordenadas se encuentran las cuentas por segundo (número de pulsos por segundo) y en el eje de las abscisas: abajo los valores de tiempo (segundos) y arriba los valores 2θ (grados) correspondientes. Esto se mantiene de aquí en adelante.

PICO MAX = 401
 M = 398
 W = 0.2
 B = 3
 FOM = 8.79034948

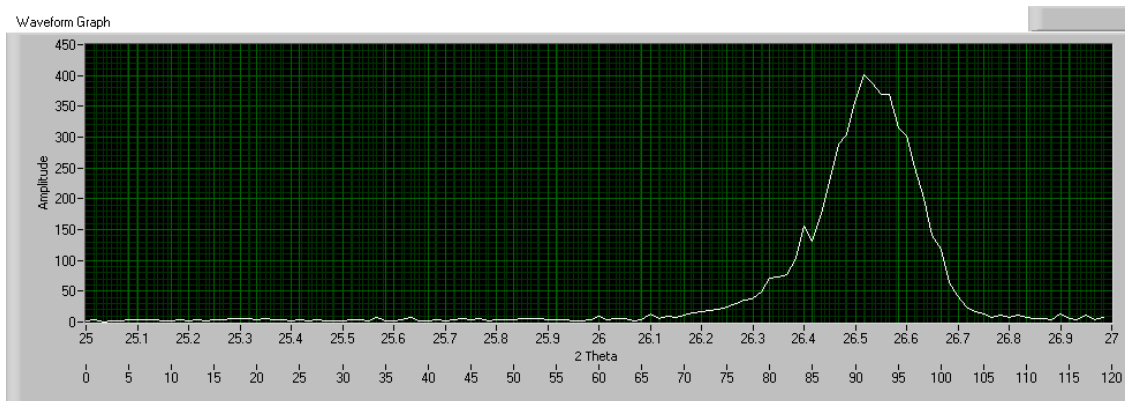


Figura B.1 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
 (Amplificación: GG: 8, GF: 5, E: 5)

PICO MAX = 633
 M = 629.566667
 W = 0.2
 B = 3.43333333
 FOM = 11.1006893

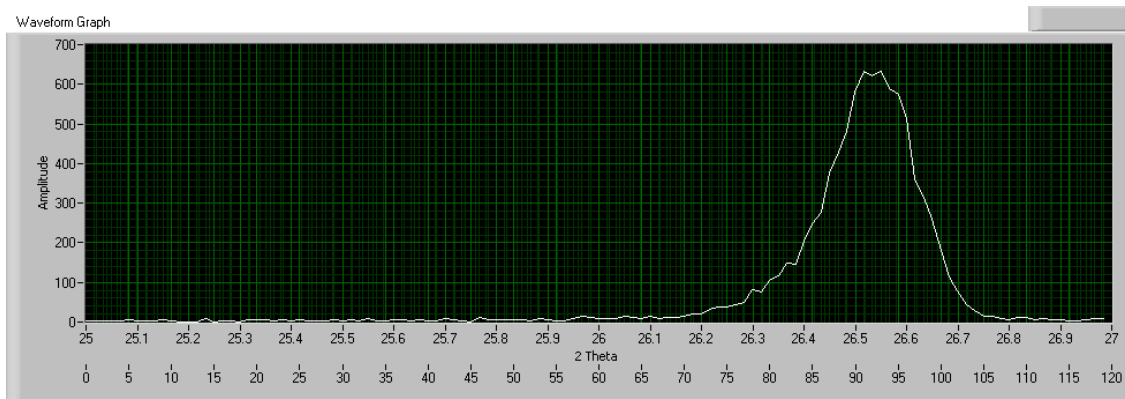


Figura B.2 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
 (Amplificación: GG: 8, GF: 8, E: 5)

PICO MAX = 803
M = 798.7
W = 0.2
B = 4.3
FOM = 12.5048998

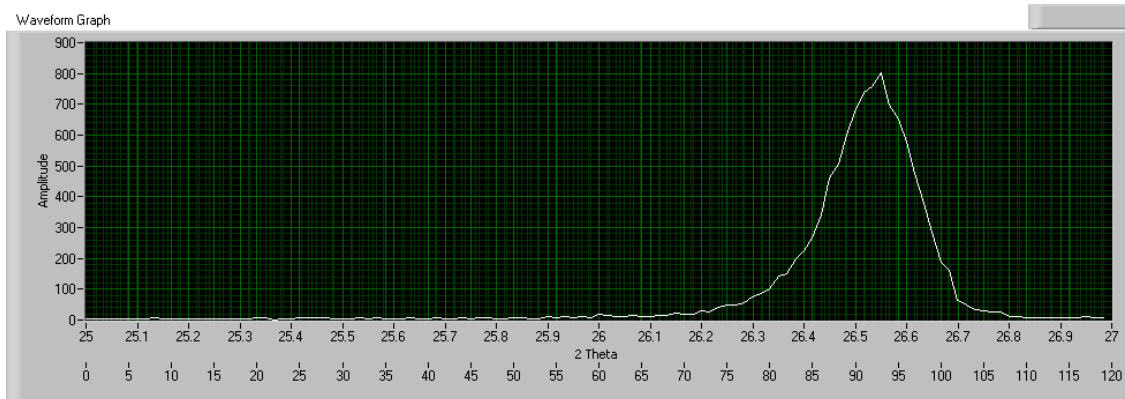


Figura B.3 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 8, GF: 10, E: 10)

PICO MAX= 615
M= 611.466667
W= 0.2
B= 3.53333333
FOM= 10.9330017

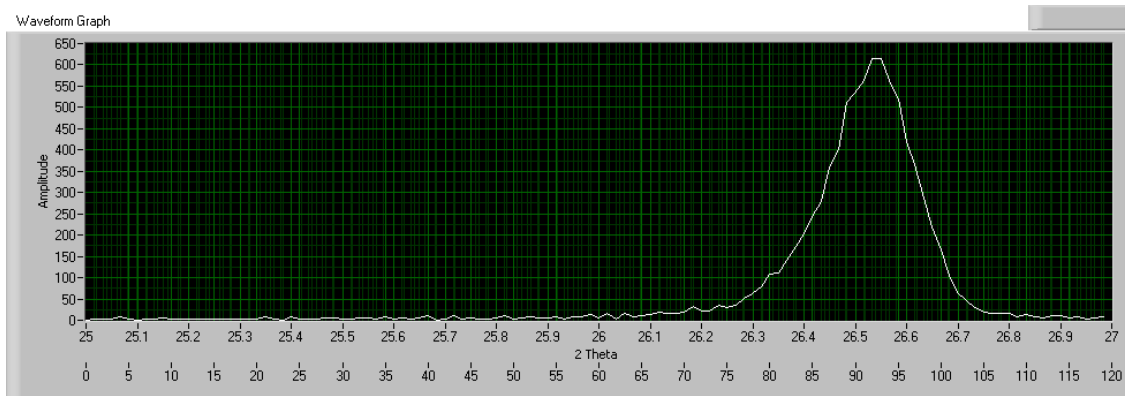


Figura B.4 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 16, GF: 3, E: 5)

