

**CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA POR DIFRACCIÓN DE  
RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS DE UN NUEVO FOSFATO DE BARIO Y  
VANADIO (IV)**

**ARTURO RAFAEL TURIZO DONADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2005**

**CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA POR DIFRACCIÓN DE  
RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS DE UN NUEVO FOSFATO DE BARIO Y  
VANADIO (IV)**

**ARTURO RAFAEL TURIZO DONADO**

Trabajo de Grado presentado como  
requisito parcial para optar al título  
de Químico

Director: JOSÉ ANTONIO HENAO MARTINEZ  
Químico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2005**

A mis Padres  
Alipio y Bulcania  
A mi Esposa  
Olga Lucia  
A mis Hermanos  
Roberto y Manuel

Cuando se recibe todo el apoyo necesario  
de nuestros seres queridos,  
el logro de nuestras metas y el camino de la vida  
se hace más fácil;  
por eso quiero agradecerles profundamente y dedicarles  
la presente investigación  
a DIOS  
por permitirme escalar un peldaño más en la vida,  
a mis padres y abuelos  
por su incansable esfuerzo y apoyo,  
por enseñarme mucho de lo poco que se sabe de la vida,  
para hacer de mi un hombre de principios y actitudes  
a mi esposa  
que en todo momento me brinda su ayuda, respaldo y amor,  
a mis hermanos  
por su constante e invaluable apoyo.

## **AGRADECIMIENTOS**

*El autor expresa sus más sinceros agradecimientos y de manera muy especial a los Doctores: José Antonio Henao Martínez, Jaime Pradilla Sórzano y Carlos Alexander Trujillo por su apoyo, dirección, confianza y continuo interés por mi formación profesional y personal.*

*Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por su valiosa colaboración en la presente investigación.*

*A los Doctores Martha Eugenia Niño Gómez y Jorge Martínez Téllez, por su evaluación y sugerencias al presente trabajo.*

*A todos los miembros del laboratorio de difracción de Rayos-X en especial a Deyanira Fuentes Silva, Angélica María Carreño, Jesús Andelfo Pinilla Miguel Ángel Ramos, Oscar Carrillo José Luis Pinto y Hernando Camargo.*

*Y a todas aquellas que de una u otra forma colaboraron en la realización del presente estudio.*

## **CONTENIDO**

	<b>pág</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>2. ANTECEDENTES.</b>	3
<b>2.1 LOS FOSFATOS DE VANADIO TETRAVALENTE.</b>	3
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.</b>	7
<b>3.1 GENERALIDADES SOBRE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.</b>	7
<b>3.1.1 Geometría de los cristales.</b>	7
<b>3.1.2 Sistemas cristalinos.</b>	8
<b>3.2 PLANOS E INDICES DE MILLER.</b>	8
<b>3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR UN CRISTAL.</b>	10
<b>3.4 LA LEY DE BRAGG Y LA REFLEXIÓN DE LOS RAYOS -X.</b>	12
<b>3.5 MÉTODOS EXPERIMENTALES DE DIFRACCIÓN.</b>	14
<b>3.5.1 Método del polvo policristalino.</b>	14
<b>3.5.1.1 Geometría del espacio recíproco en un polvo policristalino.</b>	14

<b>3.5.1.2</b> Equipos para muestras policristalinas.	16
<b>3.5.1.2.1</b> Cámara de Debye-Scherrer.	16
<b>3.5.1.2.2.</b> Cámara de focalización.	17
<b>3.5.1.2.3</b> El difractómetro de polvo.	18
<b>3.5.1.2.4</b> Generalidades del difractómetro.	19
<b>3.5.1.3</b> Tratamiento de datos.	21
<b>3.5.1.3.1</b> Alisamiento o smoothing.	21
<b>3.5.1.3.2</b> Sustracción del ruido de fondo o background.	22
<b>3.5.1.3.3</b> Eliminación de $K\alpha_2$ .	23
<b>3.5.1.3.4</b> Localización de los picos.	23
<b>3.5.1.4</b> Análisis cualitativo.	23
<b>3.5.1.5</b> Asignación de índices a los perfiles de difracción (Indexación).	24
<b>3.5.1.5.1</b> Dicvol04.	25
<b>3.5.1.5.2</b> Treor90.	25
<b>3.5.1.6</b> Figuras de mérito.	25

<b>3.5.1.7</b> Grupo Espacial.	27
<b>3.5.1.8</b> Determinación del número de moléculas en la celda unidad.	28
<b>3.5.1.9</b> Refinamiento de las constantes de la celda unidad.	29
<b>3.5.2</b> Método para monocristales.	29
<b>3.5.2.1</b> Teoría de rotación y oscilación.	30
<b>3.5.2.2</b> Monocristal estacionario.	33
<b>3.5.2.3</b> Técnicas de monocristal móvil.	33
<b>3.5.2.3.</b> Técnicas de monocristal giratorio.	33
<b>3.5.2.3.2</b> Método de cristal oscilatorio.	34
<b>3.5.2.3.3</b> Método de Weissenberg.	34
<b>3.5.2.3.4</b> Método de Precesión de Buerger.	35
<b>3.5.2.4</b> Equipos para monocristales.	35
<b>3.5.2.4.1</b> Cámara de Weissenberg.	35
<b>3.6</b> MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	37
<b>3.6.1</b> Preparación de la muestra.	40

<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	41
<b>4.1 SÍNTESIS.</b>	41
<b>4.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS -X.</b>	41
<b>4.2.1 Técnica de difracción en polvo.</b>	41
<b>4.2.1.1 Preparación, montaje y medición de las diferentes relaciones molares.</b>	42
<b>4.2.1.2 Corrección de los datos de difracción.</b>	42
<b>4.2.1.3 Análisis cualitativo.</b>	43
<b>4.2.1.4 Indexado de las reflexiones.</b>	43
<b>4.2.1.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido.</b>	44
<b>4.2.1.6 Cálculo de la densidad (<math>\rho</math>).</b>	45
<b>4.2.1.7 Cálculo del número de moléculas por celda unidad (Z).</b>	45
<b>4.2.1.8 Asignación del grupo espacial de cristalización.</b>	46
<b>4.2.1.9 Refinamiento de las constantes de la celda unidad.</b>	46
<b>4.2.2 Caracterización por monocristal.</b>	46
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	48

<b>5.1 ANÁLISIS CUALITATIVO.</b>	48
<b>5.2 INDEXADO DE LAS REFLEXIONES Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD.</b>	61
<b>5.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.</b>	63
<b>5.4 CÁLCULO DE LA DENSIDAD (<math>\rho</math>).</b>	67
<b>5.5 CÁLCULO DEL NÚMERO DE ÁTOMOS POR CELDA UNIDAD (Z).</b>	67
<b>5.6 CÁLCULO DE GRUPO ESPACIAL.</b>	67
<b>5.7 REFINAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS.</b>	68
<b>5.8 ESTUDIO DEL MONOCRISTAL.</b>	69
<b>6. CONCLUSIONES.</b>	79
<b>7. RECOMENDACIONES.</b>	81
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	82
<b>ANEXOS</b>	

## LISTA DE TABLAS

	pág
<b>Tabla 1.</b> Relaciones axiales y angulares de los sistemas cristalinos.	9
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de presencias sistemáticas de las reflexiones h, k, l en los distintos tipos de redes.	28
<b>Tabla 3.</b> Condiciones para la no-extinción de las reflexiones asociadas con elementos de simetría traslacional.	28
<b>Tabla 4.</b> Condiciones experimentales para la medición de para los reactivos $V_2O_5$ y $Ba(PO_3)_2$ . y las relaciones molares $V_2O_5/Ba(PO_3)_2 = (0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0)$ .	42
<b>Tabla 5.</b> Condiciones experimentales establecidas para la medición del difractograma en polvo de la relación $V_2O_5/Ba(PO_3)_2 = (0.5+Si)$ .	43
<b>Tabla 6.</b> Las 5 reflexiones más intensas del $Ba(PO_3)_2$ en $V/P = 0.1$ y algunos picos del nuevo material.	49
<b>Tabla 7.</b> Las 5 reflexiones más intensas del $Ba(PO_3)_2$ en $V/P = 0.2$ y algunos picos Del nuevo material.	50
<b>Tabla 8.</b> Las 5 reflexiones más intensas del $Ba(PO_3)_2$ en $V/P = 0.3$ y algunos picos Del nuevo material.	51
<b>Tabla 9.</b> Las 5 reflexiones más intensas del $Ba(PO_3)_2$ en $V/P = 0.4$ y algunos picos Del nuevo material.	52
<b>Tabla 10.</b> Reflexiones del $(Ba(PO_3)_2)$ que desaparecen y de l nuevo material que aparecen en el rango 21-23( $2\theta$ ).	53
<b>Tabla 11.</b> Reflexiones del $(Ba(PO_3)_2)$ que desaparecen y del nuevo material que aparecen en el rango 26-31( $2\theta$ ).	54
<b>Tabla 12.</b> Reflexiones que desaparecen del $(Ba(PO_3)_2)$ y del nuevo material que aparecen en el rango 38-43( $2\theta$ ).	55

<b>Tabla 13.</b> Relaciona las 5 reflexiones más intensas entre del V2O5 y Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> en V/P=0.5.	56
<b>Tabla 14.</b> Reflexiones correspondientes a la relación V/P=0.5.	57
<b>Tabla 15.</b> Proceso de indexado de la fase principal y la fase secundaria por DICVOL04 y NBS*AIDS83	61
<b>Tabla 16.</b> Parámetros de celda unidad para las fases obtenidas del indexado (DICVOL04 y TREOR90).	62
<b>Tabla 17.</b> Porcentajes atómicos para V/P=0.5 en la zona oscura .	63
<b>Tabla 18.</b> Porcentajes atómicos para V/P=0.5 en la zona clara .	63
<b>Tabla 19.</b> Porcentajes atómicos para la relación V/P=0.5 en una partícula aislada .	64
<b>Tabla 20.</b> Porcentajes atómicos para la relación V/P=0.3 en la partícula grande.	64
<b>Tabla 21.</b> Porcentajes atómicos para la relación V/P=0.3 en la partícula clara .	65
<b>Tabla 22.</b> Índices de Miller de 20 reflexiones para cálculo de grupo espacial de la fase principal.	67
<b>Tabla 23.</b> Parámetros de la celda unidad mediante refinamiento con (NBS*AIDS83) de la fase principal	68
<b>Tabla 24.</b> Valores de los índices de Miller para las reflexiones obtenidas con NBS*AIDS83 para la composición BaVP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .	69

## LISTA DE FIGURAS

	pág
<b>Figura 1.</b> Estructuras de los fosfatos: a) $\text{Na}_2\text{VP}_2\text{O}_8$ y b) $\text{BaV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$	6
<b>Figura 2.</b> Red espacial.	7
<b>Figura 3.</b> Celda unidad.	8
<b>Figura 4.</b> Difracción por un arreglo lineal de centros difractantes.	11
<b>Figura 5.</b> Difracción en una sucesión lineal de átomos.	12
<b>Figura 6.</b> Descripción de la ley de Bragg.	13
<b>Figura 7.</b> Representación de Ewald.	15
<b>Figura 8.</b> Serie de esferas de puntos recíprocos.	16
<b>Figura 9.</b> Cámara cilíndrica o de Debye -Scherrer.	17
<b>Figura 10.</b> Fundamento geométrico de las cámaras de focalización.	18
<b>Figura 11.</b> Geometría del difractómetro Rigaku.	19
<b>Figura 12.</b> Diagrama principal del difractómetro de rayos-X.	20
<b>Figura 13.</b> Cristal monoclinico montado por el eje $a$	30
<b>Figura 14.</b> Rotación del cristal por un eje real y la intersección del plano recíproco con la esfera de reflexión.	30
<b>Figura 15.</b> Condición de la red recíproca para la difracción.	31
<b>Figura 16.</b> Difracción sucesiva por líneas de puntos de la red recíprocas.	31
<b>Figura 17.</b> Difracción del nivel superior de la red recíproca.	32
<b>Figura 18.</b> Registro de una línea de puntos en una fotografía cilíndrica.	32

<b>Figura 19.</b> Cámara Weissenberg.	36
<b>Figura 20.</b> Esquema de la cámara con tres planos recíprocos .	36
<b>Figura 21.</b> Esquema de la cámara Weissenberg .	37
<b>Figura 22.</b> Microscopio Electrónico de Barrido.	38
<b>Figura 23.</b> Esquema microscopio electrónico de barrido.	39
<b>Figura 24.</b> Picnometro Micromeritics 1330 de gas.	45
<b>Figura 25.</b> Reactivo Ba (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> comparado con la tarjeta PDF-2 N°43-0518	48
<b>Figura 26.</b> Reactivo V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comparado con la tarjeta PDF-2 N° 41-1426	49
<b>Figura 27.</b> Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.1 .	50
<b>Figura 28.</b> Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.2 .	51
<b>Figura 29.</b> Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.3 .	52
<b>Figura 30.</b> Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.4 .	53
<b>Figura 31.</b> Evolución del pico más intenso en la fase de interés.	54
<b>Figura 32.</b> Desaparición de los picos más intensos del fosfato de bario.	55
<b>Figura 33.</b> Desaparición de los picos más intensos del fosfato de bario.	56
<b>Figura 34.</b> Análisis cualitativo para la relación V/P = 0,5.	57
<b>Figura 35.</b> Análisis cualitativo para las relaciones V/P = 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0 .	59
<b>Figura 36.</b> Evolución del pico más intenso de l nuevo material en las relaciones V/P = 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0.	60
<b>Figura 37.</b> Evolución de los picos de l nuevo material en las relaciones V/P = 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0.	61
<b>Figura 38.</b> Monocristal montado en capilar (V/P=0,5).	71
<b>Figura 39.</b> Fotografía de oscilación (Weissenberg).	71
<b>Figura 40.</b> Fotografía de el nivel cero (Weissenberg).	72

<b>Figura 41.</b> Monocristales del nuevo material.	72
<b>Figura 42.</b> Material de la relación $V/P=0,1$ .	73
<b>Figura 43.</b> Material de la relación $V/P=0,2$ .	74
<b>Figura 44.</b> Material de la relación $V/P=0,3$ .	74
<b>Figura 45.</b> Material de la relación $V/P=0,4$ .	75
<b>Figura 46.</b> Material de la relación $V/P=0,5$ .	75
<b>Figura 47.</b> Material de la relación $V/P=0,6$ .	76
<b>Figura 48.</b> Material de la relación $V/P=0,75$ .	76
<b>Figura 49.</b> Material de la relación $V/P=0,8$ .	77
<b>Figura 50.</b> Material de la relación $V/P=0,9$ .	77
<b>Figura 51.</b> Material de la relación $V/P=1,0$ .	78

## LISTA DE ANEXOS

	pág
<b>Anexo A.</b> Salida de datos correspondientes a los picos de los difractogramas de las relaciones ( $V/P = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9$ y $1.0$ )	88
<b>Anexo B.</b> Entrada y salida de datos para indexar la relación $V/P=0.5$ mediante los programas DICVOL04 y TREOR90	112
<b>Anexo C.</b> Entrada y salida de datos para el cálculo del mejor grupo espacial mediante el programa Chekcell.	122
<b>Anexo D.</b> Entrada y salida de datos para el refinamiento de las constantes de la Fase principal mediante el programa NBS	124

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>BSE:</b>	back scattered electrons o electrones retrodispersados
<b>CCDC:</b>	cambridge crystallographic data centre .
<b>CHEKCELL:</b>	programa de refinamiento para muestras de polvo por DR-X.
<b>DICVOL04:</b>	programa de indexado de muestras de polvo por DR-X.
<b>DR-X:</b>	difracción de rayos-X.
<b>DS:</b>	slit de divergencia.
<b>F<sub>N</sub>:</b>	figura de mérito de smith y zinder.
<b>ICDD:</b>	internacional centre for diffraction data.
<b>MEB:</b>	microscopia electrónica de barrido.
<b>M<sub>N</sub>:</b>	figura de mérito de wolf.
<b>NBS*AIDS83:</b>	programa para generación y refinamiento de datos.
<b>PDF-2:</b>	powder diffraction File.
<b>RR:</b>	rendija receptora.
<b>RSm:</b>	slit receptora del monocromador.
<b>TREOR90:</b>	programa de indexado de muestras en polvo por DR-X.

**TITULO: CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS DE UN NUEVO FOSFATO DE BARIO Y VANADIO (IV)\***

**AUTOR: TURIZO DONADO, Arturo Rafael\*\***

**PALABRAS CLAVES: Caracterización Cristalográfica, Fosfato de Bario y Vanadio (IV), Microscopia Electrónica de Barrido,**

**DESCRIPCIÓN**

En los últimos años ha surgido un especial interés hacia la síntesis de fosfatos de vanadio de metales de transición, los cuales ofrecen expectativas de aplicaciones en la industria petroquímica, debido a sus posibles propiedades catalíticas, físicas y químicas; y en el campo de la investigación estructural por la generación de nuevas y complejas estructuras cristalinas.

En la presente investigación se caracterizó por difracción de rayos-X de muestras policristalinas el material obtenido de diferentes relaciones molares de  $V_2O_5/Ba(PO_3)_2$  (relaciones V/P = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9 y 1.0), sintetizadas en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia.

La relación molar que presentó el material de interés fue  $V_2O_5/Ba(PO_3)_2=0.5$ , donde se identificaron dos fases mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. La fase principal en mayor proporción corresponde a un nuevo fosfato de bario y vanadio (IV) que cristalizó en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/m$  (No. 11) con parámetros de celda unidad  $a=8.862(1)\text{Å}$ ,  $b=3.7152(1)\text{Å}$ ,  $c=7.7928(1)\text{Å}$ ,  $\beta=14.41(1)^\circ$ ,  $V=233.48\text{Å}^3$  y fórmula  $BaVP_2O_8$ . La fase secundaria en menor proporción cristalizó en el sistema monoclinico, con parámetros de celda unidad  $a=8.7065(1)\text{Å}$ ,  $b=5.6154(1)\text{Å}$ ,  $c=6.8765(1)\text{Å}$  y  $\beta=102.46(1)^\circ$  con relación estequiométrica  $BaVP_2O_6$ .

Como una sugerencia para trabajos posteriores es importante determinar la estructura del nuevo material  $BaVP_2O_8$ , por esta razón se recomienda optimizar las condiciones termodinámicas y cinéticas de la reacción en la relación molar V/P=0.5 con el fin de obtener buenos monocristales que permitan elucidar su estructura.

---

\* Tesis de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química.  
Programa de Química  
Dir: José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

**TITLE: X-RAY DIFFRACTION CHARACTERIZATION CRYSTALLOGRAPHIC OF  
SAMPLES POLICRISTALINAS OF A NEW PHOSPHATE OF BARIUM AND  
VANADIUM (IV) \***

**AUTHOR: TURIZO DONADO, Arturo Rafael.\*\***

**KEY WORDS: Crystallographic Characterization, Phosphate of Bario and Vanadio (IV),  
Scanning Electron Microscopy.**

**ABSTRACT**

In the last years a special interest has arisen towards the phosphate synthesis of vanadium in transition metals, which offer expectatives of applications in petrochemical industry, due to their possible catalytic, physical and chemical properties; and in the field of the structural research by the generation of new and complex crystalline structures.

In the present study the obtained material of different relations was characterized by ray-X diffraction of samples polycrystallines molars from  $V_2O_5/Ba(PO_3)_2$  (relations V/P = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9 and 1.0), synthesized in the Laboratory of Heterogeneous Catalysis at the University Nacional de Colombia.

The molar relation that the interest material in interest was  $V_2O_5/Ba(PO_3)_2=0.5$ , where two phases by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy were identified. The main phase in greater proportion corresponds to a new phosphate of barium and vanadium(IV) that crystallized in the monoclinic system, space group P21/m (No. 11) with cell parameters unit  $a=8.862(1)\text{\AA}$ ,  $b=3.7152(1)\text{\AA}$ ,  $c=7.7928(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=14.41(1)^\circ$ ,  $V=233.48\text{\AA}^3$  and  $BaVP_2O_8$  formula. The secondary phase in smaller proportion crystallized in the monoclinic system, with cell parameters unit  $a=8.7065(1)\text{\AA}$ ,  $b=5.6154(1)\text{\AA}$ ,  $c=6.8765(1)\text{\AA}$  and  $\beta=102.46(1)^\circ$  with stequiometric relation  $BaVP_2O_6$ .

As a suggestion for later works is important to determine the structure of the new  $BaVP_2O_8$  material, therefore it is recommended to optimize the thermodynamic and kinetic conditions of the reaction in the molar relation V/P=0.5 with the purpose of obtaining good monocystals that allow to develop their structure.

---

\* Thesis work.

\*\* Faculty of Sciences, School of Chemistry.  
Program of Chemistry.

Dir: José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los Estudios realizados en los últimos años sobre nuevos materiales han tomado auge de manera sorprendente. Entre las diferentes clases de materiales, ha surgido el interés especial hacia la síntesis de fosfatos de vanadio de metales de transición, los cuales ofrecen expectativas de aplicaciones en la industria petroquímica, debido a sus posibles propiedades catalíticas, físicas y químicas; y en el campo de la investigación estructural por la generación de nuevas y complejas estructuras cristalinas (Wang, 1991).

La química inorgánica ofrece una gran variedad de fosfatos de vanadio, muchos de ellos hidratados o hidrogenados, donde el vanadio se encuentra en un estado de oxidación (V). Sin embargo, se han estudiado pocos fosfatos de vanadio (IV) en donde el grupo  $\text{OH}^-$  no se halla presente en la estructura. La química de estos fosfatos de vanadio (IV) presenta muchas expectativas, debido a la gran flexibilidad del número de coordinación del vanadio en donde este elemento puede exhibir una coordinación octaédrica o piramidal (Grandin, 1992).

El presente trabajo tuvo como objetivo caracterizar por difracción de rayos  $\text{-X}$  de polvo las muestras de diferentes relaciones molares de  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  (relaciones V/P = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9 y 1.0), en el proceso de síntesis de un nuevo material con posible fórmula  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{16}$ , con el fin de identificar cualitativamente por esta técnica la relación molar óptima de V/P para la formación del nuevo material. Estas relaciones molares fueron sintetizadas en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia por Carlos Alexander Trujillo (reacciones sólido-sólido a altas temperaturas).

La relación molar óptima entre el  $\text{V}_2\text{O}_5$  y el  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  obtenida para la síntesis del nuevo material fue 0.5, en la cual se identificaron dos fases mediante difracción de rayos  $\text{-X}$  y microscopía electrónica de barrido; una fase (principal) en mayor proporción y una secundaria en menor proporción. Por difracción de rayos  $\text{-X}$  de muestras policristalinas se caracterizó cristalográficamente y por microscopía electrónica se calculó la relación atómica de la fórmula.

La fase principal que esta en mayor proporción corresponde a un nuevo fosfato de bario y vanadio el cual es un material cristalino que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/m$  (No. 11) con parámetros de celda unidad  $a = 8.862(1)\text{Å}$ ,  $b = 3.7152(1)\text{Å}$ ,  $c = 7.7928(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 114.41(1)^\circ$  y  $V = 233.48\text{Å}^3$  y fórmula  $BaVP_2O_8$ , la fase secundaria en menor proporción es un material cristalino, la cual podría ser también un nuevo fosfato de bario y vanadio, que cristaliza en el sistema monoclinico, con parámetros  $a = 8.7065(1)\text{Å}$ ,  $b = 5.6154(1)\text{Å}$ ,  $c = 6.8765(1)\text{Å}$  y  $\beta = 102.46(1)^\circ$  con posible formula  $BaVP_2O_6$ .

De la relación molar (V/P = 0.5) se escogió un pequeño cristal el cual se estudio por la técnica de monocristal mediante el método Weissenberg, obteniéndose los parámetros cristalográficos de celda unidad:  $a=8.01385(1)\text{Å}$ ,  $b=5.12180(1)\text{Å}$ ,  $c=7.7423(1)\text{Å}$  y  $\beta=90^\circ$ .

Finalmente los resultados obtenidos en polvo y monocristal se compararon para la culminación de la caracterización cristalográfica del nuevo material, obteniéndose que los datos obtenidos por monocristal no son los mismos calculados en polvo debido a que el monocristal utilizado para el análisis no era de muy buena calidad.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 LOS FOSFATOS DE VANADIO TETRAVALENTE

Hasta épocas recientes, los fosfatos de vanadio con metales alcalinos donde el vanadio presenta un estado de oxidación +4, eran compuestos relativamente escasos. A este hecho se suma que el pirofosfato de vanadilo  $(VO)_2P_2O_7$ , es un eficiente catalizador para la oxidación selectiva de hidrocarburos (*n*-butano y *n*-buteno a anhídrido maléico), por lo cual se inició el estudio de nuevas estructuras con sistemas AV(IV)-PO, donde A representa el catión metálico (Lii, 1991; Tsai, 1991; G Centi, 1993). La intención de hallar promotores para la fase activa en las reacciones de oxidación ha conducido a la síntesis de compuestos nuevos donde el vanadio y el fósforo coexisten. En el sistema A/V/P/O (A = catión metálico) se conocen varios trabajos de estos compuestos de los cuales se destacan los siguientes:

En 1983 Johnson y Jacobson (Wang, 1991), sintetizaron una serie de compuestos con fórmula  $A_xVOPO_4 \cdot yH_2O$  por reacciones de intercalación redox de  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  con ioduros en medio acuoso. Esta fue la primera reacción de intercalación en la cual el proceso de transferencia de carga fue químico y no electroquímico (Wang, 1991).

Estos novedosos compuestos han sido clasificados en dos series: los monofosfatos y los difosfatos de vanadio tetravalente, con la característica común en todos ellos de presentar enlaces cortos de V-O con longitud de enlace aproximada de 1.6 Å (Grandin, 1992).

El Vanadio tetravalente tiene la habilidad de formar grupos vanadil, los cuales adoptan principalmente dos coordinaciones; la coordinación 5 ( $VO_5$ ) la cual corresponde a una geometría bipirámida triangular y la coordinación 6, ( $VO_6$ ) con geometría octaédrica las cuales presentan estructuras abiertas que involucran túneles o capas (Grandin, 1992; Lii, 1992; Lii, 1993; Liu, 1993).

El compuesto  $Ca(VO)_2(PO_4)_2$  se sintetizó hidrotermicamente y se determinó su estructura por difracción de rayos-X (DRX) de un monocristal, el cual cristaliza en un sistema ortorrómbico

no centrosimétrico, con grupo espacial Fdd2 (No. 43) y parámetros de celda unidad  $a = 11.795 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.7841 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.190 \text{ \AA}$ ,  $V = 1338.5 \text{ \AA}^3$  con  $Z = 8$ . La estructura del  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  consiste de cadenas infinitas de octaedros  $\text{VO}_6$  formando enlaces cruzados con los grupos fosfatos para formar una estructura tridimensional, estas cadenas presentan dos tipos de enlaces V-O cortos y largos alternantes. Este tipo de estructuras contiene canales intersticiales, en donde se encuentra localizado el catión  $\text{Ca}^{+2}$ . Esta estructura pertenece a la familia  $\text{AVOPO}_4$  (A = metal alcalino) (Lii, 1992).

En 1992 se reportó el trabajo del compuesto  $\text{Na}_2\text{VP}_2\text{O}_8$  el cual fue sintetizado hidrotérmicamente y cuya estructura (Figura 1a) fue determinada por difracción de Rayos-X de monocristal. Este material cristaliza en un sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{P}2_1/c$  (No. 14) y parámetros de celda unidad  $a = 7.7178 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.3233 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2871 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.49^\circ$ ,  $V = 637.6 \text{ \AA}^3$  con  $Z = 4$ . Esta estructura consiste de capas paralelas de  $[\text{VP}_2\text{O}_8]$  correspondiente a los planos  $[010]$  donde los cationes de sodio se encuentran formando estructuras tipo sándwich y las capas están descritas por cadenas de  $\text{VP}_2\text{O}_4$  y  $\text{VP}_2\text{O}_8$  en la dirección  $c$ . Además, en las unidades de  $\text{VP}_2\text{O}_{11}$  con octaedros  $\text{VO}_6$ , se encontró que el octaedro  $\text{VO}_6$  se alterna con el tetraedro del  $\text{PO}_4$ . Una importante anotación es que estas estructuras poseen un oxígeno libre por cada  $\text{VO}_6$  octaédrico y por cada  $\text{P}_2\text{O}_7$  se encontró igualmente que el  $\text{VO}_6$  octaédrico exhibe un enlace corto anormal característico del ion de vanadio (Benhamada, 1992).

Dos ortofosfatos ternarios de vanadio (IV),  $\text{RbVOPO}_4$  y  $\text{CsVOP}_4$  fueron sintetizados hidrotermicamente y se determinó su estructura por difracción de rayos-X de monocristal. Sus estructuras cristalizan en el sistema ortorrómbico, grupo espacial  $\text{P}2_12_12_1$  (No. 19) con  $a = 7.8669 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5848 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3771 \text{ \AA}$ ,  $V = 499.8 \text{ \AA}^3$  con  $Z = 4$  para  $\text{RbVOPO}_4$  y  $a = 7.8669 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6146 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8035 \text{ \AA}$ ,  $V = 549.9 \text{ \AA}^3$  con  $Z = 4$  para  $\text{CsVOPO}_4$ . Estos dos compuestos presentan en su estructura túneles que se interceptan a lo largo de cada abscisa, en donde el catión del metal alcalino se encuentra localizado en dicha intersección. Al mismo tiempo las estructuras  $\text{AMOPO}_4$  (A = Metal alcalino, M = Ti, V), están constituidas por pirámides de  $\text{VO}_5$  y tetraedros de  $\text{PO}_4$ . En la cual uno de los grupos fosfatos se encuentra coordinado con el átomo de vanadio (V) (Lii, 1993; Liu, 1993).

La síntesis hidrotérmica del  $\text{Ba}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la cual requirió la presencia de nitrato de zinc y del hidróxido de tetrametilamonio fue estudiada su estructura por difracción de rayos  $\text{-X}$  de muestras monocristalinas obteniéndose la siguiente información cristalográfica: sistema de cristalización monoclinico, grupo espacial  $\text{C2/m}$  (No. 12) con parámetros de celda unidad  $a = 12.420 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.219 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.941 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.52^\circ$ ,  $V = 435.55 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 2$  (Harrison, 1994).

La caracterización estructural de los materiales  $\text{Na}_{0.50}\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{K}_{0.50}\text{VOPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  se analizó mediante la técnica de difracción de rayos  $\text{-X}$  de monocristal. El estudio estructural reportó que los materiales cristalizaron en el sistema triclinico, grupo espacial  $\text{P}\bar{1}$  (No. 2), con parámetros de celda unidad  $a = 6.2851 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.284 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.262 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80.30^\circ$ ,  $\beta = 87.434^\circ$ ,  $\gamma = 89.94^\circ$ ,  $V = 515.7 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 4$  para  $\text{Na}_{0.50}\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $a = 6.282 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.285 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.679 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.11^\circ$ ,  $\beta = 72.84^\circ$ ,  $\gamma = 89.98^\circ$ ,  $V = 251.9 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 2$  para  $\text{K}_{0.50}\text{VOPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (Wang, 1991).

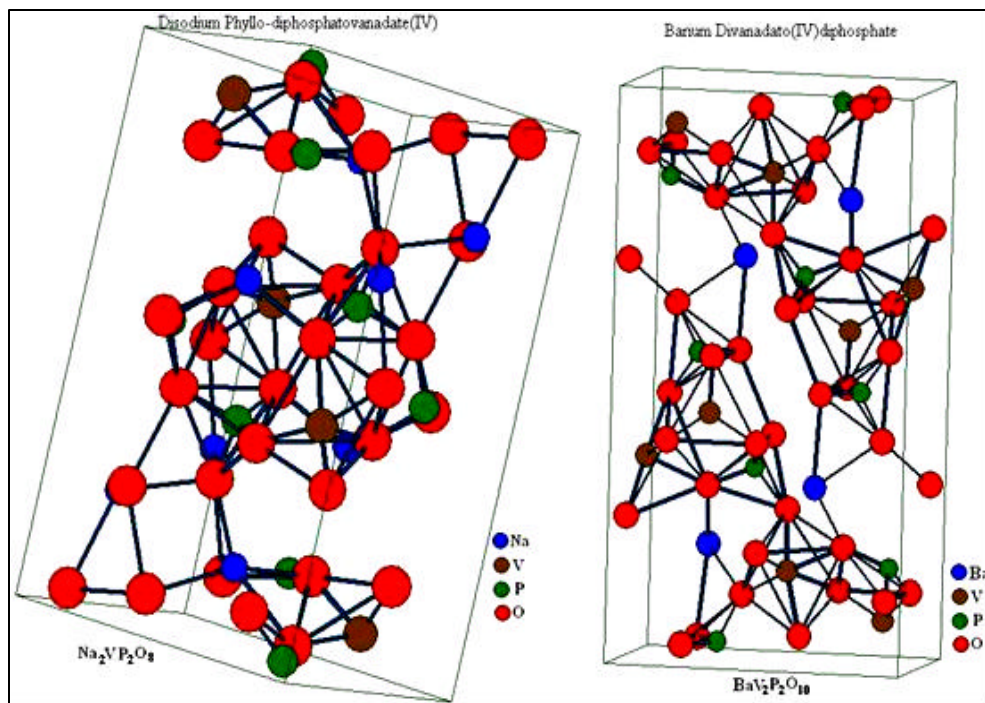
Kang y colaboradores realizaron la síntesis hidrotérmica y determinaron la estructura por difracción de rayos- $\text{X}$  de monocristal de dos fosfatos con formula general  $\text{A}(\text{VO}_2)\text{PO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ )  $\text{Ba}(\text{VO}_2)\text{PO}_4$  y  $\text{Sr}(\text{VO}_2)\text{PO}_4$ . Ambos compuestos cristalizaron en sistemas monoclinicos, con grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$  (No. 14), presentando parámetros de celda unidad  $a = 5.616 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.062 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.727 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.90^\circ$ ,  $V = 493.1 \text{ \AA}^3$ , con  $Z = 4$ , para el compuesto  $\text{Ba}(\text{VO}_2)\text{PO}_4$  y  $a = 5.43 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.846 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.517 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.60^\circ$ ,  $V = 455.3 \text{ \AA}^3$ , con  $Z = 4$  para el compuesto  $\text{Sr}(\text{VO}_2)\text{PO}_4$ . Los monocristales crecieron hidrotérmicamente a  $503 \text{ K}$ . Estas estructuras contienen capas de fosfatos tetraédricos y octaédricos distorsionadas. Las distorsiones octaédricas corresponden a los grupos de  $\text{VO}_6$  (Kang, 1992).

La síntesis del difosfato de vanadio (IV)  $\text{BaV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$  con una estructura túnel (Figura 1b) fue analizada por difracción de rayos  $\text{-X}$  de monocristal el cual cristalizó en un sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$  (No.14), con parámetros de celda  $a = 5.2204 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1702 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.3247 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.757^\circ$ ,  $V = 780.6 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 4$ . El fragmento tridimensional  $\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_5$  se puede describir por la formación de la pirámide trigonal  $\text{V}_2\text{O}_5$  y la tetraédrica  $\text{PO}_4$ . La

existencia de unidades  $V_2O_{10}$  implican la existencia de una pirámide de  $V_2O_5$  así como la de un octaedro  $VO_6$  los cuales también fueron observados en otros fosfatos (Grandin, 1992).

Los compuestos  $Ca_2V(PO_4)(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  y  $Ca_2V(PO_4)(P_2O_7)$  fueron sintetizados hidrotérmicamente a 230 y 450 °C respectivamente y analizados por difracción de rayos -X de monocristal reportando los siguientes resultados: el  $Ca_2V(PO_4)(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/c$  (No. 15), con parámetros de celda  $a = 7.531 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.522 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.149 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.52^\circ$ ,  $V = 980.6 \text{ \AA}^3$  y  $Z = 4$ , el  $Ca_2V(PO_4)(P_2O_7)$  cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (No. 14) con parámetros de celda unidad  $a = 6.391 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.6362 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.071 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.26^\circ$ ,  $V = 798.3 \text{ \AA}^3$  con  $Z = 4$ . La estructura de los compuestos hidratados consiste de grupos  $[V(PO_4)_{2/2}(HPO_4)_{4/2}]$  en la dirección  $[101]$  los cuales están unidos por enlaces  $O-Ca-O$  en donde los átomos de calcio se encuentran localizados entre las capas y los fragmentos están constituidos por octaedros  $VO_6$ , tetraedros  $PO_4$  y grupos  $P_2O_7$  (Lii, 1992).

**Figura 1.** Estructuras de los fosfatos: a)  $Na_2VP_2O_8$  y b)  $BaV_2P_2O_{10}$ .

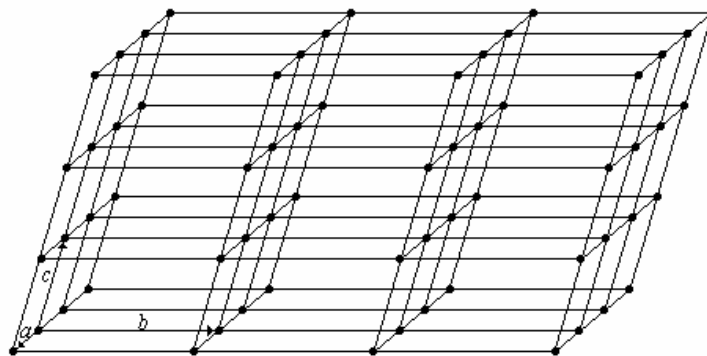


### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 GENERALIDADES SOBRE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

**3.1.1 Geometría de los cristales.** Un cristal puede considerarse formalmente definido como un sólido compuesto de átomos, iones o moléculas periódicamente ordenadas en el espacio. De igual forma, un cristal es una sustancia homogénea anisótropa, que ordinariamente se manifiesta con formas externas poliédricas. Sin embargo, no todos los sólidos son cristalinos, algunos son amorfos como los vidrios, donde no existe un arreglo regular interno de sus átomos. Estos estados materiales carentes del grado de ordenación típico del estado cristalino se caracterizan por su isotropía. Entre los conceptos de sólido cristalino y cuerpo amorfo, existe una extensa gama de sustancias con variados grados intermedios de ordenación. Al motivo elemental de repetición de un cristal, se le da el concepto de punto de red. Un conjunto infinito de puntos idénticos homogéneamente ordenados en el espacio, recibe el nombre de Red espacial o simplemente red. Uniéndolo entre sí el conjunto de puntos de una red, el espacio del cristal queda dividido en paralelepípedos.

