

DETERMINACION DE INDICE EN PATRONES DE POLVO.
INTRODUCCION DE UN NUEVO METODO PARA DETER-
MINAR LOS INDICES EN PATRONES ISOMETRICOS,
TETRAGONALES y HEXAGONALES, DESCONOCIDOS

Por Tibor Zoltai* y Enrique Navarro F.

Escuela de Geología y Minas
Universidad Central de Venezuela
Apartado 47351, Caracas 1041-A

(Recibido en octubre de 1979)

RESUMEN

La interpretación en espacio recíproco de las distancias interplanares, permite el uso de una escala (unidimensional) para determinar el índice en patrones de polvo isométrico, o para obtener los índices h00, 0k0 y hk0 en patrones tetragonales y hexagonales. Debido a que Q_{h00} , Q_{hk0} y Q_{001} son términos aditivos, en ecuación de la red recíproca la magnitud de la translación unitaria a y los índices de las difracciones h00 y hk0 pueden obtenerse de dicha escala. La magnitud de la translación unitaria c y los índices de las difracciones hkl pueden obtenerse a partir de un gráfico sencillo (bidimensional). La determinación de ambas translaciones unitarias, a y c se considera como una mejora, sobre los métodos a partir de los cuales se obtienen sólo las relaciones c/a .

ABSTRACT

In the conventional Isometric Indexing Graph the unit translation, a , is plot against the interplanar spacing d_{hkl} . Constant hkl values, for variable a and c , are straight lines in this graph, radiating from the origin of the coordinate system. If the same graph is constructed in logarithmic and squared, reciprocal space, the constant hkl lines became parallel and offer more resolution for low d -values. Since the distance between parallel lines is constant the 2-dimensional graph can be replaced by a 1-dimensional Isometric Indexing Scale.

This known concept can be extended for the analysis of tetragonal and hexagonal crystals. Since the terms including a and c unit translation are additive terms in squared reciprocal space, they can be analysed independently:

$$\text{for hexagonal crystals } Q_{hkl} = a^2(h^2+k^2) + c^2l^2$$

$$\text{for tetragonal crystals } Q_{hkl} = a^2(h^2+k^2+hk) + c^2l^2$$

A Tetragonal and a Hexagonal Indexing Graph can be constructed in log-square, reciprocal space, which are less complicated than the conventional indexing graphs, offer increased resolution for low- d -values, and allow the determination of the magnitudes of both a and c unit translations.

The magnitude of the a unit translation can be determined from modified versions of the Isometric Indexing Scale, which contain only $\log Q_{h00}$ and $\log Q_{hk0}$ entries. The $\log Q_{hkl}$ values of the observed powder pattern are plot on a strip of paper which is shifted along the Indexing Scale to a position where a match exists between the two. The distance between the zero position of the strip of paper and of the $\log Q_{100}$ position of the Indexing Scale is equal to $\log a^2$. The position on the observed and not observed but possible $\log Q_{h00}$'s and $\log Q_{hk0}$'s are plot along the horizontal ordinate of the Tetragonal or Hexagonal Indexing Graph and slightly curved lines are constructed by interpolation from these points. The inter-

* Dirección actual: Dept. Geology and Geophysics, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA.

TABLA 6

COMPARACION QUIMICA DE PLAGIOCLASAS

Oxidos	221	228	228	281	199
SiO ₂	69,89	69,21	69,53	68,67	71,18
Al ₂ O ₃	19,03	19,50	19,47	17,97	18,23
TiO ₃	-	-	-	-	-
FeO	0,08	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-
CaO	0,71	0,43	0,29	0,33	0,22
Na ₂ O	11,02	8,50	11,79	10,83	11,60
K ₂ O	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01
Total	100,76	97,67	101,08	97,83	101,24

REDUCCIONES ATOMICAS EN BASE A 8 OXIGENOS

Si	3,03	3,04	2,99	3,05	3,06
Al ^{iv}	0,965	100,02	0,970	0,935	0,918
Al ^{vi}	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-
Ca	0,004	0,020	0,013	0,078	0,010
Na	0,938	0,733	0,998	0,948	0,980
K	0,003	0,003	0,003	-	-

section of these curved lines and the vertical lines drawn from the remaining $\log Q_{hkl}$'s marked on the horizontal ordinate, are plotted. Horizontal lines can be drawn between some of these points, which on the vertical ordinate give the values of $\log c^{*2}$. The first line yields $\log c^{*2}$, the second $\log c^{*2}$, and so on.

Since most of the hand-held calculators available today offer square, square root and logarithmic functions, the use of these Scales and Graphs offers no difficulties. In fact, most of the programmable calculators can be programmed to perform the same analysis, without the use of graphs. A program prepared for TI-59 is available from the authors.

INTRODUCCION

Debido a que las difracciones provienen de los planos de las celdas de un cristal, cada arco de difracción en la fotografía de polvo, y cada pico en el registro de difracción, puede ser asignado con su correspondiente índice de cara. Si se conocen las dimensiones de la celda unitaria de un cristal, pueden calcularse los índices de los espaciados interplanares. Estos cálculos, sin embargo, son bastante incómodos, si consideramos que la ecuación que relaciona d_{hkl} con $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \alpha} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hk}{ab} \cos \gamma + \frac{2hl}{ac} \cos \beta - \frac{2kl}{bc} \cos \alpha \right]$$

Esta ecuación puede simplificarse considerablemente, si convertimos la red del espacio directo al recíproco, y expresamos aquella relación en términos de la red recíproca.

La definición de la red recíproca, puede darse, en términos de su construcción como:

"Los puntos de la red recíproca, se localizan a lo largo del vector interplanar, al recíproco de su magnitud, desde el origen".

Esta definición puede entenderse mejor ilustrando la construcción de una red recíproca bidimensional. La red bidimensional, en espacio directo, se define por las translaciones unitarias a (0,28 n) y b (0,42 n) y por el ángulo γ (75°), en la Fig. 1a. También se muestran tres planos de la red (100) (010) y (110) y sus vectores interplanares d_{100} (0,27 n), d_{010} (0,41 n) y d_{110} (0,26 n) (n es el símbolo de nanómetros, de acuerdo con el Sistema Internacional de unidades, se usa con preferencia a el angstrom Å, 1 n = 10 Å). Si consideramos 0,1 nanómetros como la unidad, las magnitudes recíprocas, en términos de esta unidad de red recíproca (URR), de los vectores interplanares serán: d_{100}^* (0,37 URR), d_{010}^* (0,25 URR) y d_{110}^* (0,39 URR), tal como se indica en la fig. 1a. Los puntos de la red recíproca de 100, 010 y 110, están localizados a aquellas distancias, sobre los vectores interplanares recíprocos correspondientes. La celda unitaria recíproca, se muestra mediante línea punteada en la misma figura, y con la indicación de las translaciones unitarias recíprocas a^* y b^* , en la fig. 1b.

La red directa, es un arreglo de puntos translacionalmente equivalentes. La red recíproca, en cambio, es un arreglo de puntos de red recíproca, cada uno de los cuales representa un plano de la red. Está dada por el vector interplanar, cuya magnitud (d) es la distancia más corta entre planos paralelos y equivalentes en la red, y consecuentemente,

es perpendicular a esos planos. Los vectores interplanares recíprocos agregan un nuevo parámetro, el cual es el recíproco del espaciado interplanar ($d^* = 1/d$). La red recíproca es una representación elocuente de los planos (hkl) y de los espaciados interplanares (d^*) en un patrón tridimensional simple, y los cuales son los dos componentes geométricos de la red determinada por difracción de rayos X.

La utilidad de la red recíproca en difracción de rayos X, se demuestra ampliamente en el hecho de que en lugar de d , en los patrones de difracción se mide d^* .

