



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE  
POLIMEROS SEMICRISTALINOS A TRAVES DE  
DISPERSION DE RAYOS-X EN ANGULOS BAJOS

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA:

CARLOS ALBERTO AVILA ORTA

PROFESOR:

DR. FRANCISCO JAVIER MEDELLIN RODRIGUEZ



SAN LUIS POTOSI, S.L.P.

1994

TL  
QC463  
.F5  
A9  
c.1



1080074995



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE  
POLIMEROS SEMICRISTALINOS A TRAVES DE  
DISPERSION DE RAYOS-X EN ANGULOS BAJOS**

**TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA:**

**CARLOS ALBERTO AVILA ORTA**

**ASESOR:**

**DR. FRANCISCO JAVIER MEDELLIN RODRIGUEZ**



**SAN LUIS POTOSI, S.L.P.**

**1994**

X 463  
2C  
- P 5  
A 9



## Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres el apoyo y la confianza que me han brindado en mis estudios y que culminan esta etapa de mi vida con este trabajo. A mis familiares, a mis tías Alicia y Carmela por las palabras de aliento que siempre me han brindado. A Elisa por tu comprensión y apoyo moral que siempre he recibido. Al Dr. Francisco Medellín por su paciencia y sus atenciones hacía mi persona en este trabajo. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

# PROLOGO

La dispersión de rayos-X en ángulos bajos (SAXS, por sus siglas en inglés), una herramienta relativamente común para el estudio de la morfología de polímeros semicristalinos (sistemas lamelares de dos fases), ha sido usada en el presente trabajo. El uso de ésta técnica es adecuado cuando se requiere dilucidar la estructura semicristalina de polímeros semicristalinos. El procedimiento de aplicación de SAXS implica transformar los datos de dispersión de rayos-X obtenidos en espacio recíproco a interpretaciones en espacio real usando como herramienta principal códigos de cómputo para manejo de filas de datos.

El análisis de sistemas lamelares de dos fases en espacio real se llevó a cabo mediante la función de correlación unidimensional y la función de distribución interfacial. La evaluación de ambas funciones requirió de la obtención experimental de la curva de intensidad de dispersión y la eliminación de aberraciones experimentales como por ejemplo la eliminación de la intensidad de trasfondo. Por otro lado, se debieron hacer ajustes para aproximarse a modelos lamelares ideales como la eliminación del espesor de interfase. En base a lo anterior, en el presente trabajo se discute el efecto de tales correcciones en la evaluación de ambas funciones.

# INDICE GENERAL

## PROLOGO

1 INTRODUCCION .....	1
2 REVISION BIBLIOGRAFICA .....	4
2.1 Morfología .....	4
2.1.1 Modelo de Micelas Entrelazadas .....	4
2.1.2 Modelo Lamelar de Cadenas Dobladas .....	5
2.1.3 Modelos de Cadena Doblada para Cristales Unicos .....	6
2.1.3.1 Modelo del Doble Perfecto .....	6
2.1.3.2 Modelo del Cabo Suelto .....	7
2.1.3.3 Modelo de Re-Entrada no Adyacente o Switchboard .....	7
2.1.3.4 Modelo Interzonal o Modelo de Fases Rígidas Amorfas .....	7
2.1.4 Modelo Esferulítico .....	10
2.2 Interacción de los Rayos-X con la Materia .....	12
2.2.1 Celda Unitaria .....	13
2.2.2 Rayos-X y la Materia .....	14
2.2.2.1 Generación de Rayos-X .....	14
2.2.2.2 Espectro de Rayos-X .....	15
2.2.2.3 Dispersión de Rayos-X por la Materia .....	16
2.2.3 Difracción de Rayos-X en Angulos Altos (WAXD) .....	16
2.2.3.1 La Red en Espacio Recíproco .....	17
2.2.3.2 Geometría de la Difracción .....	18
2.2.3.2.1 Ley de Bragg .....	18



2.2.3.2.2	Uso de la Red en Espacio Recíproco .....	21
2.2.4	Dispersión de Rayos-X en Angulos Bajos (SAXS) .....	23
2.2.4.1	Interferencia .....	23
2.2.4.1.1	El Vector de Transferencia de Momento, $q$ .....	23
2.2.4.1.2	La Intensidad de Dispersión, $I(q)$ .....	24
2.2.4.2	Dispersión en Angulos Bajos .....	27
2.2.4.3	La Curva de Intensidad de Dispersión .....	28
2.2.4.3.1	Intensidad de Dispersión cuando $q \rightarrow 0$ .....	30
Método de Extrapolación de Debye .....	30	
Método de Extrapolación Lineal con $I(0)$ Prefijado .....	31	
Método de Extrapolación Polinomial con $I(0)$ Prefijado .....	31	
Método de Extrapolación de Cuatro Puntos .....	32	
2.2.4.3.2	Intensidad de Dispersión en Angulos Intermedios .....	32
2.2.4.3.3	Intensidad de Dispersión cuando $q \rightarrow \infty$ .....	33
Ley de Porod .....	33	
Evaluación de Parámetros Estructurales Usando la Ley de Porod	34	
Desviaciones de la Ley de Porod .....	35	
Evaluación de las Desviaciones Positivas de la Ley de Porod .....	38	
Evaluación de las Desviaciones Negativas de la Ley de Porod ....	39	
2.3	Evaluación de Sistemas Lamelares de Dos Fases .....	43
2.3.1	Función de Correlación Unidimensional $\gamma_1(r)$ .....	43
2.3.1.1	Determinación de $\gamma_1(r)$ .....	45
2.3.1.2	Evaluación de los Parámetros Estructurales Usando $\gamma_1(r)$ .....	46
2.3.2	Función de Distribución Interfacial $g_1(r)$ .....	47
2.3.2.1	Determinación de $g_1(r)$ .....	49

2.3.2.2 Evaluación de los Parámetros Estructurales Usando $g_1(r)$ .....	50
<b>3 MATERIALES, TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>52</b>
3.1 Materiales .....	52
3.2 Técnica SAXS .....	52
3.3 Métodos Experimentales .....	53
3.3.1 Método A .....	53
3.3.2 Método B .....	54
<b>4 PRESENTACION DE RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
4.1 Intensidades de dispersión de PET obtenidas por el método A .....	55
4.2 Intensidades de dispersión de PET obtenidas por el método B .....	55
<b>5 DISCUSION DE RESULTADOS .....</b>	<b>60</b>
<b>6 CONCLUSIONES .....</b>	<b>89</b>
<b>7 TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>93</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>94</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>97</b>
<b>APENDICE .....</b>	<b>99</b>

# 1 INTRODUCCION

La interpretación de datos de dispersión de rayos X en ángulos bajos (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS, en inglés) requiere de manera ideal un complemento con otras técnicas de investigación de preferencia a nivel microscópico, siendo la microscopía electrónica una de las más usadas. Ambas técnicas pueden ser utilizadas para componer un modelo que describa adecuadamente las características cualitativas y cuantitativas de una estructura semicristalina de dos fases. Una vez que un modelo cualitativo ha sido encontrado se pueden determinar los parámetros cuantitativos del mismo tales como el espesor de los cristales principales, espesores interfaciales y espesores amorfos.

El resultado más importante obtenido de estudios de SAXS en polímeros semicristalinos así como otros dedicados al problema ha sido el reconocimiento de que, al menos en una primera aproximación, la distribución de densidad electrónica corresponde a una estructura de dos fases en la cual las regiones cristalinas y amorfas se alternan. Aunque existen aún algunas controversias en cuanto al arreglo de las cadenas dentro de las capas cristalinas el concepto de las dos fases es generalmente aceptado [Vonk, C.G.,1982].

Un modelo lamelar ideal consiste de laminas paralelas cristalinas y porciones amorfas que se alternan y están colocadas en forma de estacas. Este modelo es necesariamente la simplificación de la situación real y las desviaciones de esta, tales como ondulaciones de las capas, capas achaflanadas y otras irregularidades, se pueden ver en imágenes de microscopía electrónica [Vonk, C.G.,1982].

Las limitaciones de las observaciones ópticas de cristales en general así como de los de polímeros semicristalinos en particular ha llevado al desarrollo de métodos teóricos para evaluar la morfología de los sistemas semicristalinos a través de técnicas deductivas. Dentro

de estos, una forma de interpretación de datos de SAXS es a través del cálculo directo de la autoconvolución de la función de densidad electrónica (producto de la multiplicación de la transformada de Fourier de dicha función consigo misma), que es equivalente a la función de Patterson utilizada en análisis químico estructural [Vonk, C.G.,1982]. Esta función escalada apropiadamente, es llamada función de correlación unidimensional. La función de correlación unidimensional tiene sus orígenes en los trabajos de Vonk y Kortleve [1967]. Un método más preciso, sin embargo, es la evaluación de datos de SAXS mediante la función de distribución interfacial, método propuesto por Ruland [1977]. En éste último caso, las funciones de distribución de los espesores de las lamelas cristalinas y amorfas pueden obtenerse de forma más clara y directa.

El objetivo principal de este trabajo es analizar datos de SAXS mediante la función de correlación unidimensional y la función de distribución interfacial para obtener información acerca de la morfología de polímeros semicristalinos. Lo anterior basado en la elaboración de códigos de cómputo los cuales son esenciales para el manejo de los datos. Es necesario mencionar que no se buscaron correlaciones entre muestras sino la optimización del método con muestras cristalinas y amorfas. La secuencia del trabajo implicó primero una revisión bibliográfica. Posteriormente se obtuvieron datos experimentales, se elaboraron códigos de cómputo y finalmente se analizaron los resultados. En la Revisión Bibliográfica se cubrieron aspectos básicos de morfología, difracción de rayos-X, dispersión de rayos-X en ángulos bajos y la evaluación de modelos lamelares de dos fases. En la obtención de Datos Experimentales se describió la técnica usada, así como los métodos experimentales. En la elaboración del código de cómputo se consideran los siguientes aspectos: a)Extracción de los datos contenidos en archivos por computadora; b)Eliminación de datos sin significado físico; c)Aplicación de correcciones teóricas; d)Obtención de la función de correlación unidimensional y; e)Obtención de la función de distribución interfacial. Por último se realizó

**una discusión de resultados en la cual se compararon los resultados obtenidos mediante las dos funciones utilizadas.**

## **2 REVISION BIBLIOGRAFICA**

### **2.1 Morfología**

La tacticidad de un polímero lineal (se dice que un polímero lineal tiene tacticidad o es táctico solamente cuando todas las unidades monoméricas que están en la cadena principal tienen la misma configuración o cuando las configuraciones opuestas se siguen una a la otra en forma ordenada; Alexander [1985]), por ejemplo, da lugar a consideraciones de la estructura cristalina a nivel de la celda unitaria. Requerimientos de una longitud crítica mínima de segmento molecular y de flexibilidad dan lugar a la morfología, un nivel de dimensiones más grandes, que ha dado lugar a muchas controversias en el campo de la ciencia de los polímeros. En las siguientes secciones se presentan algunos conceptos para introducir el grado de conocimiento concerniente a la morfología de los polímeros semicristalinos.

#### **2.1.1 Modelo de Micelas Entrelazadas**

Cadenas alargadas congeladas en posiciones fuera del equilibrio son características de este modelo. Estas no involucran dobleces y por algún tiempo se consideró que la carencia de movilidad de las macromoléculas era la principal razón para que no tuvieran un 100% de cristalinidad. En este modelo, segmentos de cadenas alineadas forman cristales interconectados con regiones amorfas.

En detalles del modelo una cadena que recorre un cristal, entra en una región amorfa y después entra en otro cristal formando un cristal compuesto de dos fases, se le conoce comúnmente con el nombre de micela entrelazada, en donde el entrelazado se asocia con regiones de transición amorfo-cristalinas. En la Fig. 2.1 se muestran las características generales del modelo.

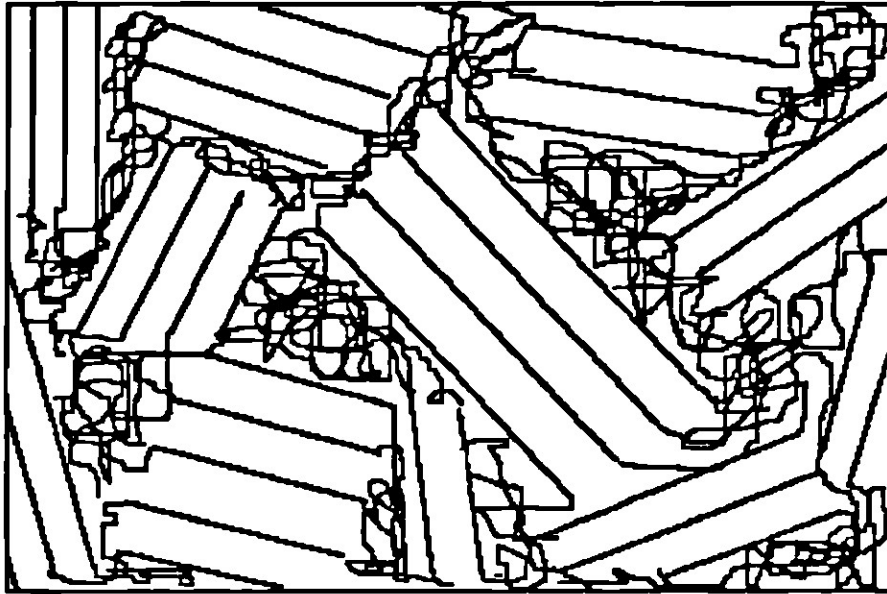


Figura 2.1. Modelo de Micelas Entrelazadas

Aunque el modelo es adecuado para explicar las generales de estas propiedades mecánicas de los polímeros (debidas a una estructura compuesta) y simple desde un punto de vista matemático, este es incapaz de dar una explicación precisa de otras características morfológicas como las de los cristales lamelares únicos (sección 2.1.2) obtenidos de una solución diluida así como entidades esferulíticas (sección 2.1.4) que se observan comúnmente después de la cristalización a partir de los estados fundido y amorfo.