PICO MAX= 770
M= 765.633333
W= 0.2
B= 4.3666667
FOM= 12.2356549

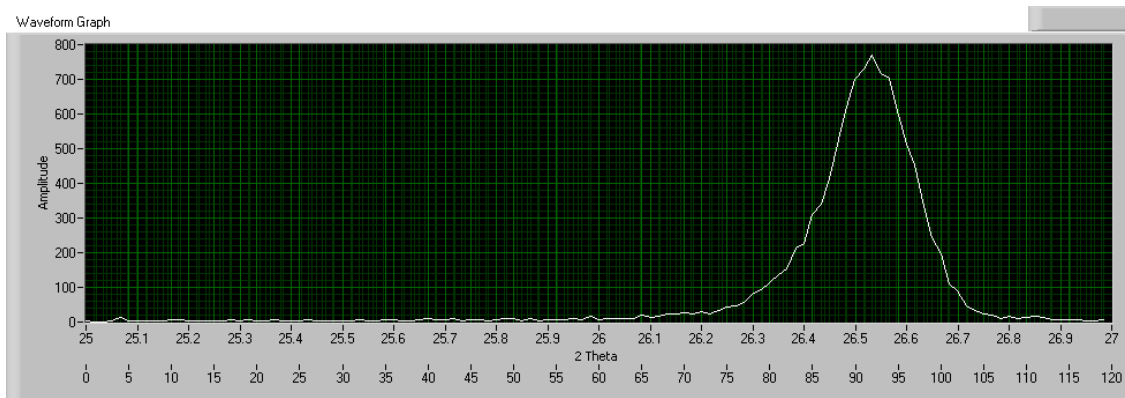


Figura B.5 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 16, GF: 5, E: 10)

PICO MAX= 781
M= 775.966667
W= 0.2
B= 5.0333333
FOM= 12.299126

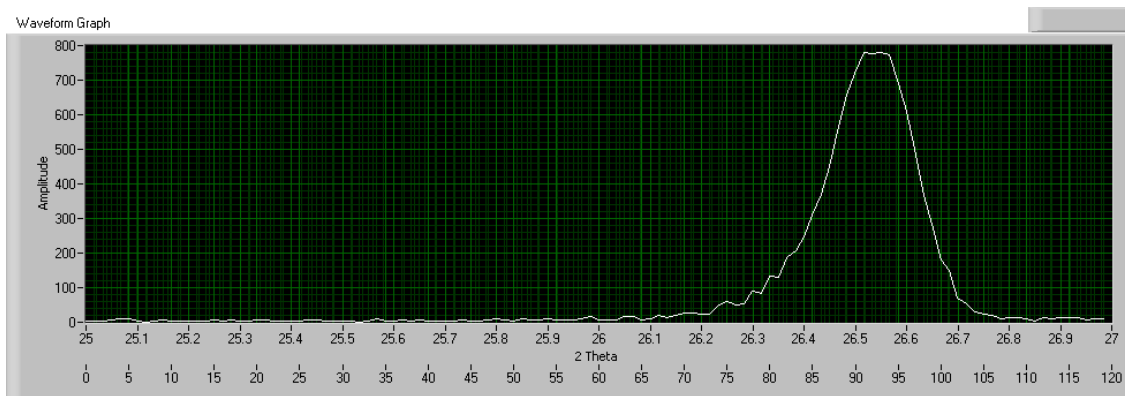


Figura B.6 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 16, GF: 10, E: 10)

PICO MAX= 801
M= 794.9
W= 0.2
B= 6.1
FOM= 12.4195545

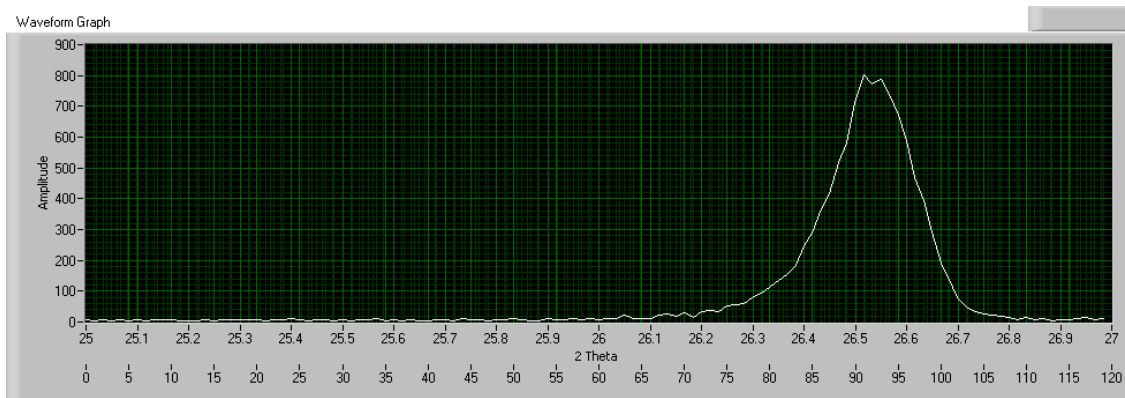


Figura B.7 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 32, GF: 8, E: 5)

PICO MAX= 823
M= 817.266667
W= 0.2
B= 5.73333333
FOM= 12.6091974

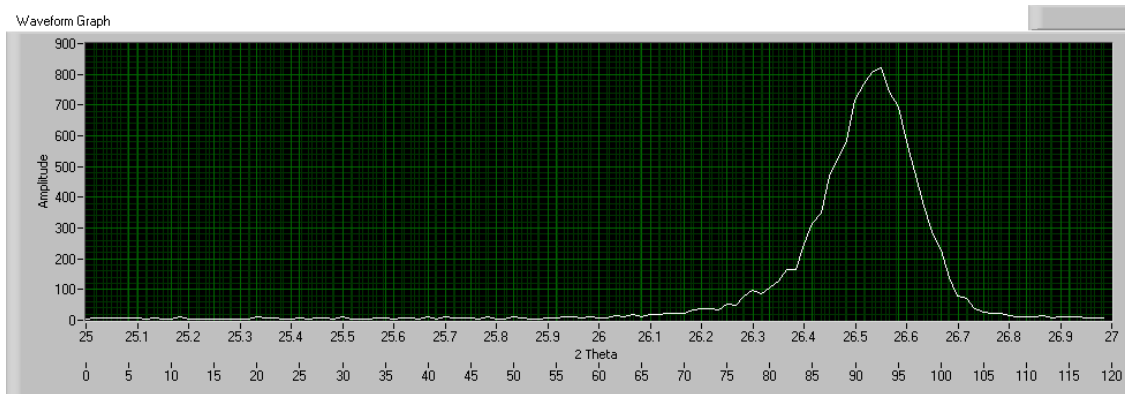


Figura B.8 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 32, GF: 10, E: 10)

PICO MAX= 778
M= 773.233333
W= 0.2
B= 4.7666667
FOM= 12.2851578

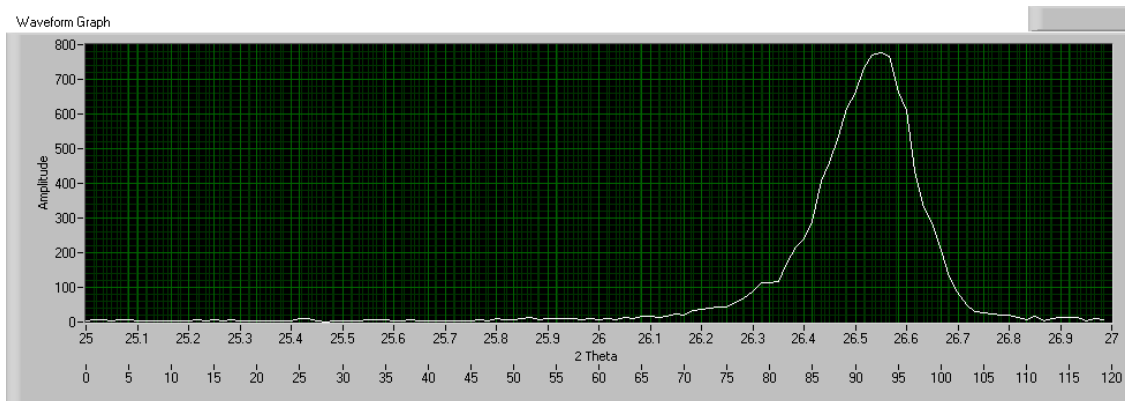


Figura B.9 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 64, GF: 5, E: 10)