La conversión de los parámetros del espacio directo a sus equivalentes del espacio recíproco, se da en la Tabla I. La relación entre los espaciados interplanares, y los índices de los planos difractantes, se transforma en una ecuación simple, si consideramos la red recíproca:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma + 2hla^*c^*\cos\beta + 2klb^*c^*\cos\alpha \quad (2)$$

DETERMINACION DE LOS INDICES EN PATRONES ISOMETRICOS, TETRAGONALES Y HEXAGONALES

Lo simple de esta relación y su utilidad en difracción de rayos X es aún más aparente, si calculamos los recíprocos de los parámetros de la celda unitaria, haciendo la longitud de onda de la radiación (λ) igual a la unidad. Esto es $\lambda/d = \lambda 1/d = \lambda d^*$. Entonces, la determinación de los índices del patrón de polvo, se simplifica para minerales de red conocida. En el ejemplo ilustrado en la Fig. 2, las dimensiones de la celda unitaria bidimensional del mineral son: $a = 0,28$; $b = 0,42$ n, $\gamma = 75^\circ$ y $\lambda = 0,1542$ n. La red recíproca se construye con respecto al de la radiación $\text{CuK}\alpha$. El valor mínimo posible de d_{hkl} es $\lambda/2$, esto corresponde a:

$$d_{\min} = \lambda/2 \sin 90^\circ = \lambda/2 \quad \text{y} \quad \lambda/d_{\min} = \lambda d_{\max}^* = 2 \sin 90^\circ = 2 \text{URR} \quad (3)$$

que corresponde al radio del círculo punteado en la figura y se conoce como *esfera de limitación*. En la fotografía de polvo, los arcos de difracción se encuentran en orden de d^* creciente (d decreciente), con la modificación de la función seno

$$\lambda d_{hkl}^* = 2 \sin \theta \quad \text{y} \quad \theta = \sin^{-1} \lambda d^*/2 = \sin^{-1} \lambda d^* \quad (4)$$

La asignación de índices a los patrones de difracción se simplifica, al aumentar la simetría del cristal. La ecuación (2) para cristales *isométricos*, se transforma en:

$$Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 a^{*2} + l^2 a^{*2} = a^{*2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5)$$

La simplicidad de esta ecuación permite determinar con facilidad los índices, a partir de patrones de difracción, tanto para cristales isométricos conocidos, como desconocidos. Si ambos lados de la ecuación, se expresan en forma logarítmica

$$\log Q_{hkl} = \log a^{*2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (6)$$

Los dos lados de esta ecuación, serán iguales para $(h^2 + k^2 + l^2) = 1$, que es una diagonal a 45° en un gráfico de $\log Q$ versus $\log a^{*2}$, representando la difracción (100). El gráfico convencional para índices isométricos en espacio directo, se muestra en la Fig. 3a, y se compara con el nuevo gráfico logarítmico, recíproco, mostrado en la Fig. 3b.

Las líneas para los otros valores de hkl, en el gráfico logarítmico (Fig. 3b), se encuentran desplazadas, pero se mantienen paralelas a (100), lo que quiere decir, que la separación entre las líneas (hkl) es constante para todos los valores de $\log a^{*2}$. Consecuentemente, un gráfico unidimensional, es suficiente para la determinación de índices y la translación unitaria, de un patrón de polvo isométrico. Una escala isométrica de este tipo, se muestra en el borde superior izquierdo en la Fig. 7.

Los valores de $\log Q$ para un patrón de polvo isométrico, pueden calcularse y graficarse en una tira de papel, tal como se muestra en la Fig. 7. Cuando se encuentra una coincidencia entre la tira de papel y las marcas hkl de la escala de índices isométricos, se pueden leer los valores apropiados de hkl para cada difracción. El desplazamiento entre la escala de índices, y la tira de papel, es el valor de $\log a^{*2}$. Si la magnitud de a es mayor de 1,0 m, el valor de $\log a^{*2}$ es negativo. En la Fig. 4 se muestran ejemplos para $\log a^{*2}$ positivo (5a) y negativo (5b).

La determinación de índices en patrones tetragonales y hexagonales puede hacerse también con relativa facilidad, usando la red recíproca. La ecuación para patrones *tetragonales* es:

$$Q_{hkl} = a^{*2} (h^2 + k^2) + c^{*2} l^2 \quad \text{ó} \quad Q_{hkl} = Q_{hko} + Q_{00l} \quad (7)$$

Los índices para las líneas (hk0) pueden obtenerse usando la escala de índices isométrica, usando solamente las marcas (h00) y (hk0). Esta escala tetragonal (hk0) se muestra en el extremo superior izquierdo de la Fig. 6. El valor de $\log c^{*2}$ puede leerse también a partir de una segunda coincidencia usando las marcas (h00) en la escala, siempre y cuando existan varias difracciones (00l) en el patrón. De no ser así, puede usarse un gráfico bidimensional,