### **2.1.2 Modelo Lamelar de Cadenas Dobladas**

La cristalización de polietileno [PE] mediante la precipitación de soluciones diluidas dió lugar al descubrimiento de la lamela de cadena doblada. La Fig. 2.2 muestra la estructura de un cristal único ideal. El espesor de estas estructuras lamelares se encuentra comúnmente entre los 100 y los 200 Å, con anchos cercanos en el rango de los micrones. Esta estructura es llamada cristal único debido a que el patrón de difracción de electrones muestra solamente una orientación única de las celdas unitarias. La difracción de electrones muestra también que el eje de la cadena es normal al principal plano lamelar, o muy

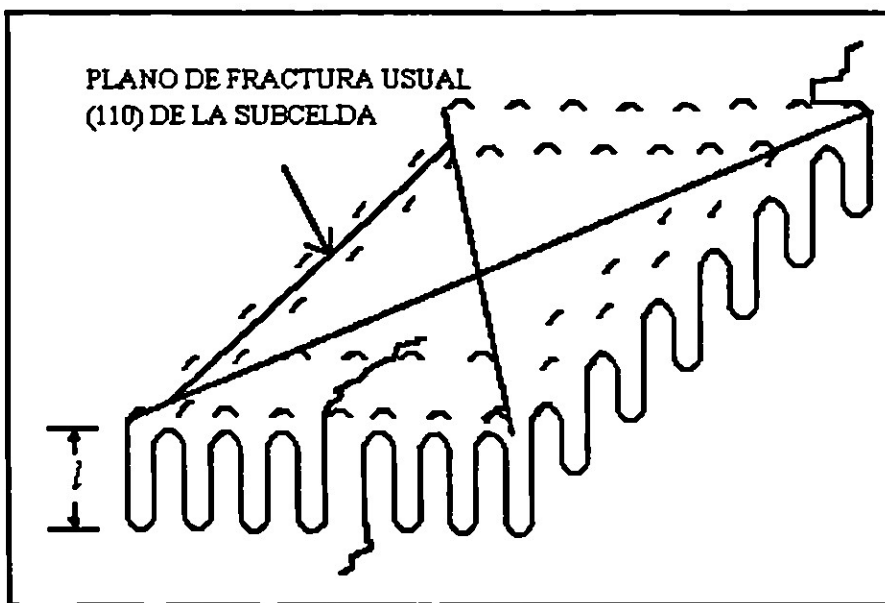


Figura 2.2. Lamela de Cadena Doblada

cercano a éste. Debido a que el espesor lamelar es cercano a los  $100\text{\AA}$  y la longitud de la molécula puede ser de algunos cientos de  $\text{\AA}$ , es necesario el doblado de la cadena para acomodar la molécula alargada y crear la regularidad registrada por el patrón de difracción.

### 2.1.3 Modelos de Cadena Doblada para Cristales Unicos

A través de los años se han acumulado muchas hipótesis que tratan sobre el doblado de las moléculas. La naturaleza de los cristales de cadena doblada se puede reducir a cuatro modelos generales que se muestran en las Figs. 2.3, 2.4, 2.5 y 2.6. El doblado de la cadena asume algunas formas en el cristal dependiendo del medio ambiente imperante durante la cristalización, el peso molecular y la tacticidad.

#### 2.1.3.1 Modelo del Doblez Perfecto

Se considera una re-entrada adyacente de la molécula al cristal en el proceso de cristalización. La cadena re-entra al cristal en forma adyacente a sí misma, de manera que con la cadena vecina opuesta forma parte de una secuencia adyacente de



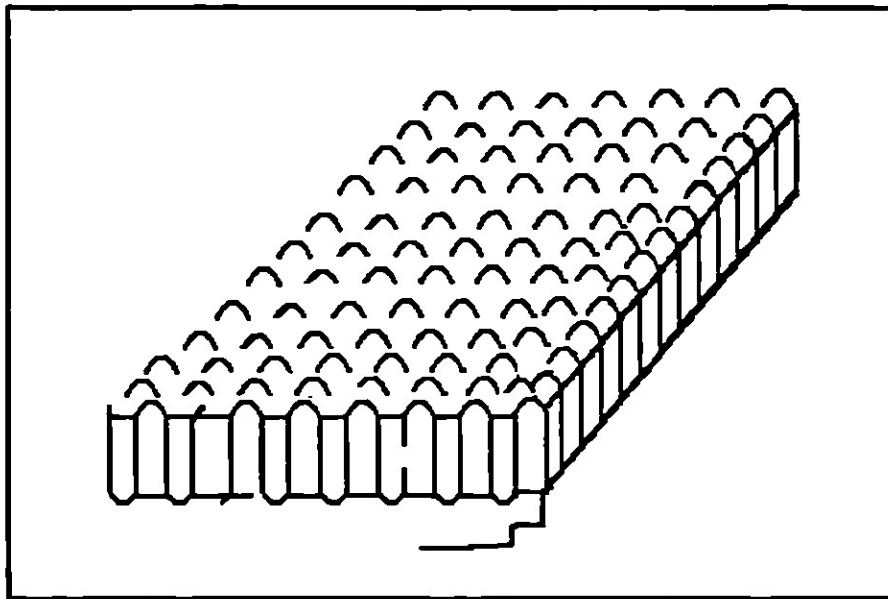


Figura 2.3. Modelo del Doblez Perfecto

cristalización. En este modelo se considera un regularidad cristalográfica en el doblez con un colocamiento periódico de los dobleces en la superficie del cristal como se observa en la Fig. 2.3.

#### **2.1.3.2 Modelo del Cabo Suelto**

Este modelo difiere del anterior en una falta de regularidad en el doblez como se observa en la Fig. 2.4. En este caso el doblez se asocia con una longitud variable así como extremos de cadenas unidas débilmente sobre la superficie.

#### **2.1.3.3 Modelo de Re-Entrada no Adyacente o Switchboard**

En el modelo de re-entrada no adyacente o Switchboard mostrado en la Fig. 2.5 se ha propuesto un modo de re-entrada aleatorio. Otras opciones consideran la variación del espesor de la capa cristalina [Frank y Tosi, 1961; Price, 1961].

#### **2.1.3.4 Modelo Interzonal o Modelo de Fases Rígidas Amorfas**

Este modelo mostrado en la Fig. 2.6 es conocido como modelo interzonal [Strobl

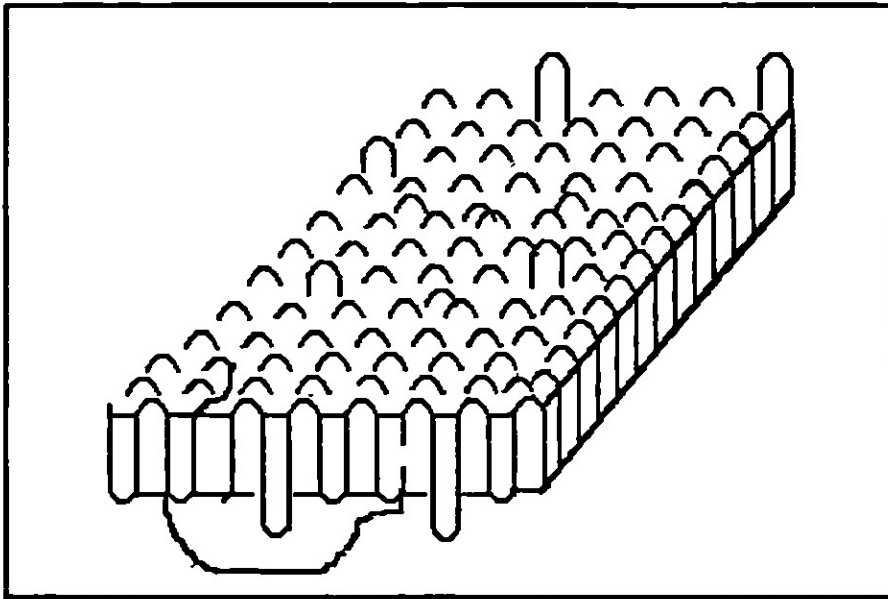


Figura 2.4. Modelo del Cabo Suelto

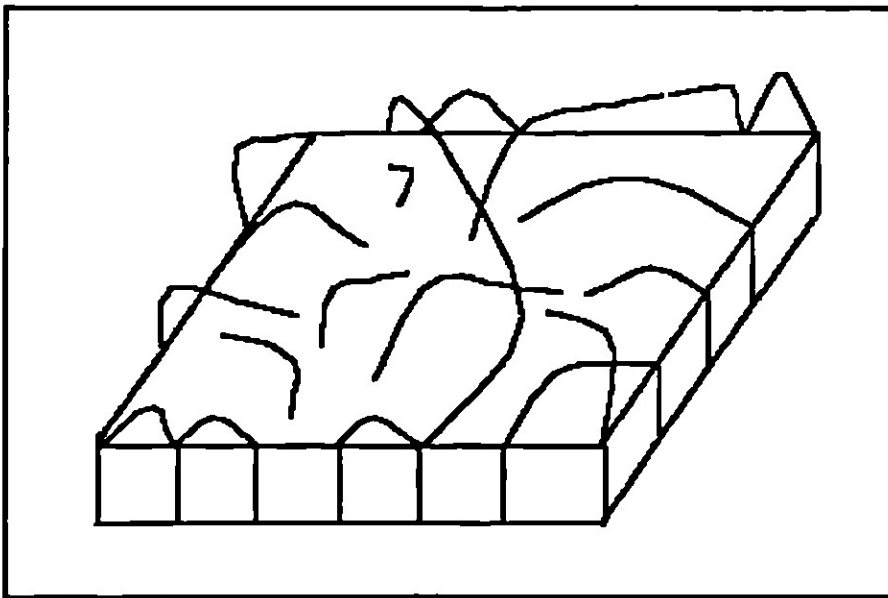


Figura 2.5. Modelo de Re-entrada No Adyacente

y Hagerdon, 1978; Glotin y Mandelkern, 1982]. Mandelkern [1985] estableció que las propiedades del polietileno y los patrones de dispersión de neutrones en ángulos bajos requerían de la presencia de capas interfaciales o de una zona interfacial estructurada irregularmente. El espesor de esta capa de transición del polietileno es del orden de los  $12\text{\AA}$  y se puede evaluar a través de resonancia magnética nuclear y también a partir del análisis

Raman [Mandelkern, 1985]. Un nombre diferente pero esencialmente considerando el mismo concepto surgió de las mediciones de fases rígidas amorfas (FRA), las cuales se han medido recientemente en algunos polímeros [Huo y Cebe 1992; Cheng *et al.*, 1987]. La FRA es básicamente una capa de transición entre las fases desordenadas amorfas y las ordenadas cristalinas. La FRA se puede determinar mediante la combinación de predicciones teóricas y mediciones experimentales de las capacidades caloríficas de líquidos y sólidos o a través de dispersión de rayos-X y es metaestable [Cheng *et al.*, 1987]. Las condiciones necesarias para tener FRA son lazos, cabos sueltos y segmentos interfaciales, esto es, segmentos que crucen la interfase cristalino-amorfa. Se ha medido FRA en la cristalización de polímeros semirrígidos desde el estado amorfo tales como el sulfuro de polifenileno [PPS] [Huo y Cebe, 1992] y la poli-aril-éter-éter-cetona [PEEK] [Cheng *et al.*, 1986].

Termodinámicamente, la forma cristalina más estable será aquella que tenga la menor energía libre superficial. Esto corresponde a una forma parafínica de cadena extensa la cual se puede obtener bajo condiciones especiales de cristalización a presiones muy altas y ha sido preparada con sistemas monodispersos de PE [Geil *et al.*, 1964]. Sin embargo, con el concepto de la cadena doblada la conformación más estable será aquella que tenga el mayor orden. En el modelo de re-entrada adyacente el cual representa el estado de energía libre más bajo en cristales lamelares, obtener tal grado de perfección puede ser difícil debido a la restringida movilidad de las cadenas largas. Sin embargo, esto se puede realizar mediante la cristalización en una solución altamente diluida en donde la temperatura se disminuye lentamente y las moléculas tienen la suficiente movilidad para buscar su conformación de energía más baja. Los sistemas condensados, tales como los fundidos, tienen menos posibilidades de lograr esta conformación particularmente cuando el proceso de cristalización es rápido.

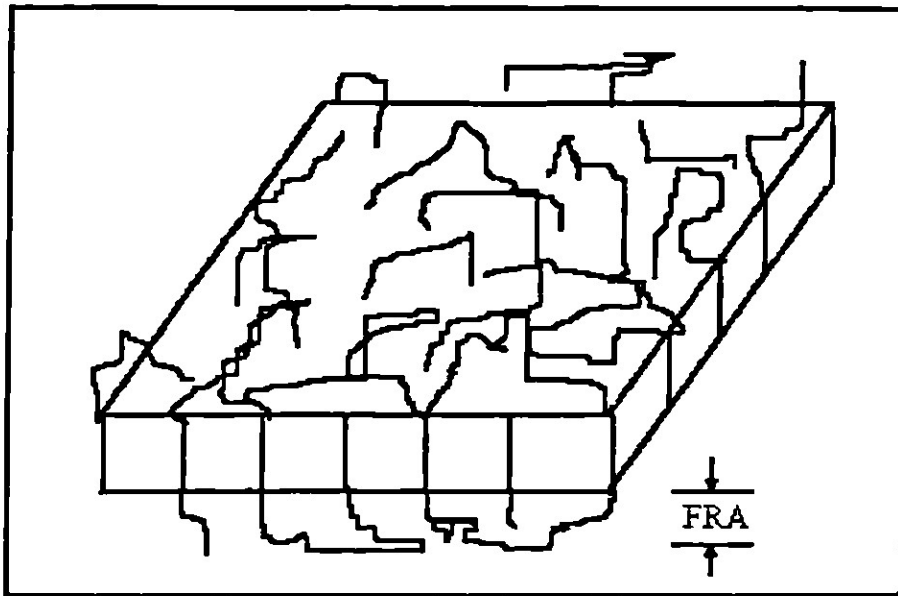


Figura 2.6. Modelo Interzonal

Las posibilidades de cadena doblada han dado lugar a un buen número de controversias y las herramientas experimentales disponibles con que se cuenta actualmente no han permitido desarrollar una respuesta única para este problema.

