C.N.E.A. Biblioteca
ARCHIVO PUBLICACIONES
Nº 1 AÑO 1977

01.77.03

PMM/A-219

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

TECNICAS EXPERIMENTALES DE DIFRACCION DE RAYOS X

"Determinación del parámetro de red en cristales cúbicos mediante el método de Cohen"

Jorge Daniel Hermida y Rodolfo J. Acuña

Buenos Aires-Argentina
1977

PMM/A-219

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

TECNICAS EXPERIMENTALES DE DIFRACCION DE RAYOS X

"Determinación del parámetro de red en cristales cúbicos mediante el método de Cohen"

Jorge Daniel Hermida y Rodolfo J. Acuña

Buenos Aires-Argentina
1977

RESUMEN

Este trabajo es una introducción al método de Cohen para calcular las dimensiones de la celda elemental mediante un diagrama de polvo de difracción de rayos X. Se analiza el método de extrapolación gráfica para el caso de cristales cúbicos y se muestra que el ajuste de los puntos experimentales por el método de cuadrados mínimos no es directamente aplicable en este caso, Estas dificultades han sido eliminadas en el método de Cohen que permite el cálculo del parámetro de red ajustando los valores del $sen^2\theta$ correspondiente a las lineas de difracción en reflexión. Se calcula el error del parámetro en función de la varianza del $sen^2\theta$ y se aplican estos resultados a la determinación del parámetro de red de la Ag.

I. Introducción

Sabemos que para cristales del sistema cúbico el parámetro de red 'a' viene dado por la expresión siguiente

$$a = d_{hk\ell}\sqrt{h^2+k^2+\ell^2} \qquad (1)$$

donde $d_{hk\ell}$ es el espaciado entre planos sucesivos de la familia de índices de Miller (h,k,ℓ). Esto significa entonces que midiendo el ángulo de difracción 2θ correspondiente a una línea $(hk\ell)$ de un diagrama de polvo puede calcularse $d_{hk\ell}$ a través de la ley de Bragg

$$2d\ \mathrm{sen}\theta=\lambda$$

y a partir de este determinar el valor del parámetro de red 'a'. En principio, este parámetro podría calcularse directamente a partir de cualquier valor $d_{hk\ell}$ mediante la ecuación (1). Sin embargo la sucesión de valores $d_{hk\ell}$ obtenidos experimentalmente no están afectados del mismo error. En efecto, diferenciando la ley de Bragg se obtiene:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta\ \mathrm{cotag}\theta$$

y teniendo en cuenta que

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d}$$

podemos expresar el error relativo del parámetro de red en la forma:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\Delta\theta\ \mathrm{cotag}\theta \qquad (2)$$

Esto significa que el error $\Delta a/a$ debido a un error $\Delta\theta$ en la determinación del ángulo de difracción tiende teoricamente a cero cuando θ se aproxima a $\pi/2$. Este resultado no es nada mas que una concecuencia de la forma de la ley de Bragg. Vemos entonces que la determinación precisa del parámetro de red debe realizarse utilizando solo

aquellas líneas correspondiente los ángulos altos, esto es por ejemplo para $2\theta>120$ grados. De esta manera los sucesivos valores experimentales 'a_e' se aproximam al valor verdadero 'a_v' a medida que 2θ crece y en principio podemos encontrar el valor mas preciso del parámetro 'a' extrapolado para $2\theta = 2\pi$.

En este trabajo se analiza el método de extrapolación gráfica aplicado a la medición del parámetro de red de la plata. Posteriormente se explica el método de Cohen y se muestra como algunas limitaciones del cálculo por extrapolación se ven satisfactoriamente superadas. Finalmente se desarrolla un método que permite expresar el error del parámetro en función de los errores casuales de observación.

II. Método por Extrapolación

Para que el cálculo por extrapolación sea posible es necesario conocer la forma explícita de la ecuación (2), esto es la dependencia de $\Delta\theta$ con el ángulo de difracción. Un estudio detallado de los errores sistemáticos asociados a las distintas técnicas experimentales nos muestra que el error $\Delta\theta$ varía con el ángulo θ en la forma:

$$\Delta\theta = Kg(\theta) \tag{3}$$

donde K es una constante cuyo valor depende de la magnitud de los errores sistemáticos y $g(\theta)$ es una función cuya expresión es distinta para cada técnica experimental. Reemplazando (3) en (2) se obtiene:

$$\frac{\Delta a}{a} = -K \cot ag\theta . g(\theta)$$

o bien

$$\frac{\Delta a}{a} = K\ f(\theta) \tag{4}$$

A la función $f(\theta)$ se la llama función de extrapolación y en general, exceptuando el caso del difractómetro de polvo, cumple con la condición:

$$\lim_{\theta \to \pi/2} f(\theta) = 0$$

la cual significa que como habiamos dicho los efectos de los errores sistemáticos instrumentales tienden a anularse cuando θ se aproxima a $\pi/2$. Ahora bien, el valor verdadero 'a_v' del parámetro está acotado dentro de una franja determinada por el error sistemático Δa_e, esto es

$$a_e - \Delta a_e < a_v < a_e + \Delta a_e$$

y si consideramos el límite superior, podemos escribir esta ecuación en la forma:

$$a_e = a_v - \Delta a_e$$

Si tenemos en cuenta que

$$\Delta a_e = a_e K\ f(\theta) \simeq a_v\ K\ f(\theta)$$

finalmente obtenemos

$$a_e = a_v - a_v\ K\ f(\theta) \qquad (5)$$

Por lo tanto si los valores experimentales a_e del parámetro, correspondientes a valores de $\theta > 60$ grados, se llevan a un gráfico a_e versus $f(\theta)$, la extrapolación lineal de estos puntos para $\theta = \pi/2$ permite obtener directamente el valor verdadero a_v.