**Figura 2.** Red espacial.

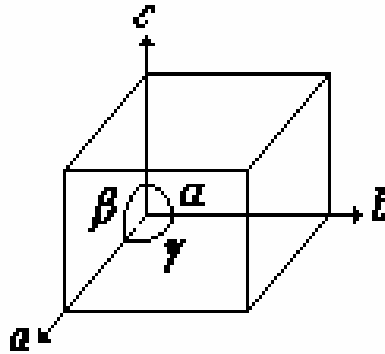


Fuente: Polonio 1981.

La red en su conjunto puede también considerarse generada mediante traslaciones de un o de estos paralelepípedos en direcciones paralelas a sus aristas; representando cualquiera de ellos las características de la red en todos sus aspectos por cuya razón recibe el nombre de *Celda Unidad* ver Figura 3. La celda unidad queda descrita por los vectores unitarios de traslación  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ ; los cuales definen los ejes cristalográficos.

Las longitudes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  de este sistema de ejes son los parámetros o constantes de la celda.

**Figura 3.** Celda unidad.



Fuente: Polonio, 1981.

**3.1.2 Sistemas cristalinos.** De acuerdo a características específicas de simetría, cualquier cristal puede ser descrito por uno de los siete sistemas de ejes cristalográficos o sistemas cristalinos que se relacionan en la Tabla 1.

### **3.2 PLANOS E INDICES DE MILLER**

En el sistema de la red cristalina podemos encontrar, en cualquier dirección, una serie de planos paralelos y equidistantes entre sí, los cuales contienen sucesiones lineales de puntos reticulares. Una serie de planos paralelos divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes

iguales, donde los planos consecutivos, paralelos y equidistantes pertenecientes a una misma familia se encuentran separados una distancia  $d$  entre sí, denominada distancia interplanar o espaciado.

**Tabla 1.** Relaciones axiales y angulares de los sistemas cristalinos.

Sistema	Relaciones axiales y angulares	Figura representativa más simple
Triclínico	$A \neq b \neq c$ $a \neq b \neq g$	Paralelepípedo General
Monoclínico (*)	$A \neq b \neq c$ $a = g = 90^\circ \neq b$	Paralelepípedo Oblicuo
Ortorrómbico	$A \neq b \neq c$ $a = b = g = 90^\circ$	Paralelepípedo Rectangular
Trigonal (puede ser considerado como una subdivisión del hexagonal)	$A = b = c$ $a = b = g \neq 90^\circ$ (Ejes romboédricos) $A = b \neq c$ $a = b = 90^\circ, g = 120^\circ$ (Ejes hexagonales)	Romboedro  Prisma hexagonal
Tetragonal	$a = b \neq c$ $a = b = g = 90^\circ$	Prisma rectangular
Hexagonal	$a = b \neq c$ $a = b = 90^\circ, g = 120^\circ$	Prisma hexagonal
Cúbico	$a = b = c$ $a = b = g = 90^\circ$	Cubo

(\*) Otra relación alternativa de los ejes en este sistema es  $a \neq b \neq c, a = b = 90^\circ \neq g$ .

Polonio, 1981.

Tomando el plano más cercano al origen de coordenadas de la celda unidad en una misma familia, este interceptará a dichos ejes, en los puntos  $a/h, b/k, c/l$ , donde  $h, k, l$ , son números enteros. Los  $h, k, l$ , necesariamente tienen que ser números enteros ya que, dado el carácter periódico repetitivo de la red, cualquier plano racional que intercepte a los ejes, lo hará en una fracción entera de sus magnitudes. Los  $h, k, l$ , identifican la posición y la orientación del plano

respecto a los ejes cristalográficos y son denominados comúnmente *índices de Miller del plano*, los cuales se denotan de la forma (**hkl**).

Los índices de Miller se hallan directamente reduciendo a números enteros los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos. Así por ejemplo, los índices del plano que intercepta a los ejes en  $a/h = 1/2 a$ ,  $b/k = 3/4 b$  y  $c/l = 1c$ , (donde sus valores inversos son 2, 4/3 y 1 respectivamente), serán (643).

El proceso de indexado de un difractograma es dispendioso y bastante difícil, debido a la cantidad de parámetros independientes y en principio desconocidos que intervienen en cada una de las ecuaciones del cálculo de los respectivos índices (**hkl**) de las reflexiones presentes en cada uno de los sistemas cristalinos existentes. En la actualidad se cuenta con una serie de programas de computador las cuales son muy versátiles e incluyen todos los parámetros necesarios para obtener un excelente indexado de cada una de las líneas de un difractograma (Polonio, 1981).

### 3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR UN CRISTAL

El fenómeno de difracción de los rayos -X por un cristal fue interpretado por Von Laue (Polonio, 1981) de la siguiente manera considerando una serie de centros difractantes con espaciamiento  $t$  como lo muestra la Figura 4. Al hacer incidir rayos-X con un ángulo  $m$ , éstos se dispersan con un ángulo  $n$ . La diferencia de camino entre los rayos dispersados por puntos vecinos está dada por las ecuaciones:

$$AD - BC = t \cos n - t \cos m \quad \text{Ec 1}$$

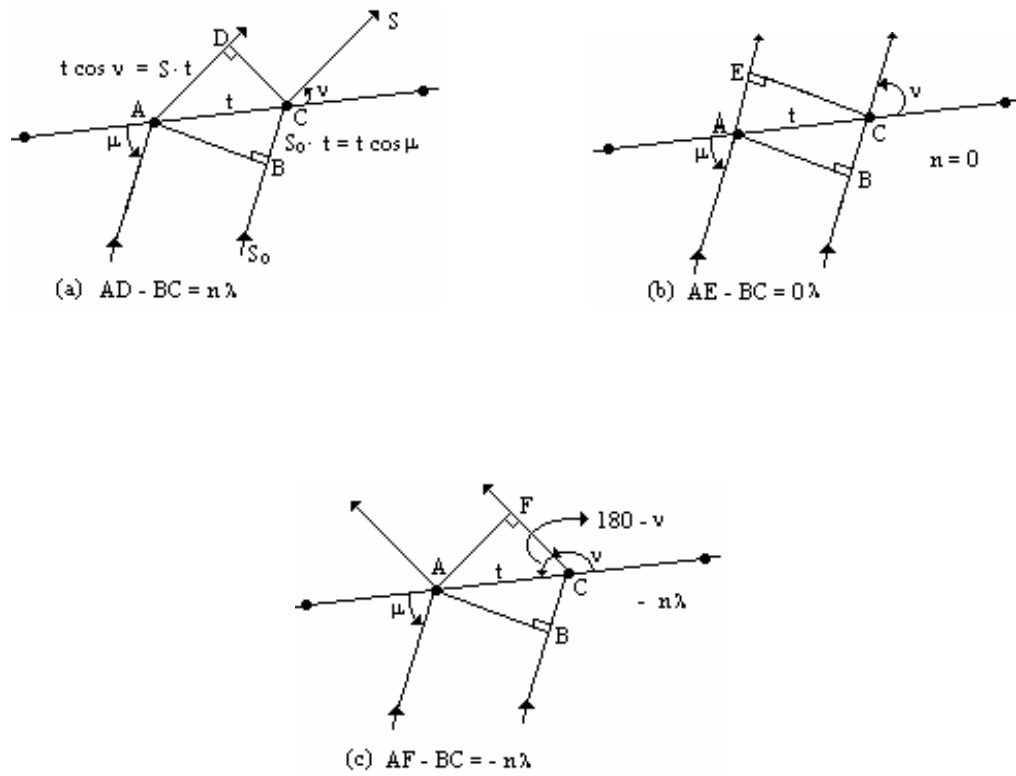
$$t(\cos n - \cos m) = n l \quad \text{Ec 2}$$

Cuando las diferencias de camino sean  $0\lambda$ ,  $1\lambda$ ,  $2\lambda$ ,..., respectivamente la ecuación 2 se puede expresar en ecuación 3

$$\cos n = \cos m + n l / t \quad \text{Ec 3}$$

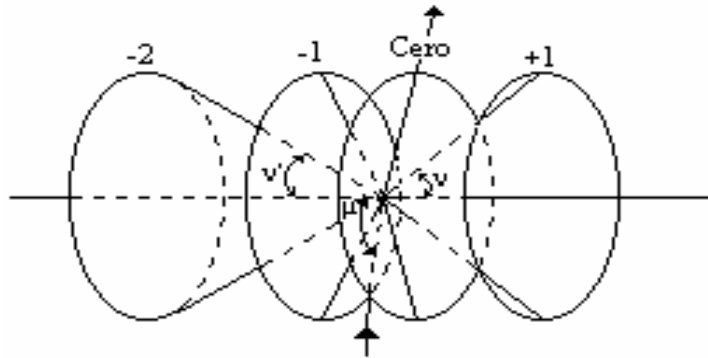
Para que exista una interferencia constructiva, la diferencia de caminos debe ser un número entero de longitudes de onda. La ecuación 3 es satisfecha por los generadores de un cono que es coaxial con la línea de centros dispersores y con ángulo semivertical  $m$ . Por tanto, para una serie de valores  $n$ , existirán un conjunto de conos, cada uno de los cuales corresponde a un orden de difracción  $k$  y a un ángulo semivertical  $n$ , ver Figura 5.

**Figura 4.** Difracción por un arreglo lineal de centros difractantes.



Polonio, 1981.

**Figura 5.** Difracción en una sucesión lineal de átomos



Polonio,1981.

El concepto anterior puede extenderse a dos y tres dimensiones, y las ecuaciones serían:

$$a(\cos n_1 - \cos m_1) = hl \quad \text{Ec 4}$$

$$b(\cos n_2 - \cos m_2) = kl \quad \text{Ec 5}$$

$$c(\cos n_3 - \cos m_3) = ll \quad \text{Ec 6}$$

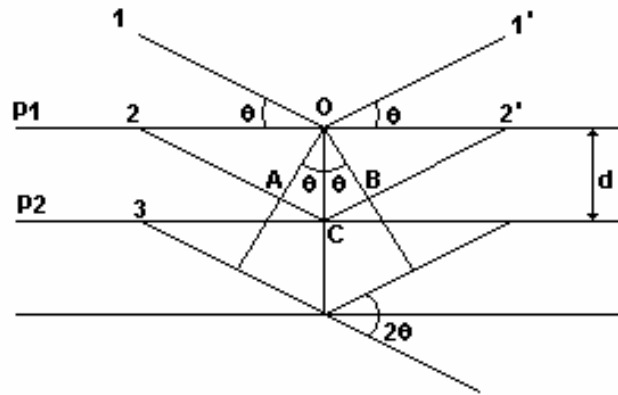
Puede demostrarse, que cuando dos de las ecuaciones anteriores llamadas ecuaciones de Laue se satisfacen simultáneamente, dos conos se interceptan y se produce el patrón de difracción **hk** proveniente de un arreglo bidimensional dispersado en fase. Cuando los tres conos se interceptan, el arreglo tridimensional dispersa en fase produciendo el patrón **hkl**.

### 3.4 LA LEY DE BRAGG Y LA REFLEXIÓN DE LOS RAYOS-X

Una explicación simplificada del proceso de difracción fue realizada por William L. Bragg en 1913 al considerar que el proceso de difracción de los rayos -X por un cristal, podía entenderse como una reflexión parcial de la radiación por los planos atómicos del cristal.

Al considerar un haz de rayos -X que incide con un ángulo  $\theta$  sobre un conjunto de planos cristalinos paralelos separados con una distancia  $d$  como lo muestra la Figura 6.

**Figura 6.** Descripción de la ley de Bragg.



Stout, 1981.

Los electrones situados en los puntos  $O$  y  $C$  son forzados a vibrar por acción del campo oscilante del haz incidente e irradian en todas las direcciones. Cuando el haz secundario emerge con ángulo  $q$ , como si fuera reflejado por los planos, se obtiene un máximo de intensidad, si las ondas representadas por esos rayos están en fase.

Al trazar las perpendiculares  $OA$  y  $OB$ , puede verse que  $AC = BC$ . Los haces  $I'$  y  $2'$  estarán en fase si la diferencia de camino  $AC + BC = 2AC$  es un número entero de longitudes de onda;  $2AC = l$ , dado que  $\text{sen } q = AC/d$ ; se tiene que:

$$nl = 2d \text{ sen } q \quad \text{Ec-7}$$

Donde  $n$  es un número entero y se denomina *orden de reflexión*. La ecuación 7 se conoce como Ley de Bragg (Stout, 1981).

### 3.5 MÉTODOS EXPERIMENTALES DE DIFRACCIÓN

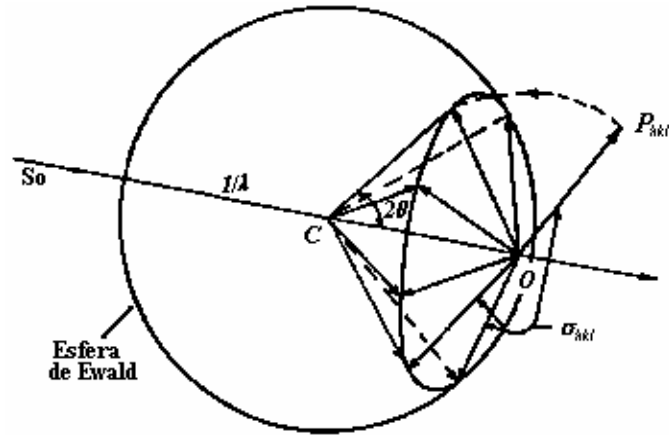
Dependiendo de la naturaleza de la muestra a ser estudiada, las diversas técnicas de difracción pudieran agruparse en dos grandes bloques. Uno que incluye las técnicas para el estudio de muestras policristalinas y otro que incluye el estudio de monocristales (o de cristal único)

**3.5.1 Método del polvo policristalino.** La técnica constituye una herramienta de extraordinaria utilidad en distintas disciplinas científicas y tecnológicas, la cual presenta características muy interesantes que permiten abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. El estado de estas especies es el de agregado o polvo policristalino, encontrado en una amplísima variedad de sustancias que van desde los metales y aleaciones, hasta una gran mayoría de los minerales y de los productos químicos de síntesis existentes. El campo de aplicación más importante del método del polvo está en la identificación de fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

**3.5.1.1 Geometría del espacio recíproco en un polvo policristalino.** En esta técnica se hace incidir un haz monocromático de rayos -X a una muestra policristalina está constituida por un número elevado de pequeños fragmentos o partículas cristalinas individuales, idealmente desorientadas al azar unas con respecto a otras.

Los planos de los cristalitos también están desorientados al azar lo que es equivalente a suponer que los vectores recíprocos asociados a los mismos han experimentado una múltiple rotación tridimensional alrededor del punto elegido para construir el espacio recíproco. La representación de la esfera de Ewald constituye el método gráfico más apropiado para visualizar el fenómeno de difracción de polvo policristalino, en la Figura 7 se observa la esfera de reflexión y los conos de difracción que se forman para cada vector ( $hkl$ ) de la red recíproca.

Figura 7. Representación de Ewald.



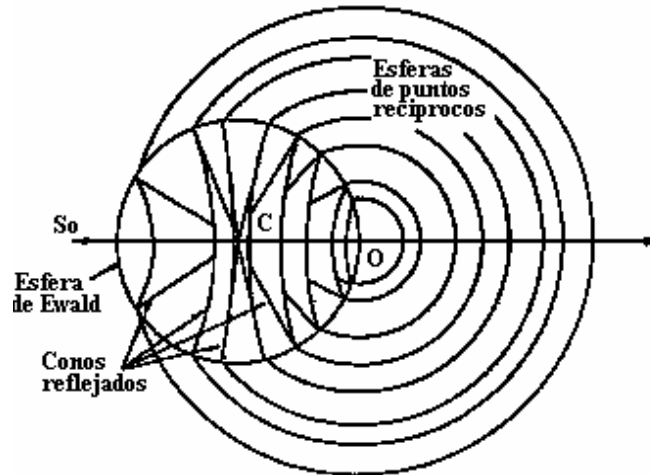
Polonio, 1981.

El lugar geométrico del extremo del vector  $S_{hkl}$ , es la superficie de una esfera de radio  $|S_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ , sobre la cual están situados los puntos recíprocos  $P_{hkl}$ . Como la densidad de los puntos recíprocos es suficientemente elevada, su distribución a lo largo de la superficie esférica es continua y uniforme; la intersección de la esfera de vectores con la esfera de Ewald es una circunferencia. Los rayos difractados en el polvo, situado en el centro  $C$ , pasan por esta línea de intersección, originando un cono de radiación difractada, cuyo semiángulo es  $2q$ .

Los distintos vectores recíprocos del polvo originan una serie equivalente de esferas concéntricas con radios específicos según los valores de los módulos  $|S_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ . El efecto de difracción total consiste en la producción de una serie de conos de rayos reflejados, coaxiales con la dirección del haz incidente,  $S_0$ . Como se observa en la Figura 8.

Cada cono de radiación reflejada representa una solución de la ecuación de Bragg para cada valor específico de los espaciados de los planos cristalinos  $d_{hkl}$  (Ec 8):

**Figura 8.** Serie de esferas de puntos recíprocos.



Polonio, 1981.

$$l = 2 d_{hkl} \operatorname{sen} \varphi$$

$$|\mathbf{S}_{hkl}| = 1/d_{hkl} = 2 \operatorname{sen} \varphi / l \quad \text{Ec-8}$$

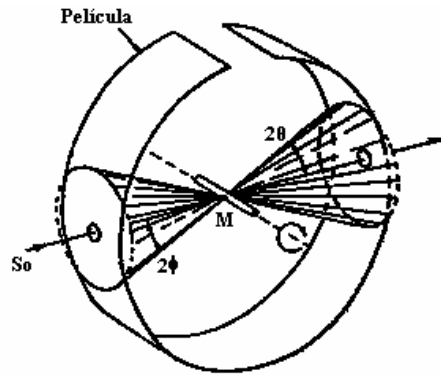
Por tanto, sólo podrán intersectar la esfera de reflexión de radio  $1/l$  aquellos vectores cuyos módulos,  $|\mathbf{S}_{hkl}|$ , sean menores que el diámetro de la misma  $2/l$ .

**3.5.1.2 Equipos para muestras policristalinas.** Básicamente para el registro de patrones de difracción de muestras policristalinas se pueden usar dos tipos de detección: el fotográfico (cámara de polvo o simplemente cámara) y el electrónico (difractómetro de polvo o difractómetro de muestras policristalinas).

**3.5.1.2.1 Cámara de Debye-Scherrer.** La cámara cilíndrica o de Debye-Scherrer registra la totalidad del espectro, debido a la particular disposición de la película situada circularmente alrededor de la muestra, Figura 9, los conos de radiación difractada interce ptan la película formando arcos simétricos respecto a la dirección del haz incidente, la intensidad difractada es

baja. A partir de la posición de las líneas de difracción sobre la película, el ángulo  $q$  puede ser determinado, y conociendo la longitud de onda  $\lambda$ , se puede calcular la distancia interplanar  $d$ , del plano reflectante.

**Figura 9.** Cámara cilíndrica o de Debye-Scherrer.

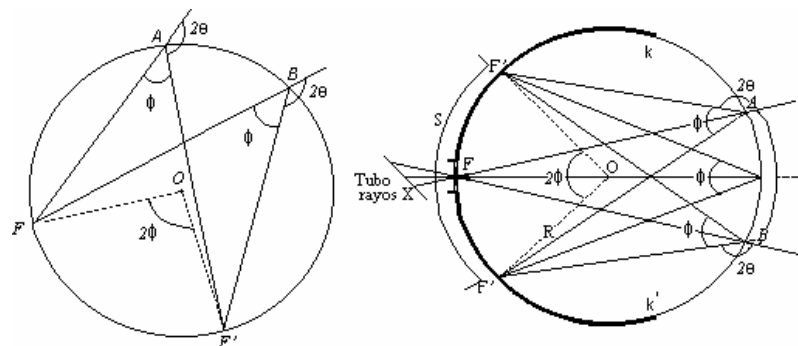


Polonio, 1981.

**3.5.1.2.2. Cámara de focalización.** La geometría en que se basa la óptica de esta cámara hace posible que las reflexiones idénticas originadas en una amplia zona de la muestra converjan en un mismo punto de la película fotográfica. Si un conjunto de rayos divergentes procedentes de un foco virtual  $F$  como se muestra en la Figura 10, y la muestra situada a lo largo del arco  $AB$ , los rayos reflejados por una serie de planos ( $hkl$ ) incidirán en los mismos puntos  $F\zeta$  de la película situada en la misma circunferencia que  $F$  y  $AB$ . El ángulo Bragg es  $2q$  y su suplemento,  $f = p - 2q$ , es igual a la mitad del ángulo  $FOF\zeta$ . Esta cámara da alta precisión en las medidas mayores de  $120^\circ$  de  $2q$  y una alta intensidad difractada (Polonio, 1981).

El equipo utilizado en la presente investigación, es un difractómetro de rayos  $X$  con una geometría Bragg-Brentano, con un detector móvil o contador de centelleo (Culity, 1978; Polonio, 1981).

**Figura 10.** Fundamento geométrico de las cámaras de focalización.



Polonio, 1981.

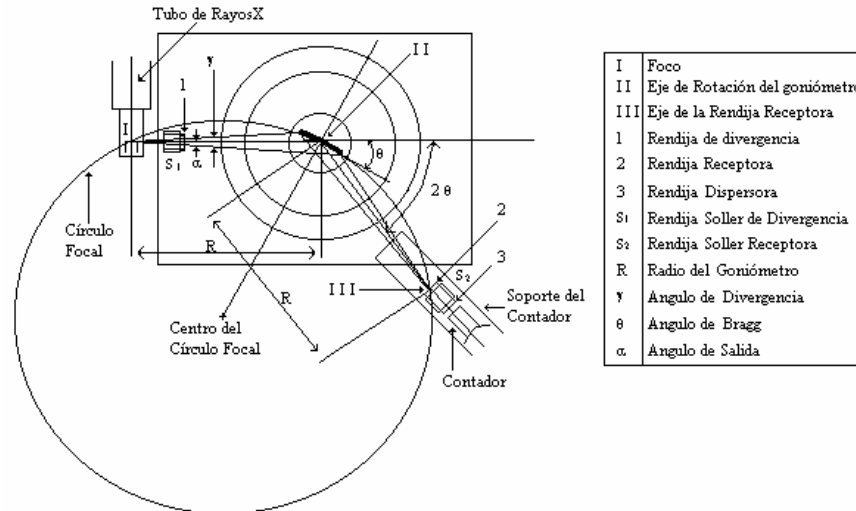
**3.5.1.2.3 El difractómetro de polvo.** El difractómetro de polvo es un instrumento con un sistema de registro trazado sobre una banda de papel (*diffractograma*). Este *diffractograma*, se obtiene por un detector electrónico de radiaciones; este detector está dotado de un ingenioso sistema de movimiento, continuo y uniforme, que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg en la cámara de Debye -Scherrer. El diffractograma, sencillamente, aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, o más, exactamente, sus áreas, constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones. El difractómetro de polvo reúne las cualidades de los dos tipos de cámara anteriores además de las cualidades electrónicas y de automatización. Una muestra plana tangente al círculo de focalización produce alta intensidad de difracción.

Las ventajas del difractómetro y sus características se resumen así:

- Alta intensidad difractada
- Medidas de intensidad con buena precisión
- Alta resolución en  $2\theta$
- Automatización electrónica

La geometría del difractor Rigaku utilizado en el presente trabajo y sus variables están definidas en la Figura 11.

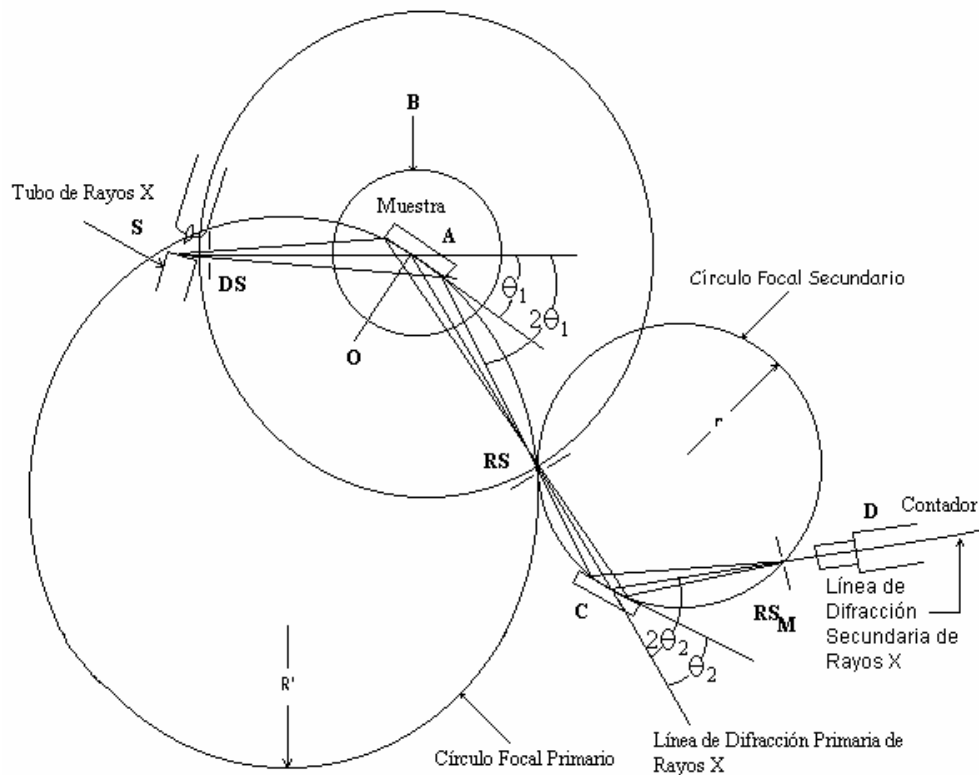
**Figura 11.** Geometría del difractor Rigaku.



Rigaku Manual No ME210LA2, 1984

**3.5.1.2.4 Generalidades del difractor.** Las características del difractor de rayos-X se muestran en la Figura 12. La muestra de polvo **A** es ubicada en un portamuestra plano para luego ser colocada en la base del goniómetro **B**, el cual puede rotar alrededor del eje **O** un ángulo  $q$  perpendicular al plano del dibujo. Los rayos -X divergen a través de la rendija **DS** a partir de la fuente **S** y son difractados por la muestra para formar un rayo difractado convergente el cual luego de pasar la rendija **RS** se dirige hacia el monocromador **C** donde ocurre una segunda difracción y finalmente llega al detector o contador de centelleo **D** pasando por la rendija **RS<sub>M</sub>**.

**Figura 12.** Diagrama principal del difractómetro de rayos-X.



Rigaku Manual No ME210ET, 1984.

El goniómetro **B** y el detector **D** están acoplados de tal manera que una rotación del contador de **2n grados** corresponde a una rotación del goniómetro de **n grados**. Este acople garantiza que los ángulos de incidencia y reflexión sean iguales entre sí e iguales a la mitad del ángulo total de difracción. La posición del monocromador hace que ocurra un proceso dual de difracción (difracción por la muestra y difracción por el monocromador). El goniómetro y el monocromador también cumplen con el fundamento geométrico de las cámaras de focalización, donde el círculo focal del goniómetro es llamado círculo focal primario y el círculo focal del monocromador círculo focal secundario (Culity, 1978; Polonio, 1981).

**3.5.1.3 Tratamiento de datos.** Un patrón de difracción esta constituido a partir de un número de contribuciones las cuales incluye la difracción de longitudes de onda deseadas, dispersión y fluorescencia a partir de la muestra y portamuestra como se menciono anteriormente. El propósito del tratamiento de datos es extraer los datos útiles a partir del patrón experimental. Los pasos a seguir son: Alisamiento o smoothing, Sustracción del ruido de fondo o background, Eliminación de  $K\alpha_2$  y Localización de los picos.

**3.5.1.3.1 Alisamiento o smoothing.** El proceso estadístico constante de la colección de datos introduce fluctuaciones (dispersiones) aleatorias durante la formación de cada uno de los picos, debido a que este proceso se realiza en cuentas de señales difractadas y colectadas por el detector en el tiempo. Estas dispersiones se pueden remover parcialmente mediante alisamiento de los datos.

Este proceso se desarrolla tomando una cierta cantidad de datos (puntos colectados que forman un pico en el perfil de difracción) por ejemplo tres datos, donde el punto intermedio de datos es reemplazado por el promedio y luego el número de datos a seguir trabajando es incrementado en un dato repitiendo el proceso hasta que todo el perfil sea suavizado. Sin embargo el proceso de suavizado y el grado de alisamiento esta determinado por el conteo estadístico que el detector asocia con cada pico, la agudeza o definición de cada pico, la unicidad de cada pico y el número de datos seleccionado para suavizar cada pico (el tamaño ideal de selección se encuentra entre 5 y 15 datos). Por tanto todo el ajuste del perfil se realiza mediante el uso de polinomios cuadrados (ecuación 9) que actúan como filtros digitales que realizan la interpolación entre los puntos seleccionados. El proceso se conoce como el método de mínimos cuadrados de Savitzky-Golay, donde se establecen los valores de a, b y c para cada intervalo de datos (Jenkins&Snyder, 1996).

$$2q_{calc} = a + b(2q_{obs}) + c(2q_{obs})^2 + d(2q_{obs})^3 \quad \text{Ec-9}$$

**3.5.1.3.2 Sustracción del ruido de fondo o background.** La radiación que incide sobre la muestra o al soporte de la muestra puede ser difractada, produciendo una radiación secundaria de fluorescencia adicional a la radiación proveniente de la fuente de radiación. Por tanto la radiación X que alcanza al detector esta adicionalmente modificada. Así pues la facilidad de interpretación del difractograma resultante va a depender de la resolución del patrón y la relación señal/ruido dentro de ese patrón.

En general entre los factores más comunes que pueden producir un significativo ruido de fondo tenemos:

- Dispersión generada por el porta muestra (generalmente es visto a valores bajos de  $2\theta$ , donde se produce una región demasiado ancha).
- La fluorescencia del espécimen (controlable con el uso de un monocromador).
- La presencia de cantidades significativas de material amorfo en el espécimen.
- Dispersión por el substrato utilizado para el montaje de la muestra (controlable con el uso de porta muestra. Zero background holders (ZBH )
- La dispersión de aire (que tiene un efecto grande a valores bajos de  $2\theta$ )

La operación de diferenciar los picos del ruido de fondo puede ser realizado en dos pasos. El primero es linealizar el patrón para remover la típica curvatura a bajos ángulos y los máximos de las bandas anchas resultantes de la dispersión de amorfo s. El segundo paso es determinar el umbral de los datos estadísticamente significativos. En este procedimiento los puntos de máxima intensidad se escogen de cada segmento de  $0.25^\circ$  de  $2\theta$ , (Jenkins, 1996).

**3.5.1.3.3 Eliminación de  $K\alpha_2$ .** Los rayos-X incidentes constan de dos componentes  $K\alpha$  ( $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ ) y la relación de sus intensidades son de 2:1 respectivamente. Estas dos componentes se manifiestan en el perfil de difracción como dobletes y por tal razón se hace necesario inicialmente realizar una correlación de la desviación del ángulo de difracción debido a  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , posteriormente separar los perfiles  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  y eliminar por último el perfil  $\alpha_2$  y así ubicar el pico de mayor intensidad  $\alpha_1$ .

Se utiliza el método de Ranchinger, en el cual se calcula el promedio de intensidades para las radiaciones  $k\alpha_1$  y  $k\alpha_2$  por mínimos cuadrados sobre todo el perfil de difracción usando una deconvolución de las dos radiaciones con transformada de Fourier, para esto se debe conocer las longitudes de onda exactas para las líneas  $k\alpha_1$ ,  $k\alpha_2$  y sus posiciones e intensidades. Por tanto el promedio de intensidades de  $k\alpha_1$  y  $k\alpha_2$  debe de mantener una relación de 2:1. Cuando se utiliza como filtro el monocromador la separación se realiza con una alta precisión (Jenkins, 1996).

**3.5.1.3.4 Localización de los picos.** Este proceso se basa en un valor de intensidad umbral que le asignamos al programa, el cual es obtenido analizando primero la intensidad del fondo (ruido) del difractograma original. Los perfiles con intensidad mayor o igual que el valor umbral dado son identificados posteriormente halla para cada uno de los picos el ancho máximo de la altura media (FWHM) y por ultimo traza por el punto medio una perpendicular que une el tope del pico con la abscisa ( $2\theta$ ); y en esta forma es como se encuentra la posición del pico y su intensidad (Jenkins, 1996).

**3.5.1.4 Análisis cualitativo.** Partiendo de que cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico, independientemente que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla de sustancias, y realizado el proceso búsqueda de picos, se continúa con la búsqueda por comparación con fichas preexistentes en el PDF (*Powder Diffraction File*) de la ICDD (*International Centre for diffraction Data*) que contiene información sobre alrededor de

60.000 sustancias entre elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, etc. Este análisis puede realizarse en forma cualitativa, identificando a que sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción o cuantitativo, ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. El primero en idear un procedimiento sencillo para la clasificación y subsiguiente identificación de las sustancias cristalinas mediante sus diagramas de polvo fue Hanawalt en 1936 (Polonio, 1981).

El método de Hanawalt parte de la base de que más de una sustancia puede tener el mismo valor de "d" o uno muy cercano para la primera y segundas reflexiones más fuertes, y caracteriza cada sustancia por los valores de "d" de las tres reflexiones más fuertes, nombrándolas  $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$  respectivamente. Los valores de  $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$  junto con las intensidades relativas, son usualmente suficientes para caracterizar el perfil de un compuesto desconocido (Jenkins, 1990; Polonio, 1981; Snyder & Louër, 1996).

**3.5.1.5 Asignación de índices a los perfiles de difracción (Indexación).** La indexación de un patrón de difracción de polvo es un requerimiento esencial para dar comienzo a la determinación estructural. El objetivo de la indexación es restituir la tridimensionalidad de los puntos de la red recíproca a partir de datos de difracción unidimensional, asignando los valores  $h k l$  a las familias de planos que corresponden a cada línea de difracción. Esta reconstrucción no es solamente un problema cristalográfico y algebraico, sino que también depende de la precisión de los datos. Hay varios procedimientos para indexar, pero en todos mientras más decrece la simetría del cristal se presenta mayor dificultad, debido al número de variables a determinar. En la actualidad se han desarrollado una serie de programas para computadora que nos permiten indexar perfiles de difracción desconocidos invirtiendo muy poco tiempo, entre los más populares están el método de ensayo y error TREOR90 (Werner, 1985) y el método de dicotomía de volúmenes, DICVOL04 (Louër, 1991).

**3.5.1.5.1 Dicvol04.** Es un programa donde se ajustan las líneas a analizar a un volumen que corresponda a un determinado sistema cristalino. Este volumen debe estar dentro de un intervalo de volúmenes que establece el programa, el cual a su vez esta del rango máximo y mínimo preestablecido. Por otro lado el rango máximo y mínimo de los parámetros estructurales ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{g}$ ), también deben estar ajustados para que sean correspondientes al rango de volúmenes seleccionados (Loüer, 1991)

**3.5.1.5.2 Treor90.** Es un programa que basa su trabajo en resolver la siguiente ecuación general:

$$Q_{hkl} = 1/d_{hkl}^2 = 4 \text{ sen}^2 \varphi_{hkl} / l^2 \quad \text{Ec-10}$$

Usa las primeras 20 líneas y calcula los posibles parámetros. Con estos parámetros, calcula las primeras 20 Q y las compara con las de los datos observados. Si de esta forma puede indexar todas las líneas se considera que los parámetros que encontró son una posible solución (Werner, 1985)

**3.5.1.6 Figuras de mérito.** Como resultado de una indexación obtenemos información acerca del sistema cristalino y el valor de las constantes de la celda unidad. Sin embargo, en este procedimiento se necesita tener en forma cuantitativa el criterio de calidad de una celda propuesta. Para ello se han diseñado figuras de mérito que pueden ser usadas para cuantificar una variedad de problemas, incluyendo: la optimización del diseño del equipo, las condiciones de medición del equipo para calcular el rendimiento de este y medir la calidad de los datos experimentales y de los datos procesados (Jenkins y Vries, 1977). Existen dos figuras de mérito usadas en la actualidad.

La figura de mérito  $M_{20}$ , fue propuesta por de Wolf (1969), y esta definida como:

$$M_{20} = \frac{d_{20}^{*2}}{2 * |\Delta d^{*2}| * N_{pos}} \quad \text{Ec-11}$$

Donde  $d_{20}^*$  representa la distancia recíproca de  $d_{20}$ , o sea  $1/d_{20}$ . El valor recíproco es muy útil utilizarlo ya que permite reemplazar el conjunto de planos del espacio real del cristal por un equivalente y mucho más simple conjunto de puntos en el espacio recíproco del mismo. La expresión  $d_{20}^{*2}$  es el valor de  $d^{*2}$  para la 20ª línea;  $|\Delta d^{*2}|$  es el promedio de discrepancia entre el  $d^{*2}$  del patrón observado y el calculado para los primeros 20 valores; y  $N_{pos}$  es el número posible de líneas difractadas.