PICO MAX= 855
M= 835.3
W= 0.2
B= 19.7
FOM= 12.3555085

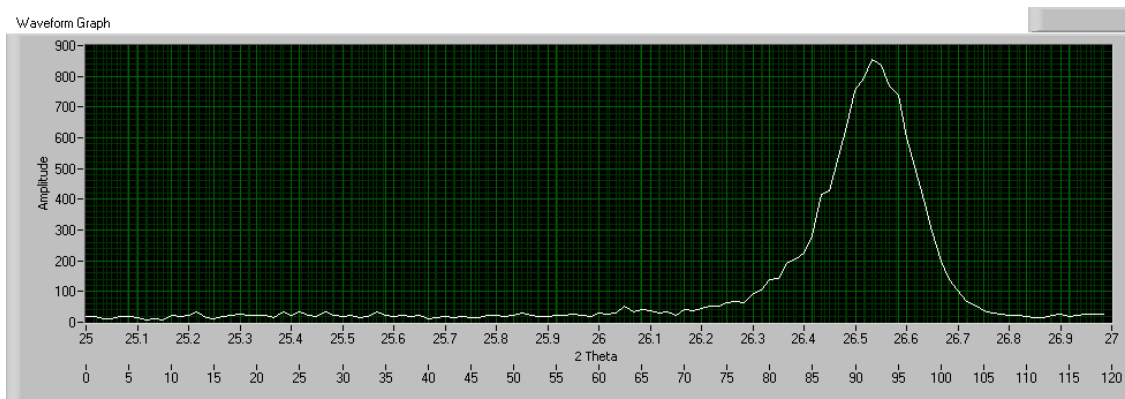


Figura B.10 - Pico máximo del alpha-cuarzo.
(Amplificación: GG: 64, GF: 10, E: 10)

ANEXO C - Difractogramas de óxidos cristalinos de manganeso y estaño en diferentes fases (simetrías).

Las referencias bibliográficas se citan a continuación de las utilizadas en el texto principal, en forma secuencial.

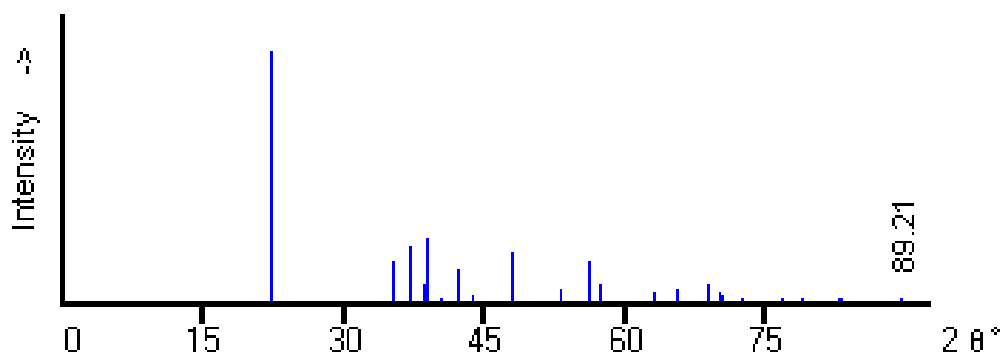


Figura C.1 - Difractograma del dióxido de manganeso (MnO_2). Fase ortorrómbica. [36]

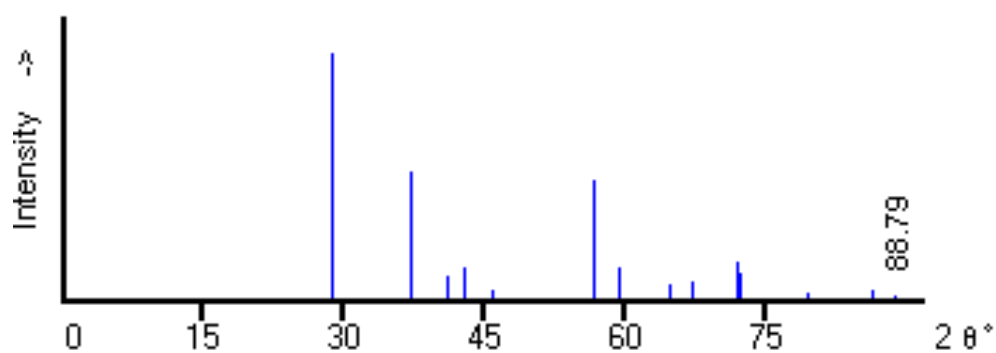


Figura C.2 - Difractograma del dióxido de manganeso (MnO_2). Fase tetragonal. [37]

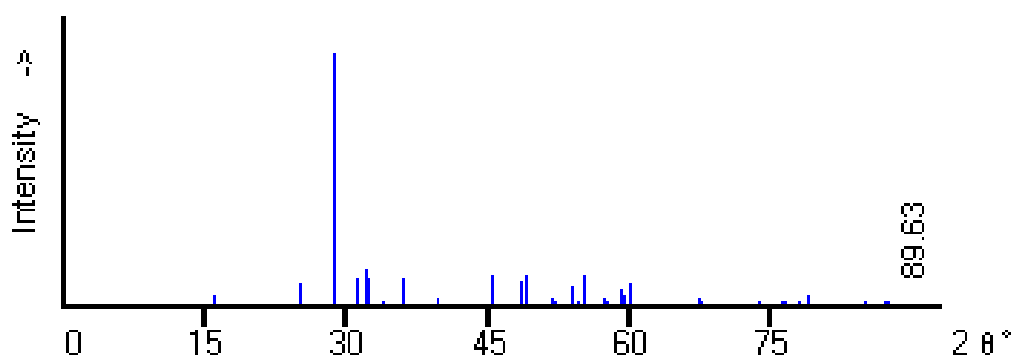


Figura C.3 - Difractograma del óxido de estaño (SnO). Fase ortorrómbica. [38]

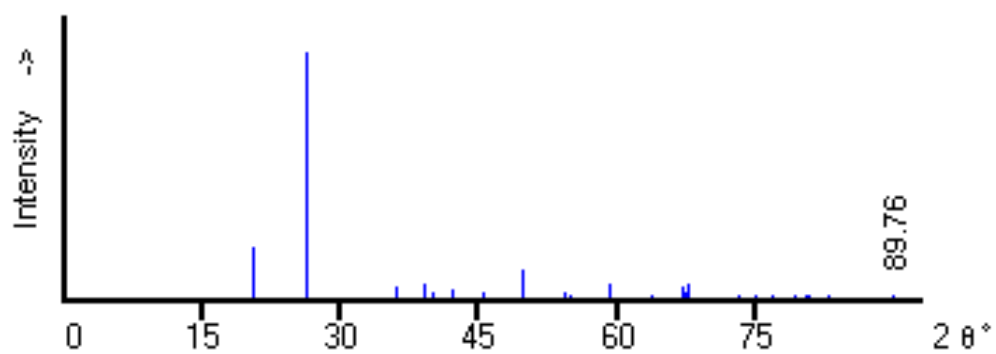


Figura C.4 - Difractograma del dióxido de estaño (SnO₂). Fase hexagonal. [39]