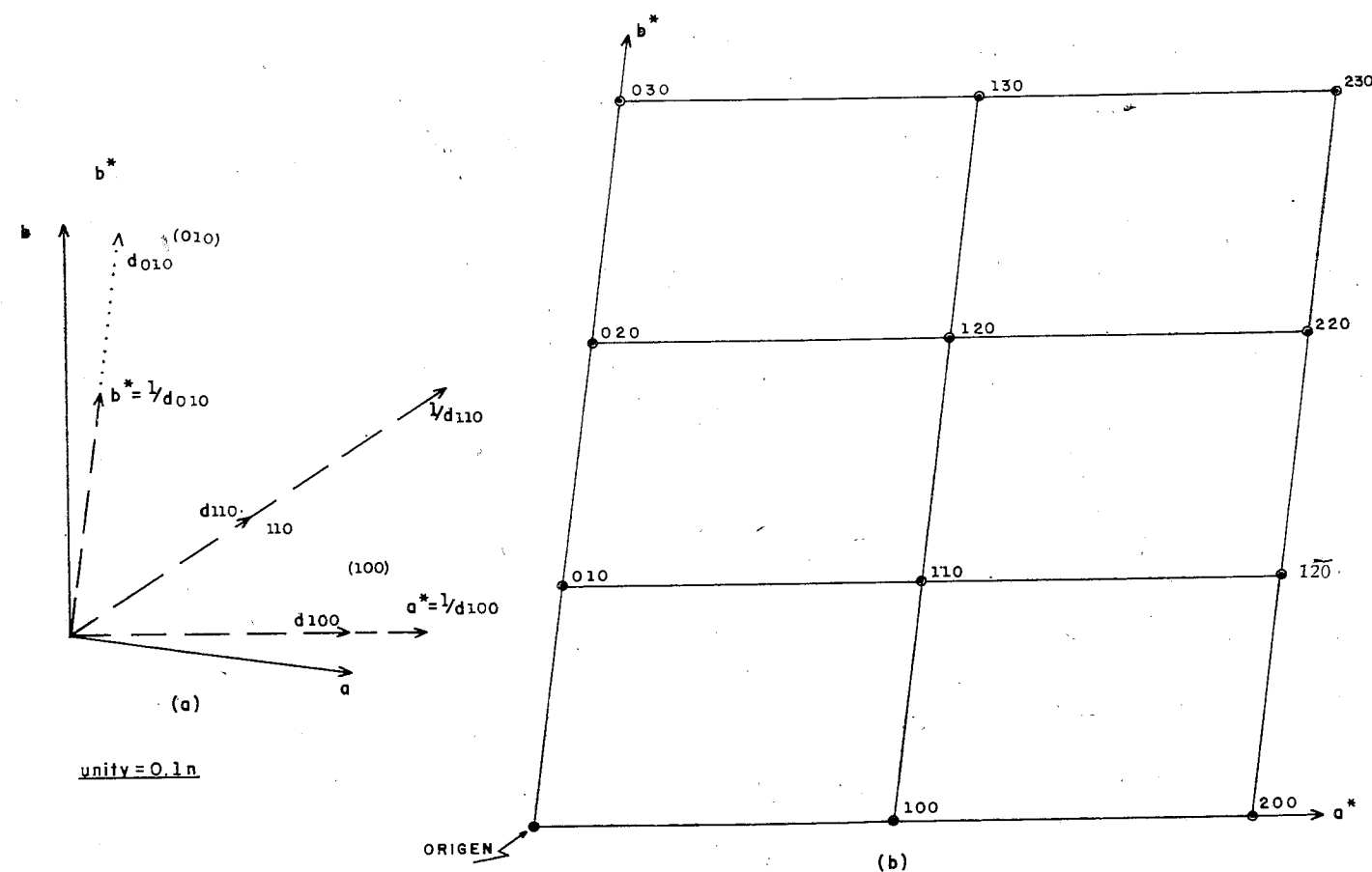


Fig. 1. Construcción de la red recíproca. a) parámetros en el espacio directo: $a = 0,28$ n; $b = 0,42$ n; $\gamma = 75^\circ$; unidad = 0,1 n; $d_{100} = 0,27$ n; $d_{010} = 0,41$ n; $d_{110} = 0,26$ n. Se muestra la localización de tres puntos de la red recíproca (100, 010, 110). b) Ilustración de una porción de la red recíproca.

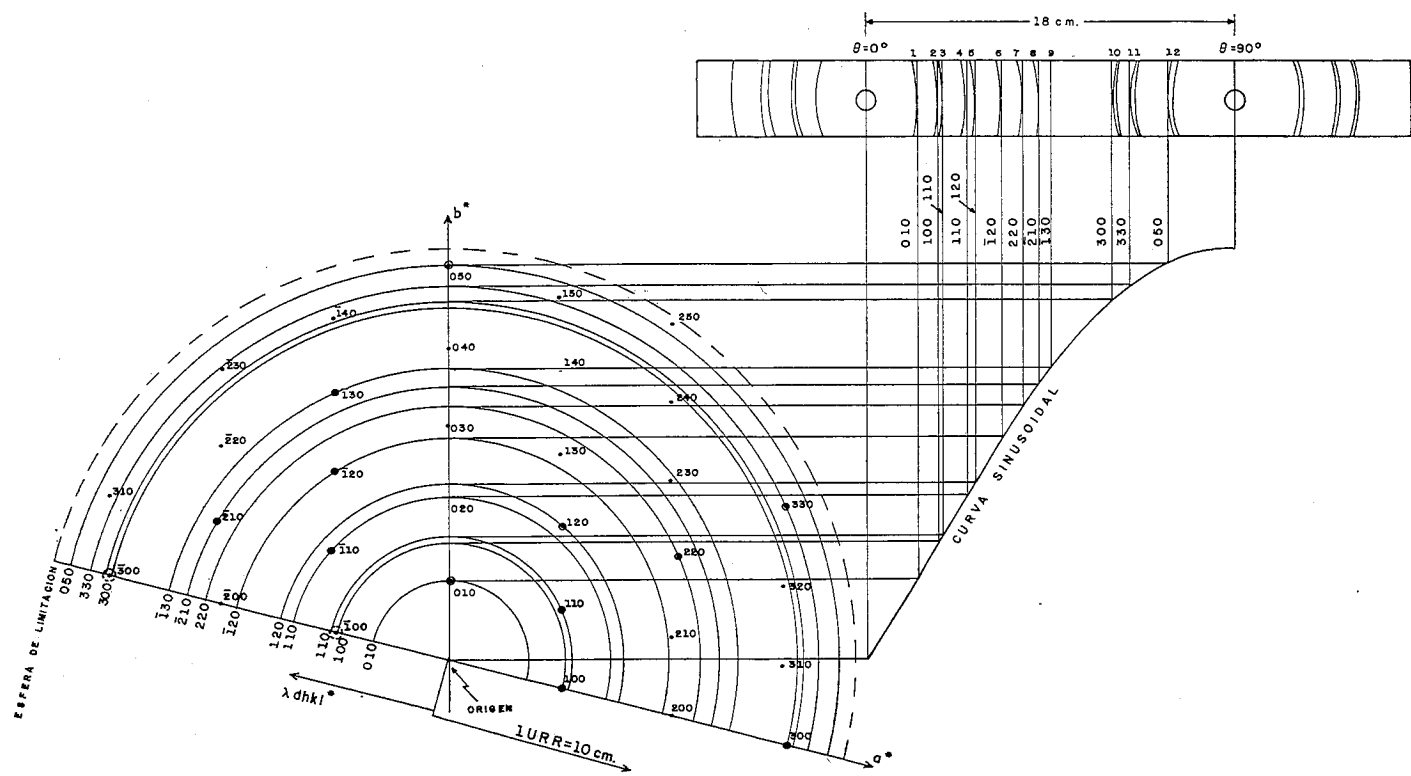


Fig. 2. Determinación gráfica de los índices de un patrón de polvo, conocidos los parámetros de la celda. La red recíproca se construyó, empleando la longitud de onda de la radiación como unidad. Se ilustra la esfera de limitación. Las dimensiones de la red recíproca, se convierten a la escala de la película de difracción, empleando una curva sinusoidal.