En 1979 Smith y Snyder introdujeron un parámetro para estimar cuantitativamente la calidad de los resultados del proceso de indexado y parámetros de la celda unidad obtenidos por computador. Esta figura de mérito las adoptaron la Sociedad Americana de Cristalografía, la Unión Internacional de Cristalografía y el Centro Internacional para la Difracción de Datos (ICDD), para evaluar la calidad de las mediadas  $d_{hkl}$ . La figura de mérito de Smith & Snyder y de Wolff se representa por la ecuación 12:

$$F_N = N_{obs} / |\Delta 2\theta| N_{pos} \quad \text{Ec-12}$$

Donde  $N_{obs}$  es el número de líneas observadas,  $|\Delta 2\theta|$  es el promedio absoluto de la diferencia angular entre los datos calculados y los observados,  $N_{pos}$  es el número de líneas posibles. Se puede decir con certeza que las posibles soluciones de la ecuación anterior y del proceso de indexado automático dependen de la exactitud de los datos observados. Además, es válida la observación que a mayor valor de  $F_N$ , se obtienen mejores parámetros de celda unidad con una mayor precisión y confiabilidad. Esto se puede complementar con la observación de las diferencias de los valores observados y calculados  $|\Delta 2\theta|$ , que se consideran otra excelente guía y en general valores de figura de mérito alrededor de 80-150 son consideradas de calidad alta, y valores de menos de 20 de mala calidad (Smith, 1979; Wolf, 1968).

**3.5.1.7 Grupo Espacial.** El conjunto de todas las operaciones de simetría de un cristal constituye un grupo espacial. Los 230 grupos espaciales y sus principales propiedades están tabulados en las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Tanto el centrado de la red como la presencia en la misma de algunos de los elementos de simetría, originan la aparición de planos situados justamente en medio de los planos de la red primitiva, modificando las relaciones de fase entre las ondas reflejadas. El resultado es que las diferencias de camino entre las ondas difractadas por alguna serie de planos es de  $\lambda/2$ , produciéndose una interferencia destructiva. Estas diferencias de camino surgen sistemáticamente sólo cuando en el cristal existen elementos de simetría con movimientos asociados a traslaciones, sin que tenga influencia en el proceso los elementos de simetría puntual (ejes de rotación y planos de simetría). El proceso de anulación o desaparición de ciertos tipos de reflexiones debidas al centrado de las redes o a la presencia de elementos de simetría traslacional, se denomina extinción o ausencias sistemáticas. Las ausencias sistemáticas de las reflexiones están relacionadas con los valores específicos de los índices de Miller  $h$ ,  $k$ , y  $l$  de las reflexiones que las producen. Cada tipo de red de Bravais o cada elemento de simetría traslacional origina un determinado conjunto de ausencias sistemáticas, que son de gran utilidad para establecer el grupo espacial del cristal en estudio.

El proceso de determinación del grupo espacial está basado en el conocimiento previo de las dimensiones de la celda unidad y de todos los posibles índices de Miller ( $hkl$ ) de las reflexiones registradas en el difractograma. El punto de partida para la determinación, es el conocimiento de las ausencias sistemáticas que puedan deducirse de la tabulación de los  $hkl$  de las reflexiones obtenidas en un difractograma de rayos X. A partir de estas extinciones podrá deducirse el tipo de red de Bravais y los elementos de simetría traslacional que puede poseer el material en estudio. Para ello se utilizan las condiciones presentadas en las tablas 2 y 3.

Actualmente para la determinación del grupo espacial existen programas especializados. Entre ellos se destaca el CHEKCELL (Langier, 1999).

**Tabla 2.** Condiciones de presencias sistemáticas de las reflexiones h, k, l en los distintos tipos de redes.

Condición para la posible reflexión	Tipo de Red
Ninguna	P
$h+k+l = 2n$	I
$h+k = 2n$	C
$k+l = 2n$	A
$h+l = 2n$	B
$k+l = 2n$ $h+l = 2n$ $h+k = 2n$	F
$-h+k+l = 3n$	R (ejes hexagonales)
$h-k+l = 3n$	R (ejes romboédricos)

Fuente: Jenkins, 1996.

**Tabla 3.** Condiciones para la no-extinción de las reflexiones asociadas con elementos de simetría traslacional.

Tipo de reflexión	Orientación del elemento de simetría	Símbolo	Tipo de Traslación efectuada	Condición para las reflexiones permitidas	Tipo de red
hk0	Planos paralelos a [001]	a	Deslizamiento axial	$h=2n$	P, B, I
		b		$k=2n$	P, A, B
		n	Deslizamiento diagonal	$h+k=2n$	P
		d	Deslizamiento diamante	$h+k=4n$	F
0kl	Planos paralelos a [100]	b	Deslizamiento axial	$k=2n$	P, B, C
		c		$l=2n$	P, C, I
		n	Deslizamiento diagonal	$k+l=2n$	P
		d	Deslizamiento diamante	$k+l=4n$	F
h0l	Planos paralelos a [010]	a	Deslizamiento axial	$h=2n$	P, A, I
		c		$l=2n$	P, A, C
		n	Deslizamiento diagonal	$h+l=2n$	P
		d	Deslizamiento diamante	$h+l=4n$	F, B
hkl	Planos paralelos a [110]	c	Deslizamiento axial	$l=2n$	P, C, F
		b		$h=2n$	C
		n	Deslizamiento diagonal	$h+l=2n$	C
		d	Deslizamiento diamante	$2h+l=4n$	I

Fuente: Polonio, 1981.

**3.5.1.8 Determinación del número de moléculas en la celda unidad.** La ecuación general del número de átomos o moléculas referidas a la celda unidad, es:

$$Z = \frac{r(g/cm^3) * V(A^3)}{M(g) * 1.66(A^3/cm^3)} \quad \text{Ec-13}$$

donde:  $Z$  es el número de moléculas contenidas en la celda unidad,  $M$  la masa de todos los átomos que integran una unidad de la fórmula química,  $\rho$  es la densidad y  $V$  el volumen de la celda el cual se calcula a partir de los parámetros de la celda hallados por difracción.

El valor calculado de  $Z$  debe ser un número entero, pero, debido a los errores experimentales implícitos a las determinaciones de la densidad y del volumen o a la existencia de defectos en el cristal, siempre se obtiene un número ligeramente desviado del valor entero.

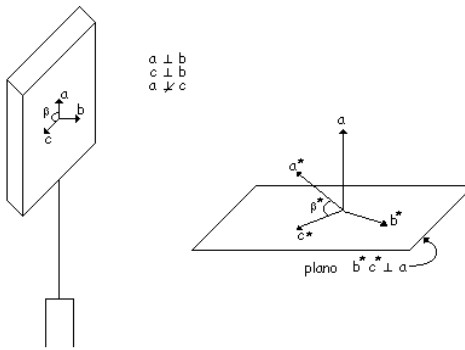
**3.5.1.9 Refinamiento de las constantes de la celda unidad.** Considerando que el valor de las constantes de la celda unidad obtenidas mediante el proceso de indexado no son refinadas; es preciso hacer el cálculo de los mejores valores de las constantes. El refinamiento consiste en calcular un patrón de difracción con base en las constantes de la celda unidad halladas en el indexado, utilizando adicionalmente el grupo espacial de cristalización, la densidad y el número de moléculas por celda unidad ( $z$ ). Este perfil de difracción calculado es comparado con el perfil experimental (de la muestra estudiada) y mediante variación de los valores de las constantes de la celda unidad ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) se ajusta el perfil calculado al experimental mediante el método de mínimos cuadrados. La diferencia entre los valores calculados y experimentales ( $\Delta 2\theta, 2\theta_{\text{cal}} - 2\theta_{\text{exp}}$ ) es utilizada como criterio de ajuste.

De igual manera que para el indexado, para el refinamiento se han desarrollado varios programas, tales como el NBS\*AIDS83 (Mighell, 1991).

**3.5.2 Método para monocristales.** La difracción de los rayos-X por cristales fue puesta en evidencia experimentalmente por Walter Friedrich y Paul Knipping en 1912, luego que Max Von Laue sugiriera la realización de un experimento en el que se hacía incidir un haz de rayos-X sobre un cristal. La realización exitosa del experimento sugerido por Von Laue no solo confirmó la naturaleza ondulatoria de los rayos-X sino que también demostró la existencia de un arreglo periódico en cristales. Este descubrimiento sentó las bases de lo que se transformaría, a través de los años, en una poderosa técnica de caracterización de materiales.

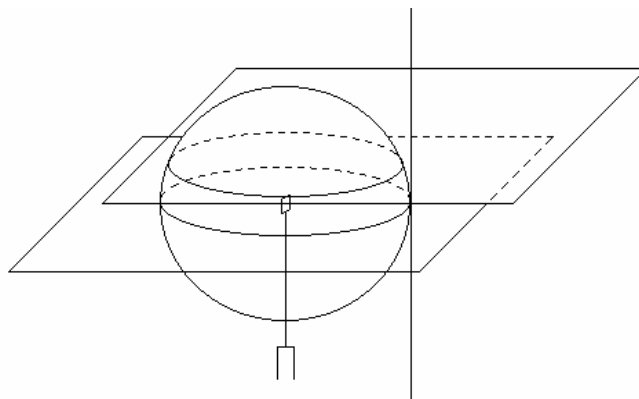
**3.5.2.1 Teoría de rotación y oscilación.** Un cristal se monta y se hace rotar alrededor de un eje real del cristal (Figura 13). Por definición de red recíproca, el plano recíproco contiene los ejes  $b^*$  y  $c^*$  y es perpendicular al eje real  $a$  de rotación, este plano contiene todas las reflexiones para el cual el índice  $h$  es cero, y los planos para el cual  $h = 1, 2$ , etc, son todos paralelos a el y también perpendicular al eje de rotación. Como el cristal rota, los planos recíprocos giran o rotan y además son cortados por la esfera de reflexión (Figura 14) (Stout, 1989).

**Figura 13.** Cristal monoclinico montado por el eje  $a$ .



Stout, 1989.

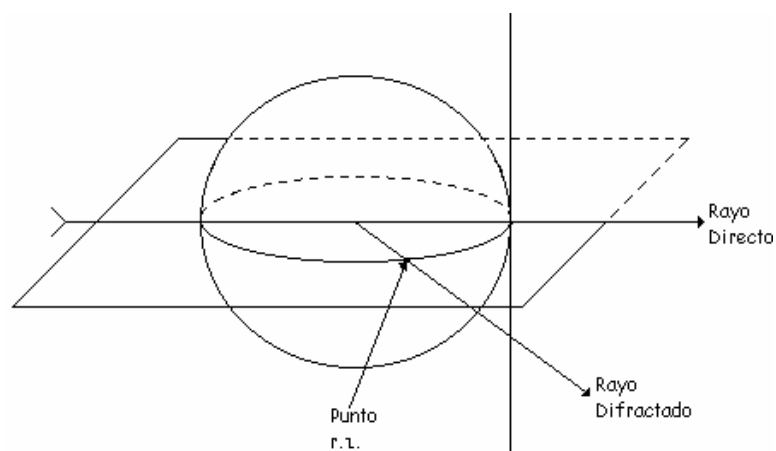
**Figura 14.** Rotación del cristal por un eje real y la intersección del plano recíproco con la esfera de reflexión .



Stout, 1989.

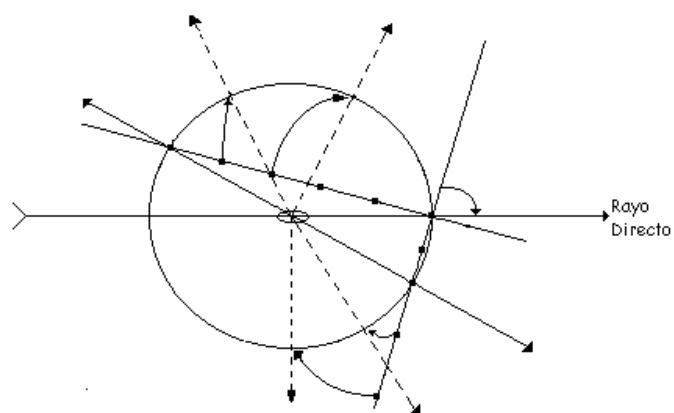
La intersección de cada plano con la esfera es un círculo y como cada punto recíproco toca la superficie de la esfera, y los rayos difractados pasan por el centro de la esfera de reflexión a través de sus puntos de contacto (Figura 15). Como el cristal rota sucesivos puntos a lo largo de la línea de la red recíproca, estas pueden estar dentro de las posiciones de reflexión (Figura 16).

**Figura 15.** Condición de la red recíproca para la difracción.



Stout, 1989.

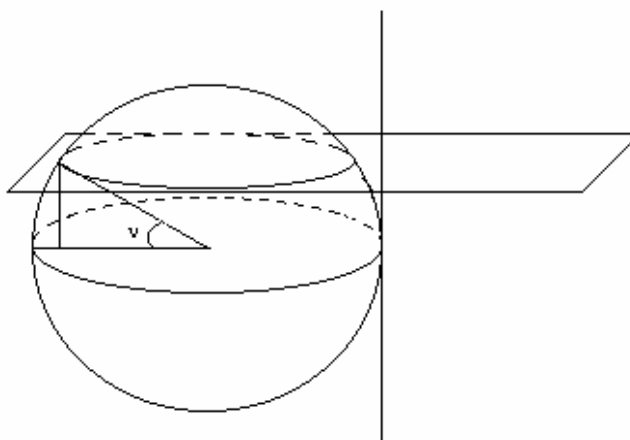
**Figura 16.** Difracción sucesiva por líneas de puntos de la red recíprocas.



Stout, 1989.

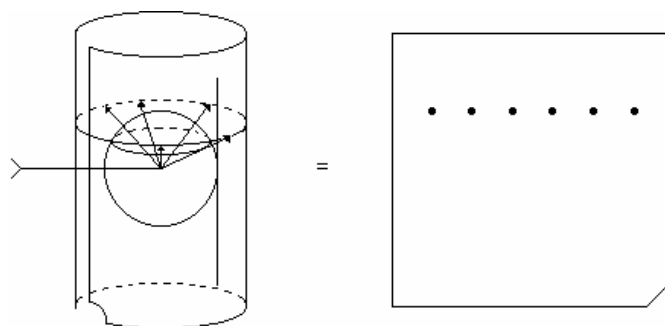
El origen de la red recíproca punto **000**, está casi en contacto con el círculo de reflexión por el nivel cero. Pero ésta, está también en línea con el haz de rayos -X, esta reflexión no puede ser medida directamente. Para niveles cero y superiores, se establecen varias condiciones o arreglos posibles, el hecho más importante en el momento es que cualquier rayo que pase igual ángulo vertical **n** (Figura 17). El cristal el cual se considera que está en el centro de la esfera de reflexión está rodeado por una película cilíndrica (la Figura 18).

**Figura 17.** Difracción del nivel superior de la red recíproca.



Stout, 1989.

**Figura 18.** Registro de una línea de puntos en una fotografía cilíndrica.



Stout, 1989.

Los rayos son interceptados en la película a igual altura y la señal de difracción resultante se extiende sobre una línea vertical cuando es revelada. Este efecto se consigue con la rotación y oscilación fotográfica. Existe una amplia variedad de métodos de difracción de rayos -X para el estudio de monocristales. Normalmente se suele examinar la calidad del cristal, su simetría y el tamaño de su celda unidad mediante técnicas fotográficas (Laue, Weissenberg,...etc).

**3.5.2.2 Monocristal estacionario.** El primer método de difracción usado fue el método de Laue, un rayo de radiación blanca, que se obtiene del espectro continuo de un tubo de rayos -X, se hace llegar a una posición fija del cristal. El ángulo de incidencia de los rayos -X está fijado para cada conjunto de planos del cristal ( $hkl$ ) y los rayos difractados de una longitud de onda particular satisfacen la Ley de Bragg para los valores de  $d_{hkl}$  y un valor de  $q$  particular. Cada rayo difractado tiene una longitud de onda diferente. Este método es el de menos utilidad práctica en general, la interpretación de los diagramas constituye una labor lenta y la información cristalográfica que proporciona es bastante restringida.

La característica más interesante de los diagramas de Laue es que las posiciones de las reflexiones en la película fotográfica, describen directamente la simetría del cristal.

**3.5.2.3 Técnicas de monocristal móvil.** En éstas técnicas, la muestra está constituida por un cristal (monocristal), cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de 0.05 -0.5 mm, aproximadamente, el cual se encuentra colocado en un dispositivo goniométrico de precisión con una dirección cristalográfica preseleccionada y orientado en dirección del haz de rayos -X incidente. La radiación utilizada en estas técnicas es monocromática ( $I = \text{constante}$ ).

**3.5.2.3.1 Técnicas de monocristal giratorio.** En ésta técnica el cristal debe presentar una morfología bien definida, exento de imperfecciones y con un tamaño medio de 0.05 -0.5 mm. El cual realiza un movimiento de rotación de  $360^\circ$  alrededor de un eje cualquiera del mismo, situado perpendicularmente a la dirección del haz de rayos -X incidente. Los rayos reflejados se

recogen en una película fotográfica cilíndrica, coaxial con el eje de rotación del cristal. En esta película quedan registradas una serie de líneas de puntos paralelas, de la cual se obtiene el difractograma del cristal giratorio.

La técnica del cristal giratorio constituye un método bastante rápido y relativamente preciso para determinar las magnitudes de los ejes reales,  $a$ ,  $b$  y  $c$  en el cristal, a partir de los cuales se deducen los ejes recíprocos  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$ .

**3.5.2.3.2 Método de cristal oscilatorio.** Aquí el cristal se encuentra sometido a un movimiento de rotación oscilante o de vaivén entre los límites del intervalo angular elegido (de unos  $15^\circ$ ), alrededor de un eje cualquiera del mismo, situado perpendicularmente a la dirección del haz de rayos-X incidente. Los rayos reflejados se recogen en una película fotográfica cilíndrica, coaxial con el eje de rotación del cristal. El efecto del movimiento rotacional de vaivén del cristal se comprende más si se supone equivalentemente, es la esfera de Ewald la que oscila, junto con el haz incidente, en un intervalo de oscilación, mientras que la red recíproca del cristal permanece estacionaria.

**3.5.2.3.3 Método de Weissenberg.** En este método, un haz de rayo-X de longitud de onda monocromática incide sobre el monocristal el cual posee un movimiento de oscilación alrededor de un eje de zona normal o inclinado respecto a la dirección del haz de rayos-X incidente. El cristal es montado de tal modo que gire alrededor de un eje, por ejemplo el eje  $b$ , por lo tanto cada línea corresponde a un valor diferente de  $L$ .

La película fotográfica se encuentra en una cámara cilíndrica con movimiento de traslación de ida y vuelta sincronizado con el movimiento de oscilación del cristal y paralelo al eje de zona coaxial, así que para cada ángulo existe una posición específica que se registra como una mancha sobre la película que detecta los rayos-X (Stout, 1989).

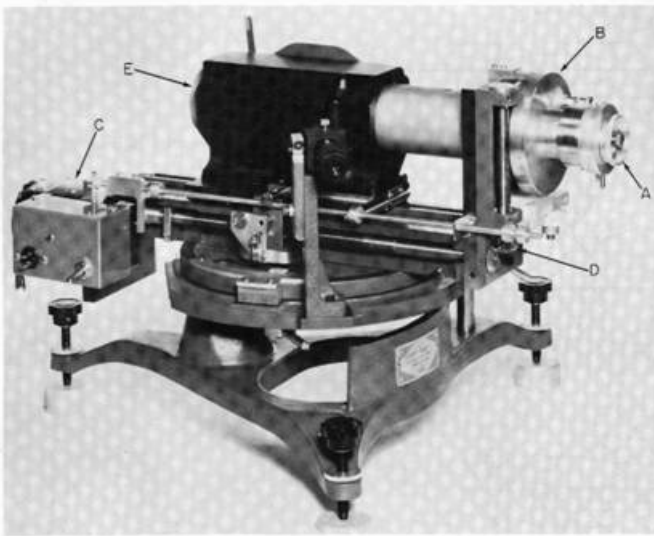
El método registra en el diagrama únicamente las reflexiones que pertenecen a un mismo cono de Laue, distribuye las reflexiones en toda la superficie del diagrama, y muestra cual es la posición angular del cristal en el momento que se ha producido la reflexión.

**3.5.2.3.4 Método de Precesión de Buerger.** Un rayo-X de longitud de onda monocromática incide sobre el monocristal el cual posee un movimiento de precesión, en el cual el eje seleccionado genera un cono de semiángulo constante respecto a la dirección del haz incidente. El movimiento de la cámara plana está directamente acoplado al movimiento del cristal, de forma que en todo momento se mantiene perpendicular al eje de zona, describiendo el mismo movimiento de éste, posibilitando la obtención de diagramas cuyos efectos de difracción presentan una distribución que representa fielmente a la de los puntos en la red recíproca, sin distorsión alguna, lo que permite efectuar un estudio directo y sencillo de las características de la misma, y, por tanto, de las de la red directa del cristal.

**3.5.2.4 Equipos para monocristales.** Para medir los ángulos de difracción de cada cono y las intensidades correspondientes se emplean básicamente dos tipos de cámaras: Weissenberg y precesión de Buerger (Polonio, 1981).

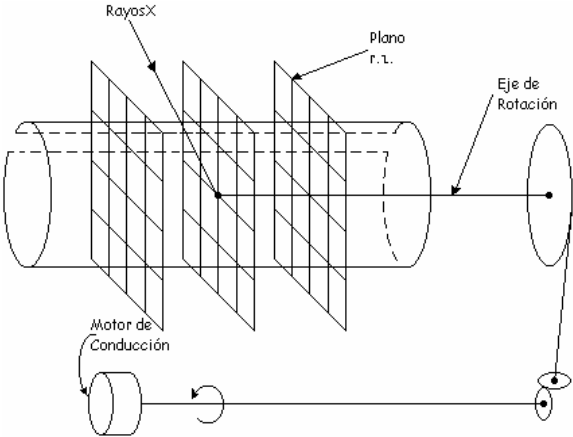
**3.5.2.4.1 Cámara de Weissenberg.** La cámara de Weissenberg también es utilizada para rotación y oscilación fotográfica como se muestra en las Figuras 19 y 21. En esta cámara el cristal es montado en la cabeza del goniómetro la cual gira por medio de un resorte fino unido al perno (**A**) de la cámara. Debido a un pin sobre el perno y a un par de ranuras en la base de la cabeza se puede ensamblar solo en una posición y así orientar el cristal, se fija en el perno y en la escala asimutal (**B**) la cual gira con él, el perno se hace rotar por un pequeño motor (**C**) actuando a través de un tren de engranaje (**D**) mientras el haz de rayos-X está colimando directamente sobre el cristal. Los rayos difractados son recibidos en una película, fijada sobre la superficie interna de una cáscara de cilindro (**E**) el cual es concéntrico con el eje de rotación del cristal. Después de la exposición de la película esta es revelada, fijada y lavada, revelando el patrón de difracción en la forma de líneas características, la Figura 20, muestra como se visualizarían los planos de la celda recíproca en la cámara de Weissenberg.

**Figura 19.** Cámara Weissenberg.



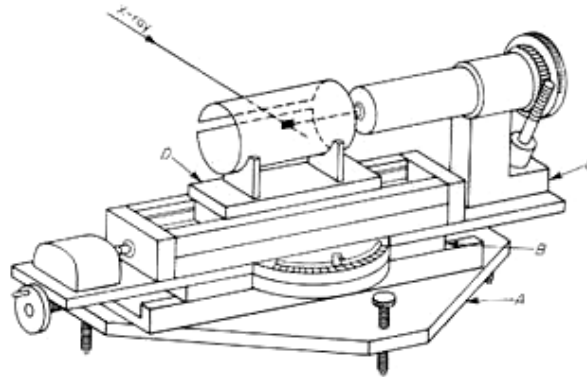
Stout, 1989

**Figura 20.** Esquema de la cámara con tres planos recíprocos.



Stout, 1989

**Figura 21.** Esquema de la cámara Weissenberg.



Stout, 1989

### 3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía Electrónica de Barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional (Postek,1980).

El equipo para microscopía electrónica de barrido (Figura 2 2) esta provisto de: una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos-X, lo que permite, además de la identificación tanto cualitativa como cuantitativa (puntual, lineal o superficial) de los elementos químicos de la muestra, unidad fotográfica, interfase EDX, Sputter, evaporador de carbón, equipos de secado de punto crítico, esta técnica resulta de interés en campos tales como: Química, Geología, Medicina, Biología, Ciencias de Materiales, Metalurgia, Arqueología, etc.

El microscopio electrónico es una aplicación valiosa de las propiedades ondulatorias de los electrones porque generan imágenes de los objetos que no pueden verse a simple vista con el microscopio de luz. Según las leyes de la óptica, es imposible formar una imagen de un objeto de dimensiones inferiores a la mitad de la longitud de onda de la luz empleada para observarlo. Dado que el intervalo de las longitudes de onda de la luz visible comienza alrededor de 400 nm o  $4 \times 10^{-5}$  cm, no es posible ver algo que mida menos de  $2 \times 10^{-5}$  cm.

**Figura 22.** Microscopio Electrónico de Barrido.



Laboratorio Instituto Colombiano del Petróleo.

En principio, con los rayos-X, podemos ver objetos en la escala atómica y molecular porque sus longitudes de onda están entre 0.01 y 10 nm. Sin embargo, no es posible enfocar los rayos - X, y las imágenes que se obtienen son difusas. Por otro lado, al ser partículas cargadas, los electrones se enfocan aplicando un campo eléctrico o magnético, de la misma forma como se enfoca una imagen en la pantalla de televisión.

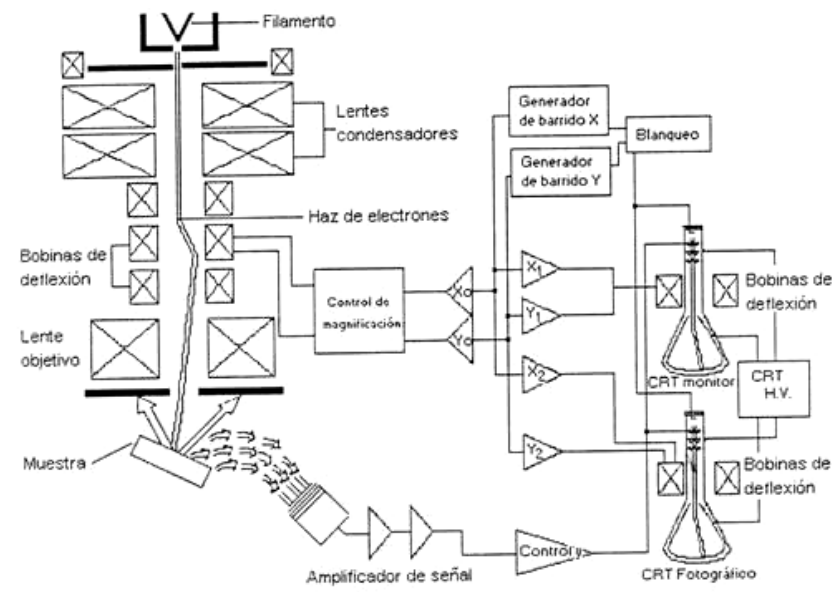
Este instrumento permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos con una resolución cercana a los 4 nm. El área o microvolumen que va ser analizado es irradiado por un fino haz de electrones primario con una energía entre 1 y 40 Kev, en un vacío entre  $10^{-4}$  y  $10^{-7}$  torr, cuando el haz interactúa con la muestra se crea un volumen de excitación dentro de ella desde su superficie hasta unos cuantos micrómetros de profundidad la cual depende de la intensidad del material y de la energía del haz primario, en el cual los electrones son dispersados (Postek, 1980).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) esta conformado por:

- **La columna:** conformada por: un cañón de electrones el cual produce el haz de electrones primarios, lentes electromagnéticas y aperturas las cuales enfocan el haz sobre la muestra, bobinas deflectoras que mueven el haz horizontalmente sobre la muestra y una cámara donde ubican los detectores y la platina de muestras.
- **El sistema de Vacío** para permitir el paso del haz de electrones a través de la columna sin interferencia de moléculas de aire.
- **La electrónica** que controla las lentes y el procesamiento de las señales detectadas.
- **Los componentes de visualización** que permiten la observación y fotografía de las imágenes.

La Figura 23 presenta un esquema de las diferentes partes del microscopio electrónico.

**Figura 23.** Esquema microscopio electrónico de barrido.



**3.6.1 Preparación de la muestra.** El propósito del recubrimiento es hacer que las muestras sean completamente conductoras, por tal razón las muestras conductoras generalmente no requieren recubrimiento. Las muestras no conductoras obligatoriamente deben recubrirse, esto puede hacerse con grafito por evaporación entre dos electrodos al vacío sometidos a alta tensión o con oro. Este último se obtiene por sputtering en una cámara al vacío con atmósfera residual de argón. El equipo a emplear es el sputter 5150B cuyo procedimiento de operación es PTO007.002. El recubrimiento con grafito es recomendable principalmente para el análisis SEM-EDX cuando es indispensable una buena caracterización composicional. El recubrimiento con oro es recomendado principalmente cuando se requiere excelente resolución en imágenes. Dependiendo del análisis particular, en ocasiones deben montarse muestras dobles una con grafito y otra con oro (Manual de procedimientos técnicos Laboratorio de microscopía electrónica ICP).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESIS

La síntesis de las diferentes relaciones molares entre el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y el metafosfato de bario ( $Ba(PO_3)_2$ ) (relaciones molares V/P = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9 y 1.0) fueron realizadas por Alexander Trujillo en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia mediante reacción en estado sólido entre el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y el metafosfato de bario ( $Ba(PO_3)_2$ ), reactivos Merck grado analítico.

Las reacciones sólido-sólido a altas temperaturas se llevaron a cabo en varias etapas continuas, iniciando a temperatura ambiente ( $25^\circ C$ ) la cual fue aumentando lenta y gradualmente a una velocidad aproximada de  $1.6^\circ C/hora$  hasta lograr una temperatura de  $800^\circ C$ , a esta temperatura el horno permaneció en un proceso de recocido por 10 días, tiempo necesario para lograr una mejor interacción entre los diferentes componentes en la mezcla, y así obtener el posible compuesto deseado ( $Ba_2V_2P_4O_{16}$ ) y favorecer el crecimiento cristalino. Finalmente, el sistema se enfrió lentamente (durante 20 días) hasta la temperatura ambiente. El material policristalino obtenido de la reacción presentó una coloración verde. La reacción general propuesta por el autor que representa la síntesis se describe a continuación, ver Ecuación 14.



### 4.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

**4.2.1 Técnica de difracción en polvo.** Las diferentes muestras policristalinas obtenidas del Laboratorio de Catálisis Heterogénea fueron analizadas en el equipo de difracción de rayos -X, marca Rigaku, modelo D/Max IIIB ubicado en el Laboratorio de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander.

**4.2.1.1 Preparación, montaje y medición de las diferentes relaciones molares.** Para obtener los datos de los materiales de partida ( $V_2O_5$  y  $Ba(PO_3)_2$ ) junto con las diez relaciones molares objeto de la caracterización, se seleccionaron 0.2 gramos aproximadamente de cada uno de ellos. Cada muestra se maceró empleando una mortero de ágata, hasta un tamaño de partícula uniforme aproximado de 50  $\mu m$ . El montaje de las muestras se realizó en porta objetos de vidrio en forma de películas delgadas. Las medidas fueron realizadas en el equipo de difracción de rayos-X para muestras policristalinas, marca Rigaku. Las condiciones experimentales para la medición de las muestras se reportan en las tablas 4 y 5.

**Tabla 4.** Condiciones experimentales para la medición de para los reactivos  $V_2O_5$ ,  $Ba(PO_3)_2$ . y las relaciones molares  $V_2O_5/Ba(PO_3)_2 = (0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0)$ .

Parámetro		Dato
Temperatura		25°C
Voltaje		40 kV.
Amperaje		20 mA.
Radiación		$CuK\alpha_1$
Monocromador		Grafito
Tubo		Cu
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1 mm.
Rango de medición de ( $2\theta$ )		2°-90°
Scan speed		3 Deg/min
Step/Sampling		0.02 Deg
Modo de medición		Continuo

**4.2.1.2 Corrección de los datos de difracción.** Los datos obtenidos de los reactivos y de cada una de las relaciones molares fueron sometidos a los siguientes tratamientos : alisamiento del perfil o suavizado de la curva (smoothing) utilizando el método de Savitzky y Golay (Savitzky and Golay, 1964), eliminación del ruido de fondo (background) mediante el método de Sonneveld (Sonneveld, 1975), eliminación de la componente  $K\alpha_2$  a los máximos de difracción mediante el método de Rachinger (Rachinger, 1948) y la determinación de la posición de las

reflexiones y su posterior corrección, todos estos tratamientos se realizaron con la ayuda del programa POWDER-X (Cheng, 1998).

**Tabla 5.** Condiciones experimentales establecidas para la medición del difractograma en polvo de la relación molar  $V_2O_5/Ba(PO_3)_2 = (0.5+Si)$ .

Parámetro	Dato	
Temperatura	25°C	
Voltaje	40 kV.	
Amperaje	20 mA.	
Radiación	$CuK\alpha_1$	
Monocromador	Grafito	
Tubo	Cu	
Rendijas	DS	1°
	RS	0.3°
	SS	1 mm.
Rango de medición de ( $2\theta$ )	2°-90°	
Sample time	6 seg	
Step/Sampling	0.02 Deg	
Modo de medición	A pasos	

**4.2.1.3 Análisis cualitativo.** La búsqueda de las fases presentes como impurezas (fases binarias y/o ternarias) en las diferentes relaciones molares, se realizó mediante el método de Hanawalt con la ayuda del programa Search Match versión 1.51 (Oxford Cryosystems) utilizando la base de datos PDF -2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (Jenkins, 1990; PDF-2). Durante este proceso se determinó la relación molar óptima ( $V/P = 0.5$ ) en la cual se obtuvo el nuevo material.

**4.2.1.4 Indexado de las reflexiones.** A partir de este momento, el trabajo de investigación se centra y se continuó realizando con el difractograma de la relación molar óptima ( $V/P = 0.5$ ) nuevo material. Durante el indexado de las reflexiones se logró detectar dos fases. La asignación de los índices de Miller a las diferentes reflexiones de la fase principal y la fase secundaria se llevó a cabo con la ayuda de los programas especializados DICVOL04 (Boultif

and Louër, 1991; Louër 1992) y TREOR90 (Werner, 1985) con el fin de determinar el sistema de cristalización y el valor de las constantes de la celda unidad. Inicialmente al programa se introducen las 20 líneas de difracción más intensas (valores de  $2q$  dados en orden ascendente), posteriormente el programa arroja la posible solución obteniéndose de ésta el sistema cristalino, el valor de las constantes de la celda unidad y el valor de las figuras de méritos las cuales son tomadas como criterio para evaluar los resultados obtenidos. Posterior a la selección de la solución del sistema de cristalización y de los parámetros de la celda unidad se procedió a generar el patrón de difracción teórico para la solución escogida durante el proceso de indexado con ayuda del programa NBS \*AIDS83, con el propósito de comparar las reflexiones teóricas generadas por el programa y las reflexiones observadas en el difractograma de la relación óptima ( $V/P = 0.5$ ) y de esta manera seleccionar del perfil observado el total de las reflexiones que corresponden a la fase principal. Las reflexiones sobrantes luego del proceso de selección corresponden a la fase secundaria, posteriormente se realiza un indexado con las líneas correspondientes a la segunda fase para obtener información del sistema cristalino y sus parámetros estructurales. La Tabla 6 relaciona las reflexiones de la relación óptima ( $V/P=0.5$ ) y las reflexiones indexadas para ambas fases.

**4.2.1.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido.** De las relaciones molares ( $V/P = 0.3$  y óptima  $V/P = 0.5$ ) se seleccionaron dos zonas (oscura y clara) de estas muestras se seleccionaron varios granos y se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido, los cuales se colocaron en el porta muestras de aluminio y se recubrieron con grafito para llevar a cabo este análisis, dicho análisis se realizó en el microscopio electrónico de barrido LEO 1450 PV acoplado con un detector de rayos -X (EDX) marca EDAX modelo CDU -prime, a 20 KeV en modo BSE (Back Scattered Electrons o electrones retrodispersados) localizado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

**4.2.1.6 Cálculo de la densidad  $r$ .** Para calcular la densidad se utilizó el equipo marca Micromeritics (figura24) ubicado en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), la muestra se colocó en un recipiente cuyo volumen se conoce muy bien, y se le inyectó hidrógeno, que es un gas de moléculas muy chicas que difunden con facilidad en la muestra, se hicieron varias inyecciones hasta desplazar el aire y por último se midió la presión y la temperatura, así se calculó el volumen de  $H_2$  dentro del recipiente y por diferencia se calculó el volumen de la muestra y como se conocía la masa de la muestra se calculó la densidad mediante la ecuación 15.

$$r = \frac{m}{V} \quad \text{Ec 15}$$

Donde  $r$  es la densidad expresada en gramos por centímetro cúbico (g/cc)

$m$  es la masa de la sustancia expresada en gramos (g)

$V$  es el volumen de la muestra expresada en centímetros cúbico (cc)

**Figura 24.** Picnometro Micromeritics 1330 de gas.



**4.2.1.7 Cálculo del número de formulas por celda unidad (Z).** Para hallar este valor se utilizó la ecuación 13 descrita anteriormente en el numeral (3.5.1.8), para ello se asigna el valor correspondiente a cada una de las diferentes constantes con sus respectivas unidades.