#### 2.1.4 Modelo Esferulítico

Los cristales esferulíticos presentan una cruz Maltesa característica bajo un microscopio de luz polarizada y fueron un patrón común para los metalurgistas [Iddings, 1891] mucho antes de que se observaran por primera vez en polímeros. Recibieron el nombre de esferulitas debido a su forma esférica. Las esferulitas son la morfología más común de polímeros cristalizados a partir del estado fundido pero también se pueden ver crecer en soluciones diluidas. Sin embargo, se debe considerar estas sustancias como esferulitas en experimentos con películas delgadas solamente antes de que el crecimiento de estas llegue a una dimensión comparable al espesor de la película, punto en el cual deben ser consideradas discos.

Las estructuras en forma de discos son secciones diametrales de esferulitas tridimensionales y su comportamiento es considerado como el de una entidad esférica. En circunstancias ideales, las esferulitas son observadas como áreas circulares birrefringentes (con doble refracción) con cruces Maltesas oscuras cuyos brazos perpendiculares son paralelos al polarizador y analizador cuando son vistos en luz polarizada entre polarizadores cruzados. Se ha determinado [Schultz, 1974] que esta apariencia resulta de un arreglo esféricamente simétrico de elipsoides ópticos de un solo eje. Si el índice refractivo tangencial es el más grande (como en la mayoría de los casos), se dice que la esferulita es negativa. Por el otro lado, si el índice refractivo radial es el más grande, la esferulita será positiva. La cruz oscura emerge de las direcciones de vibración de las elipsoides que son paralelas o perpendiculares al plano de polarización. La dirección del índice de refracción mayor se espera este a lo largo de la longitud de la cadena molecular. Sin embargo, las observaciones ópticas solas no son suficientes para determinar la orientación de las moléculas.

Además de la característica cruz Maltesa, círculos concéntricos de birrefringencia han sido observados en esferulitas poliméricas [Keller, 1959]. Algunas teorías han intentado explicar el origen de las bandas concéntricas de birrefringencia. Una de las más aceptadas es el entretrejido uniforme de las cintas lamelares de cadena doblada cerca de su eje de crecimiento [Schultz, 1974]. Externamente, las esferulitas aparecen como unidades cristalinas fibrosas que radian desde un centro común. Asociado con el estado fibroso, se presenta una ramificación irregular [Keith y Padden, 1964] generalmente en ángulos muy bajos. El ramificado parece ser el principal medio para llenar el espacio en distancias que se incrementan desde el núcleo primario. Sin embargo, otros mecanismos tienen que ser considerados también. Se han realizado algunos estudios sobre el mecanismo de crecimiento de las esferulitas. Un mecanismo general considera que el proceso de crecimiento consiste

en dos etapas. En la primera etapa, la lamela crece y excluye ciertas especies que se acumulan en la interfase, impidiendo el crecimiento de las superficies laterales. Las moléculas que son segregadas incluyen aquellas de peso molecular bajo, las de baja tacticidad y en general áquellas que no pueden cristalizar. En la segunda etapa, las especies segregadas cristalizan dentro de la lamela original. También se han encontrado uniones intracristalinas e intercristalinas [Hoffman *et al.*, 1992] y se ha establecido que pueden explicar las características de deformación mecánica de estas entidades. La Fig. 2.7 muestra el desarrollo común, pero no esencial, de una esferulita comenzando con una fibra (I), continuando con la formación de un "embrión" (II, III, IV) y terminando con una forma esférica (V).

## 2.2 Interacción de los Rayos-X con la Materia

La gran utilidad de la difracción de rayos-X radica en su capacidad para detectar estados ordenados de estados no ordenados. Esta capacidad de detectar el grado de

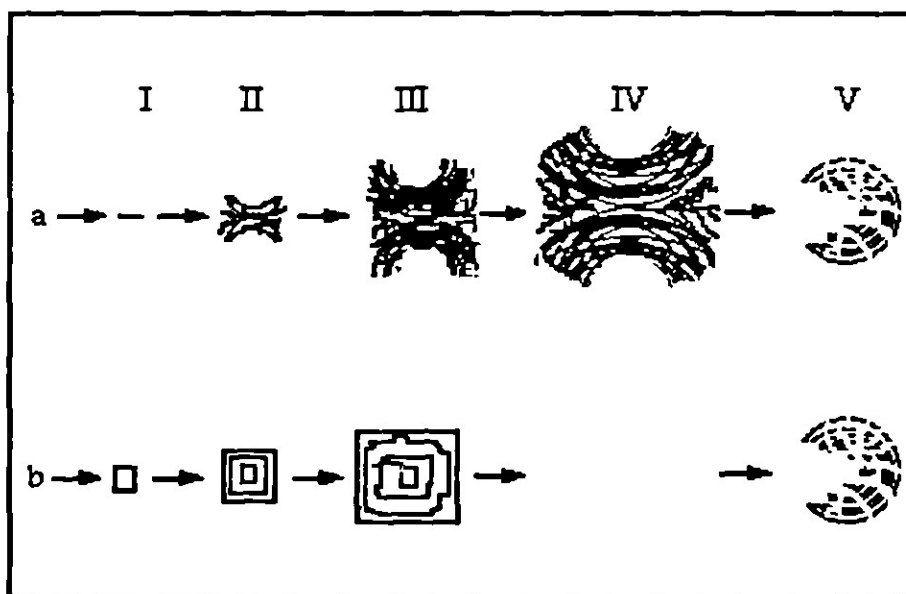


Figura 2.7. Desarrollo esquemático de una esferulita.

(a) Vista de lado, (b) Vista de frente [Sperling, 1986]

ordenamiento en sustancias sólidas sitúa a la difracción de rayos-X en una posición adecuada para el estudio de los polímeros, ya que éstos pueden tener un grado de cristalización bajo o alto. Los patrones de difracción difusos corresponden a materiales no ordenados (amorfos), mientras que los patrones bien definidos corresponden a sustancias ordenadas (cristalinas).

### **2.2.1 Celda Unitaria**

Los iones o moléculas de compuestos orgánicos e inorgánicos cuando se condensan a partir del estado fundido o solución, tienden a ordenarse de una manera regular en tres dimensiones y formar cristales. Si se consideran solamente dos dimensiones como en la Fig. 2.8, se observará que este ordenamiento está referido a un plano de redes con puntos definidos mediante las intersecciones de líneas paralelas. Un cristal hipotético de tres dimensiones está compuesto de un gran número de cubos idénticos de lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  a los cuales se les da el nombre de "celdas unitarias" de la estructura. Cada celda contiene una representación completa de la estructura entera y proporciona toda la información necesaria para visualizar correctamente todo el arreglo.

Cuando una sustancia produce un patrón de interferencia mixto (difuso y definido al mismo tiempo), esto evidencia que la sustancia consiste en un red tridimensional de cristales con la intervención de regiones amorfas (concepto de dos fases). Aunque este concepto es correcto para la mayoría de los polímeros parcialmente cristalinos, el mismo patrón se puede encontrar en redes cristalinas que contengan ciertos tipos de defectos (concepto del cristal defectuoso).

Debido a ciertas imperfecciones, los desórdenes y distorsiones que tienden a prevalecer en las redes cristalinas de los polímeros, las características morfológicas de

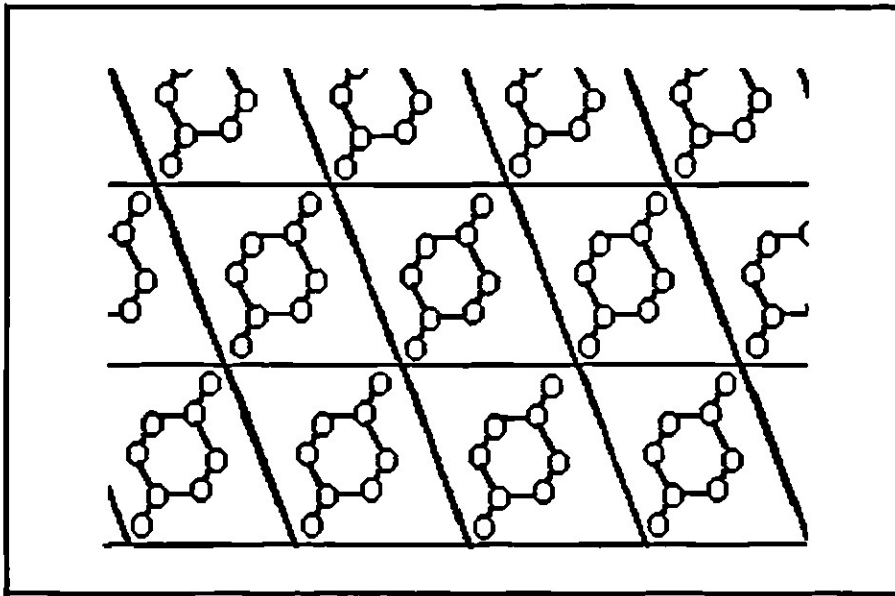


Figura 2.8. Moléculas planas ordenadas en una red de dos dimensiones, [Alexander, 1985]

los cristales poliméricos, la esteoquímica de la molécula, el pretratamiento térmico y mecánico, la cantidad de material disponible, el método de preparación de la muestra y la presencia o ausencia de orientación definida, la técnica de rayos-X demanda una gran versatilidad experimental.

## 2.2.2 Rayos-X y la Materia

### 2.2.2.1 Generación de Rayos-X

Los rayos-X se generan cuando electrones de alta velocidad, acelerados mediante diferencias de potencial entre los  $10^3$  y  $10^6$ , se impactan sobre una superficie metálica (blanco). Estos fueron observados por vez primera por Röntgen [1895] por lo que también se denominan rayos Röntgen. Los rayos-X son ondas electromagnéticas y, como las ondas luminosas, están regidos por relaciones cuánticas en su interacción con la materia.

En la producción de los rayos-X intervienen dos procesos distintos: (i) algunos electrones colisionan en la superficie metálica, y su energía cinética se convierte



directamente en radiación X; (ii) otros electrones transfieren toda su energía o parte de ella a los átomos del blanco que la retienen temporalmente en forma de "energía de excitación", pero que poco después la emiten como radiación X.

En un átomo de muchos electrones, éstos están agrupados siempre en capas concéntricas a distancias crecientes del núcleo. Estas capas se designan por K, L, M, N, etc., siendo la capa K la más próxima al núcleo, L la siguiente, etc. Cada capa puede acomodar un número máximo de electrones, y puede hablarse de capas llenas y capas parcialmente llenas. Un máximo de 2 electrones se permiten en la capa K, 8 en la capa L, 18 en la capa M y 32 en la capa N.

Al chocar con los átomos del blanco, algunos electrones, siempre que hayan adquirido energía suficiente, desplazarán uno de los electrones internos de un átomo del blanco, por ejemplo, uno de los electrones de la capa K. Esto deja un espacio vacío en la capa K, que es ocupado inmediatamente por un electrón de las capas L, M, o N [Sears, Zemansky y Young, 1988]. El reajuste de los electrones va acompañado de una disminución de energía del átomo, emitiéndose un fotón de rayos-X con una energía exactamente igual a dicha disminución. Como el cambio de energía está perfectamente determinado para los átomos de un elemento dado, los rayos-X emitidos tienen frecuencias definidas. Los electrones internos, al estar muy próximos al núcleo, están fuertemente ligados y requieren de una gran cantidad de energía para ser separados de sus niveles normales, como consecuencia de esto, se emite un fotón de alta frecuencia y energía, cuando el átomo vuelve a su estado normal.

#### **2.2.2.2 Espectro de Rayos-X**

El espectro de rayos-X es un espectro de líneas en el cual existen tres líneas en cada

serie, correspondientes a las tres posibilidades de que el espacio vacante pueda ser ocupado por un electrón de las capas L, M o N. La serie K se compone de las líneas denominadas  $K\alpha$ ,  $K\beta$  y  $K\gamma$ . La línea  $K\alpha$  es producida por la transición de un electrón de la capa L al espacio vacío de la capa K, la línea  $K\beta$  por un electrón de la capa M y la línea  $K\gamma$  por un electrón de la capa N. Cada línea de la serie tiene su longitud de onda característica, por ejemplo, la línea  $K\alpha$  de la serie K de cobre tiene una longitud de onda de  $1.54\text{Å}$ .

### **2.2.2.3 Dispersión de Rayos-X**

Cuando los rayos-X de una longitud de onda dada golpean a los electrones de un átomo, los electrones se convierten en emisores secundarios de rayos-X y entonces se dice que los átomos dispersan a los rayos-X incidentes. La mayor parte de la energía se convierte en dispersión coherente, en la cual no existe cambio de longitud de onda ni desfaseamiento entre los rayos-X incidentes y dispersados y entonces es posible realizar estudios estructurales. Los rayos-X dispersados coherentemente por varios electrones dentro de un átomo están más o menos desfasados uno con respecto del otro dependiendo del ángulo de dispersión  $2\theta$ , debido a que los electrones ocupan un volumen apreciable dentro del átomo, en lugar de estar concentrados en un sólo punto. Por esto, el poder de dispersión total del átomo disminuye con  $2\theta$ . En este estudio se considerará solamente la dispersión coherente, debido a que la dispersión incoherente siempre es insignificante en ángulos bajos.

### **2.2.3 Difracción de Rayos-X en Angulos Altos (WAXD)**

Es usual separar los efectos de difracción de rayos-X, tanto experimental como teóricamente, en regiones angulares bajas y altas de acuerdo al tamaño del ángulo de desviación del haz incidente  $2\theta$ . La difracción de rayos-X en ángulos bajos, comúnmente denominada dispersión de rayos-X en ángulos bajos (SAXS), se refiere a los efectos observados en ángulos de hasta  $1.5^\circ$ . La difracción de rayos-X en ángulos altos (Wide

Angle X-Ray Scattering, WAXD, en inglés) se refiere a los efectos que son observados en ángulos grandes, teóricamente hasta  $180^\circ$ . La difracción se produce mediante un efecto de interferencia constructiva de ondas dispersadas por un objeto.