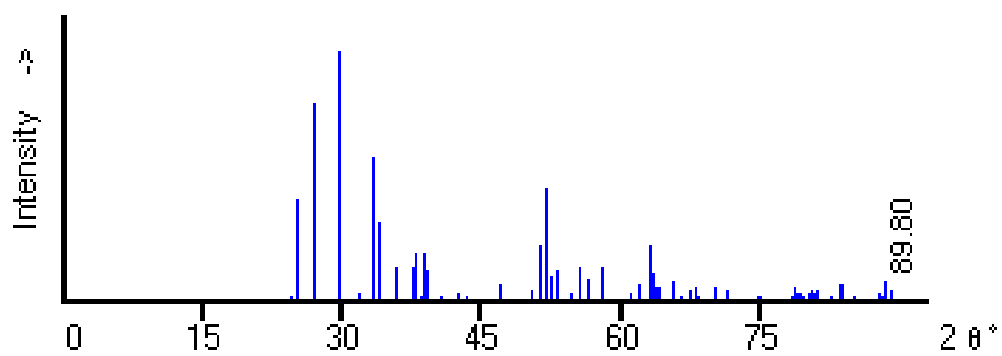


Figura C.5 - Difractograma del dióxido de estaño (SnO₂). Fase ortorrómbica. [40]

ANEXO D - Difractogramas elaborados para el análisis cuantitativo.

En el eje de las ordenadas se encuentran las cuentas por segundo (número de pulsos por segundo) y en el eje de las abscisas: abajo los valores de tiempo (segundos) y arriba los valores 2θ (grados) correspondientes. Esto se mantiene de aquí en adelante.

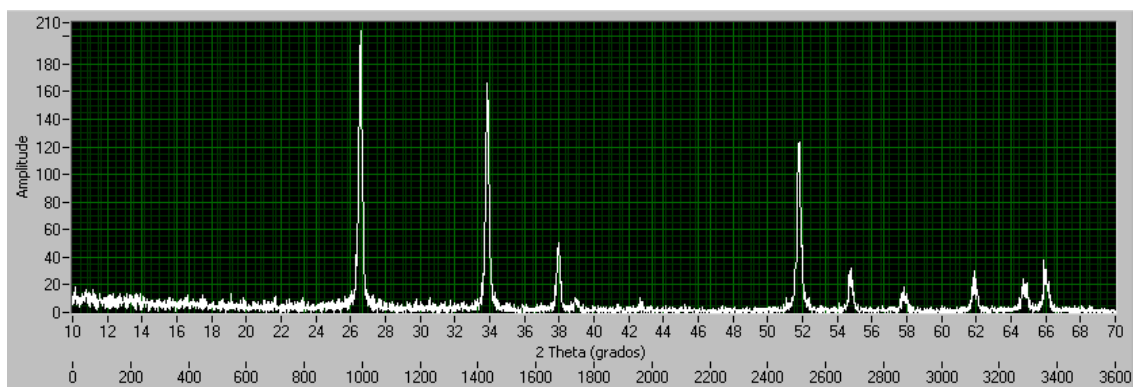


Figura D.1 – Difractograma: SnO₂ puro.

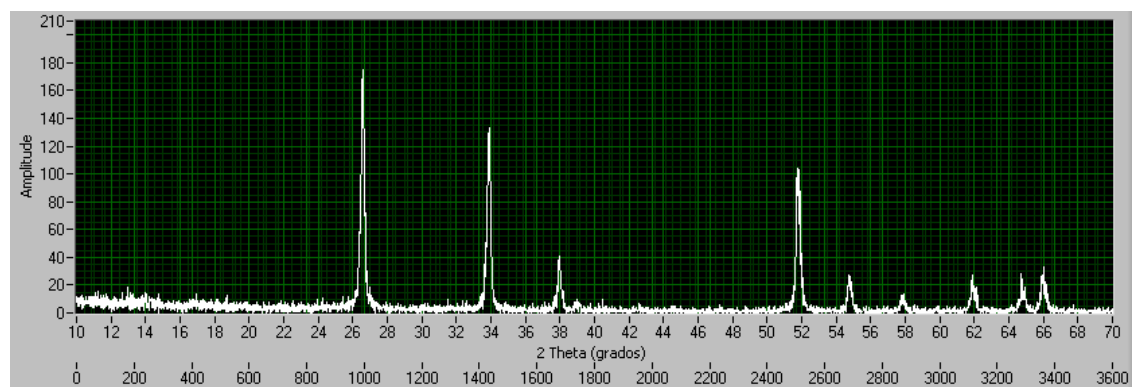


Figura D.2 - Difractograma: 10% MnO - 90% SnO₂.

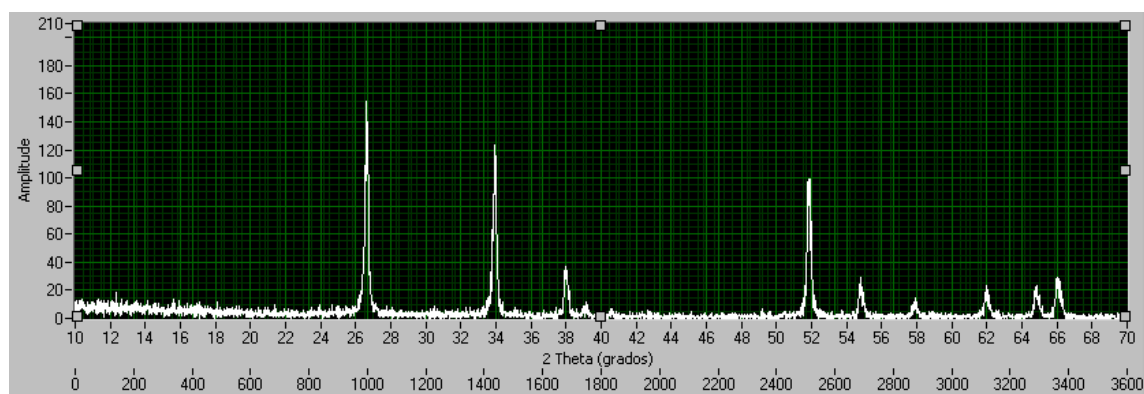


Figura D.3 - Difractograma: 20% MnO - 80% SnO₂.