**4.2.1.8 Asignación del grupo espacial de cristalización.** Conociendo el sistema de cristalización del nuevo material, se procedió a analizar las ausencias sistemáticas o extinciones para determinar el grupo espacial. Esta asignación se realizó mediante la observación de los índices de Miller que se obtuvieron del indexado de la fase principal. Posteriormente, el grupo espacial obtenido se corroboró mediante la aplicación del programa especializado Chekcell (Langier and Bochu, 1999)

**4.2.1.9 Refinamiento de las constantes de la celda unidad.** Considerando que el valor obtenido de las constantes de la celda unidad mediante el proceso de indexado para la fase principal no están refinadas, fue preciso hacer el cálculo de los mejores valores de las constantes.

Para el proceso de refinamiento de los parámetros estructurales de la celda unidad, se utilizó el programa NBS\*AIDS83, el cual fue desarrollado por Mighell; Hubbard & Stalick en el año de 1981, Para este estudio se incorporaron: 47 líneas de difracción observadas en unidades de  $2\theta$ , los parámetros (*a*, *b*, *c* y *b*) de la celda unidad obtenidos mediante el indexado, la densidad másica, el número de formulas por celda unidad y el grupo espacial: Una vez ejecutado el programa, se obtuvieron los mejores valores de las constantes de la celda unidad y las multiplicidades que presentan algunas reflexiones del difractograma.

**4.2.2 Caracterización por monocristal.** Con ayuda de una Lupa Estereoscópica Electrónica marca Carl Zeiss Jena, se fotografió el producto de las 10 relaciones molares de V/P (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0), además se escogieron y fotografiaron diez monocristales

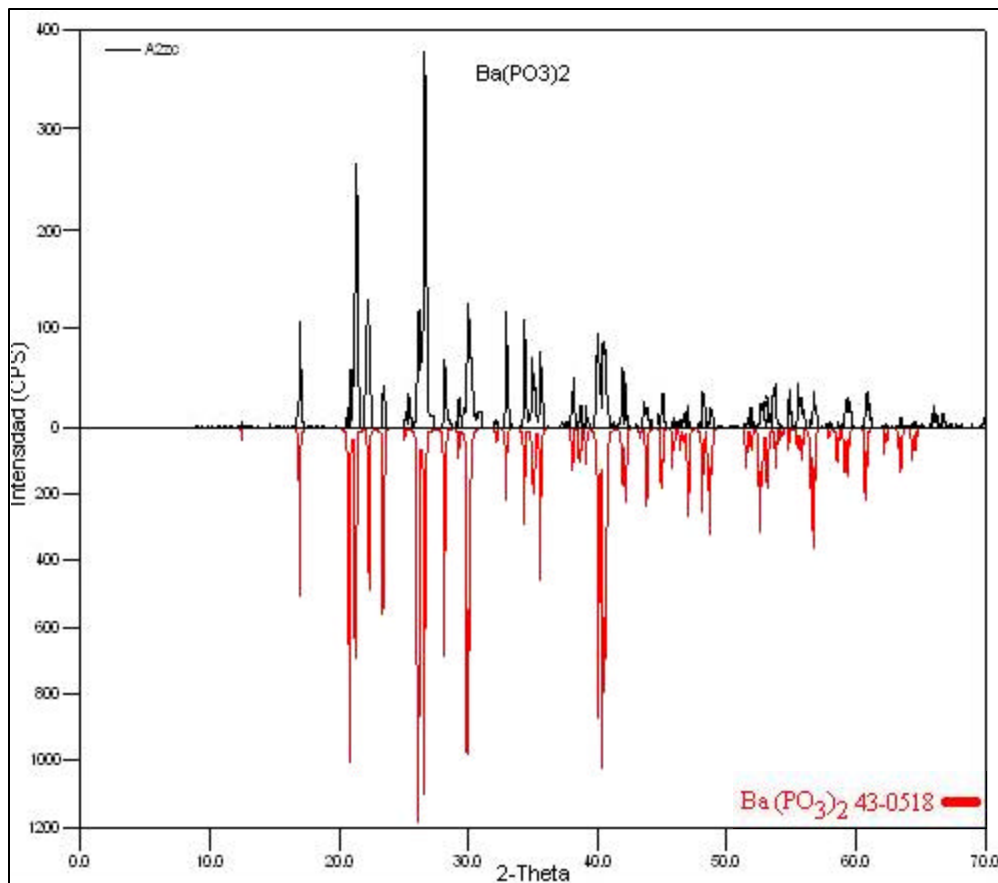
de diferentes tamaños y de morfología definida del producto de la síntesis que se generó en la relación óptima ( $V/P = 0.5$ ). De esta muestra un cristal de color verde con dimensiones  $0.3 \times 0.4 \times 0.6$  mm fue seleccionado y montado en un capilar de vidrio de 0.3 mm de diámetro aproximadamente. El monocristal fue posteriormente ubicado en una cabeza goniométrica y todo el conjunto se instaló en la cámara de Weissenberg. Utilizando el método de oscilación se expuso el cristal ante la acción de los rayos -X durante ocho horas para lograr la información necesaria que nos permitiera calcular el valor de las constantes de la celda unidad.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 ANÁLISIS CUALITATIVO

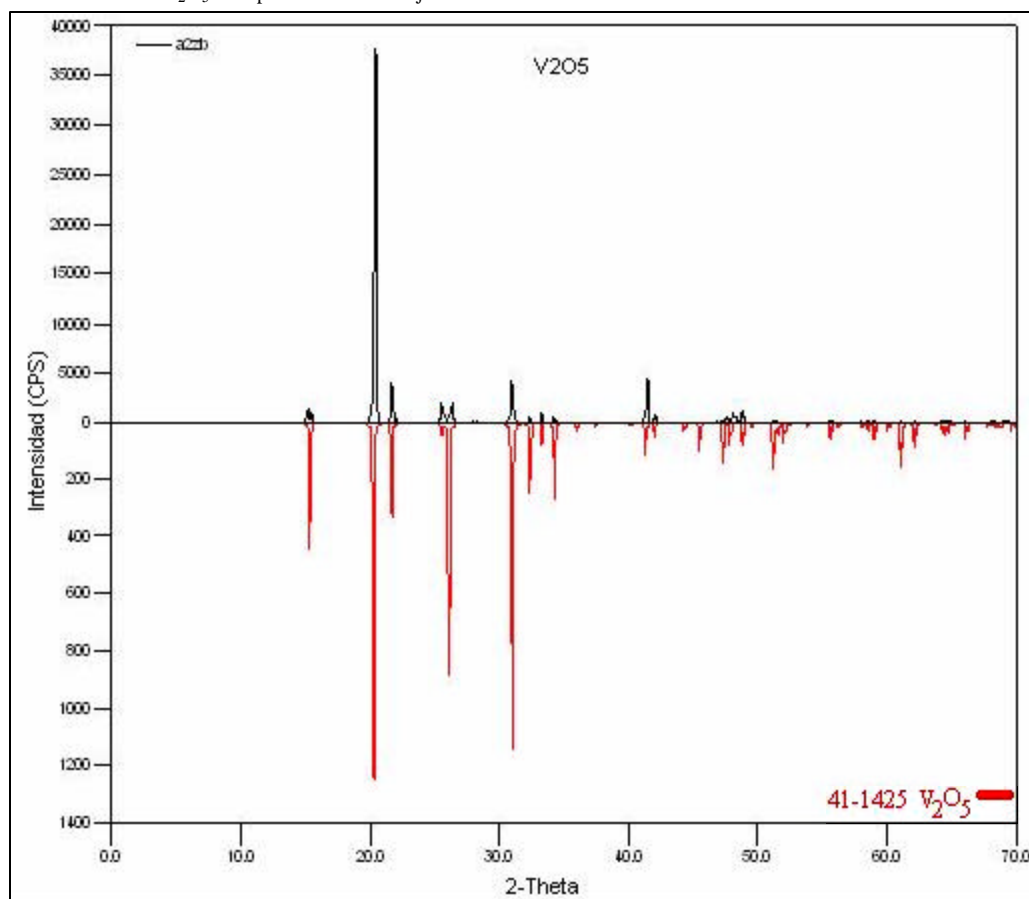
Utilizando la base de datos cristalográfica PDF-2 de la ICDD, se comprobó que el nuevo compuesto  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{16}$  no ha sido reportado, además se determinaron las tarjetas para los reactivos fosfato de bario  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  y óxido de vanadio  $\text{V}_2\text{O}_5$ , reportadas como: tarjeta PDF-2 número (43-0518) y tarjeta PDF-2 número (41-1426) respectivamente. Comparando el patrón de la base de datos con el difractograma del reactivo  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  ver Figura 25, se pudo observar claramente la orientación preferencial de las reflexiones  $hkl$  (121, 220 y 200) debido a las diferencias entre sus intensidades relativas al ser comparadas con las del patrón (PDF-2).

Figura 25. Reactivo  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  comparado con la tarjeta PDF-2 N°43-0518.



Al comparar el patrón de la base de datos con el difractograma de l reactivo  $V_2O_5$  ver Figura 26, se puede observar claramente que este posee una orientación preferencial en las reflexiones  $hkl$  (301 y 110) ya que hay diferencias entre sus intensidades relativas al ser comparadas con las del patrón (PDF-2).

**Figura 26.** Reactivo  $V_2O_5$  comparado con la tarjeta PDF-2 N° 41-1425.



Mediante el análisis cualitativo realizado a las relaciones molares V/P = 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 se observó que la fase  $Ba(PO_3)_2$  permanece presente en los productos, además fue evidente que a medida que el valor V/P aumentaba se hacía notoria la desaparición del fosfato de bario y a su vez incrementaba la presencia de la fase de l nuevo material como se puede observar en las Figuras 25, 26, 27 y 28. Cabe destacar que a partir de la relación V/P = 0.1 se detectó la fase del nuevo material. La presencia de l nuevo material se puede presenciar en la Figura 27 cuyas

reflexiones no se pudo asignar a fase conocida, en la Tabla 6 se relacionan los valores de 2theta de las reflexiones de mayor intensidad para el fosfato de bario y para el nuevo material.

**Figura 27.** Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.1 .

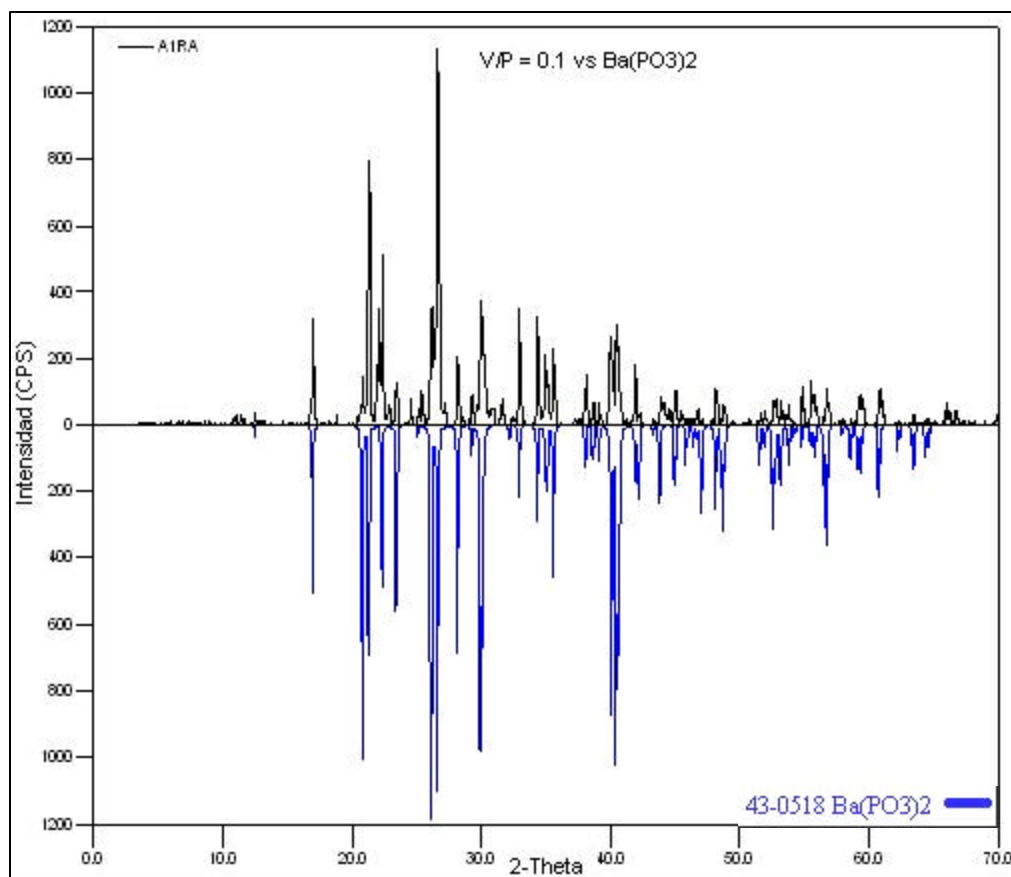
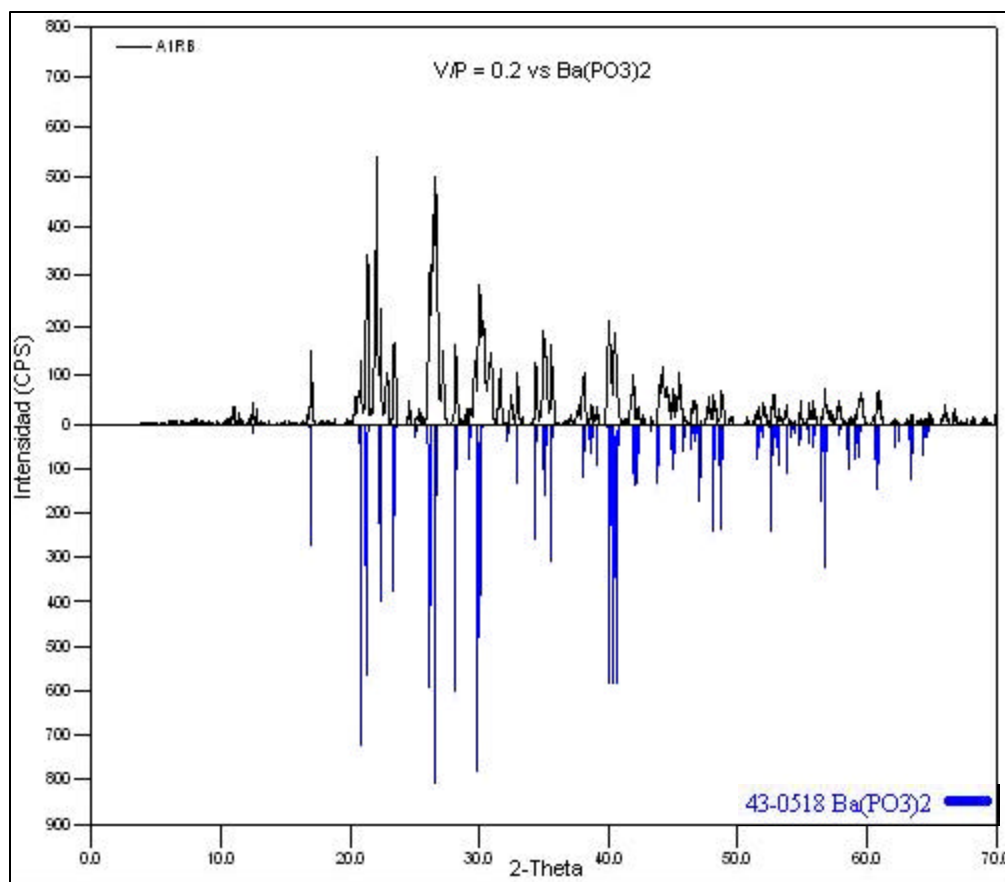


Tabla 6. Las 5 reflexiones más intensas del  $Ba(PO_3)_2$  en V/P = 0.1 y algunos picos del nuevo material .

<b>I/Io</b> <b>PDF-2</b>	<b>2<math>\theta</math></b> <sub>PDF-2</sub> <b>Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>2<math>\theta</math></b> <sub>OBS</sub> <b>V/P=0.1</b>	<b>I/Io</b> <b>Nuevo</b> <b>material</b>	<b>2<math>\theta</math></b> <sub>OBS</sub> <b>Nuevo</b> <b>material</b>
100	26,13	26,17	28	22,07
94	26,6	26,66	7	27,2
86	29,94	29,96	5	29,72
83	40,04	40,06	4	22,88
80	20,82	20,85	2	11,03

En la Figura 28 podemos apreciar como las reflexiones más intensas del reactivo  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  disminuyen, y las reflexiones de l nuevo material (no asignadas a fase conocida) aumentan la intensidad, esto se puede apreciar en la Tabla 7 al comparar las intensidades de l  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  y la fase del nuevo material con los valores de la Tabla 6.

**Figura 28.** Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.2.

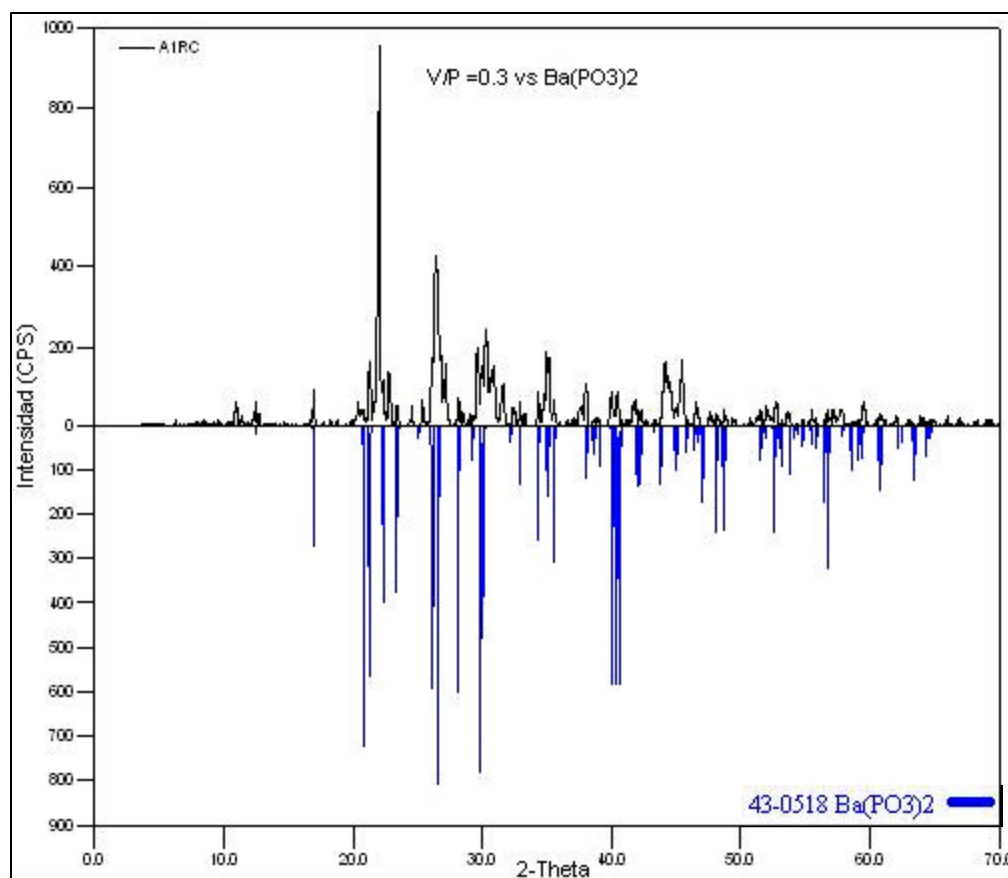


**Tabla 7.** Las 5 reflexiones más intensas del  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  en V/P = 0.2 y algunos picos del nuevo material.

I/Io PDF-2	2 $\theta$ <sub>PDF-2 Ba(PO3)2</sub>	2 $\theta$ <sub>OBS V/P=0.2</sub>	I/Io Nuevo material	2 $\theta$ <sub>OBS Nuevo material</sub>
100	26,13	26,17	100	22,07
94	26,6	26,66	86	26,47
86	29,94	29,98	28	27,2
83	40,04	40,05	21	29,69
80	20,82	20,87	17	22,87

En la relación V/P = 0.3 comienzan a desaparecer las reflexiones menos intensas de la fase Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como lo podemos observar en la Figura 29 y sobresalen las reflexiones de l nuevo material, en la Tabla 8 se correlacionan los picos de la figura 29.

**Figura 29.** Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.3.

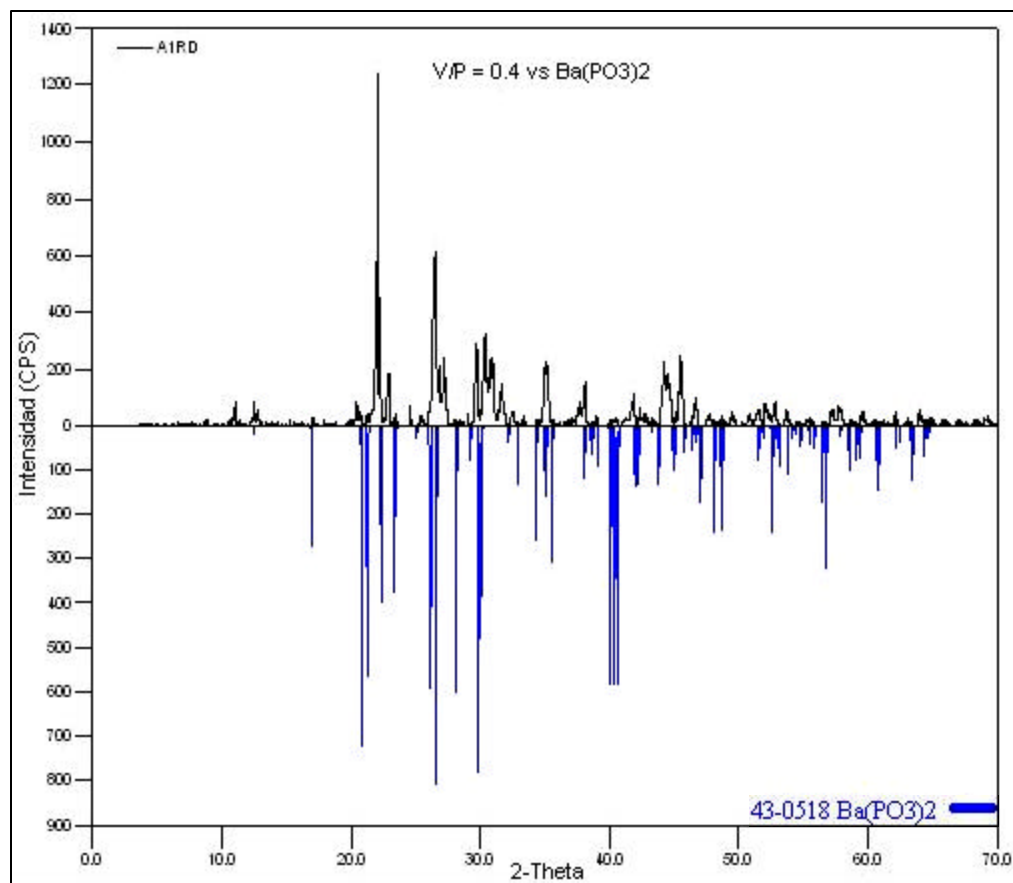


**Tabla 8.** Las 5 reflexiones más intensas del Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en V/P = 0.3 y algunos picos del nuevo material.

I/Io PDF-2	2θ <sub>IR-2</sub> Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2θ <sub>OBS</sub> V/P=0.3	I/Io Nuevo material	2θ <sub>OBS</sub> Nuevo material
100	26,13	26,13	100	22,03
94	26,6	26,6	50	26,42
86	29,94	29,94	20	29,65
83	40,04	40,04	13	22,82
80	20,82	20,82	6	10,97

Las reflexiones del reactivo  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  desaparecen casi en su totalidad de la relación  $V/P = 0.4$ , quedando algunas reflexiones con muy baja intensidad (Figura 30), al mismo tiempo que disminuyen las intensidades del fosfato de bario siguen aumentando las intensidades de las reflexiones correspondientes a las del nuevo material, como se puede notar en la Tabla 9.

**Figura 30.** Análisis cualitativo para la relación  $V/P = 0.4$ .

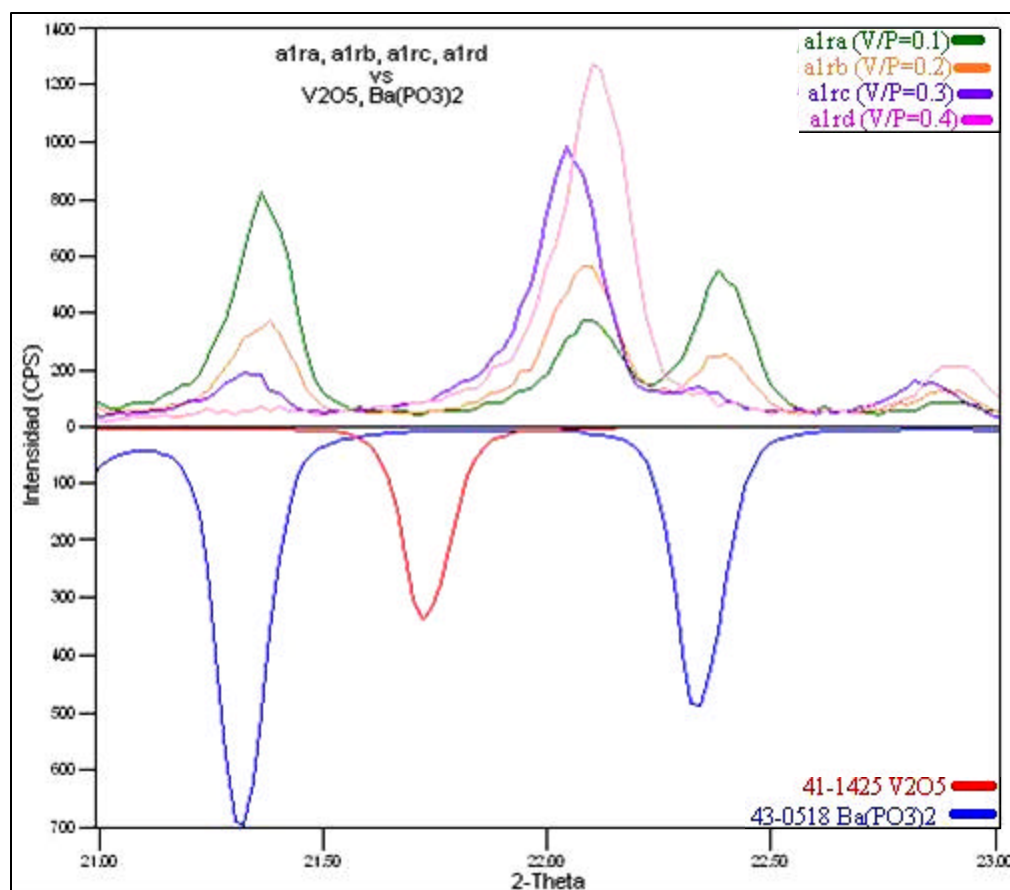


**Tabla 9.** Las 5 reflexiones más intensas del  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  en  $V/P = 0.4$  y algunos picos del nuevo material.

$I/I_0$ PDF-2	$2\theta_{\text{PDF-2}}$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta_{\text{OBS}}$ $V/P=0.4$	$I/I_0$ Nuevo material	$2\theta_{\text{OBS}}$ Nuevo material
100	26,13	Desaparece	100	22,09
94	26,6	Desaparece	53	26,48
86	29,94	Desaparece	42	12,83
83	40,04	40,05	20	27,22
80	20,82	Desaparece	16	22,89

En las Figuras 31, 32 y 33 se han superpuesto y ampliado algunas zonas de los difractogramas de las relaciones V/P = 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 donde las reflexiones obtenidas son comparadas con los reactivos de partida, y se observa detalladamente que al aumentar la relación V/P, desaparecen las reflexiones del fosfato de bario quedando únicamente las de la fase del nuevo material cuyas reflexiones aumentan su intensidad al aumentar la relación (V/P), lo cual puede corroborarse en las tablas 10, 11 y 12.

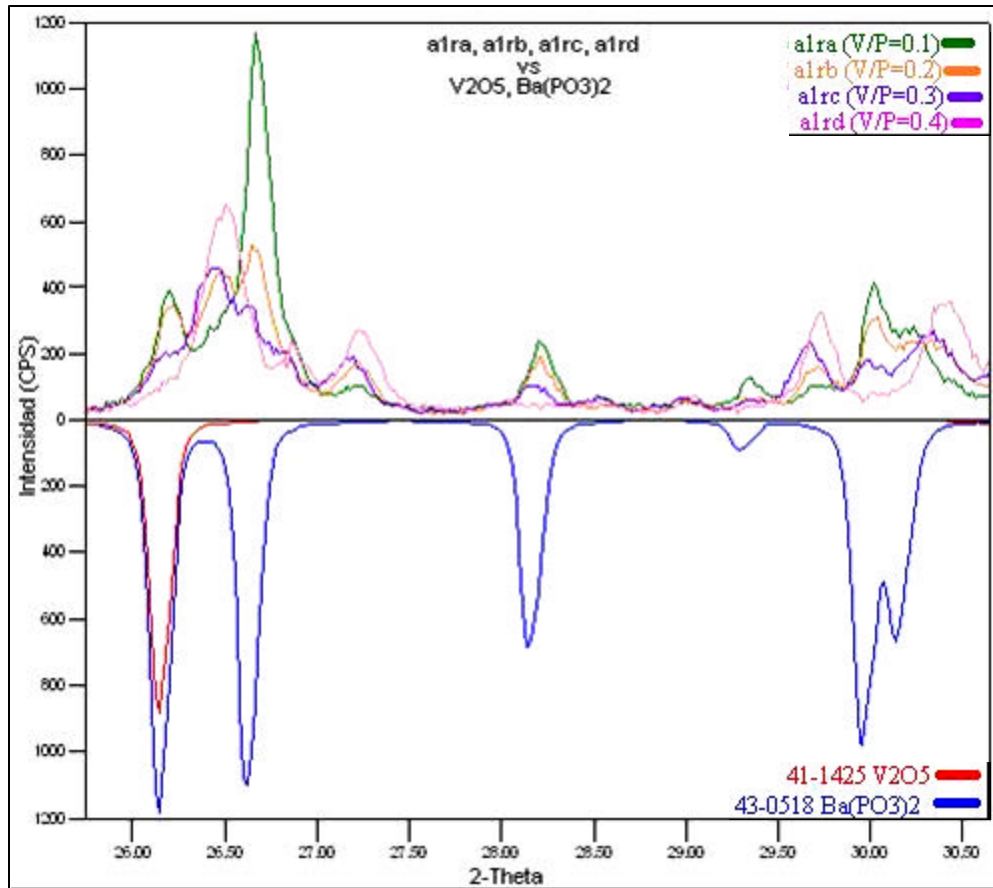
**Figura 31.** Evolución del pico más intenso en la fase de interés.



**Tabla 10.** Reflexiones del  $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)$  que desaparecen y del nuevo material que aparecen en el rango 21-23( $2\theta$ ).

$2\theta_{\text{PDF-2}}$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta$ Nuevo material	$2\theta$ Nuevo material
21,36	Desaparece	22,05	Aparece
22,38	Desaparece	22,85	Aparece
23,42	Desaparece		

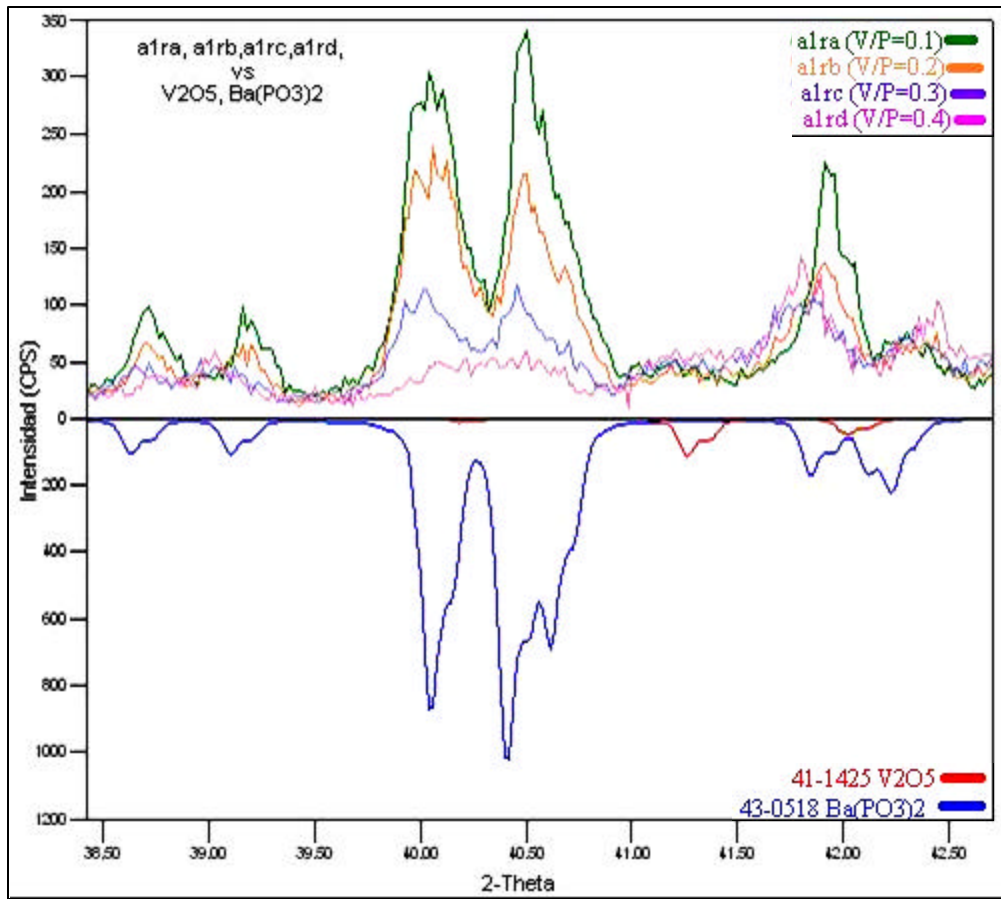
**Figura 32.** Evolución de los picos del fosfato de bario y del nuevo material en la zona 26 – 31 (2 $\theta$ ).



**Tabla 11.** Reflexiones del  $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)$  que desaparecen y del nuevo material que aparecen en el rango 26-31( $2\theta$ ).

$2\theta$ PDF-2 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta$ Nuevo material	$2\theta$ Nuevo material
26,13	Desaparece	26,4	Aparece
26,6	Desaparece	27,2	Aparece
28,15	Desaparece	29,74	Aparece
29,29	Desaparece		
30,02	Desaparece		

**Figura 33.** Evolución de los picos del fosfato de bario y del nuevo material en la zona 38 – 43 (2?).

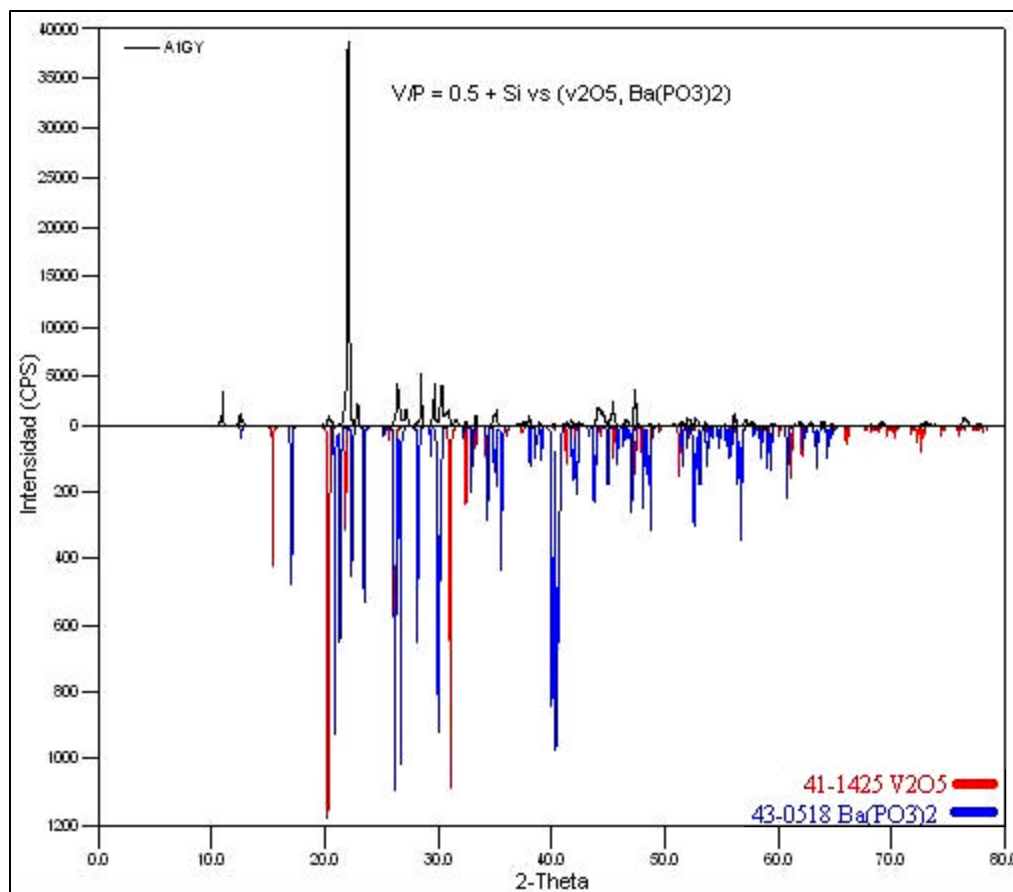


**Tabla 12.** Reflexiones que desaparecen del  $(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2)$  y del nuevo material que aparecen en el rango 38-43(20).