### 2.2.3.1 La Red en Espacio Recíproco

Para entender la geometría de la difracción de rayos-X de un cristal único es de gran ayuda emplear el concepto de la red en espacio recíproco. En relación a cualquier red cristalina en espacio real se puede visualizar una red en espacio recíproco, como se ilustra en dos dimensiones en la Fig. 2.9, por medio de la celda ac de una red espacial monoclinica. Una cara de la celda unitaria (líneas remarcadas) en la red real tiene aristas  $a$  y  $c$  y el ángulo interaxial  $\beta$ . En ángulos rectos a la arista  $c$  existen líneas de puntos en la red en espacio recíproco con traslaciones de  $a^{\text{inv}}$  y en ángulos rectos de la arista  $a$  existen líneas con traslaciones de  $c^{\text{inv}}$ . Por este motivo, una red en espacio recíproco se construye con traslaciones (longitudes de arista en la celda en espacio recíproco) de  $a^{\text{inv}}$  y  $c^{\text{inv}}$  y el ángulo interaxial  $\beta^{\text{inv}} = 180^\circ - \beta$ .

Las cantidades  $a^{\text{inv}}$ ,  $b^{\text{inv}}$  y  $c^{\text{inv}}$  se pueden expresar en  $\text{Å}^{-1}$  y  $a$ ,  $b$  y  $c$ , las cantidades  $d$  correspondientes en  $\text{Å}$ . Para cualquier sistema cristalino el volumen de la celda unitaria en espacio real y en espacio recíproco están relacionadas recíprocamente,  $V = 1/V^{\text{inv}}$ . El volumen  $V$  se expresa en  $\text{Å}^3$  y  $V^{\text{inv}}$  en  $\text{Å}^{-3}$ . Las ecuaciones generales que relacionan las dimensiones de la celda unitaria en espacio real y en espacio recíproco para cualquier sistema cristalino son

$$\begin{aligned} a^{\text{inv}} &= \frac{bc \sin \alpha}{V} \\ b^{\text{inv}} &= \frac{ac \sin \beta}{V} \\ c^{\text{inv}} &= \frac{ab \sin \gamma}{V} \end{aligned} \tag{2.1}$$

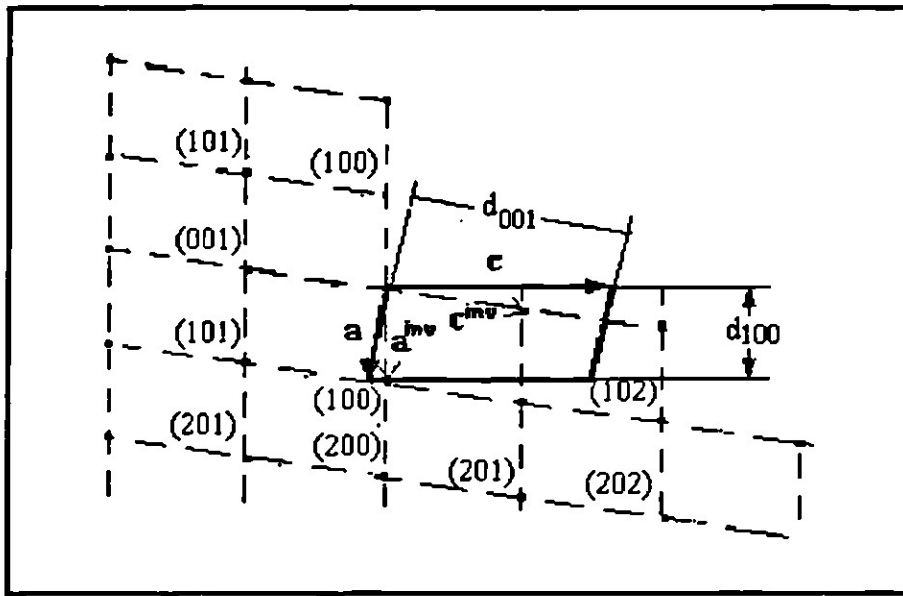


Figura 2.9. Diagrama bidimensional de la relación entre las redes directa (línea sólida) y recíproca (líneas punteadas), [Alexander, 1985]

El vector de la red en espacio recíproco  $\rho_{hkl}$  que une al punto de la red en espacio recíproco (hkl) al origen es siempre perpendicular a los planos (hkl) en la celda en espacio real, y su magnitud es igual al recíproco del espacio interplanar

$$|\rho_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.2)$$

### 2.2.3.2 Geometría de la Difracción

#### 2.2.3.2.1 Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos-X de longitud de onda  $\lambda$  golpean una línea de átomos regularmente espaciados en un ángulo  $\Delta$ , tal como se muestra en la Fig. 2.10, las ondas secundarias generadas por los átomos individuales están en fase cuando DE y FG difieren en algunas longitudes de onda, que es lo mismo que

$$DE - FG = m\lambda \quad (2.3)$$

en donde  $m$  es un número entero. Para un espacio  $a$  en la red

$$DE = a \cos \varepsilon \text{ y } FG = a \cos \Delta$$

sustituyendo en la Ec. 2.3, se tiene que

$$a(\cos \varepsilon - \cos \Delta) = m\lambda \quad (2.4)$$

que es la condición geométrica para tener interferencia constructiva de los rayos-X dispersados. Análogamente en tres dimensiones se tiene

$$\begin{aligned} a(\cos \varepsilon_1 - \cos \Delta_1) &= m\lambda \\ a(\cos \varepsilon_2 - \cos \Delta_2) &= p\lambda \\ a(\cos \varepsilon_3 - \cos \Delta_3) &= q\lambda \end{aligned} \quad (2.5)$$

las cuales son conocidas como ecuaciones de Laue [1912], quien después de descubrir la difracción de rayos-X las enunció.

Si se resuelven simultáneamente las ecuaciones de Laue se tiene

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

que es conocida como la ecuación de Bragg [1913], en donde  $\theta$  es la mitad del ángulo de desviación de los rayos-X difractados de los rayos-X incidentes.

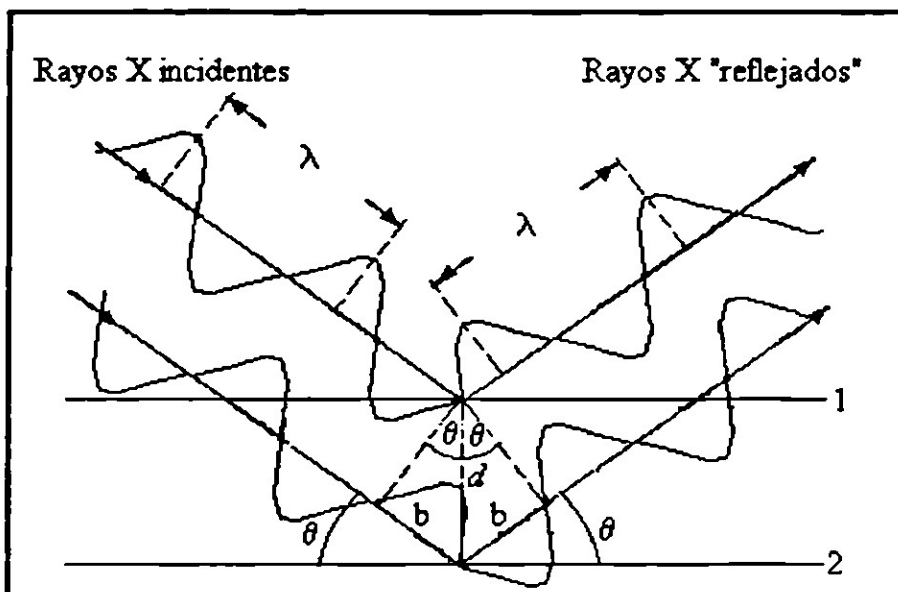


Figura 2.10. Geometría de la analogía de la reflexión de Bragg, [Alexander, 1985]

La Fig. 2.10 muestra Rayos-X de longitud de onda  $\lambda$  que chocan a un ángulo  $\theta$  en dos sets (juegos) de planos adyacentes (hkl) separados por una distancia interplanar  $d$ . La diferencia en longitud entre los rayos reflejados por los planos 1 y 2 es  $2b$ . De la geometría de la figura se puede ver que las ondas reflejadas de los dos planos estarán en fase cuando

$$n\lambda = 2b = 2d\sin\theta \quad (2.7)$$

en donde  $n$  es un entero. La Fig. 2.10 ilustra el caso en que  $n = 1$ , el cual es una reflexión de primer orden de los planos dados. A valores particularmente grandes de  $\theta$   $n$  será 2, 3, 4, ..., dando lugar a reflexiones de segundo, tercer, cuarto y ordenes mayores para el mismo set de planos. Los rayos difractados que no satisfacen la Ec. 2.6 están fuera de fase unos con respecto de otros, y por lo tanto no se observan rayos-X reflejados. Los rayos-X difractados sufren un retardo de fase de  $\pi/2$  con respecto a los rayos incidentes, pero esto no afecta a la geometría de la difracción de manera que se han omitido en la figura 2.10.

### 2.2.3.2.2 Uso de la Red en Espacio Recíproco

Es de útil presentar las condiciones geométricas para la difracción de un set de planos ( $h'k'l'$ ) con la ayuda del concepto de la red en espacio recíproco [Alexander, L.E., 1985]. Como se muestra en la Fig. 2.11, se tiene que: el centro de un cristal se encuentra en el mismo sitio que el origen de la red recíproca en el punto O, se visualiza también una esfera de radio  $1/\lambda$  con origen en B, que es la esfera de reflexión. El vector unidad  $s_0$  designa la dirección del haz incidente de rayos-X, mientras que el vector unidad  $s$  designa la dirección del haz difractado de rayos-X. La red cristalina y su recíproco se imaginan inclinadas de manera que el punto  $P_{h'k'l'}$  en la red recíproca intersecta la esfera de reflexión. Bajo estas condiciones la difracción puede ocurrir desde los planos ( $h'k'l'$ ) y un haz difractado es emitido en la dirección  $s$ , de manera que

$$\rho_{h'k'l'} = \frac{s - s_0}{\lambda} \quad (2.8)$$

y en el triángulo rectángulo AOP

$$\frac{\rho_{h'k'l'}}{2/\lambda} = \frac{\lambda}{2d_{h'k'l'}} = \text{sen}\theta \quad (2.9)$$

si tenemos en mente que  $|\rho| = 1/d$  [ver Ec. 2.2] En general el vector  $\rho$  es la suma de las tres traslaciones primarias de la red recíproca  $h'a^{\text{inv}}$ ,  $k'b^{\text{inv}}$  y  $l'c^{\text{inv}}$ :

$$\rho_{h'k'l'} = n(h'a^{\text{inv}} + k'b^{\text{inv}} + l'c^{\text{inv}}) = n\rho_{h'k'l'} \quad (2.10)$$

$h'$ ,  $k'$  y  $l'$  tienen un factor común  $n$  tal que  $h' = nh$ ,  $k' = nk$  y  $l' = nl$ ,

$$\rho_{h'k'l'} = n(h'a^{\text{inv}} + k'b^{\text{inv}} + l'c^{\text{inv}}) = n\rho_{h'k'l'} \quad (2.11)$$

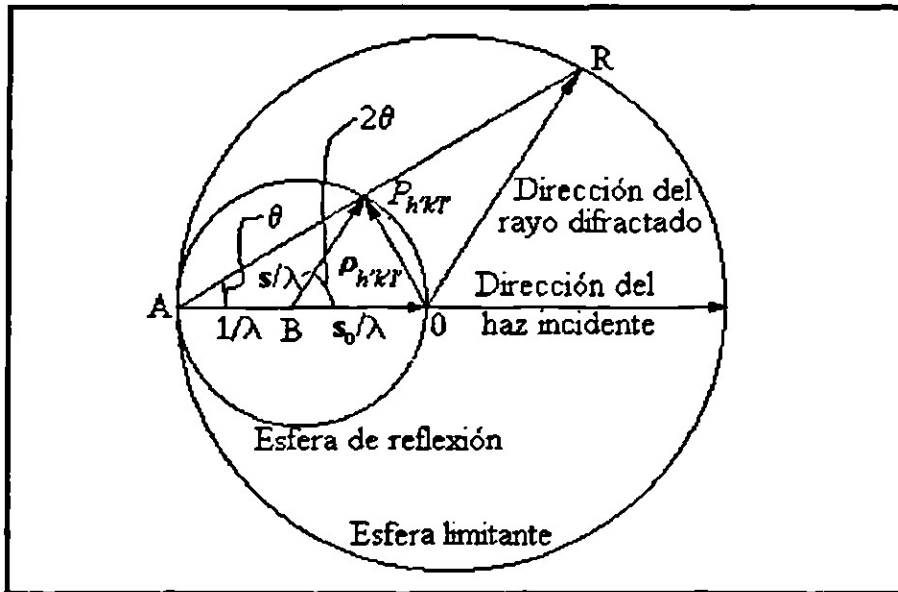


Figura 2.11. Condiciones geométricas para la difracción en los planos (h'k'l') definidas con ayuda del concepto de la red recíproca, [Alexander, 1985]

por lo que la Ec. 2.9 se puede escribir como

$$\frac{n \rho_{hkl}}{2/\lambda} = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \text{sen}\theta \quad (2.12)$$

que es la ley de Bragg.

Debido a que el radio de la esfera es  $1/\lambda$  y a que el punto  $P_{hkl}$  en la red en espacio recíproco está perfectamente definido, las condiciones para la difracción para cualquier set de planos son altamente críticos. Este es el caso en que los rayos-X son monocromáticos y el cristal es ideal. Sin embargo, en la práctica la longitud de onda empleada no es realmente discreta y es reemplazada por un pequeño rango de longitudes de onda, y el cristal tiene un tamaño finito y exhibe cierto tipo de imperfecciones. De aquí que la superficie de la esfera de reflexión tenga un espesor finito, y los nodos de la red recíproca sean dominios pequeños con algunas características de forma y volumen. La última



observación es particularmente cierta para polímeros cristalinos debido a su tamaño característico de cristal pequeño y a su relativamente gran magnitud de imperfecciones en la red.