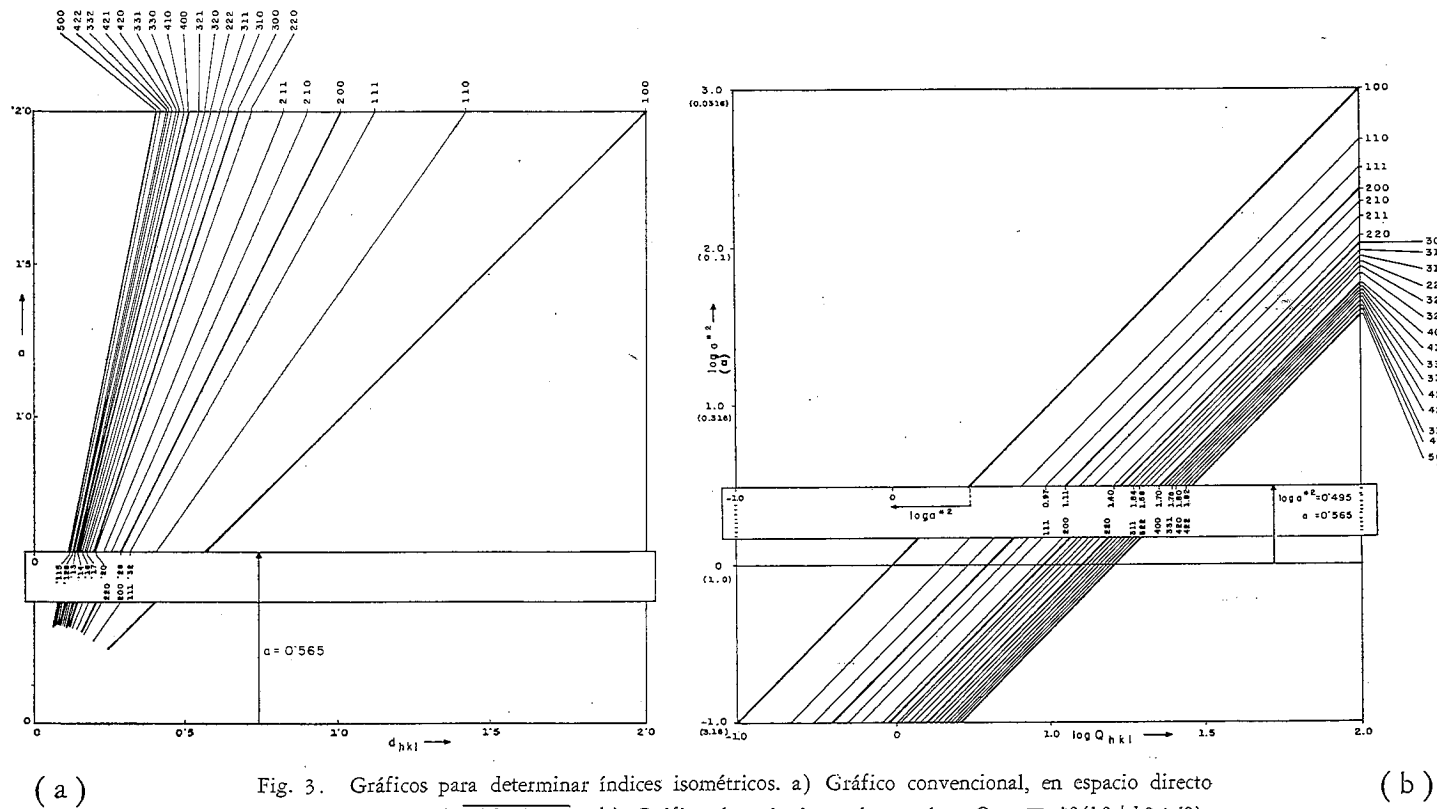


Fig. 3. Gráficos para determinar índices isométricos. a) Gráfico convencional, en espacio directo $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$. b) Gráfico logarítmico-recíproco, $\log Q_{hkl} = a^2(h^2+k^2+l^2)$. Nótese la mejor resolución en b) y la orientación paralela de las diferentes líneas hkl.

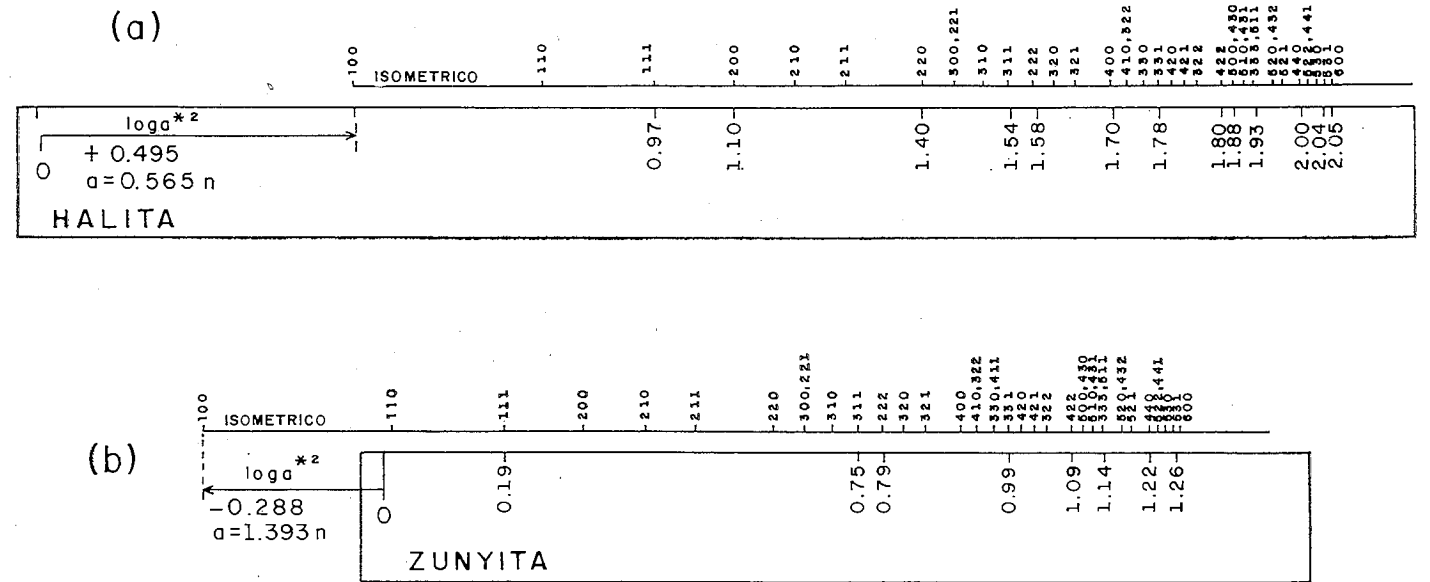


Fig. 4. Ilustración de la determinación de índices de patrones de polvo isométricos; a) halita, $\log a^2$ (valor positivo); b) zunyita $\log a^2$ (valor negativo).

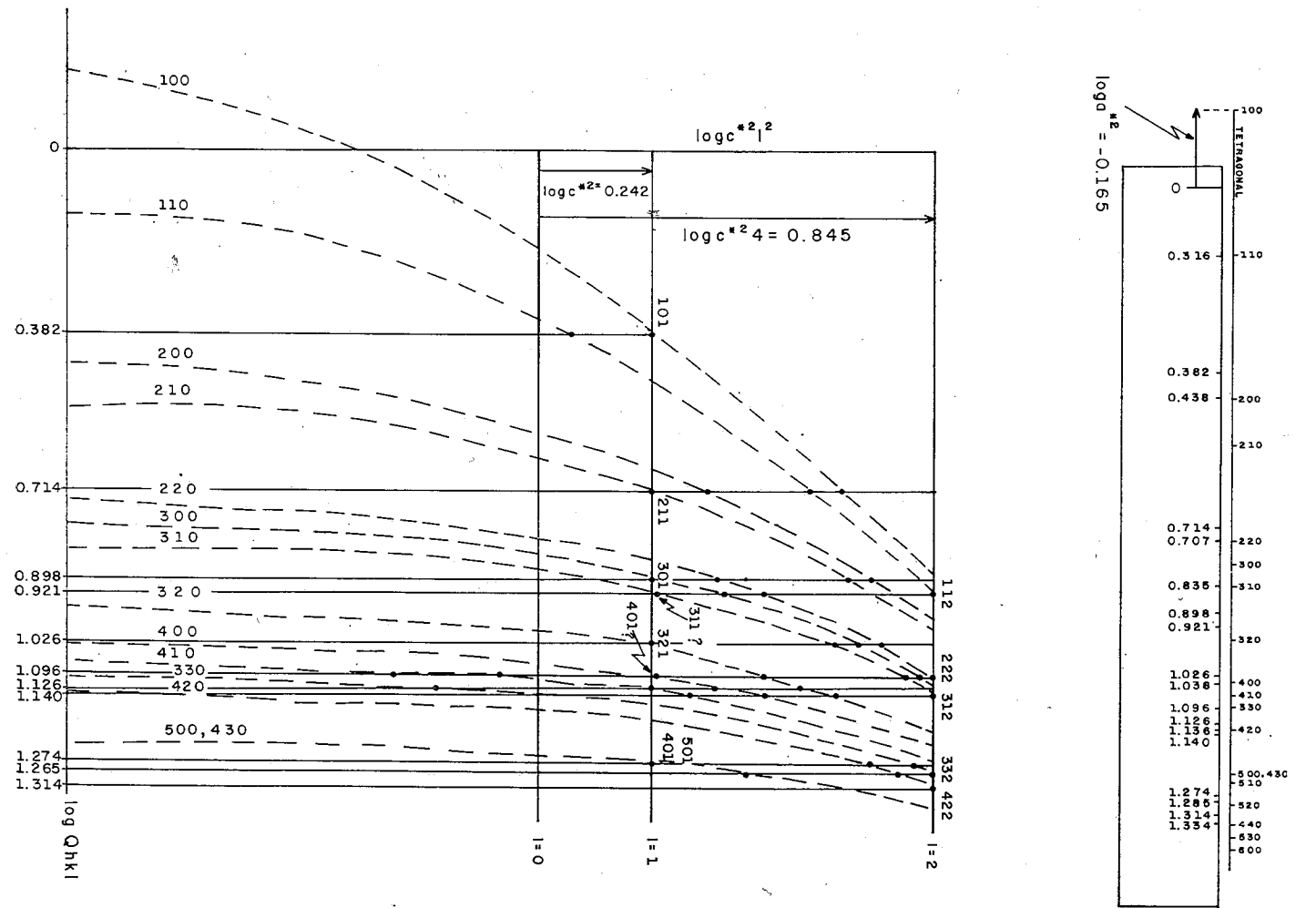


Fig. 5. Ilustración de la determinación de índices en un patrón tetragonal. Ejemplo: Escapolita (mizonita) $a=1,21$; $c=0,756$ n; $\log a^2=0,165$, $\log c^2=0,242$. Nótese que (112) está cerca de (311) y (222) lo está de (401).