$2\theta_{\text{PDF-2}}$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta$ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$2\theta$ Nuevo material	$2\theta$ Nuevo material
38,71	Desaparece	38,95	Aparece
39,16	Desaparece	41,79	Aparece
40,04	Desaparece	42,44	Aparece
40,5	Desaparece		
41,92	Desaparece		

Al analizar la relación molar V/P = 0.5 se encontró un difractograma con reflexiones bien definidas las cuales en su conjunto no se lograron asignar a las fases conocidas de la base de datos (PDF-2) indicando que se trataba de un nuevo material, en la Figura 34 y tabla 13 se comparan las reflexiones correspondientes al nuevo material con las de los reactivos de partida.

**Figura 34.** Análisis cualitativo para la relación V/P = 0.5.



**Tabla 13.** Relaciona las 5 reflexiones más intensas entre del  $V_2O_5$  y  $Ba(PO_3)_2$  en V/P = 0.5.

$I/I_0$ PDF-2	$2\theta_{PDF-2}$ $Ba(PO_3)_2$	$2\theta$ VT=0.5	$I/I_0$ PDF-2	$2\theta_{PDF-2}$ $Ba(PO_3)_2$	$2\theta$ VT=0.5
100	26,13	Desaparece	100	20,26	No Aparece
94	26,6	Desaparece	75	26,13	No Aparece
86	29,94	Desaparece	52	31	No Aparece
83	40,04	Desaparece	33	15,35	No Aparece
80	20,82	Desaparece	27	21,71	No Aparece

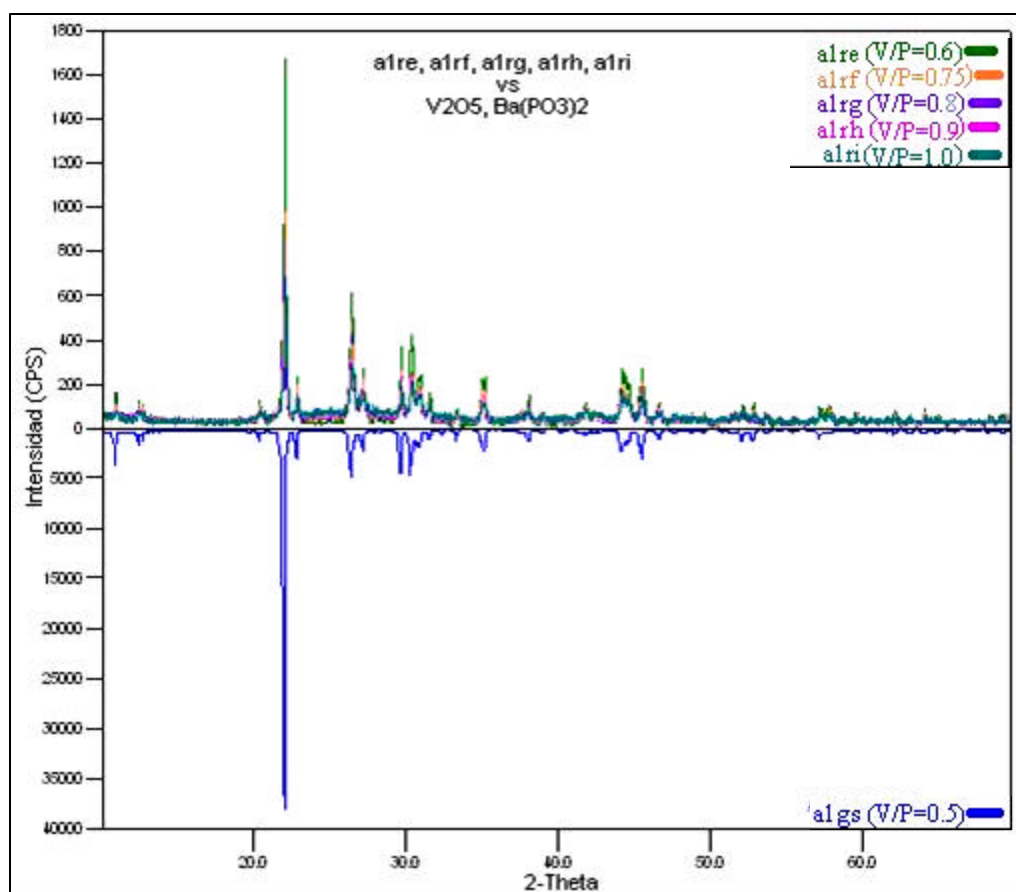
A partir del tratamiento de datos realizado mediante el programa POWDER -X se obtuvo la corrección de los datos experimentales para los valores de  $d$  y  $2q$  de la relación  $V/P = 0.5$  (Tabla 14) los cuales no fueron asignados a fases conocidas y utilizados en los diferentes tratamientos para la caracterización del nuevo material.

**Tabla 14.** Reflexiones correspondientes a la relación  $V/P=0.5$ .

$2q_{OBS}$	$d$	$I/I_0$	PDF-2	$2q_{OBS}$	$d$	$I/I_0$	PDF-2
10,949	8,073	7		47,336	1,918	9	Si
12,451	7,103	3		48,703	1,868	1	
12,738	6,944	2		49,450	1,841	1	
19,777	4,485	1		51,486	1,773	1	
20,331	4,364	2		51,98	1,757	3	
20,610	4,306	1		52,247	1,749	1	
22,029	4,031	100		52,696	1,735	3	
22,809	3,895	5		53,589	1,708	1	
26,387	3,374	10		56,155	1,636	3	Si
27,134	3,283	4		57,061	1,612	2	
28,438	3,136	11	Si	57,676	1,597	1	
29,631	3,012	9		58,725	1,57	0	
30,274	2,949	9		61,528	1,505	1	
30,677	2,912	3		62,003	1,495	1	
30,848	2,896	3		62,995	1,475	1	
31,525	2,835	2		63,928	1,455	1	
32,39	2,761	1		65,763	1,418	0	
33,295	2,688	2		66,891	1,397	0	
35,137	2,551	4		67,418	1,388	0	
36,979	2,428	0		69,179	1,356	1	Si
37,518	2,395	1		72,816	1,297	1	
37,999	2,366	2		73,868	1,281	1	
38,925	2,311	1		75,334	1,26	1	
40,159	2,243	1		76,421	1,245	3	Si
41,338	2,182	1		78,563	1,216	1	
41,698	2,164	1		80,435	1,192	0	
42,329	2,133	1		81,285	1,182	0	
42,673	2,117	1		83,269	1,159	0	
44,116	2,051	5		83,919	1,152	1	
44,419	2,037	3		85,466	1,135	0	
45,428	1,994	6		86,032	1,129	0	
46,599	1,947	2		88,095	1,107	2	

Los difractogramas obtenidos del nuevo material en las relaciones molares V/P = 0.6 hasta 1.0 (Figura 35) no mostraron variaciones significativas respecto al difractograma del nuevo material obtenido en la relación V/P = 0.5, salvo que estos poseían una disminución en las intensidades de las reflexiones y mayor cantidad de ruido de fondo (*background*) a medida que aumentaba la relación (V/P), indicando la presencia de material amorfo. Por esta razón se decidió escoger el material formado con la relación V/P = 0.5 para realizar la caracterización.

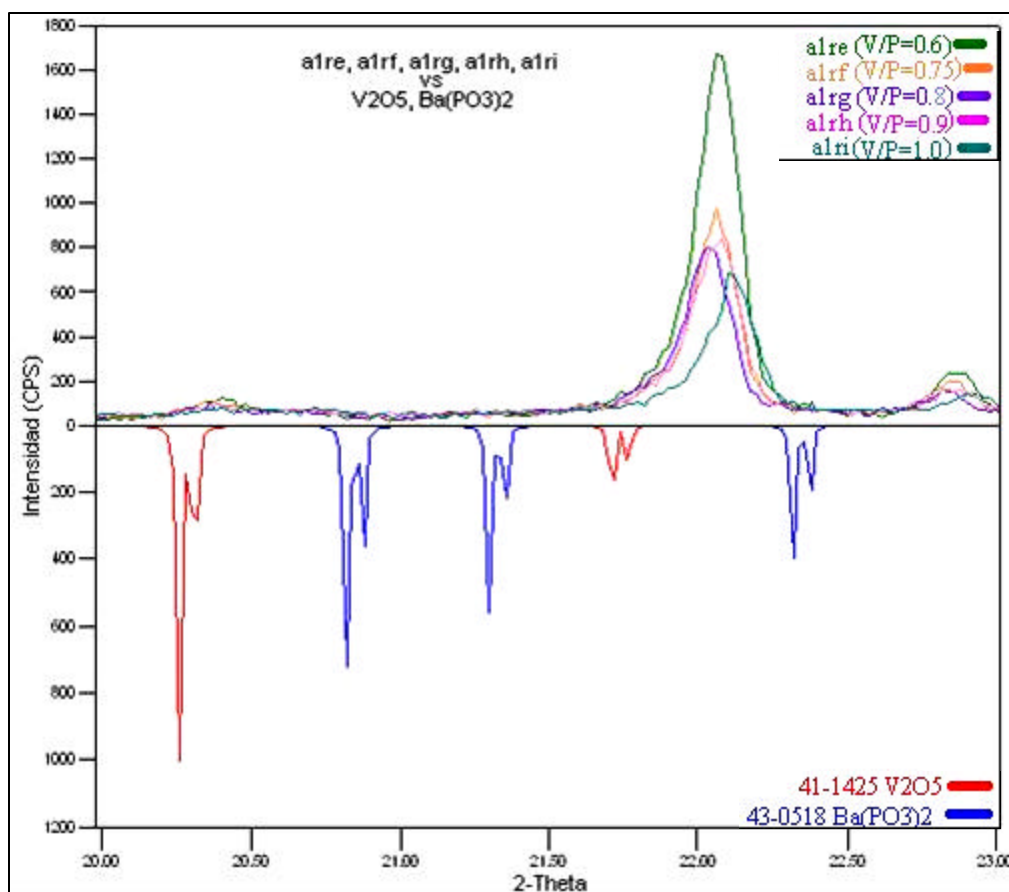
**Figura 35.** Análisis cualitativo para las relaciones V/P = 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0.



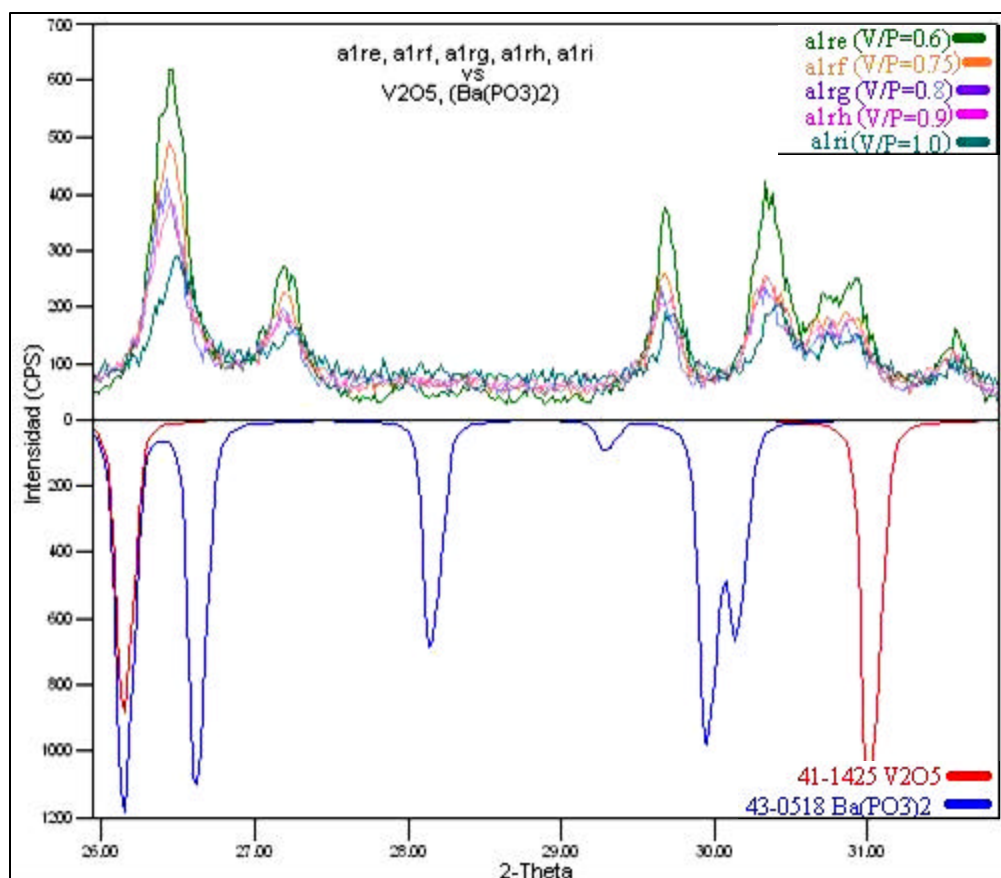
Analizando las Figuras 36 y 37 se puede observar que el pico más intenso del nuevo material se va ensanchando y disminuyendo en intensidad, lo cual nos indica que la nueva fase permanece en estas relaciones pero su tamaño de grano disminuye a medida que aumenta la relación V/P hasta tal punto que el nuevo material empieza a hacerse amorfo. Igualmente se puede asumir que las condiciones cinéticas y termodinámicas favorecen la formación del nuevo compuesto, más no la cristalización del mismo.

El anexo A muestra los valores de  $d$  y  $2\theta$  de todas las relaciones molares, como también los valores corregidos de  $d$  y  $2\theta$  para la relación molar V/P=0,5.

**Figura 36.** Evolución del pico más intenso del nuevo material en las relaciones V/P = 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0.



**Figura 37.** Evolución de los picos del nuevo material en las relaciones V/P = 0.6, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0



## 5.2 INDEXADO DE LAS REFLEXIONES Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD.

En el indexado de las reflexiones del nuevo material de la relación V/P = 0.5 se detectaron dos fases (tabla 15), para el indexado de la fase principal se utilizó 20 reflexiones, las más intensas de 50 que pertenecen a dicha fase (este proceso de selección se explicó en la sección 4.2.1.4), cada una de las reflexiones indexadas se les asignó un error absoluto de 0.03 en  $2\theta$ , obteniéndose como resultado en los programas DICVOL04 ( $M_{20} = 60.8$  y  $F_N = 75.0$ ) y TREOR90 ( $M_{20} = 62$  y  $F_N = 83.0$ ) una solución en el sistema monoclinico. Los valores altos de  $M_{20}$  significan que el sistema de cristalización asignado al nuevo material posee un alto grado

de confianza. De otra parte, los valores altos de  $F_{20}$  indican la buena calidad de los datos obtenidos. Esto se refleja en el valor bajo del promedio de  $2\theta$  el cual es el promedio de la

**Tabla 15.** Proceso de indexado de la fase principal y la fase secundaria por DICVOL04 y NBS\*AIDS83.

$2\theta_{OBS}$	$I/I_0$	Fase	$2\theta_{OBS}$	$I/I_0$	Fase	$2\theta_{OBS}$	$I/I_0$	Fase
10,949	7	♣P	38,925	1	♣P	58,725	0	P
12,451	3	♣P	40,159	1	♣P	61,528	1	P
12,738	2	♣P	41,338	1	♣P	62,003	1	P
19,777	1	♣P	41,698	1	♠S	62,995	1	P
20,331	2	♣P	42,329	1	♠S	63,928	1	P
20,610	1	♠S	42,673	1	♣P	65,763	0	P
22,029	100	♣P	44,116	5	♣P	66,891	0	P
22,809	5	♣P	44,419	3	♠S	67,418	0	P
26,387	10	♣P	45,428	6	♣P	69,179	1	Si
27,134	4	♠S	46,599	2	P	72,816	1	P
28,438	11	Si	47,336	9	Si	73,868	1	P
29,631	9	♣P	48,703	1	P	75,334	1	P
30,274	9	♣P	49,450	1	♠S	76,421	3	Si
30,677	3	♠S	51,486	1	P	78,563	1	P
30,848	3	♠S	51,980	3	P	80,435	0	P
31,525	2	♠S	52,247	1	P	81,285	0	P
32,39	1	♣P	52,696	3	P	83,269	0	P
33,295	2	♣P	53,589	1	P	83,919	1	P
35,137	4	♣P	55,318	1	♠S	85,466	0	P
36,979	0	♠S	56,155	3	Si	86,032	0	P
37,518	1	♠S	57,061	2	P	88,095	2	P
37,999	2	♣P	57,676	1	P			
<b>P Fase principal</b>			<b>S Fase secundaria</b>			<b>Si Fase estandar de Silicio</b>		
Reflexiones utilizadas en proceso de indexado de las fases principal (♣) y secundaria (♠)								

diferencia entre las posiciones de  $2\theta$  observadas (datos experimentales) y las simuladas (calculadas por el programa), en la Tabla 16 se pueden observar los parámetros estructurales ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$ ,  $M_N$  y  $F_N$ ) obtenidos por los programas DICVOL04 y TREOR 90 para la fase principal. Las líneas que sobraron del difractograma y que no hacen parte de la fase principal corresponden a la fase secundaria, 12 reflexiones de más baja intensidad que no fueron asignadas a la fase principal ni alguna fase conocida se indexaron y se les asigno un error

absoluto de 0.03 en  $2\theta$ , obteniéndose por el programa DICVOL04 ( $M_{12} = 38.6$  y  $F_N = 21.0$ ) una solución en el sistema monoclinico. En la Tabla 16 se relacionan los parámetros estructurales ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $V$ ,  $M_N$  y  $F_N$ ) obtenidos por el programa DICVOL04 para la fase secundaria. El anexo B presenta las entradas y las salidas de los programas DICVOL04 y TREOR90 para la relación molar V/P = 0.5 en estudio.

**Tabla 16.** Parámetros de celda unidad para las fases obtenidas del indexado en (V/P=0.5).

Parámetros	Fase (Principal)		Fase secundaria
	DICVOL04	TREOR90	DICVOL04
$a(\text{Å})$	8.8520(1)	8.8559 (1)	8,7065(1)
$b(\text{Å})$	3.7148(1)	3.7170 (1)	5,6154(1)
$c(\text{Å})$	7.7909(1)	7.7931 (1)	6,8765(2)
$\beta$	114,43(1)	114.42 (1)	102,46(1)
$V(\text{Å}^3)$	233,27	233,58	328,27
$M_N$	60,8	62	38,6
$F_N$	75.0(0.0063, 42)	83(0.0058, 42)	21.0(0.0061, 94)

### 5.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Del estudio de los cristales seleccionados de las relaciones molares V/P = 0.3 y 0.5 por Microscopia Electrónica de Barrido se logro determinar que los cristales de la relación V/P = 0.5 presentaba dos zonas: una zona oscura en mayor proporción la cual contenía la relación elemental  $\text{BaVP}_2\text{O}_8$ , y una zona clara con la relación elemental  $\text{BaVP}_2\text{O}_6$ . El resultado de estos análisis se presenta en las Tablas 17 y 18. Algunas partículas pequeñas que se encontraban sobre el cristal de la zona oscura también mostraron la relación elemental  $\text{BaVP}_2\text{O}_8$  como se puede observar en la tabla 19.

**Tabla 17.** Porcentajes atómicos para V/P = 0.5 en la zona oscura.

E:\MYDOCU~1\CATALI~1\JH270-2.spc Label: catalizador 0.5 esp zona oscura					
Acquisition Time: 15:20:05		Date: 15-Mar-1			
<b>kV: 20.00</b>	<b>Tilt: 0.00</b>	<b>Take-off: 35.00</b>	<b>Tc: 40</b>		
<b>Detector Type: SUTW</b>		<b>Resolution: 137.66</b>	<b>Lsec: 101</b>		
<b>EDAXZAF Quantification (Standardless)</b>					
<b>Element Normalized</b>					
<b>Element</b>		<b>Wt%</b>	<b>At%</b>		
O	K	32,76	66,26		
P	K	14,92	11,58		
Ba	L	37,71	8,88		
V	K	14,60	9,28		
Total		100,00	100,00		
<b>Element</b>		<b>Net Inte.</b>	<b>Bkqd Inte.</b>	<b>Inte. Error</b>	<b>P/B</b>
O	K	172,76	2,09	0,76	82,78
P	K	376,03	21,62	0,53	17,39
Ba	L	264,98	17,56	0,63	15,09
V	K	252,13	16,56	0,65	15,23

**Tabla 18.** Porcentajes atómicos para V/P = 0.5 en la zona clara.

E:\MYDOCU~1\CATALI~1\JH270-3.spc Label: catalizador 0.5 esp parte clara					
Acquisition Time: 15:24:54		Date: 15-Mar-1			
<b>kV: 20.00</b>	<b>Tilt: 0.00</b>	<b>Take-off: 35.00</b>	<b>Tc: 40</b>		
<b>Detector Type: SUTW</b>		<b>Resolution: 137.66</b>	<b>Lsec: 100</b>		
<b>EDAXZAF Quantification (Standardless)</b>					
<b>Element Normalized</b>					
<b>Element</b>		<b>Wt%</b>	<b>At%</b>		
O	K	27,65	60,83		
P	K	15,59	17,72		
Ba	L	40,86	10,47		
V	K	15,90	10,99		
Total		100,00	100,00		
<b>Element</b>		<b>Net Inte.</b>	<b>Bkqd Inte.</b>	<b>Inte. Error</b>	<b>P/B</b>
O	K	132,60	2,50	0,88	53,09
P	K	371,43	20,63	0,53	18,00
Ba	L	275,91	17,44	0,62	15,82
V	K	264,19	16,66	0,63	15,85

**Tabla 19.** Porcentajes atómicos para la relación V/P = 0.5 en una partícula aislada (zona oscura).

E:\MYDOCU~1\CATALI~1\JH270-5.spc Label: catalizador 0.5 esp partícula aislada (pequeña)				
Acquisition Time: 15:34:47		Date: 15-Mar-1		
<b>kV: 20.00</b>	<b>Tilt: 0.00</b>	<b>Take-off: 35.00</b>	<b>Tc: 40</b>	
<b>Detector Type: SUTW</b>	<b>Resolution: 137.66</b>	<b>Lsec: 100</b>		
EDAXZAF Quantification (Standardless)				
Element Normalized				
Element	Wt%	At%		
O K	34,45	68,10		
P K	14,22	14,52		
Ba L	37,10	8,54		
V K	14,23	8,83		
Total	100,00	100,00		
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	177,51	2,68	0,75	66,25
P K	343,40	20,22	0,55	16,98
Ba L	249,34	16,40	0,65	15,20
V K	234,85	15,59	0,67	15,07

De la relación V/P = 0.3 se seleccionaron dos partículas denominadas grande (zona oscura) y clara (zona clara). La partícula grande mostró la relación elemental BaVP<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y la partícula clara la relación BaVP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> cuyos resultados por microscopia relacionan en las tablas 20 y 21.

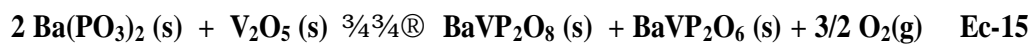
**Tabla 20.** Porcentajes atómicos para la relación V/P = 0.3 en la partícula grande.

E:\MYDOCU~1\CATALI~1\JH272-1.spc Label: catalizador v/p = 0.3 partícula grande (1)				
Acquisition Time: 14:35:01		Date: 16-Mar-1		
<b>kV: 20.00</b>	<b>Tilt: 0.00</b>	<b>Take-off: 35.00</b>	<b>Tc: 40</b>	
<b>Detector Type: SUTW</b>	<b>Resolution: 137.66</b>	<b>Lsec: 60</b>		
EDAXZAF Quantification (Standardless)				
Element Normalized				
Element	Wt%	At%		
O K	33,35	66,55		
P K	15,92	16,41		
Ba L	37,42	8,70		
V K	13,32	8,34		
Total	100,00	100,00		
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	42,07	2,42	2,04	17,38
P K	93,91	6,17	1,37	15,22
Ba L	61,13	4,96	1,71	12,33
V K	53,47	5,06	1,84	10,57

**Tabla 21.** Porcentajes atómicos para la relación V/P = 0.3 en la partícula clara.

E:\MYDOCU~1\CATALI~1\JH272-3.spc Label: catalizador v/p = 0.3 partícula clara					
Acquisition Time: 14:44:40		Date: 16-Mar-1			
<b>kV: 20.00</b>	<b>Tilt: 0.00</b>	<b>Take-off: 35.00</b>	<b>Tc: 40</b>		
<b>Detector Type: SUTW</b>	<b>Resolution: 137.66</b>		<b>Lsec: 72</b>		
<b>EDAXZAF Quantification (Standardless)</b>					
<b>Element Normalized</b>					
<b>Element</b>		<b>Wt%</b>	<b>At%</b>		
O	K	27,29	60,79		
P	K	16,61	19,11		
Ba	L	43,53	11,30		
V	K	12,58	8,8		
Total		100,00	100,00		
<b>Element</b>		<b>Net Inte.</b>	<b>Bkgd Inte.</b>	<b>Inte. Error</b>	<b>P/B</b>
O	K	26,87	0,78	2,3	34,64
P	K	74,85	3,14	1,39	23,81
Ba	L	55,94	4,45	1,63	12,58
V	K	39,81	5,04	1,98	7,9

Del análisis anterior se puede deducir que las relaciones elementales encontradas para las partículas de la relación V/P=0.3 grande (zona oscura) y clara (zona clara) son iguales a las encontradas para relaciones elementales de las partículas oscura (zona oscura) y clara (zona clara) de la relación V/P=0.5. Correlacionando los resultados de microscopía electrónica con los de difracción de rayos-X para la relación V/P=0.5, se encontró una alta correspondencia entre la zona oscura con fórmula  $BaVP_2O_8$  y la fase principal que componen las reflexiones de mayor intensidad la cual fue indexada bajo el sistema monoclinico. De esta manera se puede deducir, que las reflexiones observadas por difracción de rayos-X y que componen la fase principal corresponden a la coloración verde esmeralda (oscura) lo cual se confirma con la fotografía de la relación V/P = 0.5 (Figura 44) en donde se aprecia en mayor proporción el material con la coloración verde esmeralda (oscura). El análisis de los resultados hasta ahora obtenidos nos permite deducir que el nuevo material obtenido presenta dos fases, una fase principal mayoritaria con relación elemental del es  $BaVP_2O_8$  y una fase secundaria con relación elemental  $BaVP_2O_6$  contrario a lo establecido en la ecuación 14 donde se propone un solo producto con la relación elemental  $Ba_2V_2P_4O_{16}$ . Ahora la posible ecuación de la reacción general (ecuación 14) propuesta por el autor podría describirse de la siguiente manera (Ec15).



#### 5.4 CÁLCULO DE LA DENSIDAD ( $r$ ).

Este cálculo se realizó mediante la ecuación 15 descrita en el capítulo 4.2.1.6 y su resultado fue:  $\rho=4.1$  (g/cc).

#### 5.5 CÁLCULO DEL NÚMERO DE FORMULAS POR CELDA UNIDAD ( $Z$ ).

Una vez definida la relación estequiométrica de los elementos que conforman la fase principal, se procedió a calcular el número de formulas por celda unidad. Este cálculo se realizó mediante la ecuación 13 descrita en el capítulo 3.5.1.8 y su resultado fue de  $Z=2$ .

#### 5.6 CÁLCULO DE GRUPO ESPACIAL.

Para el cálculo del grupo espacial mediante el estudio de las ausencias sistemáticas en el sistema monoclinico, se analizaron los índices de Miller asignados a las primeras 20 reflexiones de la fase principal obtenidos mediante el proceso de indexado de la relación molar  $V/P=0.5$ . En la Tabla 22 se relacionan los diferentes índices obtenidos

Del estudio de la Tabla 22 se puede observar que la reflexión tipo  $hkl$  no presenta condiciones de extinción lo cual nos indica que la celda es primitiva (P), la reflexión tipo  $h0l$  tampoco presenta condiciones de extinción lo que nos indicaría la presencia de un plano tipo  $m$  perpendicular a la dirección del eje  $b$ . El estudio de las condiciones de extinción para los índices  $0k0$  no se pudo realizar ya que estas reflexiones no se encontraron en el proceso de indexación, las cuales permitirían definir la presencia de un eje helicoidal paralelo a la dirección  $b$ . Del anterior análisis se pudo deducir solo en forma parcial el grupo espacial, esto es, una celda primitiva con símbolo P..., lo cual podría corresponder a los grupos espaciales P2 (No. 3), Pm (No. 6) o P2/m (No. 10). Como el resultado es parcial se decidió el programa CHEKCELL al cual se le asignaron los parámetros de la celda unidad y las 20 reflexiones con las que se realizó el indexado. Como resultado de ingresar los datos de difracción al programa CHEKCELL produjo los mejores grupos estimados P2<sub>1</sub> (No. 4) y P2<sub>1</sub>/m (No. 11). De estos

resultados, se escogió el grupo  $P2_1/m$  (No. 11) por ser centrosimétrico. ), en el anexo C se puede apreciar la entrada y salida de datos para el programa CHEKCELL.

**Tabla 22.** Índices de Miller de 20 reflexiones para cálculo de grupo espacial de la fase principal .

N	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Th obs
1	1	0	0	10.949
2	0	0	1	12.451
3	-1	0	1	12.738
4	1	0	1	19.777
5	-2	0	1	20.331
6	-2	0	0	22.029
7	-1	0	2	22.809
8	-1	1	0	26.387
9	2	0	1	29.631
10	-3	0	1	30.274
11	-3	0	2	32.390
12	-1	1	2	33.295
13	-2	0	3	35.137
14	0	0	3	37.999
15	-3	0	3	38.925
16	2	0	2	40.159
17	-4	0	2	41.338
18	-1	1	3	42.673
19	1	0	3	44.116
20	-4	0	3	45.428

N	$\theta$	<i>k</i>	$\theta$	<i>k=2<math>\pi</math></i>	Th obs
no hay reflexiones con esta condición					

N	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Th obs
12	-1	1	2	33.295
18	-1	1	3	42.673

N	<i>h</i>	$\theta$	<i>l</i>	Th obs
3	-1	0	1	12.738
4	1	0	1	19.777
5	-2	0	1	20.331
7	-1	0	2	22.809
9	2	0	1	29.631
10	-3	0	1	30.274
11	-3	0	2	32.390
13	-2	0	3	35.137
15	-3	0	3	38.925
16	2	0	2	40.159
17	-4	0	2	41.338
19	1	0	3	44.116
20	-4	0	3	45.428

### 5.7 REFINAMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA UNIDAD POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS (NBS\*AIDS83).

El refinamiento de las constantes de la celda unidad se realizó con el grupo espacial  $P2_1/m$  (No. 11). Considerando que el resultado de CHEKCELL es más confiable.

Los valores finales del refinamiento de las constantes de la celda unidad se presentan en la Tabla 23, y en la Tabla 24 se relacionan el total de las reflexiones de la fase principal junto con sus índices asignados y sus multiplicidades (M). A pesar de que los valores de  $F_N$  y  $M_{20}$  son menores que los obtenidos en el proceso de indexado, éstos valores son más representativos del material en estudio debido a que se han considerado el total de las reflexiones de dicho

material. Además, se puede anotar que la resolución del equipo de difracción, la exactitud y precisión en los datos observados y el modelo obtenido como solución el cual involucra el grupo espacial son buenos y confiables. Esto lo confirma igualmente los bajos valores de las desviaciones estándar de las constantes de la celda unidad.

La multiplicidad obtenida en algunas reflexiones significa que la posición en el pico observado es realmente el promedio de dos o más de picos muy cercanos a él (dentro del rango de  $\pm 0.05$  grados de  $2\theta$ ), los cuales el equipo de difracción de rayos-X no puede resolver. Las multiplicidades de las reflexiones de la tabla 24 se pueden observar en el anexo D, el cual presenta la entrada y salida de datos para el refinamiento de la fase principal ( $\text{BaVP}_2\text{O}_8$ ) por el programa NBS\*AIDS83..

**Tabla 23.** Parámetros de la celda unidad mediante refinamiento con (NBS\*AIDS83) de la fase principal.

<b>BaVP<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	
<b>Parámetros</b>	<b>NBS*AIDS83</b>
$a(\text{Å})$	8.8562 (1)
$b(\text{Å})$	3.7152 (1)
$c(\text{Å})$	7.7928 (1)
$\beta$	114.41 (1)
$V(\text{Å}^3)$	233.48 (1)
$MN$	51,8
$FN$	37,2(0,0085, 95)

## 5.8 ESTUDIO DEL MONOCRISTAL

El sistema cristalino y los parámetros cristalográficos del monocristal de (figura 3 8) se obtuvieron a partir del estudio de las películas fotográficas de oscilación y nivel cero (figuras 39 y 40) obteniéndose los parámetros cristalográficos de la celda unidad  $a=8.01385(1)\text{Å}$ ,  $b=5.12180(1)\text{Å}$ ,  $c=7.7423(1)\text{Å}$  y  $\beta=90^\circ$ . Al comparar los resultados obtenidos por la técnica de monocristal son diferentes a los calculados por la técnica de difracción de rayos -X para muestras policristalinas. Este resultado, aunque diferente por las características del cristal (fisurado en uno de sus extremos), nos brinda la posibilidad de seguir buscando mejores

técnicas de crecimiento cristalino que nos permitan obtener cristales de mejor calidad o para un estudio estructural. El análisis realizado mediante la lupa estereoscópica a una zona de los nuevos materiales de la relación molar V/P=0.5 permitió observar 10 monocristales (Figura 41) los cuales no eran óptimos para realizar un estudio por la técnica de monocristal.

**Tabla 24.** Valores de los índices de Miller para las reflexiones obtenidas con NBS\*AIDS83 para la composición BaVP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

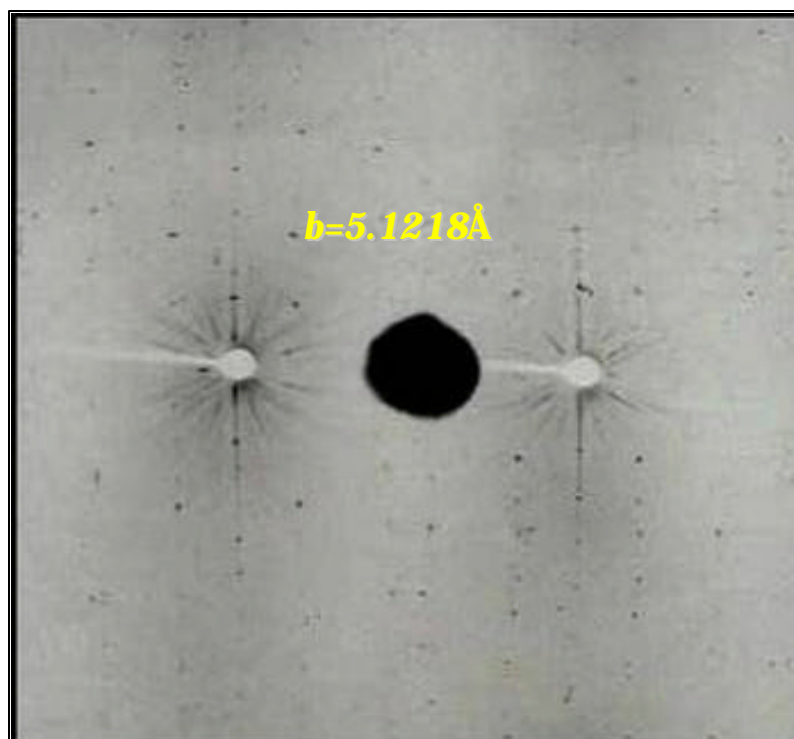
<b>2θ<sub>obs</sub> (°)</b>	<b>2θ<sub>cal</sub> (°)</b>	<b>Δ2θ</b>	<b>hkl</b>		<b>2θ<sub>obs</sub> (°)</b>	<b>2θ<sub>cal</sub> (°)</b>	<b>Δ2θ</b>	<b>hkl</b>	
10.949	10.962	0.013	1 0 0		52.696	52.702	0.006	-5 0 1	
12.451	12.464	0.013	0 0 1		53.589	53.572	-0.017	-2 2 1	
12.738	12.754	0.016	-1 0 1		57.061	57.056	-0.005	5 0 0	
19.777	19.772	-0.005	1 0 1		57.676	57.657	-0.019	-5 1 2	
20.331	20.327	-0.004	-2 0 1		58.725	58.717	-0.008	-4 1 4	M
22.029	22.027	-0.002	2 0 0		61.528	61.534	0.006	4 0 2	M
22.809	22.814	0.005	-1 0 2		62.003	62.005	0.002	3 0 3	
26.387	26.392	0.005	1 1 0		62.956	62.965	0.009	-6 0 2	
29.631	29.639	0.008	2 0 1		63.928	63.925	-0.003	-6 0 3	
30.274	30.273	-0.001	-3 0 1		65.763	65.744	-0.019	0 0 5	
32.390	32.397	0.007	-3 0 2		66.891	66.902	0.011	-1 1 5	
33.295	33.302	0.007	-1 1 2	M	67.418	67.455	0.037	3 1 3	M
	33.304		3 0 0						
35.137	35.139	0.002	-2 0 3		72.816	72.788	-0.028	-3 0 6	M
37.999	38.011	0.012	0 0 3		73.868	73.852	-0.016	5 0 2	M
38.925	38.927	0.002	-3 0 3	M	75.334	75.345	0.011	3 0 4	M
	38.954		0						
40.159	40.167	0.008	2 0 2		78.563	78.561	-0.002	-2 1 6	
41.338	41.331	-0.007	-4 0 2		80.435	80.421	-0.014	2 0 5	M
42.673	42.685	0.012	-1 1 3		81.285	81.282	-0.003	0 0 6	
44.116	44.092	-0.024	1 0 3		83.269	83.300	0.031	-7 0 5	M
45.428	45.419	-0.009	0 1 3	M	83.919	83.922	0.003	7 0 0	
46.599	46.601	0.002	-2 0 4		85.466	85.446	-0.020	1 3 2	M
51.486	51.470	-0.016	0 0 4	M	86.032	86.050	0.018	2 2 4	
51.980	51.982	0.002	4 0 1	M	88.095	88.096	0.001	-4 0 7	M
52.274	52.262	-0.012	2 0 3						

La M significa que el dato posee multiplicidad.