#### **2.2.4 Dispersión de Rayos-X en Angulos Bajos (SAXS)**

SAXS es una técnica para estudiar características estructurales de tamaño coloidal. Cualquier proceso de dispersión esta caracterizado por una ley de reciprocidad, la cual da una relación inversa entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión.

##### **2.2.4.1 Interferencia**

Al tener dispersión coherente las amplitudes de las ondas dispersas se pueden sumar, y la intensidad de la dispersión esta dada por el absoluto del cuadrado de la amplitud resultante. Las amplitudes son de la misma magnitud (=1 por conveniencia), y difieren solo en su fase  $\phi$ , la cual depende de la posición del electrón en el espacio. Es conveniente presentar una onda secundaria simple en su forma compleja:  $e^{i\phi}$ . La fase  $\phi$  es  $2\pi/\lambda$  veces la diferencia entre el camino óptico y un punto de referencia arbitrario.

##### **2.2.4.1.1 El Vector de Transferencia de Momento, q**

El cálculo de  $\phi$  se ilustra en la Fig. 2.12. La dirección del haz incidente se denota mediante el vector unitario  $s_0$ , y el del haz dispersado mediante  $s$ . La diferencia de camino del punto P, especificado mediante el vector  $r$ , y el origen 0 es  $\delta = -r(s - s_0)$ , por lo que la fase se convierte en  $\phi = - (2\pi / \lambda)r(s - s_0)$  [Porod, G., 1982]. Por lo tanto  $\phi = -qr$ . La magnitud  $(s - s_0)$  es  $2\text{sen}\theta$ . Donde  $\theta$  es la mitad del ángulo de dispersión. Consecuentemente el vector  $q$  tiene la misma dirección de  $(s - s_0)$  y su magnitud es

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (2.13)$$

El producto vectorial  $qr$  significa que solamente el componente de  $r$  en  $q$  es relevante para la fase, de manera que todos los puntos en un plano perpendicular a  $q$  tendrán la misma fase.

Se puede diferenciar la difracción en ángulos altos con la dispersión en ángulos bajos en términos de interferencia debido a que, como se mencionó anteriormente, el defasamiento de las ondas difractadas en ángulos altos es  $2\pi$  ( $\delta = 1$ ) y si no se satisface la Ec. 2.6 no se observarán rayos-X difractados, mientras que en ángulos bajos, las ondas dispersas están defasadas una con respecto de la otra ( $\delta \neq 1$ ) como se muestra en el recuadro de la Fig. 2.12.

#### 2.2.4.1.2 Intensidad de Dispersión, $I(q)$

La amplitud resultante, de la suma de las amplitudes de las ondas dispersas, se obtiene mediante la sumatoria de todas las ondas secundarias, representadas cada una por el término  $e^{-iqr}$  [Porod, 1982]. Pero, considerando el enorme número de electrones y el hecho de que un sólo electrón no puede ser localizado exactamente, es conveniente introducir el concepto de la densidad electrónica primero. Esta se puede definir como el número de electrones por unidad de volumen ( $\text{cm}^3$ ), y se denota como  $\rho(r)$ .

Un elemento de volumen  $dV$  en una posición  $r$  contiene  $\rho(r)dV$  electrones, de manera que la sumatoria puede ser reemplazada por la integral sobre todo el volumen irradiado por el haz incidente

$$A(q) = \iiint dV \cdot \rho(r) e^{-iqr} \quad (2.14)$$

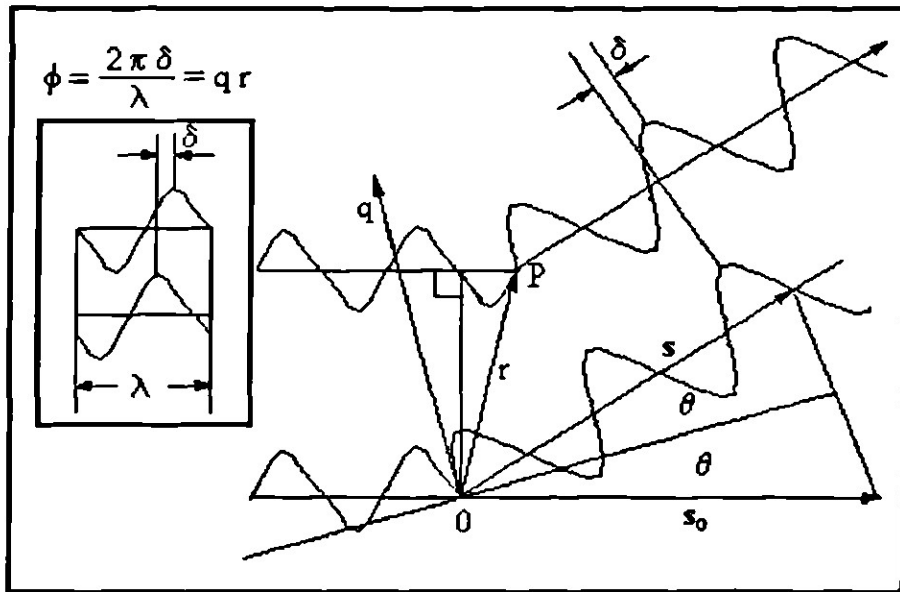


Figura 2.12. Diagrama de interferencia para dos centros de dispersión

Matemáticamente la amplitud  $A$  de la difracción en una cierta dirección (especificada por  $q$ ) es la transformada de Fourier de la distribución de densidad electrónica dentro del objeto. A partir de la Ec. 2.14 la mejor manera de derivar la intensidad  $I(q)$  como el cuadrado absoluto es utilizando el conjugado complejo  $A^*$

$$I(q) = AA^* = \iiint \iiint dV_1 \cdot dV_2 \cdot \rho(r_1)\rho(r_2) e^{-iq(r_1-r_2)} \quad (2.15)$$

Esta integral de Fourier involucra la distancia relativa ( $r_1 - r_2$ ) para cada par de puntos. Por lo tanto es conveniente llevar a cabo la doble integración en la Ec. 2.15 mediante dos pasos diferentes: primero sumar todos los pares con distancia relativa igual, y después integrar todas las distancias relativas, incluyendo el factor de fase.

El primer paso es la operación matemática de convolución cuadrada o autoconvolución y se define por:

$$\rho^{*2}(\mathbf{r}) = \iiint dV_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \quad (2.16)$$

con  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \text{Constante}$

La función resultante, conocida como función de Patterson y utilizada ampliamente en cristalografía, tiene la propiedad de que cada par electrónico con distancia relativa  $\mathbf{r}$  se puede representar mediante un punto en espacio recíproco [Porod, G., 1982]. La densidad de estos puntos está dada por  $\rho^{*2}(\mathbf{r})$ , en donde  $*$ 2 denota la convolución. Como cada par se cuenta dos veces, una con  $\mathbf{r}$  y otra con  $-\mathbf{r}$ , entonces la distribución en espacio recíproco debe mostrar un centro de simetría, aunque en espacio real esto sea falso.

El segundo paso consiste en una integración sobre el espacio recíproco

$$I(\mathbf{q}) = \iiint dV \cdot \rho^{*2}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.17)$$

De manera que la distribución de intensidad en  $\mathbf{q}$  o espacio recíproco está determinada únicamente por la estructura del objeto, como se expresa en  $\rho^{*2}(\mathbf{r})$ . Recíprocamente  $\rho^{*2}(\mathbf{r})$  se puede obtener de  $I(\mathbf{q})$  mediante una transformada inversa de Fourier

$$\rho^{*2}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \iiint dq_x \cdot dq_y \cdot dq_z \cdot I(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.18)$$

Debido a la reciprocidad mostrada entre las Ecs. 2.17 y 2.18 debe existir también una reciprocidad entre el espacio real y el espacio recíproco. Por lo tanto, como ambos espacios están conectados solamente por la fase  $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}$ , forzosamente  $\mathbf{q}$  disminuirá cuando  $\mathbf{r}$  aumente, y viceversa, con el mismo factor. De manera que partículas grandes darán un patrón de difracción concentrado en ángulos bajos.

### 2.2.4.2 Dispersión en Angulos Bajos

Especialmente con partículas o heterogeneidades de dimensiones coloidales, y con una longitud de onda aproximadamente de  $1.5 \text{ \AA}$ , el patrón de dispersión está limitado a un rango de uno o dos grados. Este es el dominio típico de la dispersión en ángulos bajos. A continuación se presentan dos restricciones que se encuentran en la mayoría de los casos y simplificarán grandemente el problema:

(1) El sistema es estadísticamente isotrópico. Esta es una propiedad de la estructura misma o una consecuencia de cambio con el tiempo (rotación de partículas).

(2) No existe un orden de rango grande. Esto significa que no existe correlación alguna entre dos puntos separados ampliamente.

De la restricción (1) se tiene que la distribución  $\rho^{*2}$  en espacio recíproco depende solamente de la magnitud  $r$  de la distancia. Además el factor de fase  $e^{-iqr}$  se puede reemplazar por su promedio tomado en todas las direcciones de  $r$ . Esto se expresa en la fórmula fundamental de Debye [1915]

$$\langle e^{-iqr} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (2.19)$$

por medio de la cual la Ec. 2.17 se reduce a la forma

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dr \cdot \rho^{*2}(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} \quad (2.20)$$

De acuerdo con la restricción (2), en valores grandes de  $r$  las respectivas densidades electrónicas deben llegar a ser independientes, y se pueden reemplazar por el valor medio

$\rho_{\text{medio}}$ . La autoconvolución, como se define por la Ec. 2.16 debe tender a un valor constante  $V\rho_{\text{medio}}^2$ , donde el valor inicial  $\rho^{*2}(0)$  es  $V\rho_{\text{medio}}^2$ . De manera que la estructura se representa por la región finita solamente, donde  $\rho^{*2}$  se desvía del valor final, por lo que lo último no contiene información. Esto concuerda con el hecho de que un valor constante a través del volumen total (siempre se asume que es muy grande) actúa como un objeto blanco y no puede hacer ninguna contribución al patrón de difracción (aunque si para ángulos extremadamente bajos no accesibles para experimentos). Es conveniente, por lo tanto, eliminar este trasfondo desde el principio, y utilizar la fluctuación  $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{medio}}$  en lugar de la densidad  $\rho$ . Se redefine la autoconvolución (ver Ec. 2.16) como

$$\Delta\rho^{*2} = \left( \rho - \rho_{\text{medio}} \right)^{*2} = \rho^{*2} - V\rho_{\text{medio}}^2 = V\gamma(r) \quad (2.21)$$

en donde  $\gamma(r)$  es una función de correlación que se presentará más adelante.

### 2.2.4.3 La Curva de Intensidad de Dispersión

La obtención de parámetros estructurales requiere del conocimiento total de la curva de intensidad de dispersión como una función de  $q$ . En la práctica esto no siempre es posible, ya que los datos experimentales obtenidos en ángulos pequeños son muy inciertos, al igual que en ángulos grandes como se muestra en la Fig. 2.13.

Es conveniente dividir para su estudio la curva de intensidad de dispersión en tres partes como se observa en la Fig. 2.14, siendo estas: (1) Intensidad de Dispersión cuando  $q \rightarrow 0$ , (2) Intensidad de Dispersión en Angulos Intermedios y, (3) Intensidad de Dispersión cuando  $q \rightarrow \infty$ .

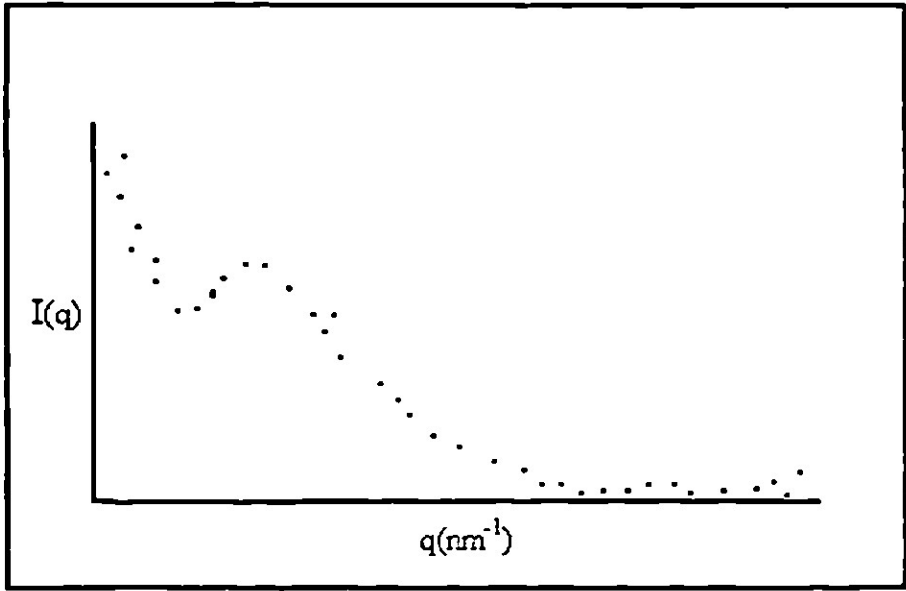


Figura 2.13. Intensidad de dispersión,  $I(q)$ , en función del vector de transferencia de momento,  $q$ .