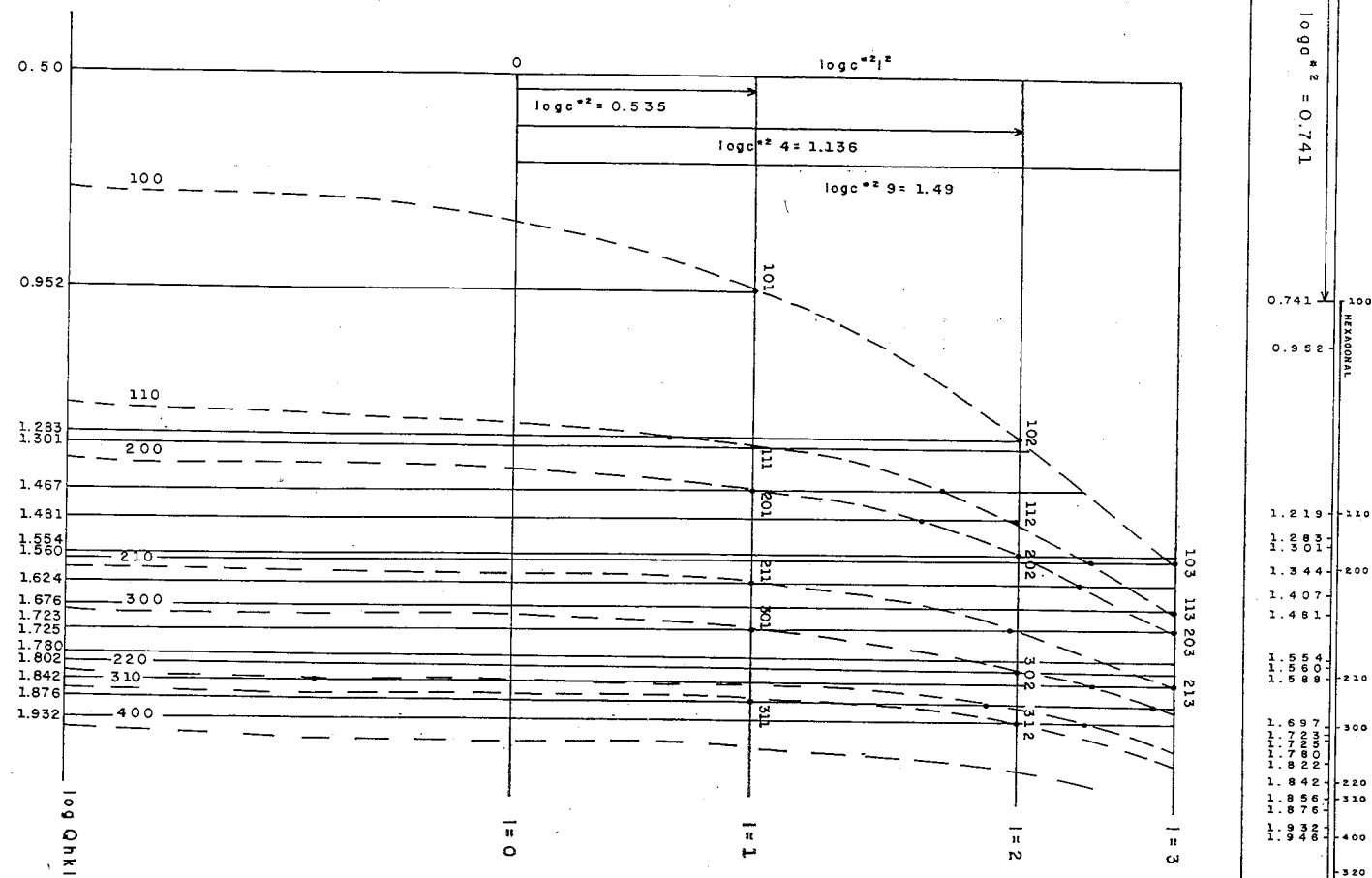


Fig. 6. Ilustración de la determinación de índices en un patrón hexagonal. Ejemplo: Cuarzo
 $a=0,492$; $c=0,540$ n; $\log c^2=0,535$.

como el mostrado en la Fig. 7. Este gráfico, en realidad, está diseñado para determinar los índices, en patrones isométricos, tetragonales y hexagonales. El gráfico en sí mismo, puede usarse para determinar los índices de reflexiones (hkl), y determinar la magnitud del eje c para cristales tetragonales y hexagonales. La ordenada horizontal del gráfico es $\log a^2$ usando -1 como origen (no (100) como las escalas) y la ordenada vertical, es $\log c^2$, comenzando en cero.

Las difracciones (001) son independientes del valor de a^2 y ellas grafican a lo largo de la línea diagonal (45° con la horizontal). Las difracciones (hk0), sin embargo, no son líneas rectas, ya que ellas están afectadas por el valor de a^2 , por lo que son curvas. La posición apropiada de una difracción (hkl) en este gráfico, se encuentra en la intersección de tres líneas:

- $\log Q_{hkl}$ una línea vertical, con el valor Q_{hkl} de la difracción observada.
- $\log Q_{hk0}$ una curva que empieza en la posición de Q_{hk0} de la ordenada horizontal.
- $\log Q_{001}$ una línea horizontal que representa a $l = 1, 2, 3, \dots$

De estas tres líneas, las dos primeras se conocen: se dibujan líneas verticales para cada posición $\log Q_{hkl}$ desconocida, luego se dibujan curvas que empiezan en las posiciones de $\log Q_{hk0}$ (observadas y no observadas) en la ordenanza horizontal, siguiendo luego la curvatura del gráfico. Existirán muchas intersecciones entre las curvas y las líneas verticales. Sin embargo, sólo algunas de ellas estarán a lo largo de líneas horizontales. La primera de las líneas horizontales representará $l = 1$, la segunda $l = 2$, y así sucesivamente. El valor de $\log Q_{001}$ puede leerse en la escala vertical, siendo el de la primera línea $\log c^2$.

Los índices de las intersecciones de tres líneas, pueden determinarse combinando las (hk0) de las curvas con las (001) de las líneas horizontales, obteniéndose así el (hkl) de la línea vertical, de las difracciones $\log Q_{hkl}$.