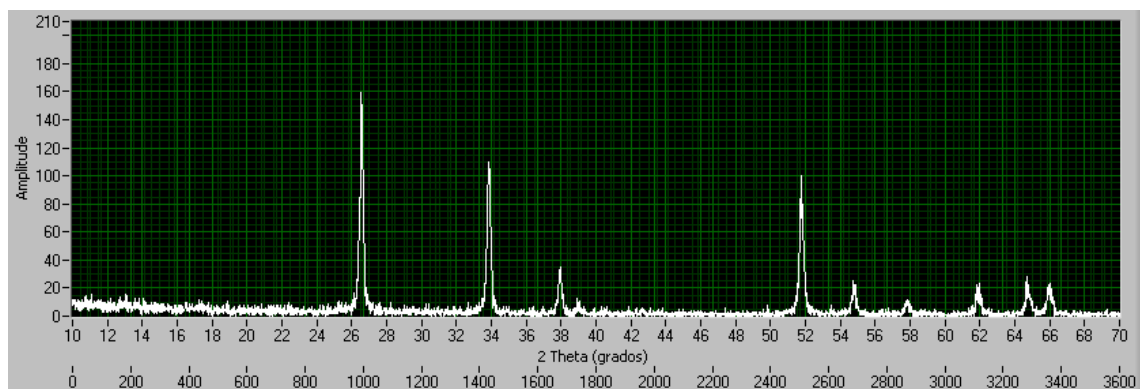


Figura D.4 - Difractograma: 30% MnO - 70% SnO₂.

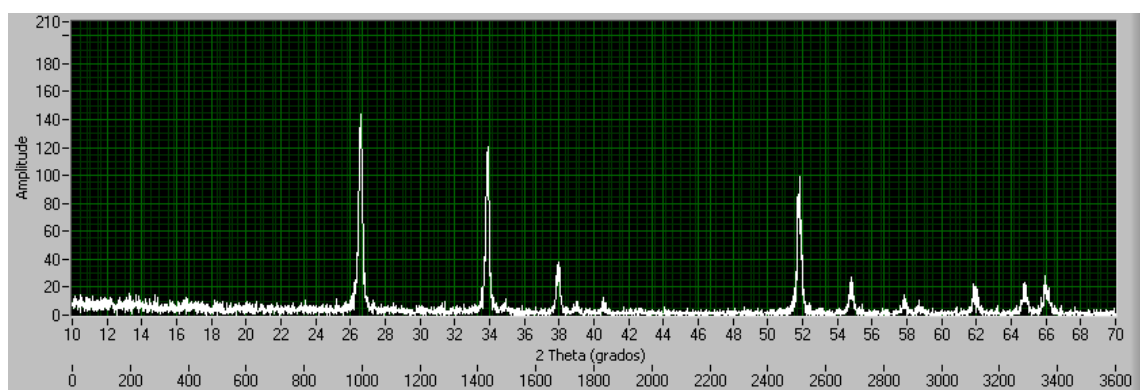


Figura D.5 - Difractograma: 40% MnO - 60% SnO₂.

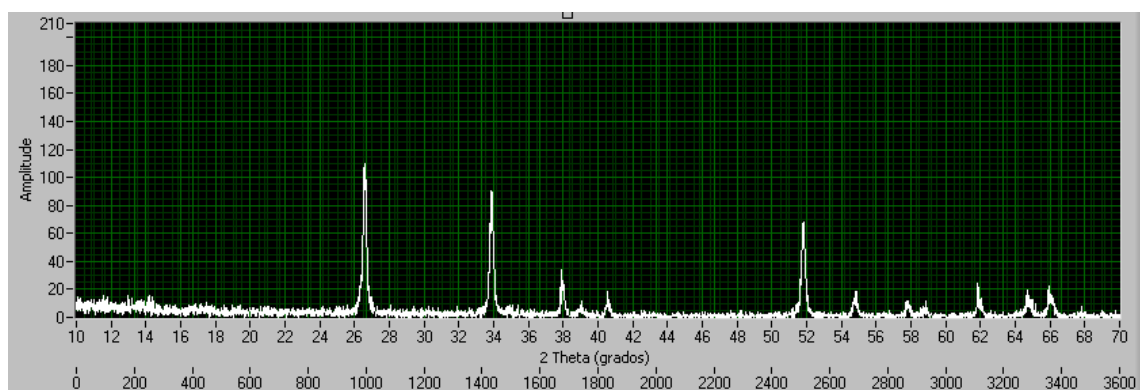


Figura D.6 - Difractograma: 50% MnO - 50% SnO₂.

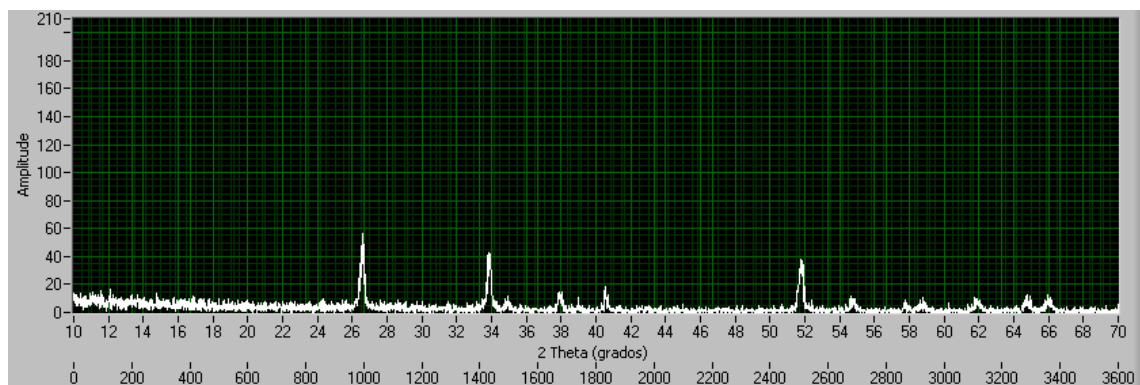


Figura D.7 - Difractograma: 60% MnO - 40% SnO₂.

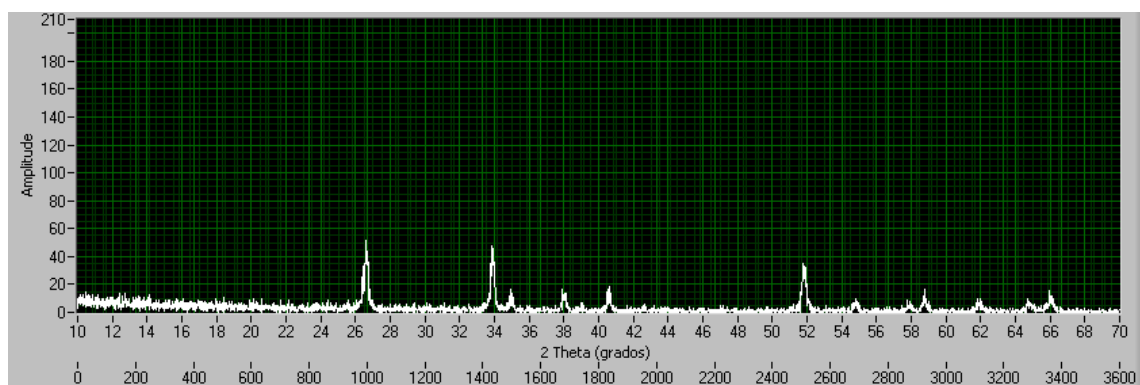


Figura D.8 - Difractograma: 70% MnO - 30% SnO₂.