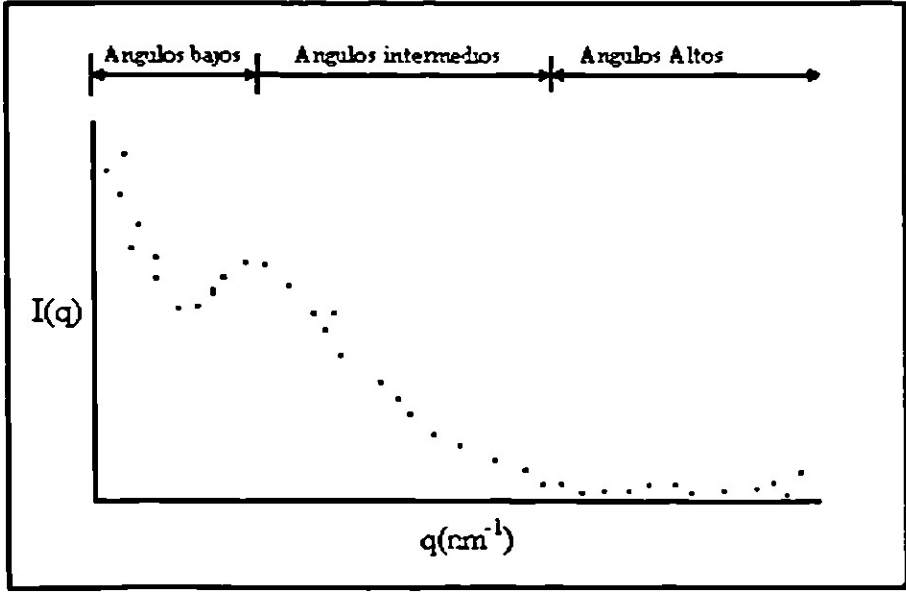


Figura 2.14. División de la curva de intensidad

A continuación se presentan algunos métodos de ajuste (interpolación

y extrapolación) que se utilizan para obtener la curva total corregida de intensidad de dispersión.

#### 2.2.4.3.1 Intensidad de Dispersión cuando $q \rightarrow 0$

Las mediciones de intensidad de dispersión resultan imprácticas cuando  $q \rightarrow 0$  debido a las limitaciones del rango de medición existentes, por ello es necesario realizar una extrapolación en esta región. Experimentalmente se ha encontrado que el método de extrapolación hasta  $q = 0$  tiene un efecto casi nulo sobre los cálculos en espacio real, aún usando un método de extrapolación absurdo [Vonk y Kortleve, 1967], pero puede afectar en la determinación de algunos parámetros en espacio recíproco como es el caso de la Invariante de Porod la cual se verá más adelante en la sección 2.2.4.3.3. A continuación se presentan algunos métodos para extrapolar esta intensidad hasta  $q = 0$ .

#### Método de Extrapolación de Debye

Al realizar estudios de SAXS, Debye *et al.* [1957] propusieron el siguiente modelo para esta región

$$I(q) = \frac{A}{(1 + \epsilon^2 q^2)^2} \quad (2.22)$$

en donde  $A$  es una constante y  $\epsilon$  es la longitud de inhomogeneidad. Este modelo ha probado ser una buena aproximación para esta región. Rearreglando la Ec. 2.22 se obtiene

$$\frac{1}{I(q)^{1/2}} = \frac{1 + \epsilon^2 q^2}{A^{1/2}} \quad (2.23)$$

y mediante una gráfica de  $1/I(q)^{1/2}$  vs  $q^2$  es posible obtener los parámetros  $A$  y  $\epsilon$ , y



sustituirlos en la Ec. 2.22 para de esta manera obtener datos de intensidad de dispersión cuando  $q \rightarrow 0$ . Parece adecuado utilizar este método cuando se cuente con un buen número de datos en esta región.

### **Método de Extrapolación Lineal con $I(0)$ Prefijado**

En este método la intensidad de dispersión cuando  $q = 0$  toma el valor del doble de la intensidad de dispersión del máximo más grande (comparando los máximos de un lote de muestra común); después se toman todos los datos de la región con pendiente negativa. Matemáticamente

$$I(q) = I(0) - Dq \quad (2.24)$$

En donde  $D$  es una constante de decrecimiento. Parece adecuado utilizar este método cuando los datos en la región sean pocos.

### **Método de Extrapolación Polinomial con $I(0)$ Prefijado**

Este método consiste en ajustar la intensidad de dispersión mediante un polinomio de grado  $n$  a los datos existentes cuando  $q \rightarrow 0$  y a una pequeña fracción de los datos en ángulos intermedios. El modelo expresado en forma matemática tiene la forma

$$I(q) = A_0 + A_1 q + A_2 q^2 + \dots + A_n q^n \quad (2.25)$$

El éxito en la aplicación de este método depende del orden del polinomio usado y el tamaño de la región de ángulos intermedios. Es adecuado utilizar polinomios de ordenes bajos (2, 3 o 4). Es recomendable aplicar este método cuando se cuenta con suficientes datos en esta región. Si no se cuenta con datos suficientes para su aplicación se puede aplicar primero el

método anterior generando con esto algunos datos para después aplicar el método.

### **Método de Extrapolación de Cuatro Puntos**

Este método es gráfico y se describe a continuación. En primer lugar la región se divide en cuatro partes como se muestra en la Fig. 2.15. El primer dato situado en el origen,  $I(0)$ , se obtiene multiplicando el valor del máximo principal por un número  $x$  que determinará cuantas veces deberá crecer el máximo antes de llegar a cero. El segundo valor se situará a una cuarta parte del origen y será igual 0.75 veces el valor de  $I(0)$ . El tercer valor se situará en la mitad de la región y su valor será igual 0.5 veces el valor de  $I(0)$ . Por último el cuarto dato se situará a tres cuartas partes del origen y su valor será igual 0.25 veces la mitad de  $I(0)$ . Este método se puede aplicar cuando no se tienen datos en esta región.

#### **2.2.4.3.2 Intensidad de Dispersión en Angulos Intermedios**

A diferencia de la región anterior esta región generalmente esta bien definida y un ajuste (interpolación) de los datos de intensidad de dispersión es necesario solo para minimizar los errores experimentales. El procedimiento consiste en tomar una pequeña parte de la región de ángulos pequeños, la región intermedia y una pequeña parte de la región de ángulos grandes y ajustarlos un polinomio de la forma de la Ec. 2.25. Este procedimiento ha probado ser una buena aproximación a los datos experimentales. Aunque el rango de ajuste se puede dividir por partes para tener una mejor aproximación en el rango establecido, esto presenta el problema de tener una curva de intensidad con fisuras; sin embargo, estas fisuras se pueden remediar ajustando los segmentos en cuestión en un solo segmento.

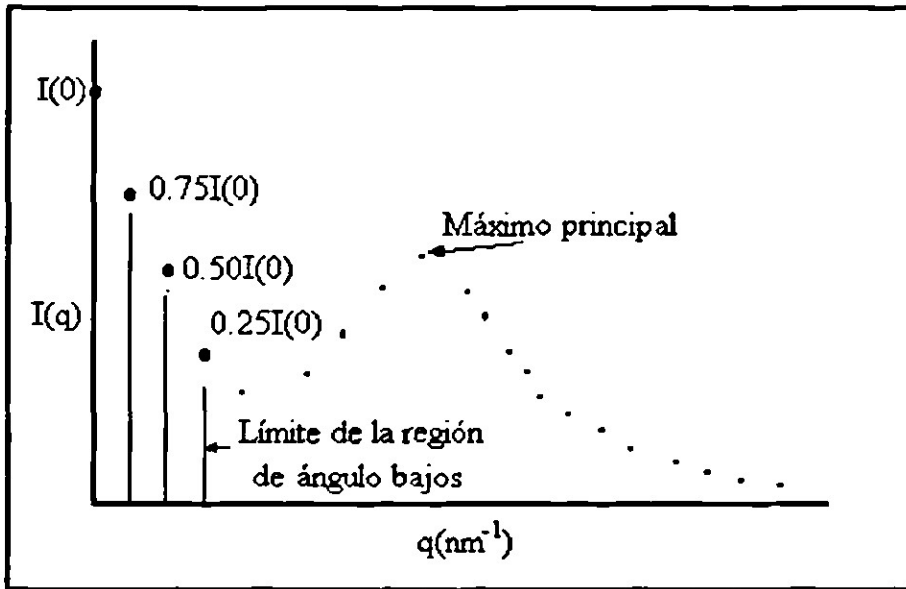


Figura 2.15. Método de extrapolación a  $I(0)$  de cuatro puntos

### 2.2.4.3.3 Intensidad de Dispersión cuando $q \rightarrow \infty$

Un procedimiento similar al de la sección anterior se puede aplicar en esta región, aunque ahora la región de ajuste comprenderá una pequeña parte de la región de ángulos intermedios y toda la región de ángulos altos. Un método de extrapolación utilizado es la ley de Porod, presentado aparte debido a su importancia dentro de la caracterización de los polímeros.

#### Ley de Porod

La dispersión de rayos-X en ángulos bajos por un sistema de dos fases con fronteras claramente delimitadas fue tratada por Porod [1951, 1952]. El comportamiento límite de la intensidad en la curva de dispersión en valores altos de  $q$ , conocida como ley de Porod, predice una disminución en la intensidad proporcional al recíproco de la cuarta potencia de  $q$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = \frac{K_p}{q^4} \quad (2.26)$$

en donde  $K_p$  es la llamada constante de Porod. En otras palabras, el producto  $I_p(q)q^4$  llega a un valor constante  $K_p$ . La ley de Porod es un medio de extrapolación en ángulos de dispersión altos en donde las mediciones experimentales se vuelven imprácticas. Esta extrapolación permite el cálculo de la Invariante de Porod, una cantidad proporcional a las fracciones en volumen y a la diferencia de densidad electrónica de las fases, y de la función de correlación, una función que contiene la información concerniente al tamaño y forma de las fases.

### **Evaluación de Parámetros Estructurales usando la Ley de Porod**

La determinación del valor de  $K_p$  es importante, ya que está relacionada con algunos parámetros estructurales de los sistemas de dos fases, esto es

$$K_p = \left( \frac{S}{V} \right) \frac{Q}{8\pi^3} \phi_1 \phi_2 = \frac{Q}{2\pi^3 l_p} \quad (2.27)$$

en donde

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^3 I(q) dq = V \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (2.28)$$

y  $(S/V)$  es el área de la interfase por unidad de volumen,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son las fracciones en volumen de las fases y  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades electrónicas respectivas. La cantidad  $Q$  es conocida como la Invariante de Porod y  $l_p$  es la longitud de inhomogeneidad de Porod, un parámetro que sirve como medida del tamaño promedio de las fases.

## Desviaciones de la Ley de Porod

Los polímeros exhiben frecuentemente desviaciones sistemáticas de la ley de Porod, esto es, el producto  $I_p(q)q^4$  no llega a un valor constante. Este comportamiento puede interpretarse en términos de las particularidades en la microestructura del polímero. La presencia de fluctuaciones de densidad térmica, mezclado dentro de las fases o el inicio de la región de ángulos altos da como resultado un aumento en la dispersión en ángulos altos teniéndose como consecuencia la existencia de una pendiente positiva en una gráfica de  $I(q)q^4$  vs  $q^2$ . Consecuentemente, éstos efectos son conocidos como desviaciones positivas de la ley de Porod. La existencia de una interfase difusa o de ancho finito causa una disminución de la dispersión en ángulos altos teniendo como consecuencia una pendiente negativa en una gráfica similar. Debido a esto los efectos son conocidos como desviaciones negativas de la ley de Porod [Koberstein *et al.*, 1980].

Como se mencionó anteriormente, la amplitud de los rayos-X dispersos es proporcional a la transformada de Fourier de la autoconvolución del perfil de densidad electrónica,  $\rho(r)$ , y se puede expresar de la siguiente manera

$$I(q) = \mathfrak{F}\{\Delta\rho^{*2}\} \quad (2.29)$$

en donde  $\mathfrak{F}$  es la transformada de Fourier tridimensional.  $\Delta\rho$  es la diferencia entre la densidad electrónica local y su promedio y  $^{*2}$  denota autoconvolución. Si el perfil de densidad electrónica está bien definido en la interfase como se muestra en la Fig. 2.16, la intensidad en la región de Porod está dada por la ley de Porod de acuerdo a la Ec 2.26. Sin embargo, si el perfil de densidad electrónica es difuso como se observa en la Fig. 2.17, aparecerán desviaciones negativas de la ley de Porod. Se puede representar el perfil de densidad electrónica para un sistema con fronteras difusas [Ruland, 1971] mediante una

convolución entre un perfil de densidad electrónica ideal con fronteras agudas,  $\rho(r)$ , y una función suavizante,  $h(r)$ , dada por

$$\Delta\rho^{*2}(r) = \Delta\rho(r) * h(r) \quad (2.30)$$

en donde  $r$  es la distancia a lo largo de un vector arbitrario dentro del volumen de dispersión. Debido que la transformada de Fourier de un producto de convolución en espacio real es equivalente al producto de las transformadas de Fourier en espacio recíproco, y de (2.27), (2.29) y (2.30) se tiene que

$$I(q) = \mathfrak{F}\{\Delta\rho^{*2}(r)\} \mathfrak{F}\{h^{*2}(r)\} \quad (2.31)$$

y

$$\text{Lim}_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = I_P(q) H^2(q) \quad (2.32)$$

donde  $I_P$  es la intensidad de la ley de Porod y  $H^2(q)$  es la transformada de Fourier de la autoconvolución de la función suavizante. El término  $H^2$  representa la desviación negativa de la ley de Porod debida a una interfase difusa.

Por otro lado, las fluctuaciones de densidad electrónica dentro de una fase dan lugar a una dispersión de trasfondo difusa de intensidad relativamente pequeña [Rathje y Ruland, 1976] dando como resultado desviaciones positivas de la ley de Porod. La intensidad de dispersión correspondiente se convierte en

$$\text{Lim}_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = I_P(q) H^2(q) + I_B(q) \quad (2.33)$$

donde  $I_B$  es la dispersión de trasfondo debida a las fluctuaciones de densidad dentro de las fases.