El análisis puede hacerse graficamente trazando la recta que mejor ajusta los puntos experimentales. También es posible, al menos en principio, hacer un ajuste por cuadrados mínimos evitando asi errores personales de apreciación. Sin embargo el método no resulta aplicable directamente aqui en suforma corriente, puesto que este está basado en la hipótesis de que todos los puntos experimentales tienen el mismo peso estadístico, hipótesis que en el caso presente no se cumple pues el error Δa_e asociado a cada punto varía con el ángulo de acuerdo a la formula (4). Además el error de la abcisa $f(\theta)$ no es despreciable frente al valor de la ordenada a_e como habitualmente se supone, lo cual complica aun mas la aplicación del método. Lo que se hace habitualmente entonces es trazar graficamente una recta, dándole mas importancia o mas "peso" a los puntos correspondientes a valores de θ próximos a $\pi/2$.

La aplicación de este método resulta bastante práctica para hacer una determinación rápida del parámetro de red y en general la precisión es razonable para muchas aplicaciones corrientes. En los casos donde se requiere mayor precisión de la medida debe utilizarse el método de Cohen, que veremos a continuación, con el cual quedan eliminados los errores personales de apreciación y además tiene la ventaje que el cálculo puede extenderse a casos de sistemas no cúbicos.

III. Método Cohen

Este método, lo mismo que el anterior, se aplica cuando existe una expresión matemática simple de la función de extrapolación $f(\theta)$, que tiene en cuenta como hemos dicho los errores sistemáticos asociados con el método experimental.

Si elevamos al cuadrado los términos de la ley de Bragg y diferenciamos, resulta:

$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} \quad , \quad \Delta(\operatorname{sen}^2\theta) = \frac{\lambda^2}{4}\,(-2d)^3\,\Delta d$$

$$\frac{\Delta(\operatorname{sen}^2\theta)}{\operatorname{sen}^2\theta} = -\,2\,\frac{\Delta d}{d}$$

y como $\frac{\Delta d}{d} = K\,f(\theta)$

se obtiene

$$\frac{\Delta(\operatorname{sen}^2\theta)}{\operatorname{sen}^2\theta_{exp}} = -2K\,f(\theta)$$

Finalmente:

$$\Delta(\operatorname{sen}^2\theta) = D\,f(\theta)\,\operatorname{sen}^2\theta_{exp}\ , \qquad (6)$$

con $-2K=D$.

Si expresamos ahora la variación del $\operatorname{sen}^2\theta$ en la forma

$$\Delta\operatorname{sen}^2\theta = \operatorname{sen}^2\theta_{exp} - \operatorname{sen}^2\theta_{verd.} \qquad (7)$$

siendo

$$\operatorname{sen}^2\theta_{verd.} = \frac{\lambda^2}{4a_v^2}(h^2+k^2+\ell^2) \tag{8}$$

y reemplazando (6) y (8) en (7) resulta:

$$\operatorname{sen}^2\theta_{exp} = \frac{\lambda^2}{4a_v^2}(h^2+k^2+\ell^2)+D\ f(\theta)\ \operatorname{sen}^2\theta_{exp}. \tag{9}$$

y podemos escribir esta expresión de la siguiente manera:

$$\operatorname{sen}^2\theta_{exp} = C\alpha_k + A\delta_k \tag{10}$$

donde hemos llamado:

$$C = \frac{\lambda}{4a_v^2}\ ,\quad A=D/10$$

$$\alpha_k = (h^2+k^2+\ell^2)\quad ,\qquad \delta_k = 10\ f(\theta_k)\ \operatorname{sen}^2\theta_k\ . \tag{11}$$

indicando el subíndice k la línea correspondiente del diagrama. El hecho de haber introducido un factor 10 en δ_k se debe a la conveniencia de trabajar con cantidades comparables con α_k en los cálculos que siguen.

La determinación de las constantes C y A puede realiarse resolviendo la ecuación (10) simultaneamente para un par de líneas del diagrama o para todos los pares posibles y calculando el promedio de los valores obtenidos. Sin embargo un procedimiento mucho mas apropiado y que permite reducir al mínimo el efecto de los errores casuales de observación consiste en aplicar a la expresion (10) el principio de cuadrados mínimos. De acuerdo con este método la ecuación (10) no se satisfase exactamente sino que debe escribirse en la forma

$$(C\alpha_k + A\delta_k - \operatorname{sen}^2\theta_k) = E_k$$

donde E_k es una cantidad asociada al error de observación de la linea k, y los valores A y C que mejor ajustan los puntos experimentales son aquellos que hacen mínima la suma de los cuadrados de dicha cantidad. Esto es, debe cumplirse la condición:

$$\sum_k E_k^2 = \sum_k /C\alpha_k+A\delta_k-\operatorname{sen}^2\theta_k)^2 = \text{mínimo}.$$