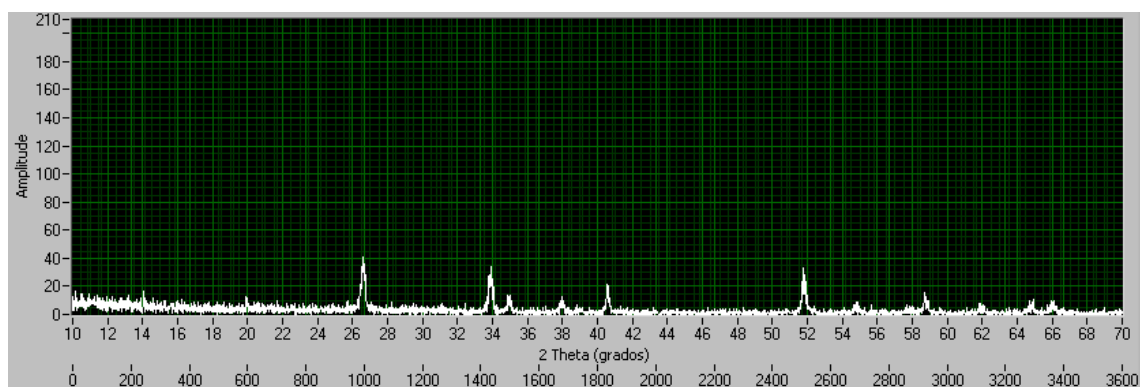


Figura D.9 - Difractograma: 80% MnO - 20% SnO₂.

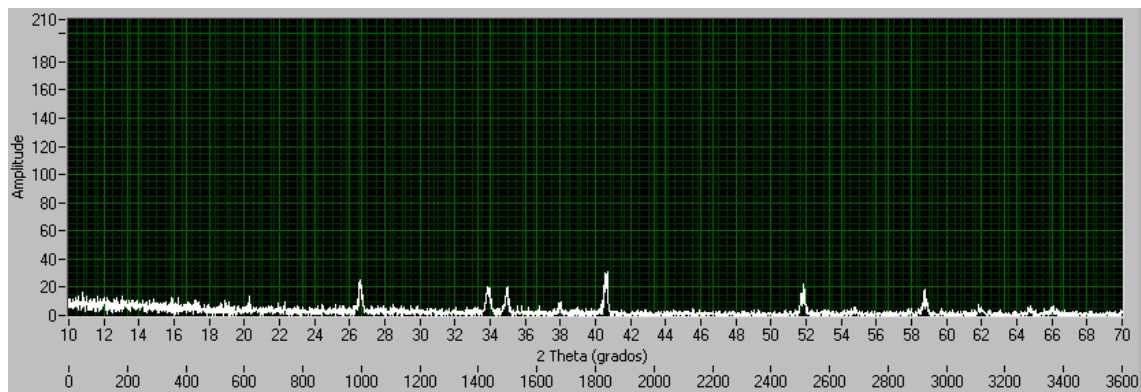


Figura D.10 - Difractograma: 90% MnO - 10% SnO₂.

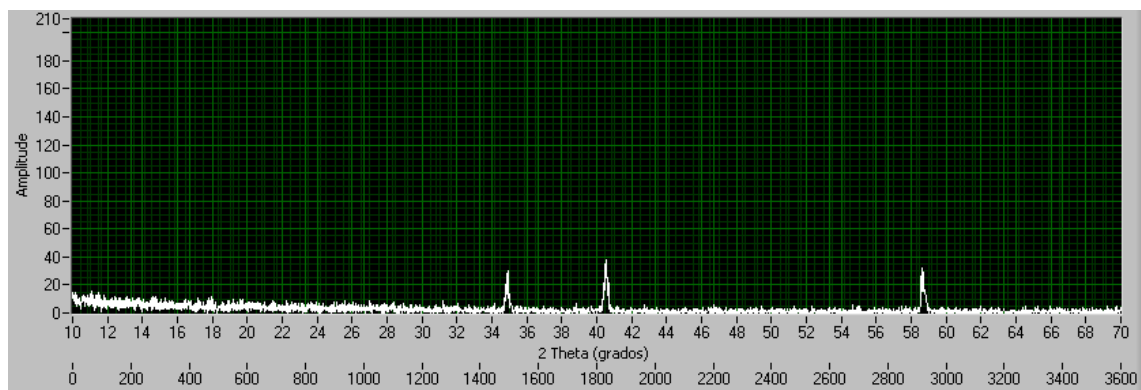


Figura D.11 - Difractograma: MnO puro.

ANEXO E - Curvas de calibración para el análisis cualitativo.