La escala log-log del gráfico, exagera la escala para los valores pequeños de d , los cuales por definición, son más exactos (tal como lo discutiremos en la próxima sección). Consecuentemente, pueden resolverse difracciones de alto índice y bajo d , lo que da a este método gráfico una alta validez. Ocasionalmente se pueden encontrar dificultades al localizar las líneas horizontales apropiadas. Desafortunadamente, la escala log-log da también menor exactitud para

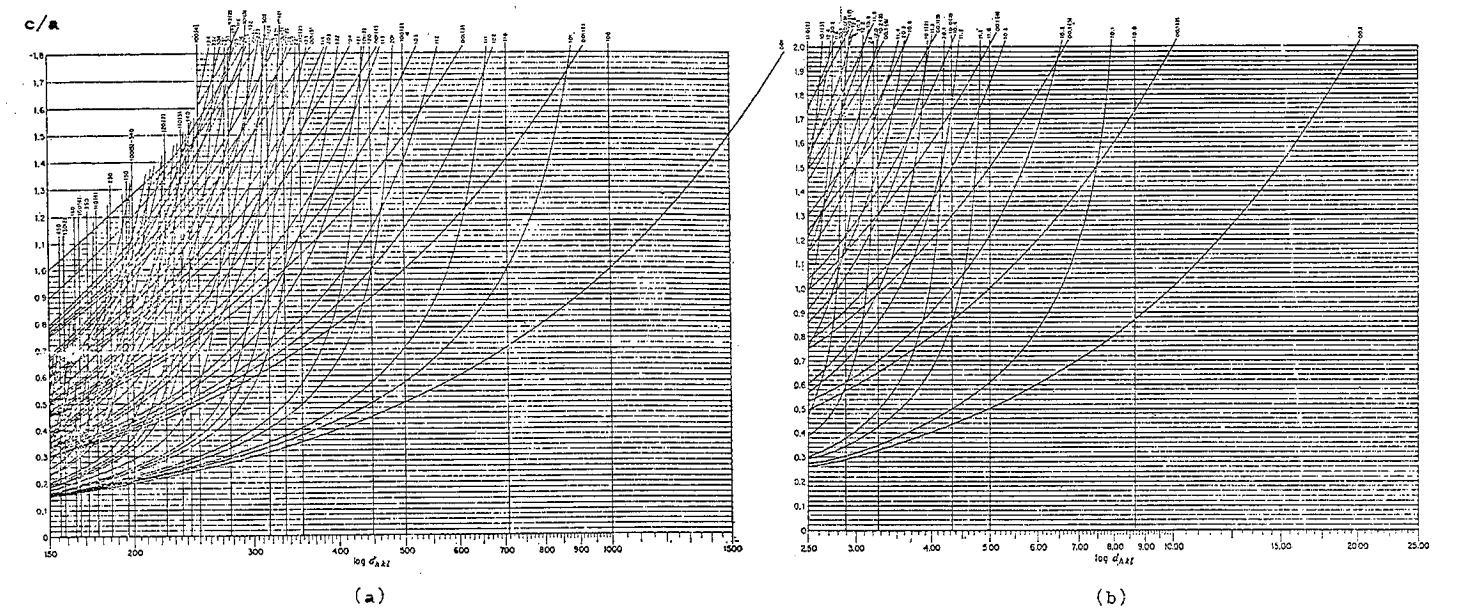


Fig. 8. Los gráficos más frecuentemente usados, los HULL-DAVEY (1921) para a) patrones de polvo tetragonales y b) patrones hexagonales. Nótese el patrón complejo de curvas. El gráfico logarítmico-recíproco, reemplaza ambos gráficos, y da información sobre las magnitudes de a y c en lugar de la relación c/a .

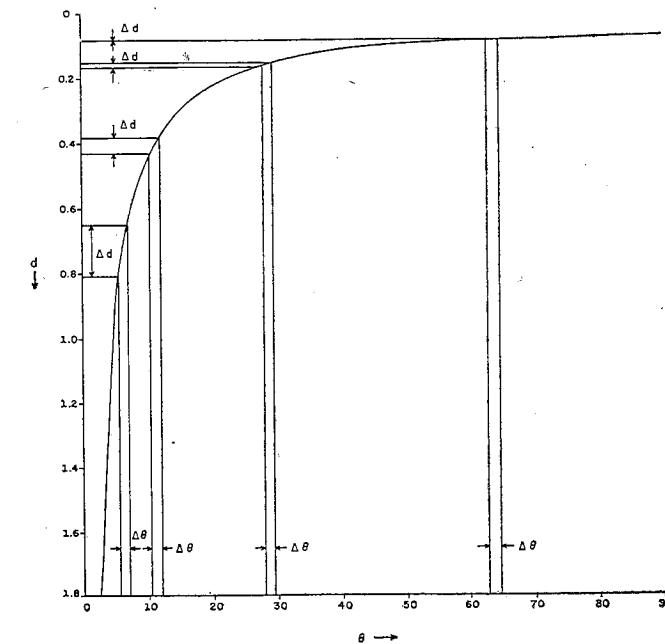


Fig. 9. Ilustración del aumento de confiabilidad de las difracciones de ángulo alto. El error en d correspondiente a un error igual en medidas, será significativamente más pequeño para difracciones de ángulo alto que para las de ángulo bajo. El error tiende a cero $\theta=90^\circ$. Este diagrama se ha construido para radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda=0,1542$ n).

la determinación de magnitudes de translaciones unitarias de valores mayores. Este problema puede resolverse, sin embargo, por procedimientos de refinación de datos. En estos casos, puede ser ventajoso calcular las ordenadas verticales de la intersección de dos líneas (vertical y curva) empleando la forma:

$$\log Q_{001} = \log (Q_{hkl} - Q_{hk0}) \quad (8)$$

Calculando todos los $\log Q_{001}$ posibles, con todos los Q_{hk0} posibles para todos los $\log Q_{hkl}$, la intersección de dos líneas puede graficarse en una forma más precisa, lo que aumentará las probabilidades de localizar la línea horizontal apropiada. Un ejemplo para determinar los índices de un patrón tetragonal se da en la Fig. 5.

Los índices en patrones hexagonales, pueden determinarse al igual que en patrones tetragonales. La única diferencia radica en los valores Q_{hk0} , ya que para un cristal hexagonal:

$$d^2_{hkl} = Q_{hkl} = a^2(h^2 + k^2 + hk) + c^2l^2 \quad \text{ó} \\ = Q_{hk0} + Q_{001}$$

$$\text{y } \log Q_{hkl} = \log (Q_{hk0} + Q_{001}) \quad (9)$$

La escala para determinar los índices (hk0) de patrones hexagonales se da en la Fig. 7; un ejemplo para determinar los índices de líneas (hkl) y determinar el valor de c , se muestra en la Fig. 6.

INDICES PARA PATRONES DE MENOR SIMETRIA

La determinación de índices en patrones ortorombicos, se complica por la aparición de un parámetro adicional. Aquí necesitamos determinar tres translaciones unitarias, a , b y c . Si el patrón desconocido contiene varias difracciones