Derivando respecto de C y A e igualando a cero, se obtienen las ecuaciones normales que permiten el cálculo de dichos coeficientes:

$$C \sum_k \alpha_k^2 + A \sum_k \alpha_k \delta_k = \sum_k \alpha_k \operatorname{sen}^2\theta_k$$

$$C \sum_k \alpha_k \delta_k + A \sum_k \delta_k^2 = \sum_k \delta_k \operatorname{sen}^2\theta_k \qquad (12)$$

Ahora bien, en este cálculo se ha considerado que la longitud de onda λ de la radiación es una constante, hipótesis que en realidad no es válida pues λ puede tomar distintos valores λ_{α_1}, λ_{α_2}, λ_β etc. de acuerdo a la línea de difracción que corresponda. Por este motivo es necesario normalizar la ecuación (9) respecto de un valor promedio de la longitud de onda

$$\bar{\lambda} = \frac{2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{3}$$

De esta manera para una línea correspondiente a λ_{α_1} por ejemplo la expresión (9) queda

$$\left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda_{\alpha_1}}\right)^2 \operatorname{sen}^2\theta_k = \frac{\bar{\lambda}^2}{4a_v^2}\alpha_k + A\left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda_{\alpha_1}}\right)^2 \delta_k$$

y para líneas correspondientes a λ_{α_2} y λ_β se obtienen expresiones equivalentes reemplazando el factor $\beta_{\alpha_1} = (\bar{\lambda}/\lambda_{\alpha_1})^2$ por $\beta_{\alpha_2} = (\bar{\lambda}/\lambda_{\alpha_2})$ y $\beta_\beta = (\bar{\lambda}/\lambda_\beta)^2$, respectivamente.

En resumen vemos que en lugar de aplicar el método de mínimos cuadrados al gráfico a_e vs $f(\theta)$ con las dificultades ya mencionadas, el cálculo de Cohen consiste en aplicar cuadrados mínimos a los valores obserbados de $\operatorname{sen}^2\theta$. Esto permite calcular el parámetro de red a través del coeficiente C, eliminando el error sistemático y reduciendo al mínimo el efecto de los errores casuales de observación.

Sin embargo, la influencia de estos errores sobre la precisión del valor obtenido no es conocida. De este problema nos ocuparemos pues en el parágrafo siguiente.

IV. Estimación del error del parámetro

Aqui desarrollaremos un método que permita expresar el error del parámetro en función de los errores casuales de observación. Como hemos visto la ley de Bragg puede expresarse:

$$\alpha = \frac{4a_v^2}{\lambda^2} \operatorname{sen}^2\theta \tag{13}$$

y si existe un error sistemático tal que

$$\frac{\Delta a}{a} = K\ f(\theta)$$

podemos escribir de acuerdo a la ecuación (9)

$$\alpha_k = \frac{4a_v^2}{\lambda^2} \operatorname{sen}^2\theta_k |1 - D\ f(\theta)|$$

Por comparación con la ec.(13) podemos llamar

$$(\operatorname{sen}^2\ \theta_k)_{corregido} = \operatorname{sen}^2\theta_k |1-D\ f(\theta)|$$

y entonces será:

$$\alpha_k = \frac{4\ a_v^2}{\lambda^2} (\operatorname{sen}^2\theta_k)_{corregido} \tag{14}$$

que establece el cumplimiento de la ley de Bragg para los valores experimentales corregidos.

Los valores experimentales $X_k=(\operatorname{sen}^2\theta_k)_{corr.}$ y $Y_k = \alpha_k$ pueden ser ajustados por una función lineal del tipo $y_k=b\ x_k$ aplicando el princípio de cuadrados mínimos, esto es haciendo mínima la expresión:

$$S = \sum_k \frac{(x_k-X_k)^2}{u_k}$$

siendo $u_k=Var(\operatorname{sen}^2\theta_k)_{corr.}$ y $v_k=Var(\alpha_k)=0$.

Procediendo como siempre, esto es hacieno $\partial S/\partial b=0$ se obtiene:

$$b= \frac{\sum_k Y_k^2\ /\ u_k}{\sum_k X_k\ Y_k/\ u_k} \tag{15}$$

Ahora bien, teniendo en cuenta X_k, Y_k son variables experimentales independientes entre si, se demuestra que

$$Var(b) = \sum_k \left(\frac{\partial b}{\partial X}\right)_{X=X_k} u_k + \sum_k \left(\frac{\partial b}{\partial Y}\right)_{Y=Y_k} v_k$$

con v_k=o para nuestro caso. En base a estas dos últimas ecuaciones, un cálculo simple muestra que

$$\frac{Var(b)}{b^2} = \frac{\sum_k Y_k^2 / u_k}{(\sum_k X_k Y_k / u_k)^2}$$

y teniendo en cuenta que

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{2b} \simeq \frac{\sigma b}{2b} \qquad \text{donde } \sigma b = (Varb)^{1/2}$$

obtenemos finalmente:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(\sum_k Y_k^2 / u_k)^{1/2}}{2 \sum_k X_k Y_k / u_k} \tag{16}$$