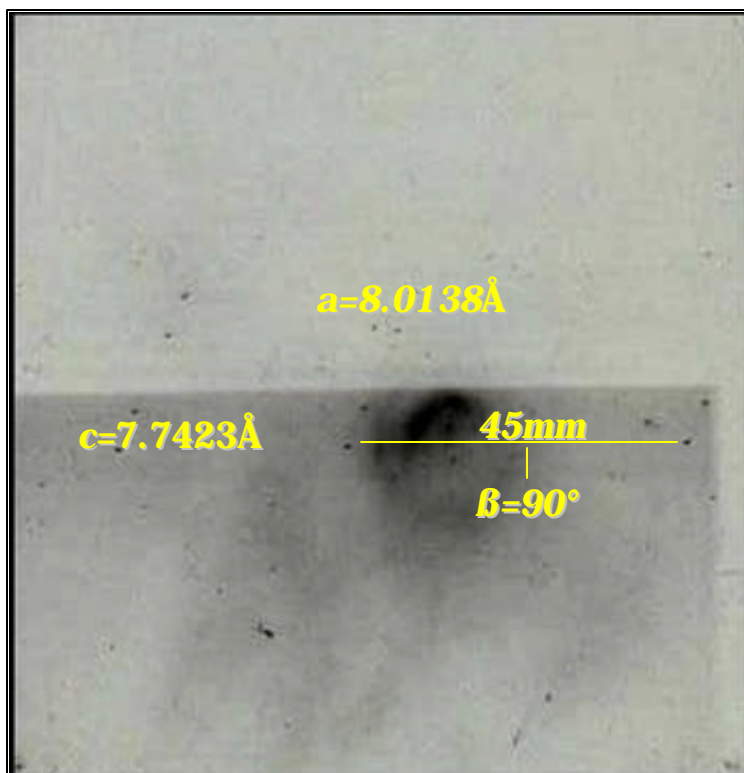
**Figura 38.** Monocristal montado en capilar (V/P=0.5).



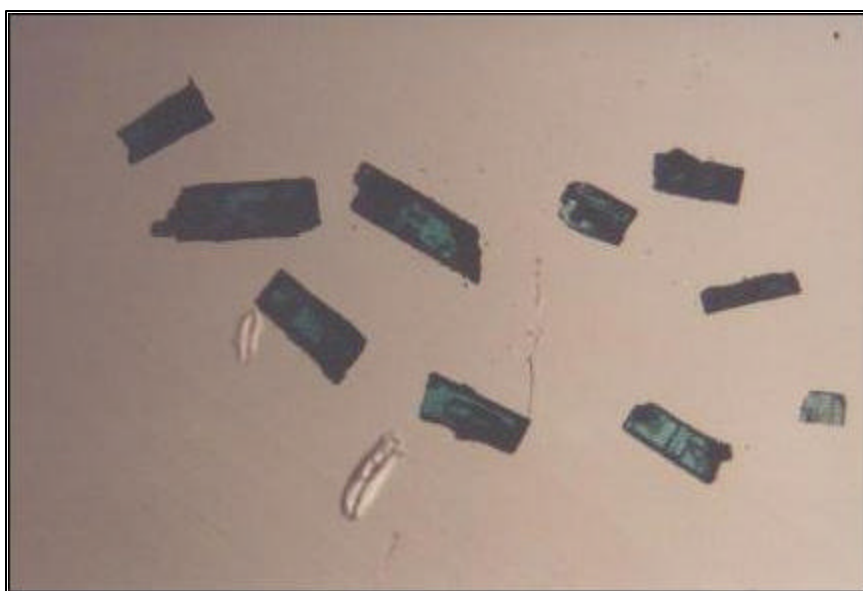
**Figura 39.** Fotografía de oscilación (Weissenberg).



**Figura 40.** Fotografía de nivel cero (Weissenberg).



**Figura 41.** Monocristales del nuevo material.



A continuación se relacionan las fotografías logradas de cada una de las relaciones molares V/P sintetizadas (Figura 42 a la Figura 51). En ellas se puede apreciar que la relación molar más baja de V/P presenta dos colores definidos, uno blanco y otro verde pálido correspondiente al metafosfato de bario y la fase de los nuevos materiales de interés que comienza a formarse. A medida que aumenta la relación molar V/P el color verde se hace más intenso hasta llegar a un color verde esmeralda en la relación V/P = 0.5. Las fotografías de las relaciones V/P > 0.5 revelan un color verde esmeralda mezclado con negro. El color verde esmeralda oscuro corresponde a la fase principal la cual permanece en todas las relaciones molares, pero el material de color negro no pudo ser identificado debido a que se encuentra en baja proporción.

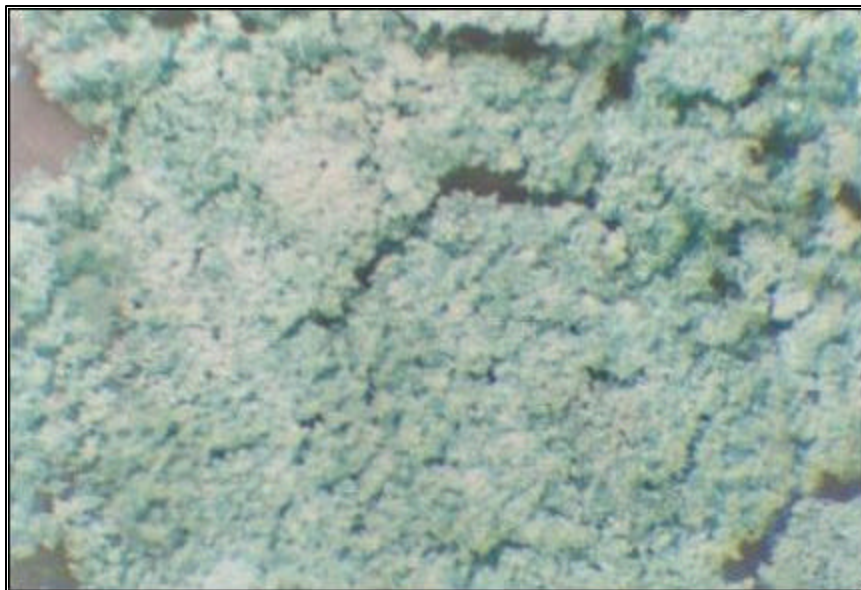
**Figura 42.** Material de la relación V/P=0.1 .



**Figura 43.** Material de la relación  $V/P=0.2$ .



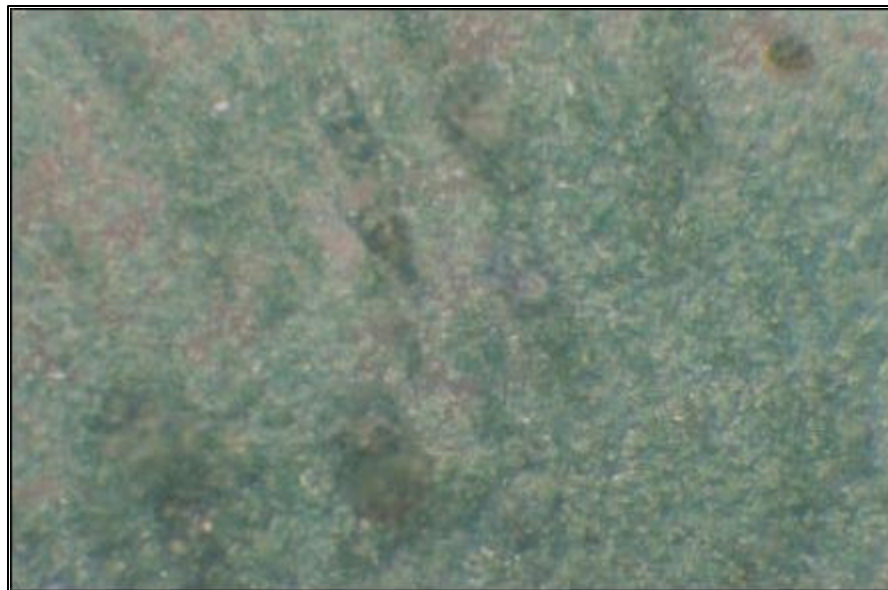
**Figura 44.** Material de la relación  $V/P=0.3$ .



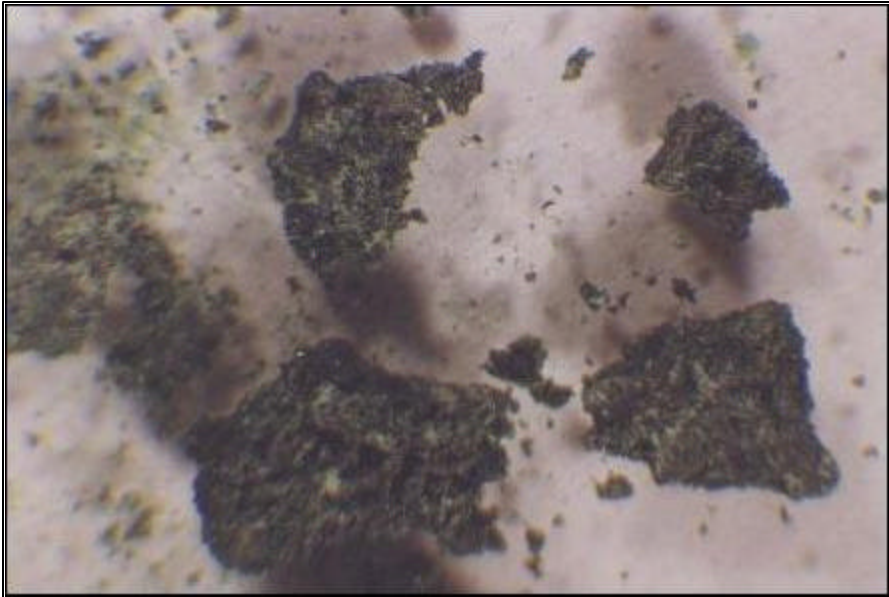
**Figura 45.** Material de la relación  $V/P=0.4$ .



**Figura 46.** Material de la relación  $V/P=0.5$ .



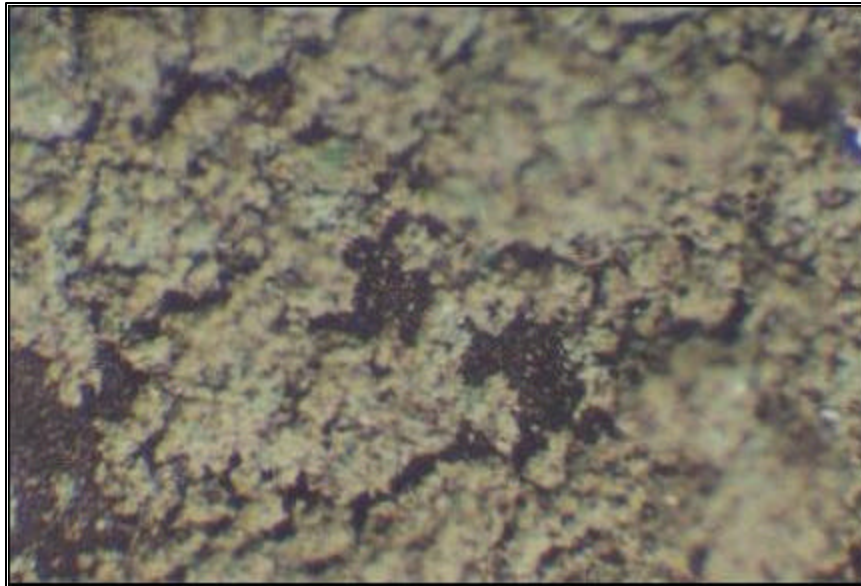
**Figura 47.** Material de la relación V/P=0.6.



**Figura 48.** Material de la relación V/P=0.75.



**Figura 49.** Material de la relación  $V/P=0.8$ .



**Figura 50.** Material de la relación  $V/P=0.9$ .



**Figura 51.** Material de la relación V/P=1.0.



## 6. CONCLUSIONES

Mediante la combinación DR-X/SEM se encontró que el nuevo material está formado por dos fases una principal y una secundaria.

Mediante la relación atómica obtenida por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para la fase principal (nuevo fosfato de bario y vanadio (IV)) se pudo calcular la fórmula, la cual es  $\text{BaVP}_2\text{O}_8$  con peso molecular de 378.21 g/mol.

El nuevo fosfato de bario y vanadio con fórmula  $\text{BaVP}_2\text{O}_8$  es un material cristalino, el cual cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/m$  (No. 11) con  $a = 8.862(1)\text{\AA}$ ,  $b = 3.7152(1)\text{\AA}$ ,  $c = 7.7928(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 114.41(1)^\circ$  y  $V = 233.48 \text{\AA}^3$ .

Con la densidad, 4.1 g/cc y el peso molecular 378.21 g/mol, se calculó el número de fórmulas por celda unidad (Z) el cual es 2. Este resultado indica que la fase principal contiene 2 átomos de bario, 2 de vanadio, 4 de fósforo y 16 de oxígeno por celda unidad, lo cual verifica que la fase principal tiene la fórmula  $\text{BaVP}_2\text{O}_8$ .

La fase secundaria es un material cristalino, la cual podría ser también un nuevo fosfato de bario y vanadio, que cristaliza en el sistema monoclinico, con parámetros  $a = 8.7065(1)$ ,  $b = 5.6154(1)$ ,  $c = 6.8765(1) \text{\AA}$  y  $\beta = 102.46(1)^\circ$  con posible fórmula  $\text{BaVP}_2\text{O}_6$ .

Por el método de Weissenberg se obtuvieron los parámetros cristalográficos de celda unidad  $a=8.01385(1)\text{\AA}$ ,  $b=5.12180(1)\text{\AA}$ ,  $c=7.7423(1)\text{\AA}$  y  $\beta=90^\circ$ . Los cuales son diferentes a los calculados por la técnica de difracción de rayos-X para muestras policristalinas.

El análisis mediante la lupa estereoscópica a los nuevos materiales nos permitió encontrar monocristales los cuales no eran óptimos para realizar un estudio por la técnica de monocristal.

## 7. RECOMENDACIONES

Conociendo que el hábito cristalino del nuevo material es acicular, es recomendable tomar los datos de difracción de muestras policristalinas ensayando las técnicas de montaje de llenado lateral y zero background.

Buscar las mejores condiciones de síntesis (cinéticas y termodinámicas) de la relación V/P = 0.5 que permitan lograr cristales bien formados para ser utilizados en difracción de monocristal. De esta manera, se podría complementar el presente estudio realizando una completa caracterización estructural del nuevo material.

Dos técnicas complementarias que ayudarían a determinar la presencia de la fase secundaria son las de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial (DSC). Además permitirían tener una idea de los puntos de fusión y/o transiciones en el estado sólido que puedan tener lugar a temperaturas superiores a la ambiente.

## BIBLIOGRAFIA

BENHAMADA, L. et al.  $\text{Na}_2\text{VP}_2\text{O}_8$  a tetravalent vanadium diphosphate with a layered structure. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 101, No. 1 (nov. 1992); p. 154 -160. ISSN 0022-4596

CENTI, G. Vanadyl pyrophosphate - A critical overview. En: Catalysis Today. Vol 16, No 1 (jan. 1993), p 5-26. ISSN 0920-5861.

CULLITY, B. D. Elements of X -ray diffraction, second edition. USA. Addison -Wesley Publishing Company, Inc. 1978

CHENG, Dong. Powder -X user's manual. Institute o f Physics National Labo ratory for Superconductivity. P. O. Box 603, Beijing 100080. 1998

GRANDIN, A. et al.  $\text{BaV}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$  a new tetravalent vanadium phosphate with a tunnel structure. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 99, No. 2 (aug. 1992); p. 297 -302. ISSN 0022-4596

HOVESTREYDT, E. R. FINAX: a computer program for correcting diffraction angles, refining cell parameters and calculating powder patterns. En: Journal of Applied Crystallography. Vol. 16, No. 6 (dec. 1983); p. 651-653. ISSN 0021-8898

HARRISON, W. T. A. et al. Synthesis, structure, and magnetism of  $Ba_2VO(PO_4)_2 \cdot H_2O$ . a new barium vanadium (IV) phosphate hydrate. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 113, No. 2 (dec. 1994); p. 444-447. ISSN 0022-4596

Instruction manual for crystallinity analysis program by ruland method. Rigaku D/max -B System Application Software, No. ME201PZ5, Rigaku Corporation.

Instruction manual for D/max-B system application software multiple peak separation program, No. ME201PG5, Rigaku Corporation.

Instruction manual for the rad-B system crystallite size & lattice distortion analysis program, No. ME201PW, Rigaku Corporation.

Instruction manual for standard D/max -B system, software, No ME201PA5, Rigaku Corporation.

Instruccion manual for monochromator N° ME210ET, Rigaku Corporation. 1984.

Instruccion manual for X-ray goniometer Unit N° ME210La2, Rigaku Corporation. 1984.

JENKINS, R, Don Hanawalt - early days and his contribution to qualitative powder diffractometry. En: Powder Diffraction. Vol. 5, No. 2 (jun. 1990). p. 70-74. ISSN 0885-7156

JENKINS. "PC\_PDF" A Search/Display system utilizing the CD\_ROM and the complete powder diffraction. En: Methods & Practices in X-Ray Powder Diffraction, JPDS – ICDD. Cap. 10.2.1.

JENKINS, R. X-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons, Inc ; New York, 1996.

KANG, H. Y; WANG, S. L; LII, K. H. Hydrothermal synthesis and structures of two layered dioxovanadium (V) phosphates  $A(\text{VO}_2)\text{PO}_4$ . (A = Ba, Sr). En: Acta Crystallographica Section C. Vol. 48, No. 6 (jun. 1992). p 975–978. ISSN 0108-2701

KLUG, H. P; Alexander, L. E. X-ray diffraction procedures, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1974.

LANGIER Jean et BOCHU Bernard. CHEKCELL is a modified version of CELREF for analysing the solutions given by the CRYSFIRE program Développé at Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46, 38402 Saint Marin d'Hères France [Http://www.inpg.fr/LMGP](http://www.inpg.fr/LMGP).

LII, K. H. and TSAI, H. J. Hydrothermal synthesis and crystal structure of the vanadyl (IV) hydrogen phosphate hydrate  $\text{K}_2(\text{VO})_2\text{P}_3\text{O}_9(\text{OH})_3 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ . En: Inorganic Chemistry. Vol. 30, No. 3 (feb. 1991). p. 446–448. ISSN 0020-1669

LII, K. H. et al. Synthesis and crystal structure of  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ . En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 99, No. 1 (jul. 1992); p. 72-77. ISSN 0022-4596

LII, K. H. et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of two calcium vanadium (III) phosphates:  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_2\text{V}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ . En: Inorganic Chemistry. Vol. 31, No. 3 (feb. 1992). p. 439–442. ISSN 0020-1669

LII, K. H. and LIU, W. C.  $\text{RbVOPO}_4$  and  $\text{CsVOPO}_4$ , Two vanadyl (IV) orthophosphates with intersecting tunnel structure and discrete  $\text{VO}_5$  pyramids. En: Journal of Solid State Chemistry. Vol. 103, No. 1 (mar. 1993); p. 38-44. ISSN 0022-4596

LOUËR, D. & Boultif, A. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. En: Journal of Applied Crystallography. Vol. 24, No. 6 (dec. 1991); p. 987-993. ISSN 0021-8898

LOUËR, D. Automatic indexing: procedures and applications, National Institute of Standards and Technology Special Publication 846, Proceedings of International Conference Accuracy in Powder Diffraction II. Held at NIST. Gaithersburg, MD. May 26-29, 1992.

Manual de procedimientos técnicos, laboratorio de microscopía electrónica de barrido, Instituto Colombiano del Petróleo.

MIGHELL, A. D. Hubbard, C. R. and Stalick, J. K. "NBS\*AIDS80: A fortran program for crystallographic data evaluation", National Bureau of Standards (USA), Tech. Note 141. (NBS\*AIDS83 is a development of NBS\*AIDS80) 1991.

Oxford Cryosystems, Crystallographica and Crystallographica Search-Match. Blenheim Office Park, Oxford, OX8 8LN, UK. Copyright© 1996-1999.

POLONIO, B. J. Métodos de difracción de rayos X principios y aplicaciones, Ed. Pirámide S.A. Madrid, 1981.

POSTEK, M. Scanning electron microscopy a student's handbook. Burlington, Ve. Ladd Research Industries.1980.

PDF-2. International centre for diffraction data. newton square corporate campus, 12 campus boulevard, newton square, Pennsylvania 19073 - 3273, USA.

RACHINGER, W. A. A correction to the  $K\alpha_1$   $K\alpha_2$  doublet in the measurement of widths of X-ray diffractions lines. En: Journal of Scientific Instruments. Vol. 25, No.7 (jul. 1948). p. 254 - 255. ISSN 0950-7671

SAVITZKY, A; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. En: Analytical Chemistry. Vol. 36, No. 8 (jul. 1964). p. 1627-1639. ISSN 1061-9348

SNYDER & LOUËR, Workshop on X-ray powder diffraction, ICDD, for presentation at the university of the Andes Merida - Venezuela, 13 May, 1996.

SONNEVELD, E. J; VISSER, J. W. En: Journal of Applied Crystallography. Vol. 8, No. 1 (feb. 1975). p. 1-7. ISSN 0021-8898

STOUT, G. H & JENSEN, L. H. X-ray structure determination, a practical guide. second Edition. USA, John Wiley & Sons. 1989.

WANG, S. L. et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of two layered mixed valence vanadyl phosphate hydrates  $\text{Na}_{0.50}\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_{0.50}\text{VOPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . En: Inorganic Chemistry. Vol. 30, No. 18 (sep. 1991). p. 3496–3499. ISSN 0020-1669

Werner, P. E; Eriksson, L. And Westdahl, M. TREOR a semiexhaustive trial and error powder indexing program for all symmetries. En: Journal of applied Crystallography. Vol 18, No. 5 (oct, 1985). p.367-370. ISSN 0021-8898.

## ANEXOS

### ANEXO A. Salida de datos correspondientes a los picos de los difractogramas de las relaciones (V/P)

#### A1RA (V/P=0.1)

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
11,027	8,01714	14,2	176,4	0,3400
11,465	7,71174	16,8	280,8	0,3400
12,552	7,04624	20,7	386,3	0,4000
17,034	5,20117	176,7	3123,7	0,3600
18,820	4,71131	15,2	259,1	0,3600
20,875	4,25194	74,1	715,6	0,2400
21,350	4,15848	438,8	7834,8	0,3600
22,073	4,02385	193,0	3446,5	0,5000
22,373	3,97046	286,7	7416,4	0,6400
22,883	3,88319	28,3	282,9	0,2000
23,451	3,79049	72,7	1299,8	0,3600
24,553	3,62267	47,6	846,5	0,3600
25,209	3,52989	20,8	370,0	0,3700
25,442	3,49809	54,2	893,6	0,3800
26,186	3,40045	216,6	2634,3	0,2800
26,660	3,34094	682,8	12289,3	0,3600
27,196	3,27632	44,8	234,3	0,1600
28,201	3,16187	117,7	2030,8	0,3600
28,545	3,12446	9,4	161,6	0,3300
29,336	3,04206	43,1	416,1	0,3000
29,722	3,00345	33,0	318,7	0,3600
30,012	2,97504	227,3	3576,4	0,4200
30,202	2,95680	148,3	2333,7	0,3600
30,906	2,89099	31,8	455,3	0,3000
31,612	2,82799	45,8	910,5	0,4000
32,441	2,75760	17,1	170,1	0,2400
32,949	2,71629	217,5	3887,0	0,3600
34,385	2,60602	202,6	3637,5	0,3600
34,993	2,56211	128,8	2125,6	0,3800
35,617	2,51865	147,2	2501,4	0,3400
37,248	2,41205	9,6	74,8	0,2600
37,637	2,38798	9,7	62,6	0,1400
38,152	2,35695	95,3	1698,6	0,3600
38,696	2,32507	45,5	622,7	0,2800
39,170	2,29798	42,0	623,2	0,3000
39,992	2,25263	183,8	3117,4	0,3400
40,482	2,22649	208,0	2730,7	0,3400
41,189	2,18988	6,9	54,2	0,1600
41,921	2,15334	123,3	2248,4	0,3800
42,274	2,13616	29,0	528,8	0,2900
42,785	2,11181	8,0	78,4	0,2000
43,331	2,08647	20,8	307,7	0,3000
43,974	2,05743	53,2	1116,0	0,4200

44,193	2,04776	38,7	812,6	0,3000
44,499	2,03439	29,9	239,2	0,1800
45,007	2,01257	75,7	1268,7	0,3400
45,488	1,99244	27,7	330,3	0,2400
45,847	1,97765	13,3	159,2	0,3200
46,134	1,96603	15,3	182,6	0,3600
46,407	1,95508	14,1	168,6	0,3800
46,791	1,93992	36,6	710,8	0,4000
47,124	1,92701	13,7	266,3	0,2700
47,514	1,91207	6,3	122,1	0,2550
47,788	1,90176	11,0	92,6	0,2400
48,159	1,88798	84,1	1429,0	0,3400
48,789	1,86505	46,7	798,3	0,3600
49,364	1,84467	10,6	181,2	0,3400
50,269	1,81355	7,2	113,0	0,3200
50,747	1,79760	13,4	183,1	0,3400
51,633	1,76882	20,3	167,8	0,2200
51,957	1,75854	31,3	441,5	0,3400
52,648	1,73707	45,9	810,1	0,3600
52,762	1,73360	44,0	776,8	0,3100
53,179	1,72097	47,4	588,6	0,2600
53,615	1,70801	27,1	335,9	0,3000
53,792	1,70280	29,0	359,2	0,3300
54,844	1,67260	83,5	1459,3	0,3600
55,541	1,65325	95,3	2511,5	0,6200
55,836	1,64520	65,0	1712,5	0,5000
56,736	1,62124	82,7	1546,8	0,3800
57,934	1,59051	12,1	195,7	0,4000
58,586	1,57435	9,2	119,1	0,2800
59,137	1,56101	57,5	748,1	0,4800
59,485	1,55270	52,4	1718,2	0,6800
60,836	1,52142	88,1	1449,4	0,3800
61,963	1,49642	5,1	38,4	0,2000
62,298	1,48918	9,0	136,3	0,3600
63,364	1,46667	24,4	419,9	0,3800
64,009	1,45343	6,7	53,2	0,1600
64,391	1,44573	14,9	118,2	0,1800
64,624	1,44109	13,5	106,8	0,2000
65,008	1,43350	9,9	99,6	0,2400
65,980	1,41470	53,7	961,8	0,4000
66,272	1,40918	22,1	396,1	0,3600
66,726	1,40069	34,8	555,5	0,3200
67,012	1,39541	7,8	123,9	0,3150
67,350	1,38922	8,3	133,0	0,3100
67,773	1,38158	9,8	155,9	0,2950
68,203	1,37392	8,7	117,9	0,2800
68,953	1,36080	6,7	119,9	0,3600

**A1RB (V/P=0.2)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
11,012	8,02780	20,0	325,8	0,3600
11,440	7,72847	10,2	130,8	0,2800
12,519	7,06514	27,7	556,5	0,4400
12,799	6,91096	14,2	284,3	0,3500
17,031	5,20212	85,3	1521,6	0,3600
17,802	4,97838	4,3	45,1	0,3000
18,314	4,84025	3,5	49,0	0,3000
18,788	4,71929	6,6	99,5	0,3400
19,842	4,47087	3,9	54,6	0,2800
20,407	4,34842	26,7	295,5	0,2600
20,863	4,25441	63,7	722,8	0,2600
21,347	4,15894	184,1	3116,4	0,3400
22,066	4,02507	310,9	5075,9	0,3800
22,873	3,88491	53,3	734,8	0,2800
23,427	3,79419	98,0	1758,2	0,3600
24,559	3,62186	31,0	541,9	0,3600
25,407	3,50286	18,1	242,4	0,3800
26,642	3,34326	308,1	10241,0	0,7600
27,203	3,27557	88,2	1302,4	0,3000
28,192	3,16280	91,4	1621,1	0,3600
28,975	3,07916	10,1	119,6	0,2400
29,692	3,00639	65,4	776,3	0,4200
30,000	2,97624	166,7	3434,7	0,6000
30,756	2,90474	67,3	1387,6	0,4600
30,907	2,89087	72,3	1098,4	0,3200
31,615	2,82775	64,3	1196,5	0,3800
32,452	2,75668	30,6	456,2	0,3000
32,943	2,71671	65,8	1051,3	0,3200
33,356	2,68400	13,2	104,2	0,2000
34,378	2,60655	85,8	1421,5	0,3400
35,020	2,56019	119,3	2126,9	0,3800
35,614	2,51889	94,9	1514,0	0,3200
36,631	2,45123	4,8	46,0	0,2400
37,050	2,42446	11,7	162,0	0,2800
37,646	2,38747	20,3	238,1	0,2400
38,099	2,36011	72,2	1299,0	0,3600
38,697	2,32499	29,8	340,9	0,2600
39,151	2,29908	27,1	385,2	0,3000
39,980	2,25330	133,1	2232,7	0,3400
40,481	2,22656	122,4	1537,4	0,3200
41,194	2,18965	7,2	65,4	0,2000
41,908	2,15397	64,7	1001,1	0,3600
42,280	2,13587	24,2	222,1	0,2000
42,724	2,11471	17,7	129,4	0,2400
43,293	2,08823	12,2	171,8	0,3000
44,139	2,05013	72,7	1570,2	0,4800
44,463	2,03592	44,4	957,9	0,3600
45,006	2,01261	48,2	575,7	0,2400
45,487	1,99248	63,4	929,0	0,3200
45,878	1,97640	11,1	32,5	0,1000
46,438	1,95384	20,7	60,4	0,2700
46,659	1,94510	35,5	716,2	0,4400
47,148	1,92608	6,6	133,7	0,3800
47,733	1,90383	40,0	590,0	0,3200
48,151	1,88825	41,9	626,0	0,3000
48,777	1,86548	50,1	883,8	0,3600
49,504	1,83978	15,5	297,7	0,4000
50,252	1,81413	2,7	31,5	0,2400
50,720	1,79849	9,9	155,6	0,3400
51,571	1,77080	21,3	234,8	0,2800
51,973	1,75805	29,9	457,4	0,3200
52,780	1,73305	40,6	608,9	0,3400
53,186	1,72075	22,0	197,6	0,2000

53,782	1,70309	26,3	472,0	0,3600
54,321	1,68747	5,1	61,4	0,2400
54,850	1,67243	35,7	636,0	0,3600
55,542	1,65322	35,4	783,0	0,6600
55,838	1,64517	41,5	954,2	0,6600
56,749	1,62088	53,0	851,4	0,3800
57,138	1,61079	19,3	101,0	0,1400
57,767	1,59473	26,8	527,9	0,4000
58,577	1,57458	7,5	51,8	0,3400
58,798	1,56918	6,6	45,5	0,3700
59,132	1,56112	26,2	180,3	0,4000
59,416	1,55434	37,5	257,8	0,4600
59,563	1,55085	37,6	1060,7	0,5800
60,567	1,52753	19,7	20,9	0,1000
60,837	1,52139	57,3	955,6	0,3800
61,973	1,49619	11,8	142,4	0,4600
62,253	1,49015	8,3	99,2	0,3300
63,022	1,47380	8,5	61,1	0,2000
63,378	1,46638	16,4	237,2	0,3200
63,988	1,45387	10,3	142,9	0,2800
64,863	1,43634	15,0	284,8	0,4200
65,992	1,41449	30,2	599,6	0,4000
66,707	1,40104	23,4	441,2	0,3800
66,982	1,39595	9,1	171,9	0,3100
67,354	1,38915	9,5	90,1	0,2400
68,226	1,37351	12,7	215,8	0,3400
68,934	1,36112	11,1	187,8	0,3900
69,133	1,35768	11,8	231,3	0,4400

**A1RC (V/P=0.3)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,416	8,48623	3,9	27,0	0,1400
10,971	8,05837	30,4	271,5	0,1800
11,416	7,74492	11,4	79,5	0,1400
11,840	7,46849	2,9	24,8	0,1800
12,490	7,08114	33,7	301,1	0,1800
12,754	6,93510	18,1	180,4	0,2000
16,992	5,21393	50,9	405,0	0,1600
19,736	4,49466	3,9	18,6	0,1000
19,856	4,46793	3,8	17,0	0,1000
20,371	4,35604	30,5	273,1	0,1800
20,807	4,26562	16,7	141,3	0,1800
21,311	4,16594	82,2	652,2	0,1600
22,033	4,03106	547,7	4909,9	0,1800
22,306	3,98227	56,5	321,2	0,1200
22,825	3,89289	73,8	662,4	0,1800
23,378	3,80208	30,1	296,5	0,2000
24,528	3,62640	32,3	287,6	0,1800
24,484	3,63276	0,7	20,2	0,1000
25,410	3,50240	40,7	362,6	0,1800
26,419	3,37097	276,2	2734,3	0,2000
27,159	3,28080	99,8	998,1	0,2000
28,156	3,16676	43,1	344,5	0,1600
28,507	3,12859	14,9	132,6	0,1800
28,979	3,07870	11,5	69,2	0,1200
29,651	3,01045	109,9	1092,7	0,2000
29,974	2,97875	79,6	630,2	0,1600
30,309	2,94660	134,9	1611,3	0,2400
30,702	2,90976	72,6	431,1	0,1200
30,856	2,89556	82,8	646,6	0,1600
31,575	2,83127	60,3	481,3	0,1600
32,408	2,76032	27,4	273,0	0,2000
32,899	2,72024	36,8	331,2	0,1800
33,314	2,68733	24,0	191,0	0,1600
34,351	2,60853	51,3	458,7	0,1800
34,980	2,56305	116,6	799,8	0,1400
35,138	2,55188	105,4	615,4	0,1200
35,570	2,52190	43,1	385,7	0,1800
35,946	2,49639	4,8	33,4	0,1400
36,543	2,45692	7,4	72,2	0,2000
37,017	2,42658	13,8	149,6	0,2200
37,566	2,39233	34,3	368,8	0,2200
38,039	2,36371	72,4	795,9	0,2200
38,658	2,32723	15,9	142,6	0,1800
38,940	2,31103	17,3	117,7	0,1400
39,962	2,25427	57,1	703,1	0,2600
40,442	2,22863	54,4	434,8	0,1600
41,182	2,19024	12,2	85,1	0,1400
41,740	2,16223	47,5	361,5	0,1600
42,318	2,13403	31,3	368,3	0,2400
42,736	2,11412	17,8	226,7	0,2800
43,303	2,08775	13,5	172,4	0,2500
44,131	2,05047	112,3	1231,1	0,2200
44,429	2,03742	74,4	519,1	0,1400
44,979	2,01379	28,1	196,8	0,1400
45,428	1,99491	103,6	1508,0	0,3000
46,612	1,94695	41,9	333,8	0,1600
47,542	1,91101	17,6	132,8	0,1600
47,690	1,90544	20,0	139,3	0,1400
48,116	1,88956	25,4	228,7	0,1800
48,398	1,87921	10,8	74,6	0,1400
48,727	1,86729	32,4	290,5	0,1800
49,355	1,84498	15,2	150,6	0,2000
49,565	1,83764	15,5	138,4	0,1800

50,213	1,81545	6,4	57,3	0,1800
50,716	1,79862	16,0	143,8	0,1800
51,234	1,78166	15,5	121,5	0,1600
51,501	1,77303	24,7	222,7	0,1800
51,987	1,75759	36,0	359,0	0,2000
52,285	1,74829	14,1	98,3	0,1400
52,709	1,73522	39,9	516,6	0,2600
53,155	1,72171	6,7	53,1	0,1600
53,590	1,70875	28,5	254,6	0,1800
54,390	1,68549	6,5	51,3	0,1600
54,794	1,67399	15,0	134,3	0,1800
55,497	1,65444	26,5	212,1	0,1600
55,801	1,64615	17,2	120,4	0,1400
56,692	1,62239	30,5	242,8	0,1600
57,085	1,61213	32,3	355,1	0,2200
57,704	1,59631	31,7	531,7	0,3400
44,129	2,05057	500,8	382,6	0,3400
58,521	1,57596	5,0	39,4	0,1600
58,734	1,57076	4,9	38,9	0,1600
59,099	1,56191	11,1	77,5	0,1400
59,525	1,55176	39,0	463,3	0,2400
60,496	1,52914	12,9	103,1	0,1600
60,807	1,52207	24,0	239,5	0,2000
61,554	1,50538	7,6	60,3	0,1600
62,011	1,49538	24,2	240,7	0,2000
62,984	1,47460	14,8	175,6	0,2400
63,357	1,46681	6,3	49,4	0,1600
63,940	1,45483	24,9	199,5	0,1600
64,210	1,44937	9,0	44,7	0,1000
64,394	1,44566	9,9	58,7	0,1200
64,663	1,44030	9,5	56,5	0,1200
64,889	1,43584	14,5	142,0	0,2400
65,581	1,42236	4,7	28,9	0,1600
65,946	1,41537	20,5	203,2	0,2000
66,298	1,40870	3,3	35,7	0,2200
66,717	1,40085	11,9	117,1	0,2000
66,896	1,39754	12,2	82,1	0,1400
67,297	1,39019	7,1	70,9	0,2000
67,477	1,38691	5,1	29,3	0,1200
68,206	1,37386	14,3	82,6	0,2300
68,887	1,36192	14,1	109,9	0,1600
69,213	1,35632	17,5	174,3	0,2000
69,945	1,34390	10,4	230,8	0,4400