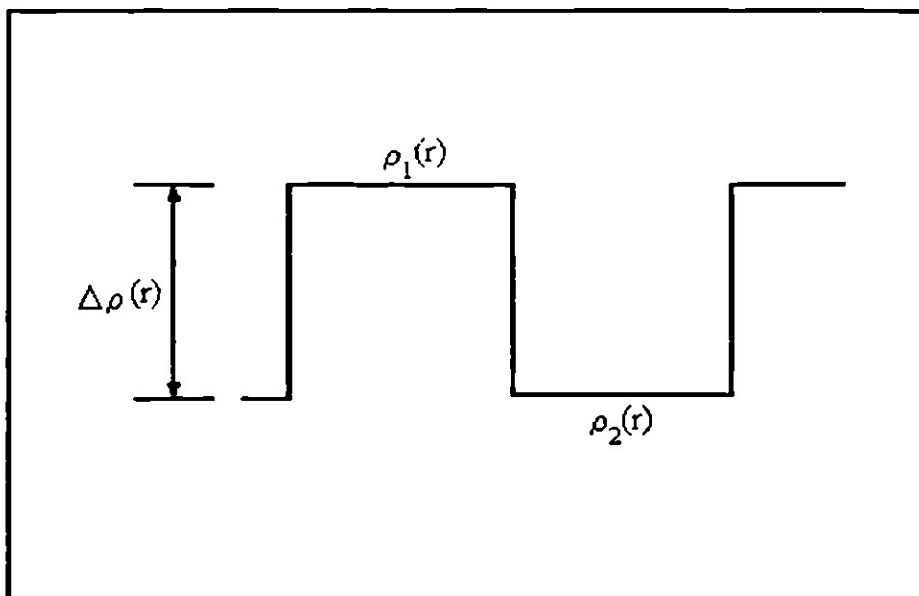


Figura 2.16. Perfil de densidad electrónica con interfase bien definida [Koberstein *et al*, 1980]

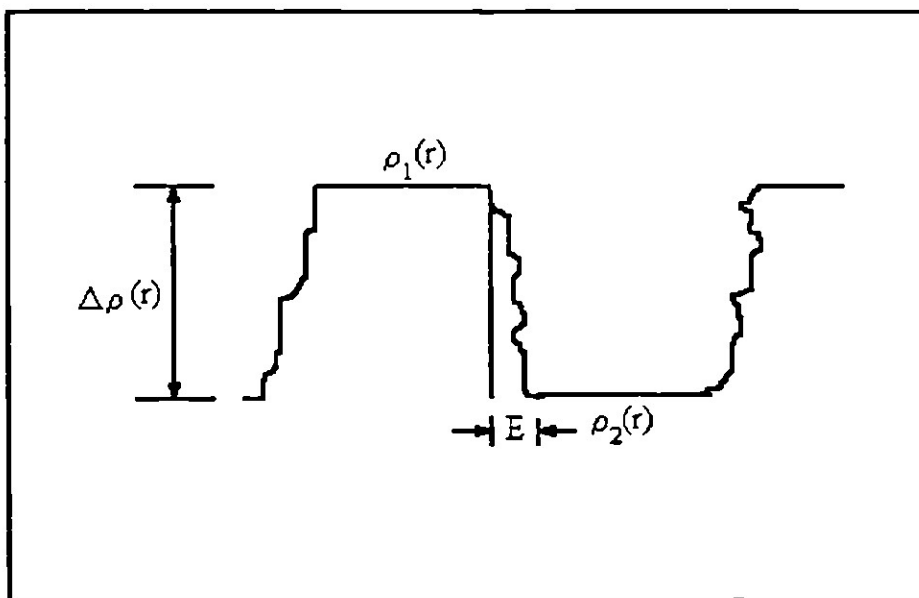


Figura 2.17. Perfil de densidad electrónica con interfase difusa [Koberstein *et al*, 1980]

## Evaluación de las Desviaciones Positivas

Wiegand y Ruland [1979] mostraron que la intensidad de trasfondo se puede desarrollar como una serie de potencias en cualesquiera de las potencias del vector  $q$ . Vonk [1973] y Ruland [1977] han propuesto métodos que son aproximaciones a éstas series. En éstos métodos la intensidad  $I(q)$  se ajusta en una región en donde esencialmente  $I_B(q)$  este presente mediante las Ecs. 2.34 y 2.35. La intensidad de dispersión de trasfondo se extrapola hasta  $q = 0$  utilizando los parámetros obtenidos en el ajuste. La aplicación de éstos métodos requiere de mediciones en la región de ángulos altos en donde solo el término de la intensidad de dispersión de trasfondo en la Ec. 2.33 permanece

### Método de Vonk

El método de Vonk [1973] involucra el uso del primero o segundo término en la expansión de potencias de manera que la intensidad de trasfondo está dada por

$$I_B = I_{FL} + b q^n \quad (2.34)$$

donde  $b$  es una constante,  $n$  es un número entero e  $I_{FL}$  es el valor de la intensidad extrapolado hasta  $q = 0$ .

### Método Exponencial [Ruland, 1977]

El método de Ruland [1977] se basa en la aproximación de la intensidad de trasfondo a una función exponencial, la cual se expresa como

$$I_B = I_{FL} e^{b_1 q^2} \quad (2.35)$$

donde  $b_1$  es una constante e  $I_{FL}$  es el valor de la intensidad extrapolado hasta  $q = 0$ .



### **Método de la Constante [Ruland, 1971]**

Si no es posible obtener mediciones en la región de ángulos altos se emplea un método alternativo. Este procedimiento asume que la intensidad de dispersión de trasfondo es una constante igual a  $I_{FL}$ . En materiales poliméricos, las fluctuaciones son generalmente tridimensionales y la contribución a la dispersión será una constante independiente de  $q$  [Ruland, 1971]. Un reordenamiento de la Ec. 2.33 nos conduce a

$$I(q) = q^4 = K_p H^2 + I_{FL} q^4 \quad (2.36)$$

y el valor de la constante de la intensidad de dispersión de trasfondo se obtendrá de la pendiente de la línea recta esperada de la gráfica de  $I(q)q^4$  vs  $q^4$ .

Sin embargo, la representación del trasfondo como una constante puede representar una sobreestimación del espesor interfacial. La sobreestimación de la intensidad de trasfondo causa una caída rápida de la intensidad de dispersión y por lo tanto se evidencia un espesor interfacial grande. En vista de estos efectos y las dificultades experimentales involucradas en la aplicación de la Ec. 2.36, es más recomendable utilizar los métodos basados en el ajuste de la intensidad de dispersión en ángulos altos de acuerdo con las Ecs. 2.34 y 2.35.

### **Evaluación de las Desviaciones Negativas**

La intensidad de dispersión en la región de Porod después de remover las contribuciones debidas a las fluctuaciones de densidad dentro de las fases está dada por

$$[I(q)] = I_p(q) H^2(q) \quad (2.37)$$

La forma de la función suavizante utilizada depende del modelo geométrico propuesto para el gradiente de la interfase. A continuación se presentan tres tratamientos propuestos para evaluar estas desviaciones.

### Modelo sigmoidal

En el modelo del gradiente sigmoidal, representado en la Fig. 2 18, el cual fue propuesto por Ruland [1971] la función suavizante  $H(q)$  es Gaussiana y está dada por

$$H(q) = e^{-\sigma^2 q^2} \quad (2.38)$$

en donde  $\sigma$  es la desviación estándar de la función suavizante Gaussiana y está relacionada con el ancho de la capa de transición. La ley de Porod aproximada sigmoidalmente se convierte en

$$I(q) = \frac{K_p}{q^4} e^{-\sigma^2 q^2} \quad (2.39)$$

y reacomodando términos la Ec. 2.39 se convierte en

$$\ln[I(q)q^4] = \ln[K_p] - \sigma^2 q^2 \quad (2.40)$$

en donde mediante una gráfica de  $\ln[I(q)q^4]$  vs  $q^2$  es posible obtener los parámetros  $K_p$  y  $\sigma^2$ . Esta aproximación es válida en todo el rango  $\sigma q$ . El espesor de la capa de transición se puede obtener de  $E = \sqrt{2\pi\sigma}$ .

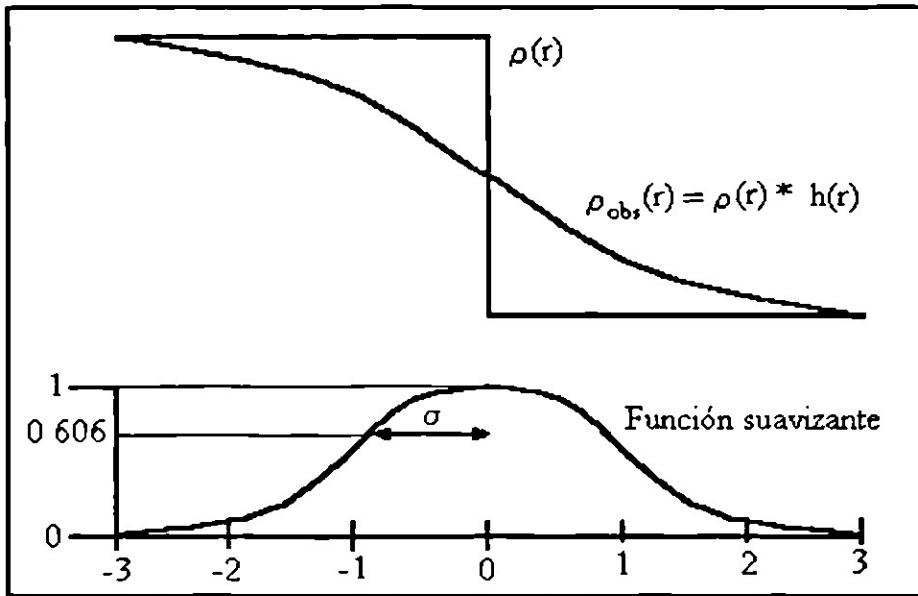


Figura 2.18. Modelo sigmoidal para el gradiente de la interfase [Koberstein *et al*, 1980]

### Modelo sigmoidal expandido

Expandiendo la función exponencial expresada por la Ec. 2.39 la intensidad en la región de la ley de Porod se puede aproximar mediante

$$I(q) = \frac{K_P}{q^4} (1 - \sigma^2 q^2) \quad (2.41)$$

la cual reacomodando términos se convierte en

$$I(q)q^4 = K_P - K_P\sigma^2 q^2 \quad (2.42)$$

y mediante una gráfica de  $I(q)q^4$  vs  $q^2$  es posible obtener los parámetros  $K_P$  y  $\sigma^2$ . Esta aproximación es válida en un rango de  $\sigma q$  menor que 0.032 y  $E = \sqrt{2\pi}\sigma$ .

### Modelo lineal

En el modelo del gradiente lineal, mostrado en la Fig. 2.19, propuesto por Vonk [1973] la función suavizante  $H(q)$  está dada por

$$H(q) = \frac{2\text{sen}(Eq/2)}{Eq} \quad (2.43)$$

en donde  $E$  es el espesor o ancho finito de la capa de transición. Esta función suavizante es de tipo rectangular. La intensidad de Porod para este modelo se convierte en

$$I(q) = \frac{K_P}{q^4} - \frac{4\text{sen}^2 Eq/2}{(Eq)^2} \quad (2.44)$$

La forma de esta ecuación no es muy tratable para un análisis gráfico. Mediante una expansión de la función seno en una serie de potencias y truncando la serie después del segundo término se obtiene una forma más tratable para el análisis gráfico

$$I(q) = \frac{K_P}{q^4} \left(1 - \frac{E^2 q^2}{12}\right) \quad (2.45)$$

Reordenando esta ecuación se tiene

$$I(q)q^4 = K_P - \frac{K_P E^2 q^2}{12} \quad (2.46)$$

y mediante una gráfica de  $I(q)q^4$  vs  $q^2$  será posible obtener los parámetros  $K_P$  y  $E$ . Esta aproximación es válida en un rango de  $\sigma q$  menor que 0.12.

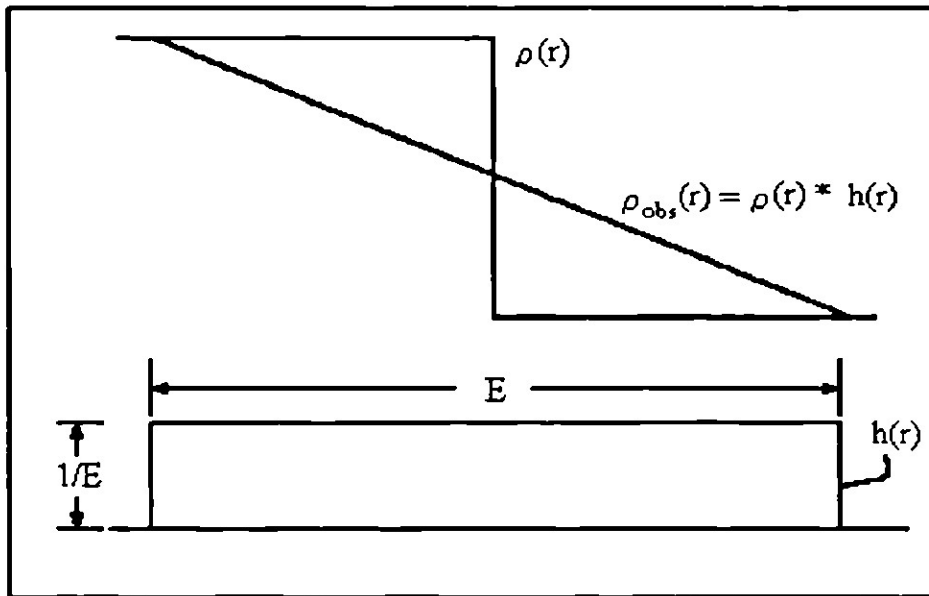


Figura 2.19. Modelo lineal para el gradiente de la interfase [Koberstein *et al*, 1980]

## 2.3 Evaluación de Sistemas Lamelares de Dos Fases

### 2.3.1 Función de Correlación Unidimensional $\gamma_1(r)$

Debye y Bueche [1949], Porod [1951, 1952] y Debye *et al.* [1957], asumieron un modelo de estructura en forma de capas con regiones cristalinas y amorfas, con interfase bien definida. En base a ello y partiendo de la teoría de la difracción, la intensidad de la dispersión en ángulos bajos de una región en particular de capas paralelas se puede representar mediante una función de intensidad en espacio recíproco  $i(q)$  (esta función está confinada a una línea central perpendicular a las capas) de la forma

$$i(q) = 2V \int_0^{\infty} \gamma'(r) \cos(qr) dr \quad (2.47)$$

Vonk y Kortleve [1967] usaron los principios anteriores para proponer la función de correlación unidimensional la cual definirán mediante

$$\gamma_1(r) = \frac{\gamma'(r)}{\langle \Delta \rho^2 \rangle} \quad (2.48)$$

concepto que se puede aplicar para estudiar la morfología de polímeros cristalizados.