Con lo cual hemos logrado expresar el error relativo del parámetro de red en función de las variables experimentales $(sen^2\theta)_{corr.}$,α_k , y de la varianza $u_k = Var(sen^2\theta)_{corr.}$

V. Experiencia

Para determinar el parámetro de red de la plata se utilizó una muestra de alta pureza, Ag 99,999%. Las limaduras de 40μ de tamaño aproximadamente fueron recocidas durante dos minutos a 100°C para evitar efectos de ensanchamiento de linea por distorsión de la red cristalina. El diagrama de polvo que obtenido con una cámara de Debye-Scherrer de 57,3mm de diámetro utilizando radiación de Cu no filtrada. La posición de las líneas fueron determinadas repitiendo diez veces cada medida, con un visor que tiene una apreciación de 0,05mm. Para el cálculo del parámetro fueron utilizadas las seis últimas líneas a saber:

línea (333, 511) K_β, K_{α_1} y K_{α_2}

línea (422) K_{α_1} y K_{α_2}

línea (440) K_β

V.1. Procedimiento

Llamaremos: $2\theta_k$: valor angular del anillo k

$2\theta_{kj}$: valor angular de la medición j-ésima de la serie de medidas del anillo k.

1º) Medición de $2\theta_{kj}$ y cálculo de $\overline{2\theta_k}$.

2º) Cálculo de a_k y $f(\overline{\theta_k})$. Para el caso de la cámara de Debye-Scherrer es $f(\overline{\theta_k})=\cos^2\overline{\theta}_k$.

3º) Cálculo de a_v y D mediante el método de Cohen utilizando los valores α_k y $\overline{2\theta_k}$.

4º) Cálculo de $\mathrm{sen}^2\theta_{kj}/_{corr.}$ y $\overline{\mathrm{sen}^2\theta_k}/_{corr.}$

5º) Cálculo de $u_k = \frac{1}{10} \sum_{j=1}^{10} |(\mathrm{sen}^2\theta_{kj})_{corr.} - \overline{(\mathrm{sen}^2\theta_k)_{corr.}}|^2$

V.2. Método por extrapolación

En la tabla I se muestran los valores obtenidos para el cálculo del parámetro de red de la plata por extrapolación gráfica:

TABLA I

λ	$\overline{2\theta_k}$	α_k	$\cos^2\overline{\theta_k}$	a_k(Å)
K_β	124.61	27	0.216	4.08496
K_{α_1}	135.03	24	0.1463	4.08394
K_{α_2}	135.65		0.1425	4.08502
K_β	149,23	32	0.0704	4.08402
K_{α_1}	156.87	27	0.0402	4.08531
K_{α_2}	158.25		0.0356	4.08563

Llevando estos resultados a un gráfico a_k versus $\cos^2\theta$ (fig.1) el valor extrapolado resulta

$$a_v = (4{,}0858 \pm 0{,}0008)\ \text{Å}$$

El gráfico ha sido trazado dándole mas peso a los puntos de ángulos majores y el error ha sido estimado a partir de las rectas de máxima y mínima pendiente.

Es conveniente agregar que el cálculo puede ser refinado si en el gráfico de la fig.1 se incluyen también los errores Δa_k de cada punto experimental. Estos se pueden calcular mediante la fórmula (4) utilizando un primer valor de K obtenido de la pendiente del mismo gráfico. Trazando nuevamente la recta e iterando este procedimiento dos o tres veces puede obtenerse un mejor ajuste de los puntos experimentales y unacota mas precisa del error.

V.3. Aplicación del método de Cohen y cálculo del error

Con los valores de $2\overline{\theta_k}$ y α_k que figuran en la tabla I se obtuvieron los siguientes valores de C y A:

$$C = 0{,}0356056$$

$$A = 9{,}66 \times 10^{-5}$$

de donde:

$$a_v = \frac{\overline{\lambda}}{2\sqrt{C}} = 4{,}08539\ \text{Å}$$

$$D = 9{,}66 \times 10^{-4}$$

Para el cálculo del error se utilizaron los siguientes valores que se muestran en la tabla II, y se obtuvo

$$\eta(a_v) = 0{,}905 \times 10^{-4}$$

con lo cual podemos poner finalmente:

$$a_v = (4{,}0854 \pm 0{,}0004)\ \text{Å}$$

TABLA II

α_k	$\overline{(sen^2\theta)}_{corr.}$	$u_k \times 10^7$
27	0.783829	3.632
24	0.853611	2.329
	0.857399	1.102
32	0.929543	0.813
27	0.959767	1.069
	0.964384	0.171

Vemos pues que si bien los valores obtenidos por los dos métodos son coincidentes dentro del error de cada medida, el método de Cohen proporciona un valor mas preciso, que es independiente de los errores personales de apreciación asociados a la construcción gráfica.

Conclusión

Utilizando una cámara de Debye-Scherrer de 57.3 mm de diámetro y midiendo la posición de las lineas de difracción con un visor que aprecia 0.05 mm, se puede determinar el valor del parámetro de red de la Ag mediante el método de Cohen con un error de una parte en 10.000. Este error se ha calculado en función de la var($sen^2\theta$) y esta cantidad se puede determinar o bien repitiendo diez veces la lectura de cada linea, como en el caso presente, o en función del valor absoluto del error $\Delta\Theta$ de cada linea del diagrama. Naturalmente para aumentar la precisión de la medida debe utilizarse una cámara de mayor diámetro. También es posible mejorar la lectura de las lineas de difracción utilizando un visor mas preciso o un foto-densitómetro.