## AIRD (V/P=0.4)

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
11,035	8,01165	42,7	340,6	0,1600
11,450	7,72206	10,0	69,2	0,1400
12,549	7,04781	45,5	406,8	0,1800
12,832	6,89344	30,7	282,2	0,2000
17,073	5,18944	18,9	169,5	0,1800
19,857	4,46758	7,5	44,9	0,1200
20,432	4,34316	47,7	522,2	0,2200
20,697	4,28820	25,3	227,5	0,1800
21,357	4,15716	18,1	108,3	0,1200
22,094	4,02007	730,3	6554,3	0,1800
22,891	3,88193	114,6	1024,1	0,1800
23,416	3,79592	16,0	176,1	0,2200
24,563	3,62130	42,4	338,8	0,1600
25,457	3,49607	21,4	149,4	0,1400
26,478	3,36352	385,8	4243,6	0,2200
26,857	3,31689	109,2	763,8	0,1400
27,221	3,27341	147,9	1330,8	0,1800
28,033	3,18040	11,5	78,5	0,1400
28,509	3,12840	9,8	87,0	0,1800
29,019	3,07452	18,5	129,6	0,1400
29,712	3,00438	169,8	1520,3	0,1800
30,382	2,93967	201,3	2576,4	0,2600
30,773	2,90320	133,9	932,2	0,1400
30,936	2,88825	132,6	1032,4	0,1600
31,623	2,82710	88,8	710,4	0,1600
32,481	2,75430	32,2	547,9	0,3400
32,967	2,71481	9,8	68,0	0,1400
33,373	2,68273	25,6	203,6	0,1600
34,404	2,60461	15,2	136,3	0,1800
35,067	2,55686	145,5	1015,7	0,1400
35,225	2,54575	131,2	916,5	0,1200
36,656	2,44963	7,5	55,9	0,1600
37,015	2,42669	12,9	88,4	0,1400
37,619	2,38907	48,4	484,4	0,2000
38,096	2,36029	94,7	756,8	0,1600
38,742	2,32238	12,0	83,8	0,1400
39,010	2,30702	23,4	162,2	0,1400
40,089	2,24743	19,1	114,3	0,1200
40,321	2,23500	18,8	131,4	0,1400
40,493	2,22592	17,9	139,4	0,1600
41,122	2,19330	18,4	152,9	0,1800
41,354	2,18156	18,7	112,2	0,1200
41,787	2,15992	65,3	778,8	0,2400
42,422	2,12906	37,7	294,9	0,1600
42,768	2,11262	24,7	294,5	0,2400
43,387	2,08392	19,2	151,3	0,1600
44,196	2,04763	148,5	1623,2	0,2200
44,493	2,03465	109,3	872,7	0,1600
45,507	1,99163	152,0	2163,3	0,3000
46,675	1,94448	58,0	463,1	0,1600
47,720	1,90432	28,4	341,2	0,2400
48,119	1,88944	11,8	70,9	0,1200
48,389	1,87954	8,7	84,1	0,2000
48,389	1,87954	8,7	85,2	0,2000
48,736	1,86694	22,1	221,3	0,2000
49,461	1,84127	27,9	348,5	0,2600
50,318	1,81191	5,2	31,0	0,1200
50,788	1,79624	23,2	253,5	0,2200
51,319	1,77890	24,4	190,6	0,1600
51,563	1,77103	32,2	353,7	0,2200
52,057	1,75539	46,8	421,0	0,1800
52,339	1,74659	26,2	209,7	0,1600
52,767	1,73343	45,9	408,7	0,1800

53,674	1,70626	38,7	386,8	0,2000
54,486	1,68274	9,2	91,4	0,2100
54,682	1,67716	8,9	88,6	0,2150
55,403	1,65703	21,5	235,4	0,2200
55,646	1,65036	13,0	142,5	0,1900
56,568	1,62566	12,9	102,3	0,1600
56,788	1,61987	9,2	54,0	0,1200
57,176	1,60981	41,6	535,6	0,2600
57,732	1,59559	47,7	521,7	0,2200
58,589	1,57429	12,2	108,7	0,1800
58,824	1,56856	8,3	49,7	0,1200
59,595	1,55009	39,2	587,5	0,3000
60,488	1,52933	20,9	186,6	0,1800
60,910	1,51974	10,0	70,0	0,1400
61,182	1,51364	13,0	114,8	0,1800
61,587	1,50465	11,4	125,3	0,2200
62,089	1,49368	39,4	352,2	0,1800
63,043	1,47335	21,4	256,4	0,2400
63,332	1,46733	6,1	42,4	0,1400
64,006	1,45350	37,7	300,9	0,1600
64,540	1,44276	16,0	128,0	0,1600
64,863	1,43634	23,3	225,5	0,2000
65,599	1,42200	4,1	20,6	0,1000
65,998	1,41436	17,9	185,2	0,2200
66,964	1,39629	16,5	197,2	0,2400
67,426	1,38785	8,4	100,1	0,2200
68,271	1,37271	22,5	223,0	0,2000
69,018	1,35967	25,8	255,4	0,2000
69,239	1,35587	20,1	198,6	0,2000

**A1GS (V/P=0.5)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,926	8,09090	1712,3	15165,7	0,1800
12,428	7,11615	738,2	5850,4	0,1600
12,712	6,95829	524,5	4172,2	0,1600
19,727	4,49679	164,3	1473,8	0,1800
20,302	4,37074	574,2	5741,2	0,2000
22,001	4,03681	28146,3	168819,7	0,1200
22,782	3,90016	1708,4	13662,1	0,1600
26,358	3,37864	2910,0	29092,7	0,2000
27,119	3,28550	1206,1	12060,0	0,2000
27,890	3,19638	110,9	1108,9	0,1900
28,289	3,15219	99,9	998,9	0,1850
29,603	3,01518	2734,4	24587,9	0,1800
30,250	2,95215	2766,5	24724,7	0,1800
30,666	2,91307	940,2	6506,9	0,1400
30,809	2,89985	1015,0	8851,3	0,1800
31,496	2,83818	541,1	5406,9	0,2000
32,364	2,76398	324,7	2592,8	0,1600
33,268	2,69093	726,0	6448,8	0,1800
34,722	2,58154	674,7	3892,8	0,1200
34,980	2,56308	940,3	4610,2	0,1000
35,107	2,55409	1336,8	10572,9	0,1600
36,452	2,46289	73,4	580,9	0,1600
36,965	2,42983	95,3	753,8	0,1600
37,459	2,39892	262,9	2079,1	0,1600
37,975	2,36749	836,7	6681,4	0,1600
38,899	2,31339	327,3	2617,6	0,1600
40,133	2,24505	187,4	1679,7	0,1800
41,114	2,19369	175,4	1572,5	0,1600
41,303	2,18411	288,0	2015,0	0,1400
41,658	2,16632	388,2	5004,3	0,2600
42,317	2,13408	274,0	2738,3	0,2000
42,656	2,11791	187,4	1497,1	0,1600
44,088	2,05237	1544,4	16939,4	0,2200
44,390	2,03911	957,8	5733,3	0,1200
44,895	2,01736	583,9	5812,4	0,1600
45,401	1,99604	1862,0	16397,7	0,1800
46,571	1,94857	595,5	4735,9	0,1600
47,469	1,91378	147,1	1169,5	0,1700
48,673	1,86923	180,4	1618,4	0,1800
49,418	1,84276	174,4	1394,9	0,1600
50,672	1,80009	143,9	1281,7	0,1800
51,188	1,78313	175,0	1558,3	0,1800
51,452	1,77461	325,0	2912,6	0,1800
51,957	1,75854	754,3	6783,7	0,1800
52,221	1,75026	237,8	2138,3	0,1700
52,677	1,73620	812,7	6496,0	0,1600
53,568	1,70938	301,0	2696,1	0,1800
54,356	1,68645	42,4	380,0	0,1800
55,320	1,65932	147,1	1317,2	0,1800
56,491	1,62767	70,3	629,9	0,1800
57,041	1,61329	704,2	6338,0	0,1800
57,662	1,59738	314,5	2830,3	0,1900
58,420	1,57845	42,4	381,8	0,1925
58,718	1,57114	70,3	632,9	0,1950
59,515	1,55199	238,6	2382,9	0,2000
61,520	1,50613	153,7	1229,2	0,1600
61,977	1,49611	393,5	3538,7	0,1800
62,938	1,47557	287,0	2868,8	0,2000
63,902	1,45561	375,7	3381,0	0,1800
64,441	1,44473	82,4	741,9	0,1700
64,746	1,43866	179,2	1612,3	0,1650
65,711	1,41985	89,9	808,9	0,1625
65,914	1,41596	82,4	741,9	0,1613

66,829	1,39879	60,1	541,0	0,1606
67,438	1,38762	67,6	608,0	0,1603
68,201	1,37396	156,9	1411,4	0,1602
69,166	1,35712	149,4	1344,5	0,1601
69,979	1,34333	37,8	340,2	0,1600
71,147	1,32411	45,2	407,1	0,1600
72,792	1,29820	315,7	2508,7	0,1600
73,078	1,29382	208,9	1660,4	0,1800
73,840	1,28234	112,2	891,7	0,1900
74,500	1,27260	45,2	359,6	0,1950
75,262	1,26159	97,3	773,5	0,1975
76,387	1,24580	442,8	4178,0	0,2000
77,650	1,22865	179,2	1690,5	0,2000
78,565	1,21663	142,0	1339,5	0,2000
80,394	1,19349	89,9	848,1	0,2000
81,308	1,18236	52,7	497,1	0,2000
83,290	1,15920	75,0	707,7	0,2000
83,895	1,15237	204,3	2039,7	0,2000
87,507	1,11387	67,6	674,6	0,1000
89,285	1,09623	142,0	0,0	0,0000

**AlGy (V/P=0.5+Si)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,940	8,08111	1873,0	14984,2	0,1600
12,444	7,10722	655,7	5238,8	0,1600
12,724	6,95150	428,2	3364,8	0,1600
19,749	4,49182	153,4	1214,9	0,1600
20,317	4,36752	541,3	4868,7	0,1800
20,614	4,30518	175,2	1576,0	0,1500
22,015	4,03427	28219,7	168103,8	0,1200
22,795	3,89800	1283,3	10242,6	0,1600
26,373	3,37674	2640,1	28976,1	0,2200
27,120	3,28542	990,8	9713,7	0,2000
28,424	3,13755	3193,9	25509,3	0,1600
29,617	3,01386	2536,7	22809,4	0,1800
30,260	2,95123	2486,2	22376,0	0,1800
30,686	2,91122	856,6	6777,5	0,1600
30,835	2,89746	878,4	6884,7	0,1600
31,512	2,83673	458,4	4571,4	0,2000
32,376	2,76298	282,9	2259,9	0,1600
33,281	2,68994	694,7	5557,3	0,1600
34,968	2,56391	827,6	4853,1	0,1200
35,118	2,55329	1039,1	7025,5	0,1400
36,986	2,42849	85,1	575,7	0,1500
37,486	2,39727	232,6	1573,0	0,1600
37,985	2,36690	676,7	6077,3	0,1800
38,912	2,31266	235,8	2109,6	0,1800
40,145	2,24440	171,9	1372,4	0,1600
41,113	2,19376	164,5	1312,8	0,1800
41,308	2,18387	225,8	1802,6	0,2000
41,683	2,16505	327,4	3899,6	0,2400
42,314	2,13424	238,5	2141,8	0,1800
42,670	2,11726	133,8	1201,3	0,1900
44,120	2,05097	1289,3	11578,7	0,1650
44,396	2,03885	909,0	6360,9	0,1400
45,414	1,99550	1585,4	12652,8	0,1600
46,585	1,94803	474,1	3726,1	0,1600
47,322	1,91940	2467,6	19732,6	0,1600
47,711	1,90466	92,9	742,6	0,1700
48,690	1,86861	167,7	1500,1	0,1800
49,437	1,84212	147,7	1180,3	0,1600
50,685	1,79963	113,9	910,3	0,1600
51,227	1,78186	153,9	1230,0	0,1600
51,471	1,77399	278,1	2213,0	0,1600
51,966	1,75825	688,3	6178,2	0,1800
52,232	1,74992	241,7	1632,3	0,1400
52,682	1,73603	687,1	6182,1	0,1800
53,574	1,70921	263,0	2624,4	0,2000
54,370	1,68604	53,9	537,5	0,1900
55,310	1,65961	113,9	1136,2	0,1800
56,141	1,63699	810,8	6485,9	0,1600
57,047	1,61313	614,2	6123,3	0,2000
57,658	1,59748	280,5	2796,7	0,1900
58,453	1,57763	27,2	271,2	0,1888
58,706	1,57144	40,5	404,2	0,1875
59,519	1,55190	160,5	1600,4	0,1850
60,397	1,53142	93,6	933,4	0,1825
61,505	1,50647	140,1	1397,0	0,1813
61,989	1,49586	325,6	2905,4	0,1800
62,942	1,47548	255,5	2504,5	0,2000
63,913	1,45538	322,8	2875,9	0,1800
64,417	1,44521	70,4	627,0	0,1800
64,786	1,43786	140,1	1248,3	0,1800
65,730	1,41949	70,4	627,0	0,1800
66,878	1,39787	54,9	488,9	0,1800
67,432	1,38773	62,6	557,9	0,1800

68,191	1,37413	147,9	1317,3	0,1800
69,165	1,35713	272,6	2422,3	0,1800
70,016	1,34270	23,9	212,2	0,1700
70,529	1,33419	23,9	212,2	0,1600
71,145	1,32414	40,1	356,5	0,1500
72,354	1,30496	64,9	577,0	0,1450
72,801	1,29806	244,4	1673,9	0,1400
73,243	1,29130	164,2	1124,6	0,1500
73,848	1,28222	94,7	648,7	0,1550
74,524	1,27226	45,1	308,7	0,1575
75,306	1,26097	79,8	546,7	0,1588
76,407	1,24552	675,6	5388,4	0,1600
77,618	1,22909	159,3	1270,2	0,1600
78,542	1,21692	119,5	953,5	0,1600
80,427	1,19308	74,9	597,1	0,1600
81,352	1,18184	45,1	359,6	0,1600
83,272	1,15939	50,0	399,2	0,1600
83,912	1,15217	184,1	1468,2	0,1600
85,513	1,13466	35,2	280,4	0,1600
86,011	1,12936	35,2	280,4	0,1600
87,540	1,11353	60,0	478,3	0,1600
88,081	1,10808	438,7	3509,4	0,1600
89,318	1,09591	124,5	0,0	0,0000

Correcciones de  $d$  y  $2q$  para la relación  $V/P=0.5$  (AlGY)

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10.949	8.07389	1860.5	17547.8	0.6200
12.451	7.10321	721.7	6806.7	0.4600
12.738	6.94406	426.8	4025.6	0.3800
19.777	4.48555	333.6	3146.2	0.3800
20.331	4.36445	583.7	10891.4	0.3800
20.610	4.30603	236.7	4416.0	0.3800
22.029	4.03174	28281.0	423373.9	0.3800
22.809	3.89566	1322.3	22047.2	0.3400
26.387	3.37497	2686.9	50705.5	0.3800
27.134	3.28376	1045.9	18505.0	0.3600
28.438	3.13604	3244.7	58310.7	0.3600
29.631	3.01245	2643.2	46575.5	0.3600
30.274	2.94991	2598.7	46776.8	0.3600
30.677	2.91208	957.0	17225.6	0.3300
30.848	2.89626	970.3	14011.0	0.3000
31.525	2.83564	509.8	9130.8	0.3600
32.390	2.76184	301.2	5592.5	0.3800
33.295	2.68885	701.9	12856.9	0.3800
35.137	2.55197	1053.1	20291.4	0.4800
36.979	2.42894	130.4	2513.6	0.3800
37.518	2.39529	266.9	3631.5	0.2800
37.999	2.36607	696.4	12511.0	0.3600
38.925	2.31188	242.6	4562.9	0.3800
40.159	2.24363	177.2	3307.9	0.3800
41.338	2.18232	260.1	3208.9	0.3000
41.698	2.16431	356.4	6021.8	0.3400
42.329	2.13354	278.2	4953.6	0.3600
42.673	2.11713	187.6	3340.5	0.3900
44.116	2.05113	1414.4	29174.1	0.4200
44.419	2.03788	987.8	20375.7	0.4000
45.428	1.99492	1628.5	29031.8	0.3800
46.599	1.94747	503.2	8323.6	0.3800
47.336	1.91886	2501.8	45621.2	0.3800
48.703	1.86814	190.8	3040.2	0.3200
49.450	1.84166	158.1	3157.9	0.4000
50.702	1.79910	118.2	2361.6	0.3850
51.239	1.78147	187.9	3752.7	0.3700
51.486	1.77352	307.0	4014.3	0.3400
51.980	1.75781	721.5	12817.3	0.3600
52.247	1.74947	277.1	4922.2	0.3500
52.696	1.73561	718.7	12216.1	0.3400
53.589	1.70878	283.1	5310.1	0.3800
54.400	1.68521	62.5	1172.4	0.3700
55.318	1.65937	132.1	2478.5	0.3650
56.155	1.63662	842.2	15158.5	0.3600
57.061	1.61277	644.6	11481.6	0.3600
57.676	1.59701	311.6	5585.0	0.3600
58.725	1.57097	55.5	995.3	0.3900
59.538	1.55145	178.3	3687.7	0.4200
60.428	1.53070	90.4	1869.2	0.3800
61.528	1.50595	147.8	3058.5	0.3600
62.003	1.49555	336.1	5684.7	0.3400
62.956	1.47517	263.4	5266.5	0.4000
63.928	1.45508	331.8	6292.5	0.3800
64.435	1.44485	85.7	1625.6	0.3700
64.796	1.43767	160.4	2540.4	0.3600
65.763	1.41884	82.8	1311.0	0.3700
66.891	1.39763	79.8	1264.1	0.3750
67.418	1.38800	94.6	1498.4	0.3775
68.207	1.37384	181.9	3446.8	0.3800
69.179	1.35689	297.2	6233.9	0.4200
70.049	1.34215	47.3	991.2	0.4000
70.525	1.33425	41.3	867.1	0.3900

71.152	1.32403	47.3	991.2	0.3850
72.816	1.29783	278.8	5023.6	0.3800
73.868	1.28192	158.6	2479.1	0.3200
74.555	1.27181	108.1	1689.2	0.3900
75.334	1.26058	149.1	3281.7	0.4600
76.421	1.24533	732.5	14530.3	0.4200
77.661	1.22851	203.2	5064.0	0.5400
78.563	1.21665	148.3	2804.5	0.3800
80.435	1.19298	81.0	1531.6	0.3800
81.285	1.18264	53.9	1020.0	0.3800
83.269	1.15943	47.2	892.1	0.3800
83.919	1.15210	207.7	3902.5	0.3800
85.466	1.13516	33.7	632.4	0.3750
86.032	1.12913	40.4	759.5	0.3700
87.591	1.11301	87.8	1649.3	0.3650
88.095	1.10794	446.7	8039.7	0.3600

**A1RE (V/P=0.6)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,993	8,04196	60,4	481,1	0,1600
12,501	7,07493	47,0	376,3	0,1600
12,785	6,91827	36,2	249,1	0,1400
20,383	4,35355	52,0	511,4	0,2000
20,613	4,30537	25,0	249,8	0,2000
22,069	4,02447	1189,9	6950,5	0,1200
22,851	3,88855	127,7	1142,6	0,1800
26,427	3,36991	360,4	4298,4	0,2400
27,178	3,27853	143,6	1291,9	0,1800
29,672	3,00831	195,7	1752,2	0,1800
30,335	2,94411	224,5	2466,9	0,2200
30,729	2,90726	114,7	780,9	0,1400
30,891	2,89233	127,9	858,8	0,1400
31,567	2,83196	67,8	806,9	0,2400
32,439	2,75781	28,0	224,2	0,1600
33,330	2,68610	37,3	333,5	0,1800
35,013	2,56070	134,9	937,4	0,1400
35,163	2,55011	119,4	829,8	0,1400
36,599	2,45331	10,9	83,1	0,1600
36,951	2,43073	14,7	225,4	0,3200
37,544	2,39367	38,7	309,3	0,1600
38,046	2,36327	86,3	775,0	0,1800
38,961	2,30985	24,0	304,1	0,2600
39,966	2,25402	8,0	46,1	0,1200
40,236	2,23955	16,7	162,0	0,2000
40,553	2,22277	9,2	62,1	0,1400
41,381	2,18015	21,1	165,0	0,1600
41,736	2,16243	51,6	502,7	0,2000
42,349	2,13256	29,6	206,4	0,1400
42,750	2,11346	29,4	233,1	0,1600
43,324	2,08677	7,6	73,9	0,2000
44,148	2,04974	160,4	1439,4	0,1800
44,489	2,03483	112,4	1345,9	0,2400
45,453	1,99387	158,9	2306,6	0,3000
46,618	1,94673	61,4	552,9	0,1800
47,645	1,90712	23,0	329,0	0,3000
48,217	1,88584	7,8	54,7	0,1400
48,762	1,86602	19,9	199,4	0,2000
49,503	1,83983	17,4	172,1	0,2000
50,735	1,79798	19,2	172,3	0,1800
51,263	1,78069	18,8	145,9	0,1600
51,486	1,77351	34,1	237,7	0,1400
52,022	1,75648	59,8	537,6	0,1800
52,420	1,74408	17,5	100,3	0,1200
52,742	1,73421	64,1	641,0	0,2000
53,619	1,70787	35,9	358,7	0,2000
54,419	1,68465	10,1	80,4	0,1600
54,722	1,67603	7,0	55,7	0,1600
55,371	1,65791	25,3	251,1	0,2000
55,642	1,65049	12,6	73,6	0,1200
56,562	1,62581	8,1	47,5	0,1600
57,112	1,61145	53,4	530,9	0,2000
57,723	1,59583	47,6	472,9	0,1700
58,482	1,57692	13,9	97,5	0,1400
58,763	1,57004	14,2	125,4	0,1800
59,548	1,55121	32,7	357,1	0,2200
60,442	1,53039	17,6	206,4	0,2400
61,571	1,50501	16,9	117,1	0,1400
62,041	1,49473	39,9	359,0	0,1800
62,992	1,47443	26,1	232,9	0,1800
63,959	1,45444	45,2	406,5	0,1800
64,227	1,44902	14,3	85,4	0,1200
64,837	1,43686	23,6	327,1	0,2800

65,583	1,42231	6,8	60,9	0,2000
65,963	1,41503	13,7	104,5	0,1800
66,954	1,39647	16,3	144,6	0,1800
67,500	1,38651	12,1	84,5	0,1400
68,247	1,37314	29,4	293,1	0,2000
68,970	1,36050	25,1	199,6	0,1600
69,253	1,35563	32,6	324,3	0,2000
69,605	1,34964	10,1	59,6	0,1200

**A1RF (V/P=0.75)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,980	8,05144	32,3	258,2	0,1600
12,490	7,08149	29,5	292,9	0,2000
12,789	6,91621	25,4	201,2	0,1600
20,356	4,35924	39,4	388,4	0,2000
20,641	4,29973	21,2	144,8	0,1400
22,043	4,02916	526,6	4640,7	0,1800
22,835	3,89128	91,8	824,0	0,1800
26,422	3,37058	269,6	2928,4	0,2200
27,178	3,27850	102,0	995,5	0,2000
27,973	3,18711	7,1	35,4	0,1000
28,364	3,14401	10,1	49,9	0,1300
29,662	3,00933	126,1	1008,3	0,1600
30,319	2,94562	126,1	1866,1	0,3000
31,014	2,88118	-2,0	1269,7	0,3000
30,687	2,91108	82,1	472,7	0,1200
30,860	2,89523	86,4	823,1	0,2000
31,540	2,83427	42,6	426,5	0,2000
32,413	2,75998	13,1	134,2	0,2200
33,327	2,68634	19,9	198,3	0,2000
35,001	2,56159	93,8	750,1	0,1600
35,149	2,55113	78,4	527,8	0,1400
35,689	2,51375	6,3	37,4	0,1200
35,937	2,49698	7,9	55,5	0,1400
36,651	2,44993	6,9	54,8	0,1600
36,950	2,43077	11,1	117,3	0,2200
37,214	2,41418	9,9	59,2	0,1200
37,559	2,39278	26,1	281,3	0,2200
37,786	2,37895	20,8	103,7	0,1000
38,039	2,36367	54,0	486,1	0,1800
38,945	2,31074	19,6	176,3	0,1800
39,300	2,29067	4,6	54,5	0,2600
39,305	2,29041	4,5	50,6	0,2600
39,603	2,27384	3,2	18,9	0,1200
40,192	2,24187	12,0	71,4	0,1200
40,395	2,23110	4,1	24,2	0,1200
40,622	2,21916	3,1	18,3	0,1200
41,122	2,19332	7,7	43,1	0,1200
41,386	2,17993	15,4	104,4	0,1400
41,733	2,16258	35,5	379,6	0,2200
41,956	2,15160	12,2	70,7	0,1200
42,360	2,13202	22,0	198,3	0,1800
42,681	2,11671	18,3	128,3	0,1400
44,147	2,04977	102,4	1226,9	0,2400
44,469	2,03568	75,3	524,0	0,1400
45,441	1,99437	108,3	1495,7	0,2800
46,366	1,95672	21,2	143,6	0,1400
46,597	1,94753	48,8	389,9	0,1600
47,204	1,92391	4,4	26,1	0,1200
47,544	1,91095	15,7	146,6	0,2000
47,680	1,90582	13,7	128,0	0,1800
48,032	1,89265	7,0	55,8	0,1600
48,271	1,88384	7,9	54,3	0,1400
48,581	1,87255	9,4	50,1	0,1200
48,760	1,86611	17,6	176,2	0,2000
49,147	1,85232	11,6	88,9	0,1600
49,502	1,83985	19,3	231,1	0,2600
49,774	1,83042	4,1	24,6	0,1200
50,221	1,81517	3,3	18,8	0,1200
50,524	1,80502	4,1	18,7	0,1000
50,711	1,79877	11,0	87,2	0,1600
50,902	1,79247	7,5	43,5	0,1200
51,210	1,78241	18,3	164,1	0,1800
51,511	1,77270	29,1	201,9	0,1400

51,748	1,76516	9,4	37,4	0,0800
52,029	1,75626	32,1	287,0	0,1800
52,306	1,74762	14,7	131,9	0,1800
52,739	1,73429	36,7	330,3	0,1800
53,616	1,70796	23,2	208,5	0,1800
54,484	1,68280	3,2	19,3	0,1200
55,136	1,66444	3,3	22,5	0,1600
55,443	1,65594	11,4	102,7	0,1800
56,519	1,62694	6,0	48,3	0,1600
57,108	1,61156	31,5	313,5	0,2000
57,345	1,60545	13,1	65,2	0,1000
57,698	1,59646	35,1	414,3	0,2400
58,254	1,58255	4,3	30,0	0,1400
58,620	1,57354	8,9	62,3	0,1400
58,938	1,56581	3,0	15,0	0,1000
59,578	1,55050	25,5	229,7	0,1800
60,433	1,53059	16,3	176,9	0,2200
60,792	1,52240	4,8	38,3	0,1600
61,108	1,51529	6,1	42,1	0,1400
61,560	1,50525	10,9	98,5	0,1800
62,050	1,49452	24,5	194,4	0,1600
63,001	1,47424	18,8	188,4	0,2000
63,953	1,45456	30,2	301,5	0,2000
64,527	1,44301	10,2	71,0	0,1400
64,846	1,43668	15,5	154,6	0,2000
65,478	1,42434	4,4	26,3	0,1200
65,822	1,41772	14,1	127,2	0,1800
66,156	1,41137	4,7	36,1	0,1600
66,979	1,39602	7,6	59,2	0,1800
67,324	1,38969	4,5	35,9	0,1600
67,501	1,38649	5,4	43,0	0,1600
67,766	1,38170	3,9	26,4	0,1400
68,204	1,37389	17,4	139,0	0,1600
68,452	1,36952	9,0	48,3	0,1200
68,874	1,36215	12,4	122,6	0,2000
69,202	1,35649	22,2	199,9	0,1800
69,460	1,35209	12,2	134,2	0,2200

**A1RG (V/P=0.8)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,964	8,06341	26,5	260,4	0,2000
12,477	7,08847	28,5	256,4	0,1800
12,742	6,94172	17,6	138,3	0,1600
19,784	4,48386	8,9	70,0	0,1800
20,334	4,36396	31,0	307,4	0,2000
20,615	4,30509	16,6	115,9	0,1400
22,018	4,03367	455,4	4097,5	0,1800
22,819	3,89392	62,8	502,5	0,1600
24,098	3,69006	20,4	163,3	0,1600
26,402	3,37305	217,6	2361,8	0,2200
27,167	3,27985	79,5	947,3	0,2400
29,639	3,01162	98,5	886,0	0,1800
30,310	2,94644	109,6	1201,1	0,2200
30,731	2,90701	65,4	448,8	0,1400
30,853	2,89583	66,8	587,5	0,1800
31,519	2,83613	34,7	346,6	0,2000
32,418	2,75950	12,5	87,1	0,1400
32,779	2,72996	7,8	46,8	0,1200
33,259	2,69166	16,4	98,4	0,1100
33,813	2,64881	2,9	14,4	0,1000
34,979	2,56313	64,3	380,9	0,1200
35,126	2,55270	66,3	460,1	0,1400
37,466	2,39852	16,6	110,5	0,1400
38,021	2,36476	44,7	401,9	0,1800
38,939	2,31108	14,9	89,7	0,1200
40,199	2,24149	8,9	71,1	0,1600
40,462	2,22755	5,8	33,3	0,1200
41,110	2,19392	3,3	14,8	0,1000
41,367	2,18089	12,7	88,5	0,1400
41,670	2,16571	28,9	258,7	0,1800
42,018	2,14859	12,7	73,2	0,1200
42,340	2,13298	20,6	185,7	0,1800
42,704	2,11566	16,3	113,9	0,1400
44,134	2,05036	79,7	954,8	0,2400
44,397	2,03882	58,0	348,0	0,1200
45,413	1,99553	77,6	868,5	0,2400
46,609	1,94709	29,6	234,9	0,1600
47,555	1,91055	16,2	145,5	0,1800
48,236	1,88512	6,9	40,6	0,1200
48,685	1,86881	18,3	146,1	0,1600
49,123	1,85316	6,4	38,4	0,1200
49,483	1,84052	17,1	137,0	0,1600
49,697	1,83307	4,4	35,4	0,1500
50,728	1,79822	12,3	85,4	0,1400
51,429	1,77535	16,2	145,6	0,1800
51,632	1,76884	12,1	94,5	0,1600
51,990	1,75748	30,1	269,2	0,1800
52,311	1,74748	16,1	127,5	0,1600
52,695	1,73563	29,8	411,8	0,2800
53,604	1,70832	19,7	176,8	0,1800
54,135	1,69283	2,6	15,3	0,1200
54,416	1,68474	8,0	64,3	0,1600
55,352	1,65844	11,6	181,3	0,3400
55,662	1,64995	7,8	70,4	0,1800
56,350	1,63141	4,1	28,3	0,1400
56,508	1,62724	5,1	35,8	0,1400
57,063	1,61271	28,6	249,4	0,1800
57,629	1,59822	25,1	257,8	0,2200
58,373	1,57960	8,0	55,3	0,1400
58,753	1,57028	7,4	44,0	0,1200
59,467	1,55312	20,5	184,3	0,1800
60,401	1,53132	11,2	89,8	0,1600
60,702	1,52445	7,3	50,8	0,1400

61,199	1,51326	4,7	28,1	0,1200
61,588	1,50464	9,8	77,5	0,1600
62,007	1,49546	17,9	141,3	0,1600
62,980	1,47468	12,0	155,5	0,2600
63,945	1,45473	28,2	282,0	0,2000
64,265	1,44826	9,1	118,0	0,2600
64,766	1,43827	7,7	54,1	0,1400
64,913	1,43536	7,4	36,7	0,1000
65,038	1,43290	6,5	43,6	0,1400
65,757	1,41896	4,1	24,9	0,1200
65,943	1,41541	6,9	62,4	0,1800
66,940	1,39673	5,6	54,4	0,2000
67,095	1,39388	4,4	21,7	0,1000
67,489	1,38669	5,8	63,5	0,2200
68,204	1,37389	11,6	160,8	0,2800
68,509	1,36852	7,2	57,3	0,1600
68,842	1,36270	10,6	84,7	0,1600
69,207	1,35642	17,0	101,6	0,1200
69,748	1,34721	10,4	72,1	0,1400

**AlRH (V/P=0.9)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
10,979	8,05223	27,8	157,4	0,1800
12,739	6,94336	17,5	157,4	0,1800
19,784	4,48395	9,0	79,3	0,1800
20,374	4,35546	28,4	252,9	0,1800
20,650	4,29772	16,6	104,7	0,1400
22,049	4,02813	469,7	4666,0	0,2000
22,844	3,88980	66,2	595,2	0,1800
26,427	3,36988	194,9	2521,1	0,2600
27,179	3,27835	70,7	695,1	0,2000
29,358	3,03985	9,4	36,3	0,0800
29,658	3,00975	92,0	920,0	0,2000
30,326	2,94496	113,7	1135,0	0,2000
30,681	2,91166	62,0	367,0	0,1200
30,876	2,89370	70,4	691,2	0,2000
31,564	2,83224	27,4	328,1	0,2800
31,573	2,83140	27,6	359,6	0,2800
32,435	2,75816	14,9	118,9	0,1600
33,324	2,68658	23,0	206,4	0,1800
33,908	2,64157	2,1	19,0	0,1700
34,125	2,62530	1,3	11,5	0,1675
34,406	2,60446	3,4	30,2	0,1650
34,990	2,56236	65,8	492,3	0,1600
35,141	2,55167	65,7	473,1	0,1600
35,741	2,51018	4,1	24,4	0,1200
36,035	2,49040	4,4	22,1	0,1000
36,382	2,46745	5,2	30,9	0,1200
36,585	2,45421	9,5	57,0	0,1200
37,056	2,42409	10,1	70,5	0,1400
37,526	2,39480	19,2	153,3	0,1600
38,023	2,36465	34,7	306,8	0,1800
38,949	2,31051	9,9	68,4	0,1400
39,131	2,30017	4,6	17,9	0,0800
39,732	2,26675	3,6	21,1	0,1200
40,105	2,24655	7,2	49,2	0,1400
40,238	2,23945	9,0	81,0	0,1800
40,618	2,21934	5,2	34,5	0,1400
41,085	2,19518	8,6	68,7	0,1600
41,340	2,18222	11,2	89,2	0,1600
41,525	2,17295	16,1	128,4	0,1600
41,738	2,16235	32,0	255,8	0,1600
42,170	2,14118	9,5	76,2	0,1600
42,388	2,13070	17,2	137,4	0,1600
42,602	2,12047	11,6	46,4	0,0800
42,723	2,11473	12,2	83,6	0,1400
43,250	2,09019	4,1	19,9	0,1000
43,432	2,08185	2,6	12,9	0,1000
44,178	2,04841	77,3	1146,4	0,3000
44,484	2,03505	57,8	562,3	0,2000
45,474	1,99302	89,1	800,1	0,1800
46,600	1,94742	33,4	300,8	0,1800
47,276	1,92116	4,0	24,1	0,1200
47,577	1,90971	11,5	137,1	0,2400
47,903	1,89745	5,3	35,7	0,1400
48,297	1,88289	2,9	18,0	0,1400
48,457	1,87704	3,6	13,8	0,0800
48,679	1,86903	11,7	105,1	0,1800
48,962	1,85888	4,6	36,2	0,1600
49,471	1,84092	11,1	99,0	0,1800
50,768	1,79690	6,9	54,8	0,1600
51,245	1,78128	9,7	58,0	0,1200
51,485	1,77354	18,8	131,0	0,1400
51,706	1,76648	7,3	36,3	0,1000
52,019	1,75660	35,7	285,8	0,1600

52,729	1,73459	27,8	248,7	0,1800
53,641	1,70724	23,6	188,5	0,1600
53,903	1,69955	4,4	25,5	0,1200
54,408	1,68497	12,8	114,4	0,1800
54,774	1,67456	4,0	32,0	0,1600
55,327	1,65914	14,1	181,5	0,2600
55,585	1,65205	8,8	51,1	0,1200
56,331	1,63191	4,7	27,7	0,1200
57,094	1,61191	33,9	303,8	0,1800
57,648	1,59774	23,5	211,1	0,1800
57,849	1,59266	16,9	129,4	0,1600
58,144	1,58529	4,2	28,6	0,1400
58,456	1,57755	4,3	21,4	0,1000
58,784	1,56954	4,4	39,2	0,1800
59,087	1,56220	4,3	34,7	0,1800
59,504	1,55225	17,3	202,2	0,2400
59,840	1,54433	6,8	45,5	0,1400
60,403	1,53129	10,0	86,7	0,1800
60,680	1,52496	4,4	44,4	0,2000
61,271	1,51166	3,8	26,1	0,1400
61,561	1,50522	6,2	42,8	0,1200
61,773	1,50057	7,3	50,6	0,1400
62,043	1,49469	21,3	170,1	0,1600
62,997	1,47433	17,3	138,2	0,1600
63,238	1,46928	6,7	30,8	0,1000
63,955	1,45452	22,6	203,1	0,1800
64,556	1,44243	12,4	111,7	0,1800
64,882	1,43597	16,7	150,0	0,1800
65,591	1,42216	2,9	14,2	0,1000
65,843	1,41733	10,3	120,9	0,2400
66,199	1,41056	3,2	19,0	0,1200
66,924	1,39703	8,9	76,5	0,1800
67,272	1,39064	2,9	22,8	0,1600
67,552	1,38557	5,6	56,8	0,2200
67,625	1,38425	5,8	54,6	0,2200
68,196	1,37405	15,3	150,9	0,2000
68,608	1,36678	7,1	42,1	0,1200
69,043	1,35923	14,5	145,0	0,2000
69,230	1,35602	12,9	77,1	0,1200
69,799	1,34635	2,4	14,4	0,1200