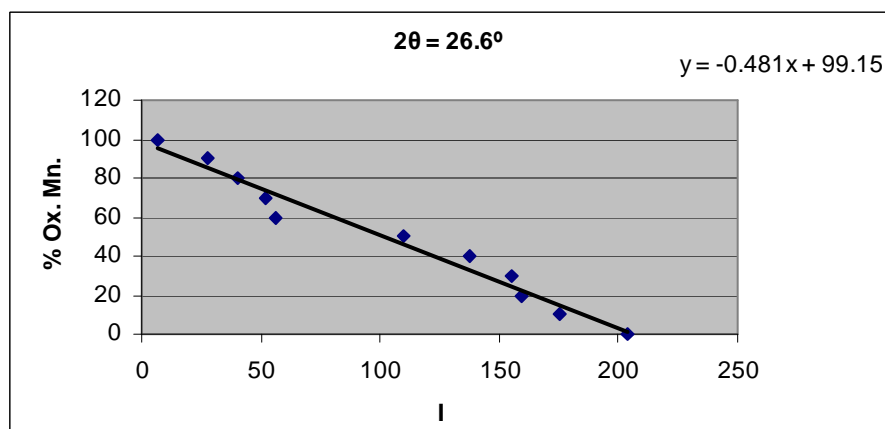


Figura E.1 - Curva de calibración. $2\theta=26.6^\circ$

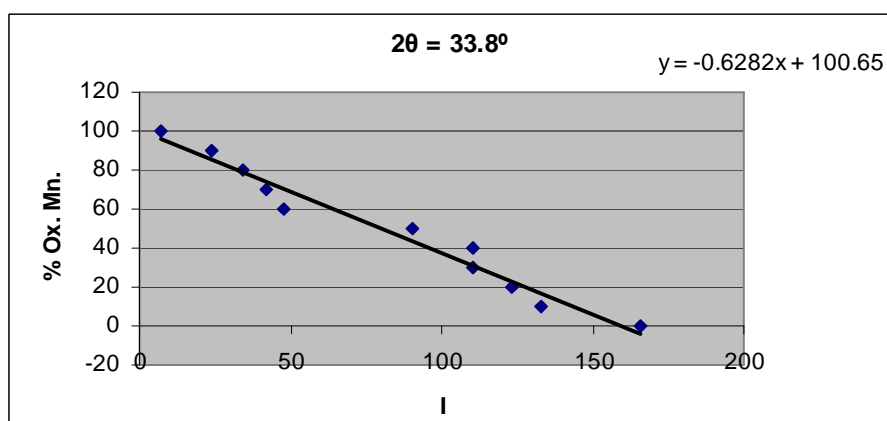


Figura E.2 - Curva de calibración. $2\theta=33.8^\circ$

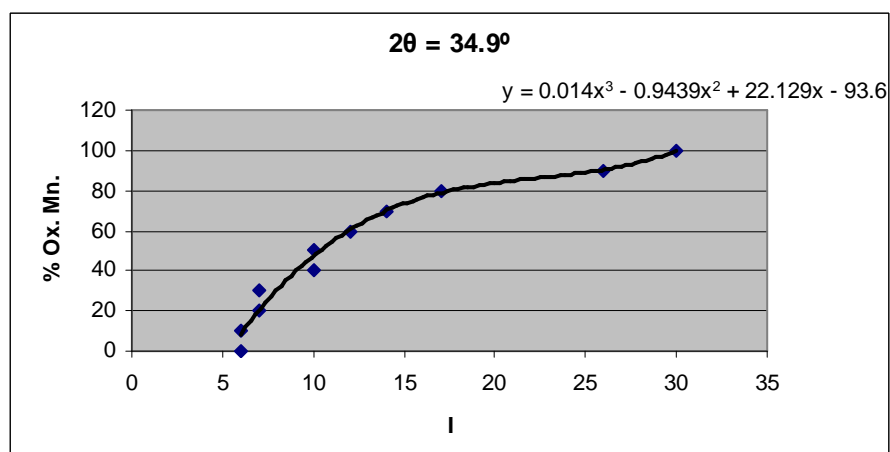


Figura E.3 - Curva de calibración. $2\theta=34.9^\circ$

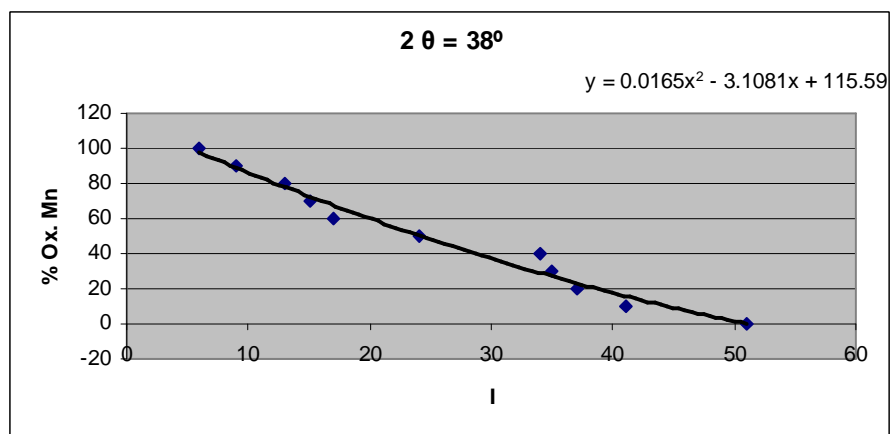


Figura E.4 - Curva de calibración. $2\theta=38^\circ$

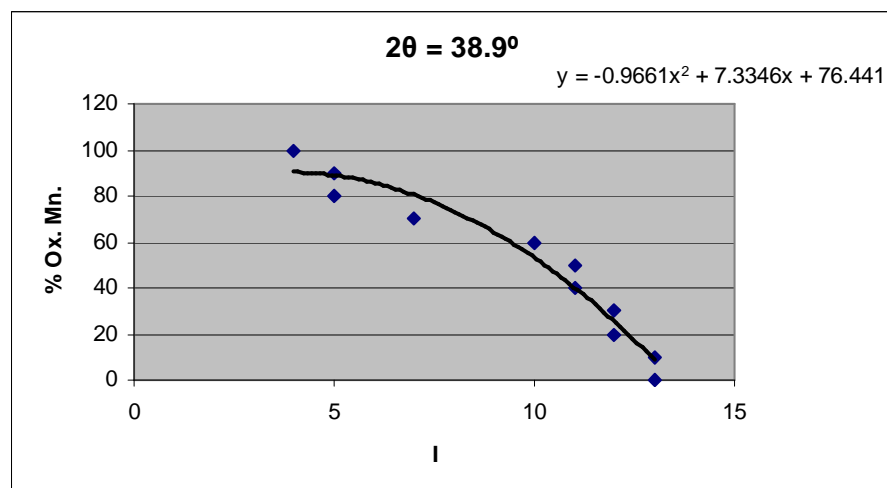


Figura E.5 - Curva de calibración. $2\theta=38.9^\circ$

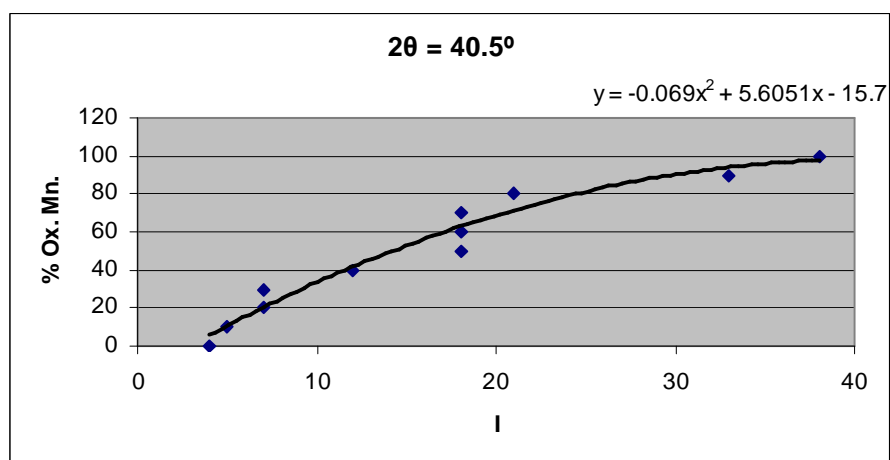


Figura E.6 - Curva de calibración. $2\theta=40.5^\circ$

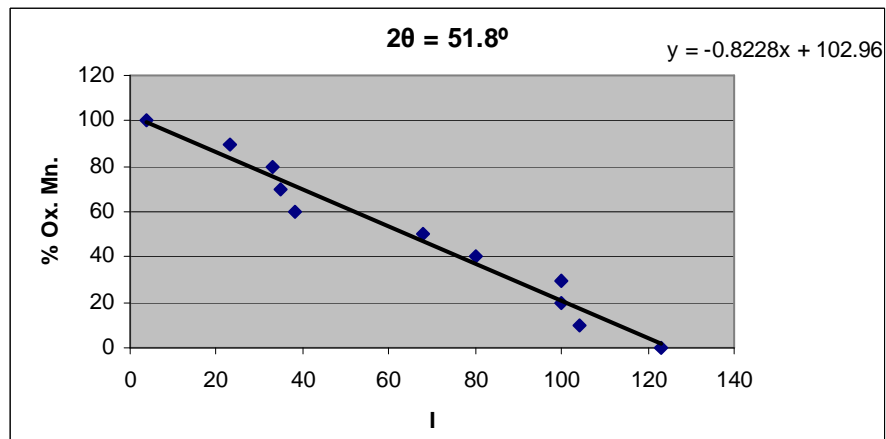