Referencias

- Cullity,B.D., "Elements of X Ray Diffraction", Addison Wesley, Reading (Mass.), 1959.
- Klug,H.P. y Alexander,L.E., "X Ray Diffraction Procedures for Policrystalline and Amorphous Materials", John Wiley and Sons. Inc., New York, (1954).
- Demning,W.E., "Sample Design in Business Research", John Wiley and Sons,N.Y.
- Guest,P.G., "Numerical Methods of Curve Fitting", Cambridge at the University Press (1961).

Este trabajo fue realizado en su mayor parte en el Departamento de Materiales de la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, y en su parte final fue completado en el INSTITUTO DE FISICA Y QUIMICA DE SAN CARLOS, Universidad de San Pablo, Brasil.

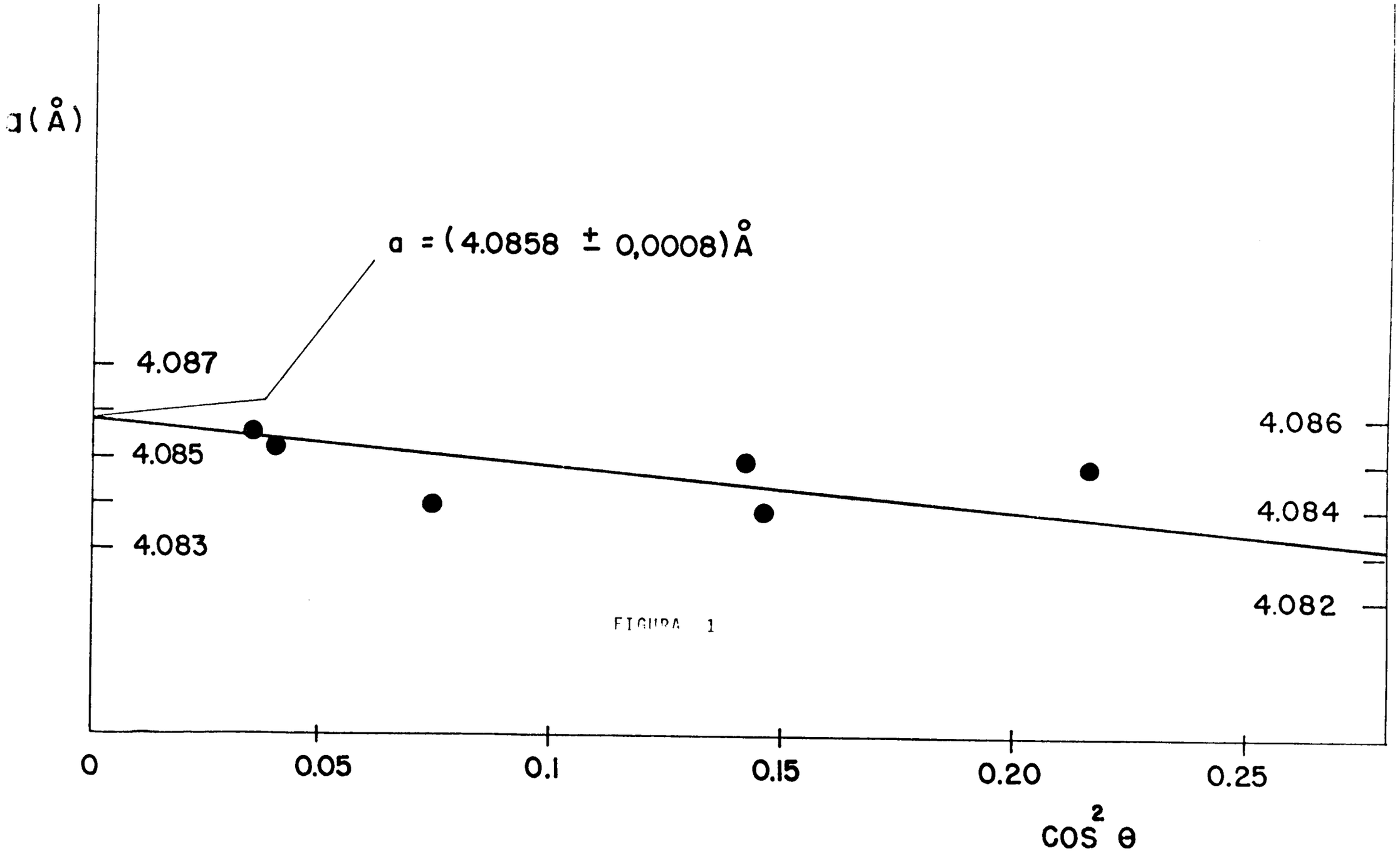
a (Å)
a = (4.0858 ± 0,0008) Å
4.087
4.085
4.083
4.086
4.084
4.082
0
0.05
0.1
0.15
0.20
0.25
cos² θ

FIGURA 1

APÉNDICE A

AJUSTE POR CUADRADOS MÍNIMOS

Supongamos que se tiene un cojunto de puntos experimentales $(X_k Y_k)$ que en princípio siguen una ley del tipo $y=f(x)$, siendo $f(x)$ la función de ajuste. La aplicación más simple del princípio de cuadrados mínimos consiste en imponer la condición

$$S = \sum_k (y_k - Y_k)^2 = \text{Mínimo} \qquad (A1)$$

Esto significa hacer mínima la suma de los cuadrados de las diferencias de las ordenadas entre los valores experimentales y la función de ajuste, Fig.A1.