**A1RI (V/P=1.0)**

2Theta	d (Å)	Height	Area	FWHM
11,045	8,00450	17,2	134,7	0,1600
12,536	7,05512	19,6	254,1	0,2600
12,841	6,88829	12,9	126,5	0,2000
20,396	4,35074	19,7	193,7	0,1700
20,706	4,28632	16,1	110,4	0,1400
22,103	4,01838	363,4	3201,0	0,1800
22,904	3,87966	47,8	470,4	0,2000
24,220	3,67175	11,0	65,8	0,1200
26,476	3,36385	131,9	1844,6	0,2800
27,235	3,27177	50,6	404,0	0,1600
28,069	3,17646	7,7	61,3	0,1600
29,712	3,00436	70,3	560,0	0,1600
30,383	2,93952	83,1	830,2	0,2000
30,758	2,90459	48,8	239,5	0,1000
30,907	2,89087	48,5	288,8	0,1200
31,574	2,83134	23,9	164,6	0,1400
32,534	2,74996	10,2	60,9	0,1200
33,066	2,70688	6,0	35,6	0,1400
33,380	2,68216	20,7	165,6	0,1600
33,699	2,65752	2,6	20,6	0,1300
34,077	2,62886	2,5	12,5	0,1000
34,320	2,61081	2,2	10,8	0,1000
34,521	2,59611	5,1	25,6	0,1200
35,175	2,54931	49,0	733,9	0,3200
35,561	2,52247	7,9	47,6	0,1200
35,757	2,50911	2,1	12,5	0,1200
36,009	2,49215	5,2	30,6	0,1200
36,232	2,47730	3,5	24,1	0,1400
36,622	2,45179	5,4	32,2	0,1200
36,766	2,44253	4,7	22,4	0,1000
37,052	2,42432	8,0	78,7	0,2000
37,562	2,39256	11,4	136,7	0,2400
37,776	2,37952	10,2	50,8	0,1000
38,076	2,36146	29,8	315,7	0,2200
38,692	2,32526	6,2	36,8	0,1200
38,888	2,31400	5,8	26,1	0,1000
39,041	2,30530	12,6	113,5	0,1800
39,298	2,29083	2,0	8,1	0,0800
39,627	2,27255	2,4	12,0	0,1000
40,042	2,24993	7,9	84,4	0,2200
40,285	2,23694	9,1	54,3	0,1200
40,489	2,22613	8,9	61,4	0,1400
40,713	2,21439	3,9	31,1	0,1600
41,192	2,18976	14,2	112,4	0,1600
41,781	2,16023	20,9	200,4	0,2000
42,217	2,13891	8,4	39,8	0,1000
42,436	2,12840	15,2	136,6	0,1800
42,747	2,11360	9,1	71,9	0,1600
42,984	2,10252	3,4	20,4	0,1200
44,192	2,04780	65,6	520,5	0,1600
44,548	2,03225	50,6	387,4	0,1600
45,110	2,00822	11,2	66,7	0,1200
45,522	1,99102	54,1	698,6	0,3000
45,505	1,99173	53,9	777,8	0,3000
46,274	1,96038	6,0	41,1	0,1400
46,731	1,94228	21,3	188,4	0,2000
47,736	1,90369	13,3	106,0	0,1600
48,114	1,88962	4,4	26,4	0,1200
48,330	1,88170	7,0	47,7	0,1400
48,817	1,86404	11,5	126,4	0,2200
49,118	1,85332	3,5	21,1	0,1200
49,572	1,83741	11,5	103,4	0,1800
50,060	1,82063	4,0	42,2	0,2200

50,353	1,81073	3,8	26,4	0,1400
50,639	1,80118	7,4	47,2	0,1400
50,730	1,79815	7,6	45,6	0,1200
50,945	1,79107	9,0	61,4	0,1400
51,287	1,77994	8,9	71,1	0,1600
51,544	1,77166	17,2	137,4	0,1600
52,067	1,75510	38,2	304,7	0,1600
52,463	1,74276	4,9	24,3	0,1000
52,771	1,73333	26,0	258,6	0,2000
53,058	1,72461	3,6	21,7	0,1200
53,662	1,70662	13,0	104,0	0,1600
54,269	1,68895	3,0	29,9	0,2000
54,515	1,68190	6,9	67,9	0,2000
54,785	1,67427	2,4	14,2	0,1200
55,095	1,66556	5,4	43,2	0,1600
55,322	1,65928	6,3	36,9	0,1200
55,411	1,65683	6,4	42,2	0,1400
55,618	1,65113	2,1	8,2	0,0800
55,732	1,64802	2,1	10,4	0,1000
56,020	1,64025	2,8	17,0	0,1200
56,298	1,63280	2,5	15,0	0,1200
56,554	1,62601	5,6	47,2	0,1800
56,748	1,62092	2,5	9,8	0,0800
57,133	1,61091	19,4	192,7	0,2000
57,378	1,60460	10,9	54,6	0,1000
57,685	1,59681	19,0	177,5	0,2000
58,451	1,57769	6,1	48,4	0,1800
58,813	1,56883	3,4	27,3	0,1600
58,976	1,56487	2,0	8,0	0,0800
59,323	1,55655	4,7	37,9	0,1600
59,594	1,55011	9,2	83,1	0,2000
59,817	1,54487	4,1	24,0	0,1200
60,032	1,53986	3,2	15,8	0,1000
60,442	1,53039	8,1	39,9	0,1000
60,943	1,51900	2,4	11,4	0,1000
61,610	1,50415	10,7	95,1	0,1800
61,889	1,49803	5,0	29,6	0,1200
62,114	1,49314	12,9	128,4	0,2000
62,834	1,47775	5,8	33,8	0,1200
63,074	1,47271	13,7	95,6	0,1400
64,014	1,45333	15,5	122,0	0,1600
64,619	1,44118	7,6	68,3	0,1800
64,826	1,43707	6,4	64,2	0,2000
64,900	1,43562	6,4	62,7	0,2000
65,658	1,42086	4,4	26,2	0,1200
65,920	1,41585	5,8	35,0	0,1200
66,043	1,41351	2,7	10,5	0,0800
66,506	1,40479	2,8	16,1	0,1200
66,917	1,39715	4,9	40,6	0,1800
66,917	1,39715	4,9	39,4	0,1800
67,436	1,38766	5,7	34,4	0,1200
68,265	1,37282	9,9	89,6	0,2000
68,728	1,36469	2,4	11,8	0,1000
68,970	1,36049	5,4	62,0	0,2600
69,273	1,35528	8,1	56,1	0,1400
69,582	1,35002	4,0	42,6	0,2200

**ANEXO B. Entrada y salida de datos para indexar la relación V/P=0.5 mediante los programas DICVOL04 y TREOR90**

**Entrada de datos Dicvol04 Fase Principal.**

```
*** fase principal ***  
20 2 0 0 0 0 1 0  
0. 0. 0. 0. 1500. 0. 0.  
0. 0. 0. 0.  
0.02 0. 0 0 1  
10.949  
12.451  
12.738  
19.777  
20.331  
22.029  
22.809  
26.387  
29.631  
30.274  
32.390  
33.295  
35.137  
37.999  
38.925  
40.159  
41.338  
42.673  
44.116  
45.428
```

Salida de datos Dicvol04 Fase Principal.

1

-----  
\*\*\* fase principal \*\*\*

EXPERIMENTAL 2-THETA	INPUT DATA *****	EXPERIMENTAL ERROR
10.949		0.020
12.451		0.020
12.738		0.020
19.777		0.020
20.331		0.020
22.029		0.020
22.809		0.020
26.387		0.020
29.631		0.020
30.274		0.020
32.390		0.020
33.295		0.020
35.137		0.020
37.999		0.020
38.925		0.020
40.159		0.020
41.338		0.020
42.673		0.020
44.116		0.020
45.428		0.020

\*\*\*\*\*

PARAMETER LIMITS	VOLUME LIMITS
A MAXIMUM = 25.00 A	VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3
B MAXIMUM = 25.00 A	VOLUME MAXIMUM = 1500.00 A**3
C MAXIMUM = 25.00 A	
BETA MINIMUM = 90.00 Deg.	
BETA MAXIMUM = 125.00 Deg.	

WAVELENGTH = 1.540598 A  
 LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M( 20) = 10.0  
 MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 20 INPUT LINES: 0

\*\*\*\*\*  
 \*\* ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? \*\*  
 \*\* WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ? \*\*  
 \*\* \*\*\*\*\*

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)  
 \*\*\*\*\*

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S) WITHIN THE LIMITS ON LINEAR PARAMETERS  
 \*\*\*\*\*  
 (SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 16.678 BMAX= 16.678 CMAX= 16.678

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND =	0.00 A**3	HIGHER BOUND =	400.00 A**3
ANGLE RANGE SCANNED :	BETA MIN= 90.000 Deg.	BETA MAX=	95.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED :	BETA MIN= 95.000 Deg.	BETA MAX=	100.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED :	BETA MIN=100.000 Deg.	BETA MAX=	105.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED :	BETA MIN=105.000 Deg.	BETA MAX=	110.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED :	BETA MIN=110.000 Deg.	BETA MAX=	115.000 Deg.

M O N O C L I N I C    S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A= 8.8520 B= 3.7148 C= 7.7909 BETA=114.420 VOLUME= 233.27  
 STANDARD DEVIATIONS : 0.0012    0.0014    0.0012    0.012  
 REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0142 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 7.7909 B= 3.7148 C= 8.8520 BETA=114.420 VOLUME= 233.27

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	0	0	8.07418	8.07049	0.00369	10.949	10.954	-0.005
0	0	1	7.10334	7.10193	0.00140	12.451	12.453	-0.002
1	0	-1	6.94393	6.94087	0.00306	12.738	12.744	-0.006
1	0	1	4.48549	4.48765	-0.00216	19.777	19.767	0.010
2	0	-1	4.36450	4.36650	-0.00200	20.331	20.322	0.009
2	0	0	4.03177	4.03261	-0.00084	22.029	22.024	0.005
1	0	-2	3.89563	3.89616	-0.00053	22.809	22.806	0.003
1	1	0	3.37495	3.37552	-0.00057	26.387	26.382	0.005
2	0	1	3.01242	3.01153	0.00089	29.631	29.640	-0.009
3	0	-1	2.94989	2.94988	0.00001	30.274	30.274	0.000
3	0	-2	2.76185	2.76138	0.00047	32.390	32.396	-0.006
1	1	-2	2.68881	2.68892	-0.00011	33.295	33.294	0.001
3	0	0		2.68781	0.00100		33.308	-0.013
2	0	-3	2.55196	2.55214	-0.00018	35.137	35.134	0.003
0	0	3	2.36607	2.36548	0.00059	37.999	38.009	-0.010
3	0	-3	2.31189	2.31187	0.00002	38.925	38.925	0.000
3	1	-1		2.31028	0.00161		38.953	-0.028
2	0	2	2.24365	2.24299	0.00066	40.159	40.171	-0.012
4	0	-2	2.18234	2.18246	-0.00012	41.338	41.336	0.002
1	1	-3	2.11711	2.11678	0.00033	42.673	42.680	-0.007
1	0	3	2.05115	2.05207	-0.00092	44.116	44.095	0.021
0	1	3	1.99491	1.99538	-0.00046	45.428	45.417	0.011
4	0	-3		1.99423	0.00068		45.444	-0.016

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT            = 20  
 .- LINES INDEXED        = 20  
 .- LINES CALCULATED    = 42

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.4921E-04  
 <DELTA(2-THETA)> =0.6350E-02  
 MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 20) = 60.8  
 2.- F( 20) = 75.0(0.0063, 42)

-----

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :  
           43        41        29        9        7        10        20

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

--- T O T A L    CALCULATION TIME :        4.890 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.  
 \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.  
 \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

**Entrada de datos Treor90 Fase principal.**

Fase principal

10.949  
12.451  
12.738  
19.777  
20.331  
22.029  
22.809  
26.387  
29.631  
30.274  
32.390  
33.295  
35.137  
37.999  
38.925  
40.159  
41.338  
42.673  
44.116  
45.428

CHOICE=3,  
VOL=-1000,  
MONO=130,  
END\*  
0.0

Salida de datos Treor90 Fase Principal.

VERSION JANUARY 1990

Fase principal

10.949000  
12.451000  
12.738000  
19.777000  
20.330999  
22.028999  
22.809000  
26.386999  
29.631001  
30.274000  
32.389999  
33.294998  
35.137001  
37.999001  
38.924999  
40.159000  
41.338001  
42.673000  
44.116001  
45.428001

LINE NUMBER= 6 SHOULD NOT BE INCLUDED IN THE TREOR  
BASE LINE SETS. SINE SQUARE THETA FOR THIS LINE = 4  
TIMES SINE SQUARE THETA FOR LINE NUMBER = 1  
LINE NUMBER= 6 WILL BE SKIPPED IN THE TRIAL PHASE.  
STOP LIMITS

FIGURE OF MERIT REQUIRED= 10

MAX NUMBER OF UNINDEXED LINES IN FIGURE OF MERIT TEST= 1

THE 7 FIRST LINES ADJUSTED BY THEIR HIGHER ORDERS

CUBIC, TETRAGONAL, HEXAGONAL AND ORTHORHOMBIC SYMMETRY

MAX CELL EDGE= 25.0 MAX CELL VOLUME= 1000.0

D1= .000200 SSQTL= .050000 D2= .000400 WAVE= 1.540598

NUMBER OF TEST LINES= 19 IQ REQUIRED= 16

\*\* CUBIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 500.

SELECTED BASE LINES (1) (2)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 6

\*\* CUBIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

SELECTED BASE LINES (1) (2)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 6

\*\* TETRAGONAL TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 500.

SELECTED BASE LINES (1,2) (1,3) (2,3)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

\*\* TETRAGONAL TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

SELECTED BASE LINES (1,2) (1,3) (2,3)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

\*\* HEXAGONAL TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 500.

SELECTED BASE LINES (1,2) (1,3) (2,3)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

\*\* HEXAGONAL TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

SELECTED BASE LINES (1,2) (1,3) (2,3)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 4 4 4 MAX H+K+L= 4

\*\* ORTHORHOMBIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 500.

SELECTED BASE LINES (1,2,3) (1,2,4) (1,2,5) (1,3,4) (2,3,4) (1,2,6)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 3

BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 4

BASE LINE THREE.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 4

\*\* ORTHORHOMBIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 1000.

SELECTED BASE LINES (1,2,3) (1,2,4) (1,2,5) (1,3,4) (2,3,4) (1,2,6)

BASE LINE ONE.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 3

BASE LINE TWO.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 4  
 BASE LINE THREE.(HKL)-MAX= 2 2 2 MAX H+K+L= 4  
 \*\* MONOCLINIC TEST \*\*\*\*\* MAX. VOLUME= 500.  
 MAX BETA ALLOWED= 135 DEG.  
 (020)-SEARCH  
 THIS MAY BE THE SOLUTION !!!  
 THE REFINEMENT OF THE CELL WILL NOW BE REPEATED  
 THREE CYCLES MORE. --- GOOD LUCK !

CYCLE RESULTS

.009125 .042946 .011784 .008574 .000000 .000000  
 .009125 .042946 .011784 .008574 .000000 .000000  
 .009125 .042946 .011784 .008574 .000000 .000000  
 NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 17  
 TOTAL NUMBER OF LINES = 20  
 A = 8.855931 .001357 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG  
 B = 3.717048 .001612 A BETA =114.419754 .012628 DEG  
 C = 7.793138 .001279 A GAMMA = 90.000000 .000000 DEG  
 UNIT CELL VOLUME = 233.58 A\*\*3

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE PARAM.
1	0	0	.009119	.009125	-.000006	10.960	10.963	8.0664	
0	0	1	.011777	.011784	-.000007	12.460	12.464	7.0982	
-1	0	1	.012335	.012335	.000000	12.753	12.753	6.9357	
1	0	1	.029468	.029484	-.000016	19.769	19.774	4.4873	
-2	0	1	.031147	.031137	.000009	20.330	20.327	4.3647	
2	0	0	.036503	.036502	.000001	22.029	22.029	4.0318	
-1	0	2	.039099	.039113	-.000014	22.809	22.813	3.8956	
1	1	0	.052094	.052071	.000022	26.387	26.381	3.3749	
2	0	1	.065386	.065434	-.000048	29.631	29.642	3.0124	
-3	0	1	.068188	.068190	-.000002	30.274	30.274	2.9499	
-3	0	2	.077789	.077820	-.000030	32.390	32.396	2.7618	
-1	1	2	.082072	.082059	.000013	33.295	33.292	2.6888	
3	0	0		.082128			33.307		
-2	0	3	.091111	.091113	-.000002	35.137	35.137	2.5520	
0	0	3	.105989	.106056	-.000067	37.999	38.012	2.3661	
-3	0	3	.111015	.111017	-.000002	38.925	38.925	2.3119	
-3	1	1		.111136			38.947		
2	0	2	.117871	.117934	-.000063	40.159	40.170	2.2437	
-4	0	2	.124587	.124549	.000038	41.338	41.331	2.1823	
-1	1	3	.132383	.132405	-.000022	42.673	42.677	2.1171	
1	0	3	.141034	.140904	.000130	44.116	44.095	2.0511	
0	1	3		.149002			45.413		
-4	0	3	.149098	.149173	-.000075	45.428	45.440	1.9949	

NUMBER OF OBS. LINES = 20  
 NUMBER OF CALC. LINES = 23  
 M( 20)= 62 AV.EPS.= .0000285  
 F 20 = 83.( .005791, 42)  
 M( 20)= 62 AV.EPS.= .0000285  
 F 20 = 83.( .005791, 42)  
 M CF. J.APPL.CRYST. 1(1968)108  
 F CF. J.APPL.CRYST. 12(1979)60  
 0 LINES ARE UNINDEXED  
 M-TEST= 62 UNINDEXED IN THE TEST= 0

ANY COMMON FACTOR IN THE QUADRATIC FORMS ? ?  
 CHECK CONVERGENCE IN THE REFINEMENT  
 (EV. USE PROGRAM PIRUM OR PURUM)  
 END OF INDEXING CALCULATIONS

The following unit cell reduction is ONLY valid if,  
 and ONLY IF the unit cell found is PRIMITIVE.  
 If the unit cell found is not primitive, you have to

convert the cell to a primitive one and run a cell reduction program separately.

```
*** INPUT CELL ***  
A= 8.85593 B= 3.71705 C= 7.79314  
ALFA= 90.000 BETA=114.420 GAMMA= 90.000  
TOLERANCE= .0500
```

VOLUME OF INPUT CELL= 233.58 A3

```
*** REDUCED-CELL ***  
A= 3.71705 B= 7.79314 C= 8.85593  
ALFA=114.4198 BETA= 90.0000 GAMMA= 90.0000
```

VOLUME OF THE REDUCED CELL= 233.58 A3

REDUCED FORM NUMBER = 35 INT.TAB.1,SECT. 5.1

```
*** CONVENTIONAL CELL (METRIC SYMMETRY) ***  
MONOCLINIC P  
A= 8.85593 B= 3.71705 C= 7.79314  
ALFA= 90.0000 BETA=114.4198 GAMMA= 90.0000
```

VOLUME OF THE CONVENTIONAL CELL= 233.58 A3

IF YOU WANT TO LOOK FOR A BETTER SOLUTION YOU  
MAY TRY TO INCREASE THE PARAMETER MERIT ABOVE 62  
...OR PERHAPS THIS WAS THE BEST SOLUTION...

**Entrada de datos Dicvol04 Fase secundaria.**

\*\*\* fase secundaria \*\*\*

12 2 0 0 0 0 1 0

0. 0. 0. 0. 1500. 0. 0.

0. 0. 0. 0.

0.02 0. 0 0 1

20.610

27.134

30.677

30.848

31.525

36.979

37.518

41.698

42.329

44.419

49.450

55.318

Salida de datos Dicvol04 Fase secundaria.

\*\*\* fase secundaria \*\*\*

EXPERIMENTAL 2-THETA	INPUT DATA *****	EXPERIMENTAL ERROR
20.610		0.020
27.134		0.020
30.677		0.020
30.848		0.020
31.525		0.020
36.979		0.020
37.518		0.020
41.698		0.020
42.329		0.020
44.419		0.020
49.450		0.020
55.318		0.020

PARAMETER LIMITS	VOLUME LIMITS
A MAXIMUM = 25.00 A	VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3
B MAXIMUM = 25.00 A	VOLUME MAXIMUM = 1500.00 A**3
C MAXIMUM = 25.00 A	
BETA MINIMUM = 90.00 Deg.	
BETA MAXIMUM = 125.00 Deg.	

WAVELENGTH = 1.540598 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : M( 12) = 10.0  
 MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 12 INPUT LINES: 0

\*\*\*\*\*  
 \*\* ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? \*\*  
 \*\* WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ? \*\*  
 \*\* \*\*\*\*\*

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)  
 \*\*\*\*\*

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S) WITHIN THE LIMITS ON LINEAR PARAMETERS  
 \*\*\*\*\*  
 (SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 9.120 BMAX= 9.120 CMAX= 9.120

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :  
 =====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 400.00 A\*\*3  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

MONOCLINIC SYSTEM  
 DIRECT PARAMETERS : A= 8.7065 B= 5.6154 C= 6.8765 BETA=102.466 VOLUME= 328.27  
 STANDARD DEVIATIONS : 0.0016 0.0017 0.0021 0.018  
 REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0124 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 6.8765 B= 5.6154 C= 8.7065 BETA=102.466 VOLUME= 328.27

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

0	1	1	4.30604	4.30498	0.00106	20.610	20.615	-0.005
2	0	1	3.28370	3.28376	-0.00006	27.134	27.134	0.000
1	0	2	2.91205	2.91381	-0.00176	30.677	30.658	0.019
1	1	-2	2.89630	2.89590	0.00039	30.848	30.852	-0.004
2	1	1	2.83563	2.83452	0.00110	31.525	31.538	-0.013
3	0	-1		2.83845	-0.00283		31.493	0.032
3	0	0		2.83266	0.00296		31.559	-0.034
3	0	1	2.42896	2.42885	0.00011	36.979	36.981	-0.002
2	0	2	2.39530	2.39432	0.00098	37.518	37.534	-0.016
4	0	-1	2.16433	2.16453	-0.00020	41.698	41.694	0.004
2	2	1	2.13352	2.13381	-0.00029	42.329	42.323	0.006
2	2	-2	2.03786	2.03785	0.00001	44.419	44.419	0.000
3	2	-2	1.84166	1.84156	0.00010	49.450	49.453	-0.003
1	2	3	1.65938	1.65940	-0.00002	55.318	55.317	0.001

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 12  
 .- LINES INDEXED = 12  
 .- LINES CALCULATED = 94

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.5001E-04  
 <DELTA(2-THETA)> = 0.6074E-02  
 MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.3500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- M( 12) = 38.6  
 2.- F( 12) = 21.0(0.0061, 94)

-----

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.  
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :  
 7811 33772 46771 15121 1850 179 46

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

-----

--- T O T A L CALCULATION TIME : 62.450 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

-----

- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.
- \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

## ANEXO C. Entrada y salida de datos para el cálculo del mejor grupo espacial mediante el programa Chekcell.

### Entrada datos Ckekcell, mejor grupo, Fase principal

```

Chekcell: Results for
CRYSFIRE Solution Nb -1
Cell:      8.8559    3.7170    7.7931    90.000    114.420    90.000
Space group:
Wavelength: 1.54059
Angular Tolerance: 0.050
Nb of calculated lines: 45
Nb of observed lines : 20
Nb of indexed lines  : 20
  
```

N	h	k	l	ThObs	Thcalc	Dif
1	1	0	0	10.949	10.963	-0.014
2	0	0	1	12.451	12.464	-0.013
3	-1	0	1	12.738	12.753	-0.015
4	1	0	1	19.777	19.774	0.003
5	-2	0	1	20.331	20.327	0.004
6	-2	0	0	22.029	22.029	0.000
7	-1	0	2	22.809	22.813	-0.004
8	-1	1	0	26.387	26.381	0.006
9	2	0	1	29.631	29.642	-0.011
10	-3	0	1	30.274	30.274	-0.000
11	-3	0	2	32.390	32.396	-0.006
12	-1	1	2	33.295	33.292	0.003
13	-2	0	3	35.137	35.137	-0.000
14	0	0	3	37.999	38.012	-0.013
15	-3	0	3	38.925	38.925	-0.000
16	2	0	2	40.159	40.170	-0.011
17	-4	0	2	41.338	41.331	0.007
18	-1	1	3	42.673	42.677	-0.004
19	1	0	3	44.116	44.095	0.021
20	-4	0	3	45.428	45.440	-0.012

Salida datos mejor grupo Chekcell, Fase Principal

Sp. Group	Sigma	Indexed	Calculated
P2	0.00486	20	46
P21	0.00486	20	45
C2	0.00583	13	24
PM	0.00486	20	46
PC	0.00427	11	32
PA	0.00427	11	32
CM	0.00583	13	24
CC	0.00340	7	17
CA	0.00340	7	17
P2/M	0.00486	20	46
P21/M	0.00486	20	45
C2/M	0.00583	13	24
P2/C	0.00427	11	32
P21/A	0.00492	13	33
P21/C	0.00427	11	31
P21/N	0.00247	12	33
C2/C	0.00340	7	17
Best estimated group(s):			
P21	0.00486	20	45
P21/M	0.00486	20	45

**ANEXO D. Entrada y salida de datos para el refinamiento de las constantes de la fase principal mediante el programa NBS \*AIDS83**

**Entrada de datos refinado NBS Fase Principal.**

0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	1	
8.8520	3.7148	7.7909					114.420							M1
P21/M		2	4.1											3
I														5
BaVP208														6
1.54059			2											F
	0.03													G
10.949		12.451					12.738						1	I
19.777		20.331											2	I
22.029		22.809					26.387						3	I
		29.631					30.274						4	I
													5	I
32.390		33.295					35.137						6	I
							37.999						7	I
38.925		40.159					41.338						8	I
							42.673						9	I
44.116							45.428						10	I
46.599													11	I
							51.486						12	I
51.980		52.274					52.696						13	I
53.589													14	I
57.061		57.676					58.725						15	I
							61.528						16	I
62.003		62.956					63.928						17	I
							65.763						18	I
66.891		67.418											19	I
													20	I
72.816		73.868											21	I
75.334							78.563						22	I
80.435		81.285					83.269						23	I
83.919		85.466					86.032						24	I
		88.095											25	I
														K

**Salida de datos refinado NBS, Fase Principal.**

JCPDS - ICDD \*\* Edit Aids PC-90 \*\* Revision pc 90/02/28

Numerical Analysis Run  
MONOGRAPH 25 Option not Implemented

PARAMETERS as INPUT:

IJOB = 0 INCODN = 0 IBK = 0  
IWHO = 0 IOUT = 2 IINPUT = 0  
IFRMT = 0 ITHMX = 0 ICOL = 0  
IXCD = 0 IXPD = 0 IPHKL = 2  
IDOLSQ = 1

\*\*\* MONOCLINIC \*\*\* \*\*\* :4/12/05 11:18:41

\*\*REMARK\*\*

BaVP208 6  
0.....1.....2.....3.....4.....5.....6.....7.  
8.8520 3.7148 7.7909 114.420 CELL 1  
8E B ESDS 2  
P21/m 11 2 4.100 233.27 SG-I 3  
P21/m 11 2 233.27 SG-F 4  
I FLGS 5  
T-2 .00 1.00 .00 / .00 .00 1.00 / 1.00 .00 .00 MATX  
1.00: 1.00 .00 .00 / .00 1.00 .00 / .00 .00 1.00 MATX C  
8.852 3.715 7.791 90.00 114.42 90.00 233.27 C-IN  
3.715 7.791 8.852 114.42 90.00 90.00 233.27 35 C-RD D  
8.852 3.715 7.791 90.00 114.42 90.00 2.3829 2.0973 C-CD E  
13.800 60.698 78.358 -28.512 .000 .000 DOTM  
1.54059 2 PDF1 F  
0.03 PDF2 G  
:4/12/05 0 0 pc 90/02/28 HIST K

1-THETA ANGLES THTMX = 20.0 NCYC = 2 TOLMN = .0250 TOLMX = .1000  
THEMX = 44.5 DMIN = 1.098071 LAMBDA = 1.5405900  
1 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested  
OK0 K = 2n  
CYCLE 5  
2-Theta TOLERANCE = .05000  
LARGEST RESIDUAL reduced to UNIT WEIGHT -.02381 for OBS 17  
STANDARD ERROR UNIT WT for OBS .01130 with DEGREES of FREEDOM 28

	A	B	C	Alpha	Beta	Gamma	VOLUME
RECIPROCAL CELL	.12400E+00	.26917E+00	.14092E+00	90.0000	65.5869	90.0000	4.28305E-02
R C STNDRD ERRS	.81016E-05	.45024E-04	.81986E-05	.0000	.0076	.0000	
R C CORRECTIONS	-.57354E-09	.24006E-07	.86190E-08	.0000	.0000	.0000	.931323E-09
DIRECT CELL	8.856225	3.715189	7.792825	90.0000	114.4130	90.0000	233.478600
D C STNDRD ERRS	.000609	.000621	.000609	.0000	.0076	.0000	.039092
D C CORRECTIONS	.000000	.000000	-.000001	.0000	.0000	.0000	-.000046

	<AUTHOR >			<PROGRAM>			OBS	CALC	DIFF	FINL	WT				
N	D	calc	D	obs	INT	H	K	L	H	K	L	2Theta	2Theta	2Theta	WT
1	8.0644	8.0741	0	1	0	0C	1	0	0	0	0	10.949	10.962	.013	1.0
2	7.0961	7.1033	0	0	0	1C	0	0	1	0	1	12.451	12.464	.013	1.0
3	6.9353	6.9439	0	-1	0	1C	-1	0	1	0	1	12.738	12.754	.016	1.0
4	4.4865	4.4855	0	1	0	1C	1	0	1	0	1	19.777	19.772	-.005	1.0
5	4.3654	4.3645	0	-2	0	1C	-2	0	1	0	1	20.331	20.327	-.004	1.0
6	4.0322	4.0317	0	2	0	0C	2	0	0	0	0	22.029	22.027	-.002	1.0
7	3.8947	3.8956	0	-1	0	2C	-1	0	2	0	2	22.809	22.814	.005	1.0
8	3.5480						0	0	2					25.078	



77	1.6009									0	1	4				57.524		
78	1.5994									1	0	4				57.581		
79	1.5975	1.5970	0	-5	1	2C	-5	1	2				57.676	57.657	-.019	1.0		
80	1.5889						4	1	1							57.999		
81	1.5824						2	1	3							58.259		
82	1.5810						2	2	1							58.315		
83	1.5723						-5	1	1							58.669		
84	1.5719						-3	2	1							58.686		
85	1.5711	1.5710	0	-4	1	4C	-4	1	4 M				58.725	58.717	-.008	1.0		
86	1.5556						-5	0	4							59.364		
87	1.5551						1	2	2							59.383		
88	1.5550						-2	0	5							59.386		
89	1.5464						-3	0	5							59.753		
90	1.5450						-5	1	3							59.810		
91	1.5413						-3	2	2							59.970		
92	1.5282						-3	2	0							60.537		
93	1.5082						-1	0	5							61.427		
94	1.5066						-1	2	3							61.500		
95	1.5058	1.5059	0	4	0	2C	4	0	2 M				61.528	61.534	.006	1.0		
96	1.5018						-2	2	3							61.716		
97	1.4955	1.4955	0	3	0	3C	3	0	3				62.003	62.005	.002	1.0		
98	1.4848						-4	0	5							62.503		
99	1.4795						5	1	0							62.752		
100	1.4750	1.4752	0	-6	0	2C	-6	0	2				62.956	62.965	.009	1.0		
101	1.4691						1	1	4							63.248		
102	1.4609						0	2	3							63.641		
103	1.4551	1.4551	0	-6	0	3C	-6	0	3				63.928	63.925	-.003	1.0		
104	1.4487						5	0	1							64.244		
105	1.4480						-3	2	3							64.276		
106	1.4349						-5	1	4							64.938		
107	1.4345						-2	1	5							64.959		
108	1.4333						-6	0	1							65.015		
109	1.4307						2	2	2							65.149		
110	1.4276						-3	1	5							65.308		
111	1.4266						3	2	1							65.363		
112	1.4216						2	0	4							65.619		
113	1.4192	1.4188	0	0	0	5C	0	0	5				65.763	65.744	-.019	1.0		
114	1.4172						-4	2	1							65.850		
115	1.4146						-4	2	2							65.983		
116	1.3974	1.3976	0	-1	1	5C	-1	1	5				66.891	66.902	.011	1.0		
117	1.3955						4	1	2							67.005		
118	1.3873	1.3880	0	3	1	3C	3	1	3 M				67.418	67.455	.037	1.0		
119	1.3871						-5	0	5							67.469		
120	1.3806						-6	0	4							67.826		
121	1.3787						-4	1	5							67.931		
122	1.3772						1	2	3							68.018		
123	1.3709						-6	1	2							68.374		
124	1.3661						-4	2	0							68.646		
125	1.3593						-4	2	3							69.039		
126	1.3549						-6	1	3							69.294		
127	1.3497						5	1	1							69.601		
128	1.3441						-2	2	4							69.930		
129	1.3441						6	0	0							69.935		
130	1.3373						-6	1	1							70.342		
131	1.3302						-1	2	4							70.771		
132	1.3277						2	1	4							70.924		
133	1.3258						0	1	5							71.044		
134	1.3215						-3	2	4							71.307		
135	1.3085						1	0	5							72.130		
136	1.2994						-5	1	5							72.710		
137	1.2982	1.2978	0	-3	0	6C	-3	0	6 M				72.816	72.788	-.028	1.0		
138	1.2972						3	2	2							72.858		
139	1.2942						-6	1	4							73.055		
140	1.2930						4	0	3							73.128		
141	1.2877						-2	0	6							73.483		
142	1.2829						0	2	4							73.799		
143	1.2822	1.2819	0	5	0	2C	5	0	2 M				73.868	73.852	-.016	1.0		
144	1.2812						-5	2	2							73.915		

145	1.2767						4	2	1			74.217		
146	1.2759						-4	0	6			74.274		
147	1.2734						-6	0	5			74.444		
148	1.2734						2	2	3			74.446		
149	1.2681						-5	2	1			74.808		
150	1.2675						-4	2	4			74.851		
151	1.2639						6	1	0			75.101		
152	1.2610						-7	0	3			75.300		
153	1.2604	1.2606	0	3	0	4C	3	0	4	M	75.334	75.345	.011	1.0
154	1.2592						-7	0	2			75.428		
155	1.2537						-5	2	3			75.822		
156	1.2465						-1	0	6			76.339		
157	1.2342						1	1	5			77.239		
158	1.2308						6	0	1			77.486		
159	1.2256						-3	1	6			77.882		
160	1.2254						-5	0	6			77.898		
161	1.2247						-7	0	4			77.949		
162	1.2240						1	3	0			77.997		
163	1.2212						4	1	3			78.214		
164	1.2200						0	3	1			78.309		
165	1.2197						-7	0	1			78.328		
166	1.2191						-1	3	1			78.373		
167	1.2179						-5	2	0			78.469		
168	1.2167	1.2166	0	-2	1	6C	-2	1	6		78.563	78.561	-.002	1.0
169	1.2120						1	2	4			78.919		
170	1.2120						5	1	2			78.922		
171	1.2067						-4	1	6			79.336		
172	1.2046						-6	1	5			79.502		
173	1.1941						-7	1	3			80.341		
174	1.1938						1	3	1			80.372		
175	1.1936						3	1	4			80.386		
176	1.1932	1.1930	0	2	0	5C	2	0	5	M	80.435	80.421	-.014	1.0
177	1.1926						-5	2	4			80.464		
178	1.1926						-7	1	2			80.467		
179	1.1924						-2	2	5			80.483		
180	1.1914						-2	3	1			80.565		
181	1.1885						-3	2	5			80.804		
182	1.1838						2	3	0			81.187		
183	1.1827	1.1826	0	0	0	6C	0	0	6		81.285	81.282	-.003	1.0
184	1.1817						-1	1	6			81.361		
185	1.1802						-1	3	2			81.490		
186	1.1709						-1	2	5			82.278		
187	1.1698						4	2	2			82.373		
188	1.1692						0	3	2			82.418		
189	1.1684						6	1	1			82.490		
190	1.1663						-2	3	2			82.674		
191	1.1649						3	2	3			82.791		
192	1.1637						-5	1	6			82.896		
193	1.1631						-7	1	4			82.946		
194	1.1598						-4	2	5			83.235		
195	1.1591	1.1594	0	-7	0	5C	-7	0	5	M	83.269	83.300	.031	1.0
196	1.1588						-7	1	1			83.320		
197	1.1559						-6	0	6			83.582		
198	1.1551						-6	2	2			83.649		
199	1.1521	1.1521	0	7	0	0C	7	0	0		83.919	83.922	.003	1.0
200	1.1455						-6	2	3			84.512		
201	1.1453						2	3	1			84.528		
202	1.1424						5	2	1			84.800		
203	1.1419						-3	3	1			84.846		
204	1.1360						2	1	5			85.387		
205	1.1354	1.1352	0	1	3	2C	1	3	2	M	85.466	85.446	-.020	1.0
206	1.1348						-6	2	1			85.499		
207	1.1324						5	0	3			85.723		
208	1.1300						-3	3	2			85.954		
209	1.1289	1.1291	0	2	2	4C	2	2	4		86.032	86.050	.018	1.0
210	1.1277						0	2	5			86.163		
211	1.1270						0	1	6			86.239		
212	1.1248						-3	3	0			86.447		