Figura E.7 - Curva de calibración. $2\theta=51.8^\circ$

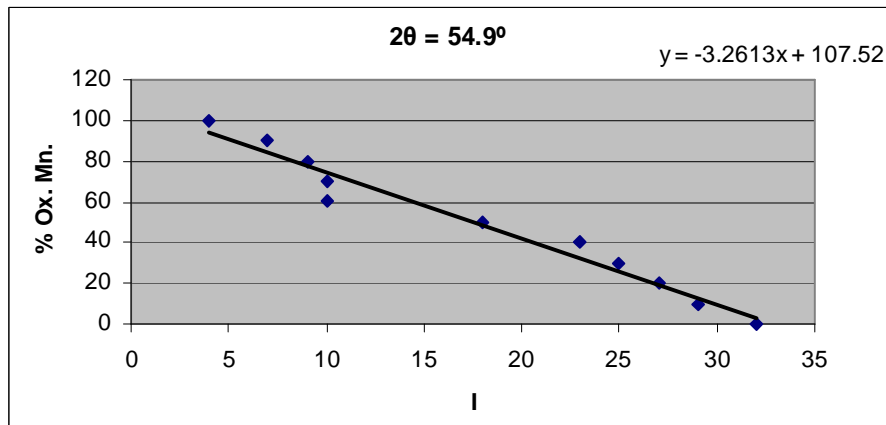


Figura E.8 - Curva de calibración. $2\theta=54.9^\circ$

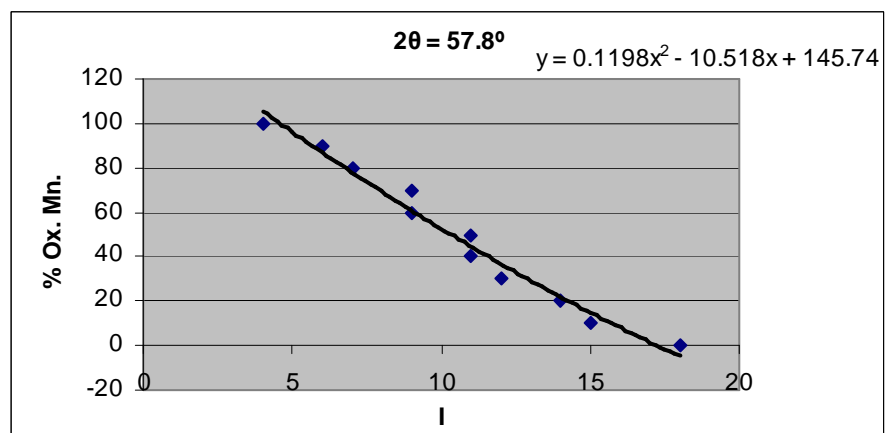


Figura E.9 - Curva de calibración. $2\theta=57.8^\circ$

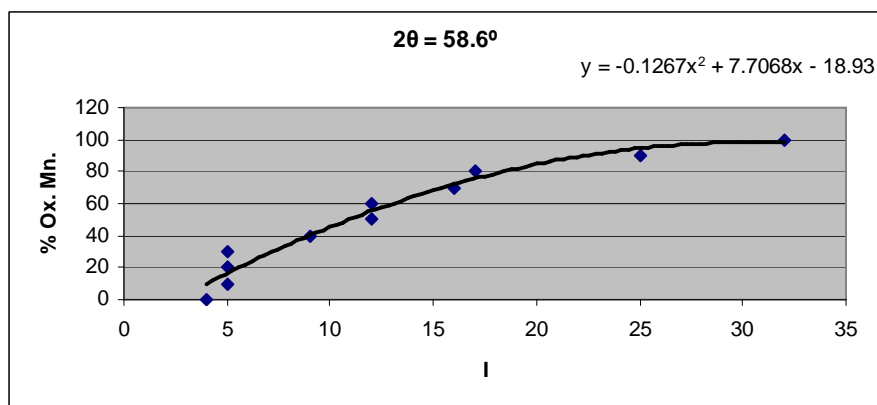


Figura E.10 - Curva de calibración. $2\theta=58.6^\circ$

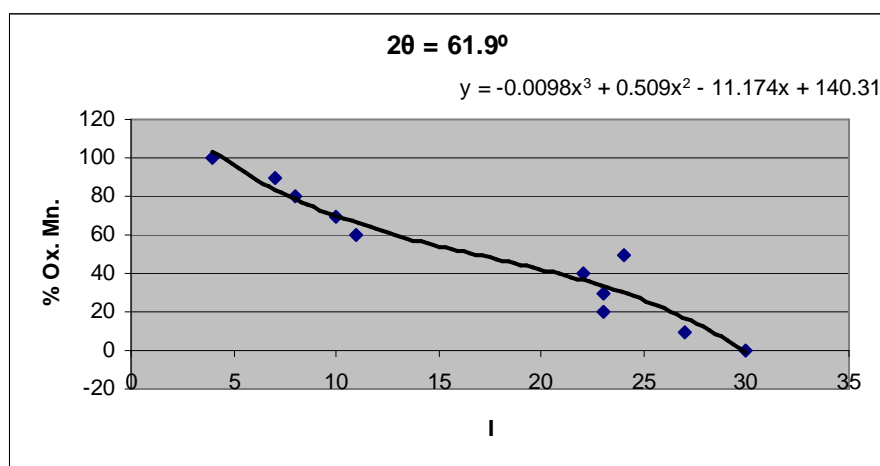


Figura E.11 - Curva de calibración. $2\theta=61.9^\circ$

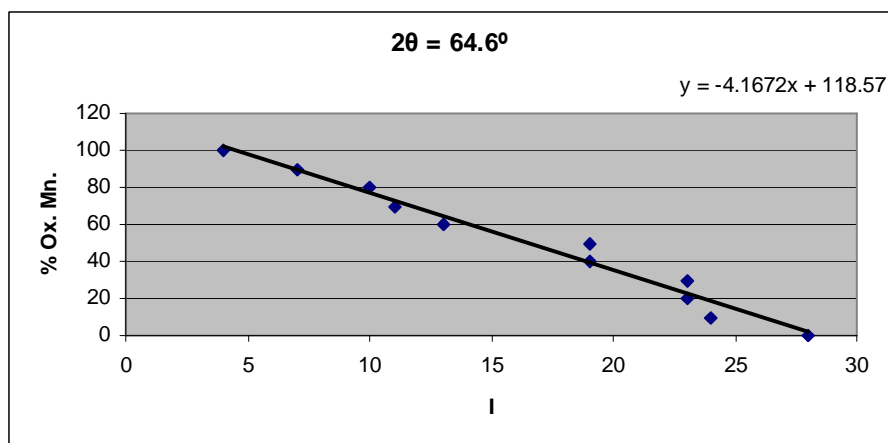


Figura E.12 - Curva de calibración. $2\theta=64.6^\circ$

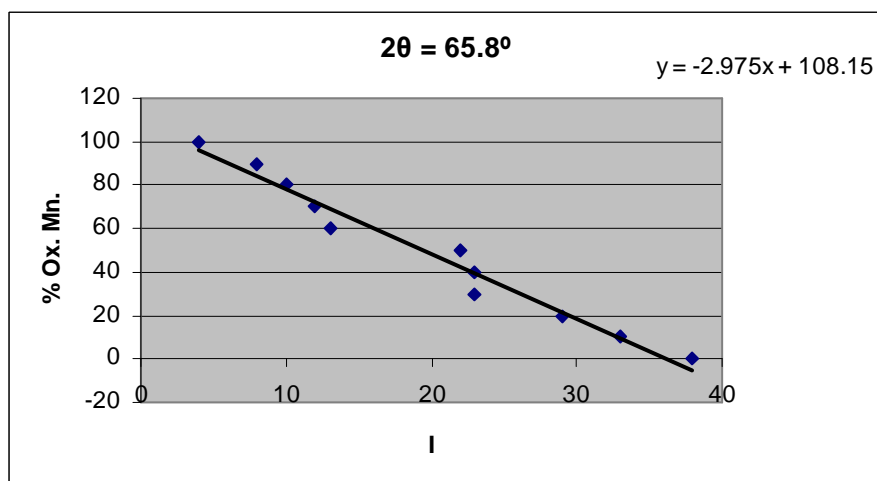


Figura E.13 - Curva de calibración. 2θ=65.8°