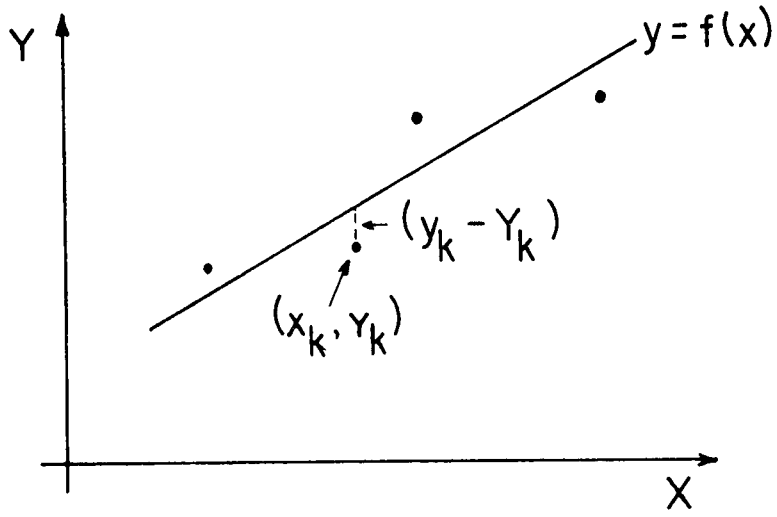

Fig.A1

Sin embargo, nosotros no conocemos los valores teóricos y_i. Para solucionar este problema se toma como variable independiente x_i a los valores experimentales X_i, lo que es equivalente a decir que el error en la abcisa es despreciable frente al error en la ordenada. Se tiene entonces que la expresión anterior se calcula en la forma

$$S = \sum_k |Y_k - f(X_k)|^2 \qquad (A2)$$

En cambio, si ambas variables tienen errores comparables debemos escribir entonces

$$S = \sum_k (y_k - Y_k)^2 + (x_k - X_k)^2$$

Es decir, ahora hacemos mínima la suma cuadrática de las distâncias perpendiculares a la curva de ajuste, fig.A2.

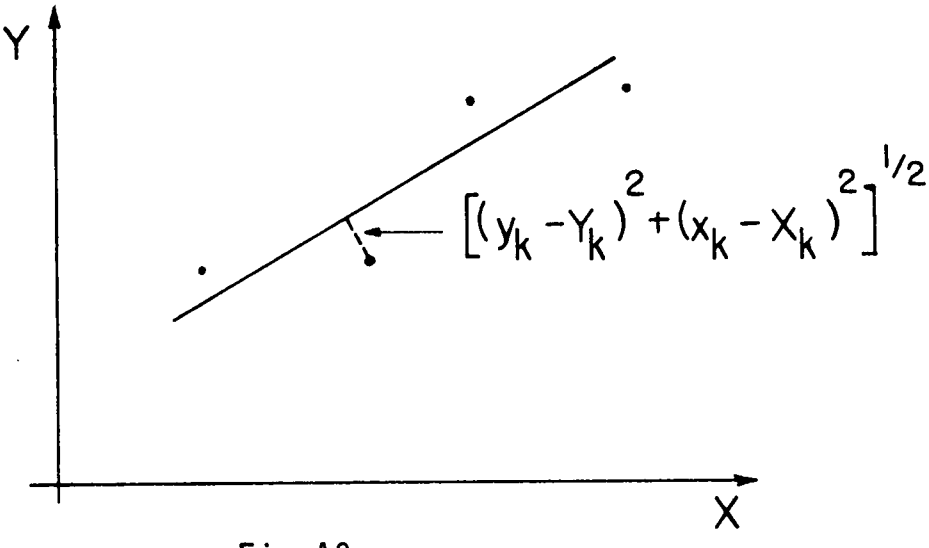

Fig.A2

Lo que se hace en este caso es remplazer $y_k = f(x_k)$ y luego hacer mínima la expresión S con respecto a x_i

$$\frac{\partial S}{\partial x_k} = 0$$

Ahora bien, consideremos el caso en que cada medida experimental esta afectada de errores casuales diferentes. Entonces, es necesario modificar las expresiones A1 y A2, teniendo en cuenta el peso estadístico correspondiente a cada dato experimental. En general llamaremos

$$\text{Peso de } Y_k = W_{Y_k} = \frac{1}{v_k}, \quad v_i = Var(Y_i): \text{ varianza } (Y_i)$$

$$\text{Peso de } X_k = W_{X_k} = \frac{1}{u_k}, \quad u_i = Var(X_i)$$

$$v_k = \frac{1}{N} \sum_j^N (Y_k - \bar{Y}_k)^2$$

N: número de veces que se mide la variable Y_k.