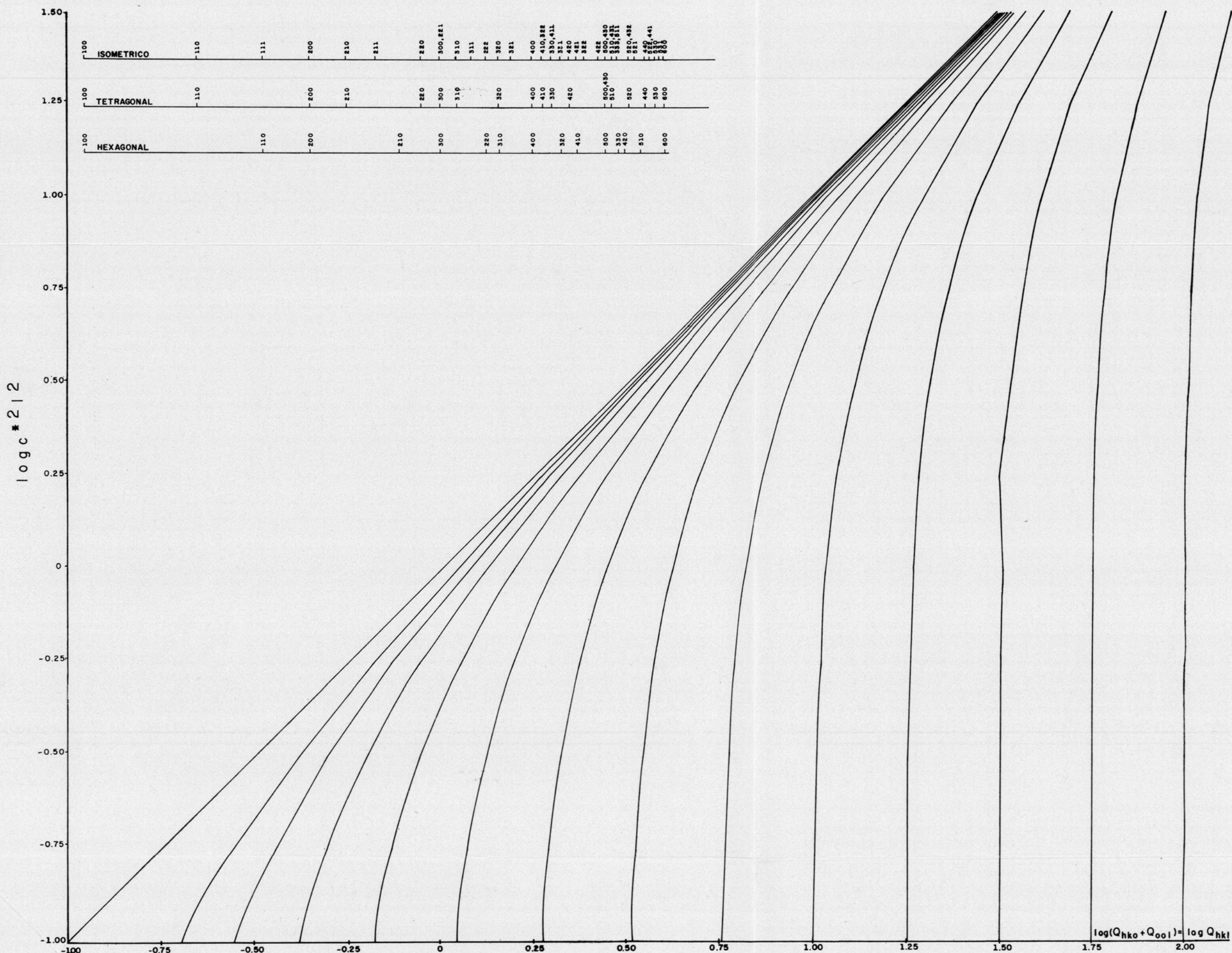


Fig. 7

GRAFICO PARA DETERMINAR LOS INDICES ISOMETRICOS, TETRAGONALES Y HEXAGONALES

1. Grafique los valores de $\log Q$, de el patrón de rayos X desconocido, en una tira de papel.
2. Compárelo con la escala isométrica, mediante un leve movimiento de la tira de papel, hacia la izquierda. Si todas las líneas son comparables, el patrón es isométrico. Si no, continúe con los pasos siguientes.
3. Compare el patrón con las escalas tetragonales y hexagonales para las difracciones $h00$ y $hk0$, moviendo la tira de papel hacia la izquierda. Si se localiza más de una coincidencia, cada una puede comprobarse mediante los pasos que siguen.
4. La distancia entre el cero (0) de la tira de papel, y la línea 100 en las escalas, es igual a $\log a^2$. De aquí se puede calcular el valor de la translación unitaria a .
5. Mueva la tira de papel hasta la línea horizontal ubicada en la base del gráfico y marque allí los valores de $\log Q$, de las líneas desconocidas. El cero de la tira de papel debe coincidir con el cero del gráfico.
6. Localice las curvas correspondientes a los marcos de las difracciones $h00$ y $kh0$.
7. Trace líneas verticales en el resto de los puntos de $\log Q$ desconocido.
8. Marque las intersecciones de las curvas localizadas con las líneas verticales.
9. Algunas de las intersecciones se alinearán horizontalmente. Extienda esa línea hasta la ordenada del gráfico, en donde la lectura nos dará el valor de $\log c^2$. Para la primera línea $l=1$, para la segunda $l=2$ y así sucesivamente. Si todas las líneas horizontales dan esencialmente c , la longitud de esta translación unitaria está determinada. Nótese que pueden existir líneas "falsas" (Si no se encuentra consistencia en el patrón, trate otro grupo de líneas $h00$, $0k0$ y $hk0$).
10. Determine los índices del patrón desconocido: los índices h y k de los valores de $\log Q$ desconocidos son los de las difracciones $h00$ y $kh0$ de las curvas localizadas, y el valor de l

Fig. 7

ISOMETRIC-TETRAGONAL-HEXAGONAL INDEXING GRAPH

1. Plot the $\log Q$'s of the unknown x-ray powder pattern on a strip paper (in centimeters).
2. Check it against the Isometric Scale by slowly shifting the strip of paper toward the left. If all lines match the pattern is isometric. If not, proceed with the following steps.
3. Check the pattern for $h00$ and $hk0$ diffractions in the Tetragonal and the Hexagonal Scale by shifting the strip of paper to the left. If more than one match is obtained each one may be tested in the following steps.
4. The distance between the 0 mark on the strip of paper and the 100 line on the Scale is equal to $\log a^2$. The magnitude of the a unit translation can be calculated from that.
5. Move the strip of paper to the bottom horizontal line of the graph and mark the unknown $\log Q$'s along that line. The zero position of the strip should coincide with the same zero position of the graph.
6. Trace the $h00$ and $kh0$ diffraction marks along the curved lines of the graph.
7. Draw vertical lines through the remaining unknown $\log Q$'s.
8. Mark all the intersections of the traced curves and the vertical lines.
9. Some of these intersections will line up along a horizontal line. Extend these horizontal lines toward the vertical ordinate of the graph. The reading on the vertical ordinate gives $\log c^2$. For the first line $l=1$, for the second $l=2$, and so on. If all the horizontal lines give essentially the c , the length of that unit translation is determined. Note that there may be some "false" lines. (If no consistency is found in the pattern try another set of $h00$, $0k0$ and $hk0$ lines).
10. Index the unknown pattern. The h and k index of the unknown $\log Q$'s is that of the $h00$, $hk0$ diffractions of the traced curved lines and the value of l is that of the horizontal line of the three point intersections.

(hk0), (hkl) y (h0l), los índices pueden determinarse usando la escala tetragonal, encontrando tres grupos de coincidencias, que representen las tres translaciones unitarias.

En cristales monoclinicos y triclinicos, los parámetros desconocidos que necesitamos para determinar los índices son 4 y 6, respectivamente. Debido a esto, la determinación de estos índices por métodos gráficos, se hace impráctica. Un método analítico conveniente, es aquel introducido por T. Ito, para la solución de estos patrones, usando la ecuación de la red recíproca (ecuación 2).

La asunción básica del método de ITO (1950), es que las primeras dos difracciones (mayores d o menores Q) provienen de los dos espaciamentos interplanares mayores de la celda unitaria, y son iguales a difracciones de las dos translaciones unitarias más largas de la celda primitiva de la red desconocida. Para mayor simplicidad, esas son llamadas d_{100} y d_{010} respectivamente. Como $Q_{100} = a^*h^2$ y $Q_{010} = b^*k^2$, los valores de a y b pueden calcularse. El ángulo entre ellos es γ y puede obtenerse calculando Q_{110} asumiendo primero que $\gamma^* = 90^\circ$. Para un cristal triclinico no hay difracción que corresponda a ese Q, pero pueden haber dos Qs a distancias iguales, mayor y menor que aquella de Q_{110} de $\gamma^* = 90^\circ$ de esa distancia γ^* puede calcularse así:

$$Q_{110} (\gamma^* \neq 90^\circ) = a^{*2} + b^{*2} + 2a^*b^*\cos\gamma^* \quad (10-a)$$

$$Q_{110} (\gamma^* = 90^\circ) = a^{*2} + b^{*2} \quad (10-b)$$

$$Q_{110} (\gamma^* \neq 90^\circ) = a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^*\cos\gamma^* \quad (10-c)$$

Esto es, la distancia en escala entre el Q_{110} ($\gamma^* = 90^\circ$) y cada uno de los pares equidistantes, es $2a^*b^*\cos\lambda^*$. Como a^* y b^* ya se conocen, se puede calcular γ^* . Si en un patrón no existen los pares Q_{110} y $Q_{1\bar{1}0}$ puede usarse el mismo proceso para cualquier par de $hk0$ y $h\bar{k}0$.