$$u_i = \frac{1}{N} \sum_j^N (X_{kj} - \bar{X}_k)^2$$

En los casos en que no es posible calcular v_k o u_k por la imposibilidad de realizar varias mediciones de cada variable, puede tomarse

$$u_k = (\Delta X_k)^2 \qquad v_k = (\Delta Y_k)^2$$

donde ΔX_i y ΔY_i son los errores absolutos correspondientes. La ecuación A2 se escribe en este caso como

$$S = \sum_k \frac{(Y_k - y_k)}{v_k} + \frac{(X_k - x_k)^2}{u_k}$$

En el caso de que, o bien $v_k=0$, lo que es equivalente a $y_k=Y_k$, o $u_k=0$, lo que significa $x_k=X_k$, entonces la ecuación anterior se escribe

$$S = \sum_k \frac{(X_k - x_k)^2}{u_k} \quad \text{o} \quad S = \sum_k \frac{(Y_k - y_k)^2}{v_k}$$

APENDICE B

CALCULO DEL PARAMETRO DE RED
PROGRAMA PARA LA CALCULADORA HEWLETT PACKARD 9100B

El programa resuelve el sistema de ecuaciones normales (12) cuya solución es :

$$C = \frac{\sum' S_k^2 \sum \alpha_k \operatorname{sen}^2 \theta_k - \sum' \alpha_k S_k \sum' S_k \operatorname{sen}^2 \theta_k}{\sum \alpha_k^2 \sum' S_k^2 - \left(\sum \alpha_k S_k\right)^2}$$

$$A = \frac{\sum' \alpha_k^2 \sum' S_k \operatorname{sen}^2 \theta_k - \sum' \alpha_k \operatorname{sen}^2 \theta_k \sum' \alpha_k S_k}{\sum' \alpha_k^2 \sum' S_k^2 - \left(\sum' \alpha_k S_k\right)^2}$$

donde las cantidades indicadas son las siguientes:

$$S_k = 10 \operatorname{sen}^2 2\theta_k^{*} \qquad C = \frac{\bar{\lambda}^2}{4 a_v^2}$$

$$\alpha_k = h^2 + k^2 + l^2 \qquad A = D/10$$

$$D = -2K$$

* $S_k = 10 \operatorname{sen}^2 \theta_k \, f(\theta_k)$ $\qquad f(\theta_k) = a^2 \theta_k$ · Debye Scherrer

INSTRUCCIONES

Impresor: variable Y on.

---GO TO (-∞)

Entrar programa en memoria.

---GO TO (+∞).

Entrar subrutina.

---GO TO (-∞)

CONTINUE

Pantalla

0	Z
0	Y
k	X

Ingresar datos

$\beta k \rightarrow$ registro (+7)

$Y_k \rightarrow Y$

$X_k \rightarrow X$

---CONTINUE

no ← Ultima entrada? → si

---SET FLAG

---CONTINUE

Imprime C y A.

APENDICE C

CALCULO DEL ERROR DEL PARAMETRO

PROGRAMA PARA LA CALCULADORA HEWLETT PACKARD 9100B

El programa calcula la ecuación (16).

INSTRUCCIONES

---GO TO (+oo)

Entrar programa en memoria

---END

---CONTINUE

→ Pantalla

0	Z
0	Y
k	X

Ingresar los datos

$u_k \rightarrow Z$

$sen^2\theta|_{cor} \rightarrow X$

$\alpha_k \rightarrow Y$

---CONTINUE

no — Ultima entrada?

si

---SET FLAG

---CONTINUE

Pantalla: η (a) aparece en el registro Y

Title CALCULO DEL PARAMETRO DE RED (pag.1)

HEWLETT · PACKARD

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
-0 0	clear				
1	x→( )				
2	+				
3	d				
4	x→( )		LIMPIA LOS REGIS-		
5	+		TROS DE MEMORIA		
6	c				
7	x→( )				
8	+				
9	b				
a	1				
b	x→( )				
c	+				
d	a				
-1 0	stop		$x_k=(2\theta_k)$	$y_k=\alpha_k$	
1	IF FLAG				
2	8		DESPUES DE LA		
3	4		ULTIMA ENTRADA		
4	x→( )				
5	+				
6	9				
7	GO TO				
8	sub				
9	+				
a	0				
b	0				
c	↓				
d	↑				
-2 0	x				
1	x⇄y				
2	y⇄( )				
3	+				
4	d				
5	+		$\Sigma\delta_i^2$		
6	y⇄( )				
7	+				
8	d				
9	↓				
a	x				
b	x⇄y				
c	y⇄( )				
d	+				

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
-3 0	b				
1	+			$\Sigma\alpha_i\delta_i$	
2	y⇄( )				
3	+				
4	b				
5	↓				
6	Roll ↓				
7	x				
8	x⇄y				
9	y⇄( )				
a	+				
b	c				
c	+			$\Sigma\alpha_i^2$	
d	y⇄( )				
-4 0	+				
1	c				
2	y→( )				
3	+				
4	8				
5	x→( )				
6	+				
7	9				
8	x⇄y				
9	2				
a	%				
b	↓				
c	sen x				
d	↑				
-5 0	x				
1	x→( )				
2	+				
3	7				
4	x				
5	↓				
6	x				
7	Roll ↓				
8	x⇄y				
9	x→( )				
a	+				
b	f			$\Sigma\delta_i \operatorname{sen}^2\theta_i$	
c	+				
d	y→( )				

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
-6 0	+				
1	f				
2	x→( )				
3	+				
4	8				
5	x⇄y				
6	↓				
7	x				
8	x→( )				
9	+				
a	e				
b	+			$\Sigma\alpha_i \operatorname{sen}^2\theta_i$	
c	y→( )				
d	+				
-7 0	e				
1	x→( )				
2	+				
3	a				
4	↑		INCREMENTO de		
5	1		CONTADOR		
6	+				
7	y→( )				
8	+				
9	a				
a	0				
b	Roll ↓				
c	x⇄y				
d	↓				

Storage

	+	−
c	$\Sigma\alpha_i \operatorname{sen}^2\theta_i$	
b	$\Sigma\alpha_i \operatorname{sen}^2\theta_i$	
d	$\Sigma\delta_i^2$	
c	$\Sigma\alpha_i^2$	
b	$\Sigma\alpha_i\delta_i$	
a	n (contador)	
9	$2\theta_i$	
8	α_i	
7	β_i	
6		
5		
4		
3		
2		
1		
0		

Title CALCULO DEL PARAMETRO DE RED (pag. 2)

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
-8 0	GO TO				
1	-				
2	1				
3	0				
4	x←( )				
5	+				
6	d				
7	↑				
8	x←( )				
9	+				
a	c				
b	x				
c	x←( )				
d	+				
-9 0	b				
1	↑				
2	x				
3	↓				
4	-				
5	x←( )				
6	+				
7	e				
8	↑				
9	x←( )				
a	+				
b	d				
c	x←				
d	x←( )				
-a 0	+				
1	b				
2	y⇄( )				
3	+				
4	f				
5	x⇄y				
6	x				
7	x⇄y				
8	y⇄( )				
9	+				
a	f				
b	-				
c	↓				
d	x⇄y				

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
-b 0	%			c	
1	PRINT				
2	x←( )				
3	+				
4	c				
5	x⇄y				
6	x←( )				
7	+				
8	f				
9	x				
a	x←( )				
b	+				
c	e				
d	y⇄( )				
-c 0	+				
1	b				
2	x				
3	ROLL↑				
4	y⇄( )				
5	+				
6	b				
7	ROLL↓				
8	x⇄y				
9	-				
a	↓				
b	x⇄y				
c	%			A	
d	PRINT				
-d 0	STOP				
1	END				
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
a					
b					
c					
d	SUBRUTINA				

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
+d 0	sen x				
1	↑				
2	x				
3	x←( )				
4	7				
5	x				
6	1				
7	0				
8	x				
9	RETURN			δ_i	
a					
b					
c					
d					
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
a					
b					
c					
d					

Storage

	+	−
f	$\Sigma \delta_i \operatorname{sen}^2 \theta_i$	
e	$\Sigma \alpha_i \operatorname{sen}^2 \theta_i$	
d	$\Sigma \delta_i^2$	
c	$\Sigma \alpha_i^2$	
b	$\Sigma' \alpha_i \delta_i$	
a	n (contador)	
9	$2\theta_i$	
8	α_i	
7	β_i	
6		
5		
4		
3		
2		
1		
0		

HEWLETT · PACKARD

Title CALCULO DEL ERROR DEL PARAMETRO

Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z	Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z	Step	Key	Code	Display x	Display y	Display z
-d 0	clear					3 0	x⇄y					0					
1	x→( )					1	↓					1					
2	f					2	GO TO					2					
3	x→( )					3	0					3					
4	e					4	8					4					
5	1					5	f			$\Sigma x_j y_j / u_j$		5					
6	x→( )					6	↑					6					
7	d					7	1					7					
8	stop		α_k	$sen^2 \theta_k$	u_k	8	x⇄y					8					
9	if flag					9	%					9					
a	3					a	e		$\sum_j y_j^2 / u_j$			a					
b	5					b	$\sqrt{x}$					b					
c	x					c	x					c					
d	ROLL ↓					d	2					d					
1 0	x⇄y					4 0	%			$n(\theta_0)$		0					
1 1	%					1	STOP					1					
2	x⇄y					2	END					2					
3	y⇄( )					3	—					3					
4	f			$\Sigma x_j y_j / u_j$		4						4					
5	+					5						5					
6	y⇄( )					6						6					
7	f					7						7					
8	↓					8						8					
9	x⇄y					9						9					
a	↑					a						a					
b	x					b						b					
c	↓					c						c					
d	x⇄y					d						d					
2 0	%					0											
1	e			$\Sigma y_j^2 / u_j$		1											
2	+					2											
3	y→( )					3											
4	e					4											
5	x→( )					5											
6	d					6											
7	↑					7											
8	1		AUMENTO DE CONTADOR			8											
9	+					9											
a	y→( )					a											
b	d					b											
c	0					c											
d	ROLL ↓					d											

Storage

	+	−
c		
b		
a		
9		
8		
7		
6		
5		
4		
3		
2		
1		
0		

HEWLETT·PACKARD