El tercer Q más corto del patrón desconocido, puede asumirse como debido a la difracción (001), esto es, a menos que sea coplanar con a^* y b^* , en cuyo caso el tercer Q es igual a $Q_{1\bar{1}0}$ u otro Q_{hk0} . En estos casos, el próximo Q no coplanar se toma como Q_{001} . Los valores de α^* y β^* pueden calcularse a partir de Q_{0kl} y Q_{h0l} de la misma forma como γ^* se determinó a partir de los valores de Q_{hk0} .

En este punto, todos los parámetros triclinicos (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , y γ^*) se conocen y se pueden calcular todos los índices de las difracciones, usando diferentes valores (1, 2, 3, 4, ...) para h , k y l en la ecuación de la red recíproca (11-16). La celda unitaria obtenida de esta manera, es primitiva por definición. Esta puede ser o no la celda reducida, y el uso de una celda múltiple puede ser apropiado.

La celda unitaria reducida, puede determinarse a partir de cualquier celda primitiva, usando métodos analíticos, como los de Baud o Delaunay (AZAROFF y BUEGER, 1958). La necesidad geométrica (pero no necesariamente simétrica) para la escogencia de una celda múltiple, puede determinarse a partir de la geometría de la celda reducida. La tabla de Delaunay puede usarse para este propósito.

Cuando la celda unitaria final se ha escogido, es necesario transformar los índices obtenidos, en base a la celda primitiva del método de ITO. Esto puede hacerse, determinando la matriz de transformación axial de la primera celda a la final.

$$a_{final} = U_1a + V_1b + W_1c \quad (primera) \quad (11-a)$$

$$b_{final} = U_2a + V_2b + W_2c \quad (primera) \quad (11-b)$$

$$c_{final} = U_3a + V_3b + W_3c \quad (primera) \quad (11-c)$$

donde los valores U, V y W son el número entero de translaciones unitarias (a, b, c primeros) necesarios para transformar los primeros a, b y c en los finales.

Debido a que h, k y l son enteros recíprocos de a, b y c, la matriz de transformación axial puede usarse para la transformación de índices, haciendo U igual a h, V igual a k y W igual a l y asignando valores unitarios a a, b y c.

$$h_{final} = h_1 + k_1 + l_1 \quad (inicial) \quad (12-a)$$

$$k_{final} = h_2 + k_2 + l_2 \quad (inicial) \quad (12-b)$$

$$l_{final} = h_3 + k_3 + l_3 \quad (inicial) \quad (12-c)$$

Este patrón de transformación, en la forma de matriz es:

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Después de completar estos pasos, la determinación de índices de un patrón de difracción triclinico desconocido está completa. En la práctica puede no ser sencillo, ya que el método de ITO requiere la presencia de varios espaciamentos interplanares axiales, y otros (cerca de 30 ó 40 difracciones), y valores de d bien determinados (5 cifras significativas para los ds de ángulo alto). Además, la simetría verdadera del cristal, no se revela en el patrón de difracción, y la escogencia de la celda múltiple, no puede justificarse por coincidencias geométricas.

COMENTARIOS

El método para determinar los índices isométricos, tetragonales y hexagonales, introducido en este trabajo, tiene importantes ventajas sobre los métodos empleados previamente, las más importantes de las cuales se ilustran en las Figs. 3a, 8a y 8b, y se mencionan a continuación:

- 1) El gráfico isométrico bidimensional, se reemplaza por una escala unidimensional, y los distintos gráficos tetragonal y hexagonal, se reemplazan por un simple y sencillo gráfico bidimensional.
- 2) En lugar de determinar las relaciones c/a, se determinan las dimensiones de c y a.
- 3) El uso de logaritmos en la escala y en los gráficos, resalta las difracciones de ángulo alto, que son más precisas que las de ángulo bajo, debido a la presencia de la función seno en la expresión de Bragg, tal como se ilustra en la Fig. 9.
- 4) Este método no se restringe a aplicación gráfica. El procedimiento gráfico puede ser fácilmente programado para el uso del computador. Incluso las calculadoras progra-

mables más avanzadas pueden emplearse para obtener los valores de a y c y los índices de las líneas de patrones isométricos, tetragonales o hexagonales. Se han preparado programas para patrones isométricos, tetragonales y hexagonales, usando el calculador programable TI 59. Estos programas, y uno más simple para el método de Ito, pueden ser solicitados a los autores.

La desventaja más importante de este método es la necesidad de convertir los valores de d en log Q. Este requisito habría sido un problema mayor hace una década; sin embargo, hoy en día este problema está casi eliminado empleando calculadoras de mano, la mayoría de las cuales tiene programado el cálculo del recíproco de un número y de su logaritmo. Otra desventaja de este método es la necesidad de tener algunas difracciones del tipo hk0 en los patrones; afortunadamente éste no parece ser un problema serio, todos los patrones tetragonales y hexagonales que hemos estudiado tienen suficientes difracciones de este tipo.

Desde luego, este método, como otros, es influenciado grandemente por la calidad de los patrones de polvo. Mayor número y mejores valores de d aumentan la probabilidad de éxito. Desafortunadamente, no se pueden establecer requisitos mínimos, ya que éstos varían para diferentes patrones. Como regla general, podemos decir sin embargo, que los valores de d correspondientes a ángulos altos deben expresarse con cuatro dígitos correctos, y que por lo menos, deben existir 20 difracciones independientes.

Al igual que otros métodos para determinar índices, éste tampoco puede diferenciar entre tipos de celda unitaria. Decisiones concernientes a la naturaleza primitiva o centrada de la celda unitaria dependerán del análisis de las ausencias sistemáticas de ciertos tipos de difracción. En el caso de los sistemas isométrico, tetragonal y hexagonal hay sólo unos pocos tipos de celda unitaria posibles:

Sistema	Celda unitaria	Ausencias	Aumento en a y c en celdas múltiples
Isométrico	Primitiva	ninguna
	F-centrada	$h+k \neq 2n$, $h+l \neq 2n$, $h+l \neq 2n$	2a
Tetragonal	I-centrada	$h+k+l \neq 2n$	$\sqrt{2a}$
	Primitiva	ninguna
Hexagonal	I-centrada	$h+k+l \neq 2n$	$\sqrt{2a, 2c}$
	Primitiva	ninguna
	Romboédrica	$-h+k+l \neq 3n$	3a 3c

Desde luego, no sólo para una celda centrada pueden determinarse los índices en una celda primitiva, sino que lo opuesto también puede ocurrir; los índices de un patrón primitivo también pueden determinarse en una celda múltiple. En este último caso, sin embargo, puede ocurrir que los índices de algunas líneas no puedan determinarse, o que los índices determinados sean falsos.

TABLA 1
CONVERSION DE LOS PARAMETROS DEL ESPACIO DIRECTO A ESPACIO RECIPROCO

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al CONICIT, organismo que financió un proyecto de ayuda institucional para costear el sueldo del primer autor, durante su permanencia en la Escuela de Geología y Minas de la UCV.

BIBLIOGRAFIA

- AZAROFF, L. V. y M. J. BUEGER (1958) *The powder method*. Mc Graw-Hill, N. Y., 342 p.
- HULL, A. W. y W. P. DAVEY (1921) "Graphical determination of hexagonal and tetragonal crystal structures from x-ray data". *Phys. Rev.*, 17:549-570.
- ITO, T. (1950) *Studies in polymorphism*. Maruzen, Tokyo. 228 p.