La función de correlación unidimensional se puede visualizar de la siguiente manera [Chalkeley *et al.*, 1949]. Se considera una cinta de medición, con extremos 1 y 2, de longitud  $r$  perpendicular a las capas y que se mueve a través de estas. En cada posición se determina el producto de las desviaciones (fluctuaciones) de densidad electrónica en 1 y 2, los cuales se promedian en todas las posiciones. La función de correlación se obtiene multiplicando este promedio por  $1/\langle \Delta\rho^2 \rangle$ , en donde  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  es el promedio obtenido para  $r = 0$ .

$\gamma'(r)$  e  $i(s)$  son transformadas de Fourier una de la otra, de manera que

$$\gamma'(r) = \frac{1}{2V} \int_0^\infty i(q) \cos(qr) \cdot dq \quad (2.49)$$

y

$$\gamma'(r) = \frac{1}{2V} \int_0^\infty i(q) \cos(qr) \cdot dq \quad (2.50)$$

En una muestra todas las orientaciones de las capas están presentes, y la función de intensidad  $I(q)$ , la cual corresponde a la intensidad medida, muestra simetría esférica.  $I(q)$  se relaciona con  $i(q)$  mediante

$$I(q) \cong \frac{\pi i(q)}{q^2} \quad (2.51)$$

Combinando las Ecs. 2.48, 2.49, 2.50 y 2.51 la relación entre  $\gamma_1(r)$  y la curva de intensidad de dispersión experimental es

$$\gamma_1(r) = \frac{\int_0^{\infty} q^2 I(q) \cos(qr) \cdot dq}{\int_0^{\infty} q^2 I(q) \cdot dq} \quad (2.52)$$

En el caso en que  $r = 0$  el valor de  $\gamma_1(0)$  es exactamente igual a  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  y el valor de  $\gamma_1(0)$  debe de ser 1 y, por otro lado  $-1 < \gamma_1(r) < +1$ . Para valores grandes de  $r$  el valor promedio del producto de las desviaciones debe de ser cero, debido a que las desviaciones locales en 1 y en 2 variarán independientemente y debe encontrar este valor en un rango finito.  $\gamma_1(r)$  muestra una serie de máximos y mínimos de altura decreciente y finalmente llega a cero en valores grandes de  $r$ , lo cual sugiere una periodicidad en la estructura. Además,  $\gamma_1(r)$  no tiene dimensiones físicas [Debye y Bueche, 1949] es sólo un número que varía con la distancia.

### 2.3.1.1 Determinación de $\gamma_1(r)$

Como se discutió anteriormente en la práctica no es posible obtener la curva de dispersión completa y por lo tanto deben realizarse algunas correcciones antes de calcular la función de correlación unidimensional.

Medellín y Phillips [1994] utilizaron la siguiente secuencia:

Primero, se aplica el método de extrapolación en ángulo bajos de cuatro puntos para obtener datos en esta región hasta  $q = 0$ .

Segundo, los datos experimentales se suavizan polinomialmente a lo largo de  $q$

Tercero, los datos experimentales suavizados se corrigen eliminando el efecto de la intensidad de trasfondo (desviación positiva de la ley de Porod) la cual fue obtenida usando la Ec 2.36 por no contar con datos de intensidad en ángulos altos.

Cuarto, los datos experimentales suavizados y con intensidad de trasfondo

eliminada, se aproxima la intensidad de dispersión cuando  $q \rightarrow \infty$  a la ley de Porod modificada mediante el modelo sigmoidal (desviación negativa de la ley de Porod), es decir con la Ec. 2.39.

Después de haber realizado estas correcciones se procede a calcular  $\gamma_1(r)$  con la Ec. 2.52 con la intensidad corregida  $I(q)$ .

### 2.1.3.2 Evaluación de Parámetros Estructurales Usando $\gamma_1(r)$

El parámetro de mayor interés en la caracterización de polímeros semicristalinos es el espesor lamelar promedio ( $\langle T_c \rangle_n$ ). A continuación se presentan dos métodos para su evaluación.

#### Método Gráfico-Analítico

Este método propuesto por Vonk [1973] requiere del conocimiento del ancho finito de la interfase ( $E$ ), la fracción cristalina en volumen ( $\phi_c$ ) y la distancia OQ que existe desde  $r = 0$  hasta el punto de intersección entre la tangente del primer decaimiento y la línea base como se muestra en la Fig. 2.20. El espesor lamelar promedio se evalúa entonces a partir de la siguiente expresión

$$\langle T_c \rangle_n = OQ + \frac{E}{3} \frac{\phi_c}{1 - \phi_c} \quad (2.53)$$

En el estudio de polímeros semicristalinos, debido a los rangos de cristalinidad observados, es poco frecuente la aparición de la línea base la cual es utilizada para determinar la fracción cristalina en volumen [Strobl y Schneider, 1980; Strobl *et al.*, 1980]. Por lo tanto, la fracción cristalina en volumen de las muestras se debe obtener a partir de técnicas alternas. Una técnica ampliamente usada para determinar este parámetro es la



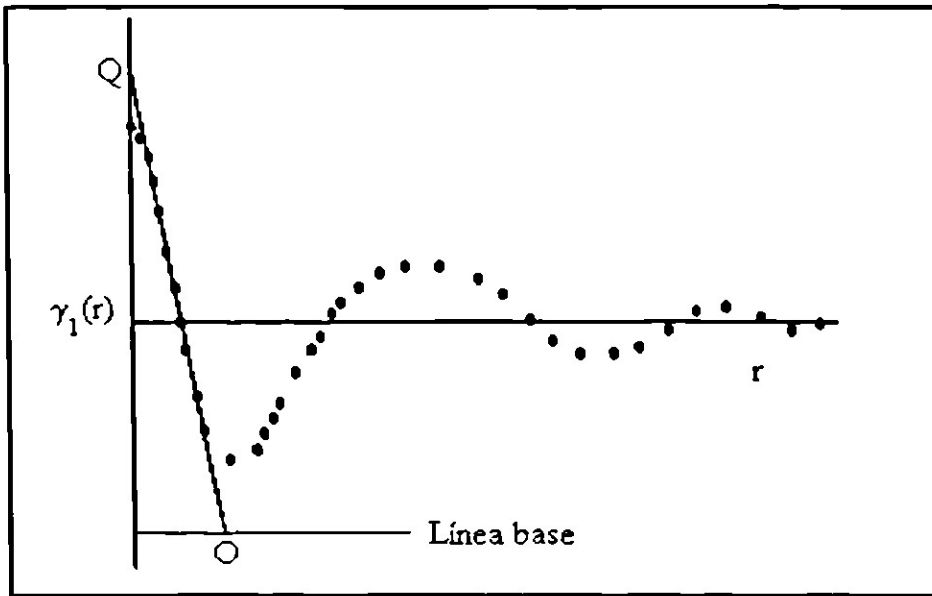


Figura 2.20. Diagrama esquemático de  $\gamma_1(r)$

calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry, DSC, en inglés). Conociendo la fracción cristalina en volumen es posible determinar la línea base pérdida [Strobl *et al.*, 1980, Medellín y Phillips, 1994].

### Método Gráfico

En este método, propuesto por Strobl y Schneider [1980] la evaluación del espesor lamelar promedio se obtiene directamente de la primer pendiente de la función de correlación unidimensional y su intersección con la línea base en el triángulo de autocorrelación como se ve en la figura 2.20 Cabe hacer mención que este método es insensible cuando el parámetro  $\phi_c$  usado en la correlación es cercano a 0.5.

### 2.3.2 Función de Distribución Interfacial

Debido a que no es fácil extraer los detalles de interés (espesores lamelares promedio, espacios promedio, etc ) y es muy difícil obtener la precisión requerida en las mediciones de intensidad para obtener buenos resultados a partir de la función de

correlación, especialmente en distancias pequeñas, es necesario contar con métodos de análisis más precisos.

Ruland [1977] desarrolló un método más avanzado para analizar curvas de SAXS de sistemas lamelares de dos fases asumiendo que los estacamientos de cristales tienen la misma estructura la cual está dada por una secuencia de lamelas estrictamente planas y paralelas. La Fig. 2.16 muestra el esquema de una sección de una estructura perpendicular a los planos de la lamela.

Si se asume un sistema lamelar de dos fases con fronteras agudas, y la intensidad de dispersión muestra una región en donde se cumple la ley de Porod ( $I_{id}$ ) entonces la función de interferencia  $G_1(q)$  esta dada por

$$\frac{1}{t} G_1(q) = \frac{8 \pi^3}{V} \left\{ \lim_{q \rightarrow \infty} [I_{id} q^4] - I q^4 \right\} \quad (2.54)$$

en donde  $t$  es el espesor y  $V$  el volumen ocupado por las estacas de la lamela.

La función de distribución interfacial  $g_1(r)$  se obtiene de una transformada de Fourier en coseno de  $G_1(q)$

$$g_1(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} G_1(q) \cos(qr) \cdot dq \quad (2.55)$$

Esta función es la segunda derivada de la función de correlación,  $g_1(r) = \gamma_1''(r)$  y representa la distribución de probabilidad de encontrar dos interfases (entre un cristal y la región adyacente amorfa) a una distancia  $r$ .

La función de distribución interfacial se presenta esquemáticamente en la Fig. 2.21 donde se observa que si los tres primeros picos no se traslapan la función de distribución cristalina ( $P_c$ ) y la función de distribución amorfa ( $P_a$ ), así como también la cristalinidad  $\phi_c$  se pueden obtener directamente de la función de distribución interfacial, sin que un ajuste sea necesario. Como era de esperarse, el segundo y el tercer pico generalmente se traslapan [Stribeck y Ruland, 1978] en cuyo caso la cristalinidad y la función de distribución para el tipo de capas con el menor espesor promedio aún se pueden leer directamente de la curva. Sin embargo, si los dos primeros picos se traslapan, como ocurriría si  $\phi_c$  fuera cercano a 0.5, uno puede separar  $P_c$  y  $P_a$  haciendo ciertas asunciones acerca de sus posiciones relativas y forma. En otros casos (por ejemplo en la función de correlación unidimensional) la determinación de  $\phi_c$  se vuelve prácticamente imposible.

### 2.3.2.1 Determinación de $g_1(r)$

La determinación de la función de distribución interfacial presupone un determinación precisa de la función de intensidad  $G_1(q)$  definida por la Ec. 2.54. En particular  $G_1(q)$  se puede determinar solamente si  $I(q)$  muestra una región en la que la ley de Porod es válida. Ruland [1977] propuso la siguiente secuencia para realizar las correcciones pertinentes de forma que los datos de intensidad muestren una región en la que la ley de Porod sea válida.

Primero, los datos experimentales se corrigen eliminando el efecto de la intensidad de trasfondo (desviación positiva de la ley de Porod) mediante la Ec. 2.35.

Segundo, se aproxima la intensidad resultante cuando  $q \rightarrow \infty$  a la ley de Porod modificada mediante el modelo sigmoidal (desviación negativa de la ley de Porod), es decir con la Ec. 2.39 y se procede a la eliminación del espesor de la interfase

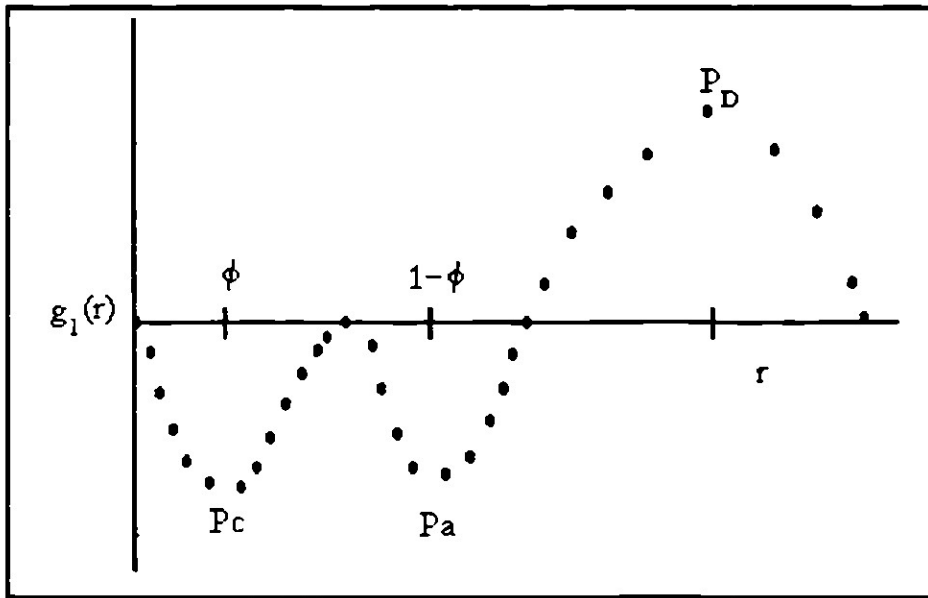


Figura 2.21. Diagrama esquemático de  $g_1(r)$  [Vonk, 1980]

De esta manera la determinación de la función de intensidad  $G_1(q)$  es adecuada y por lo tanto la determinación de  $g_1(r)$  mediante la Ec. 2.55 también debe serlo.

### 2.3.2.2 Evaluación de Parámetros Estructurales usando $g_1(r)$

El espesor de las regiones cristalinas,  $l_c$ , y las regiones amorfas,  $l_a$ , y el período largo se pueden obtener directamente de la función de distribución interfacial como se muestra en la Fig. 2.22. Stribeck y Ruland [1978] y Santa Cruz et al. [1991] asumieron distribuciones Gaussianas para estos parámetros y determinaron sus valores, así como los de sus varianzas. De la función de distribución interfacial no es posible distinguir cual de las dos longitudes características es  $l_c$  y cual es  $l_a$ .

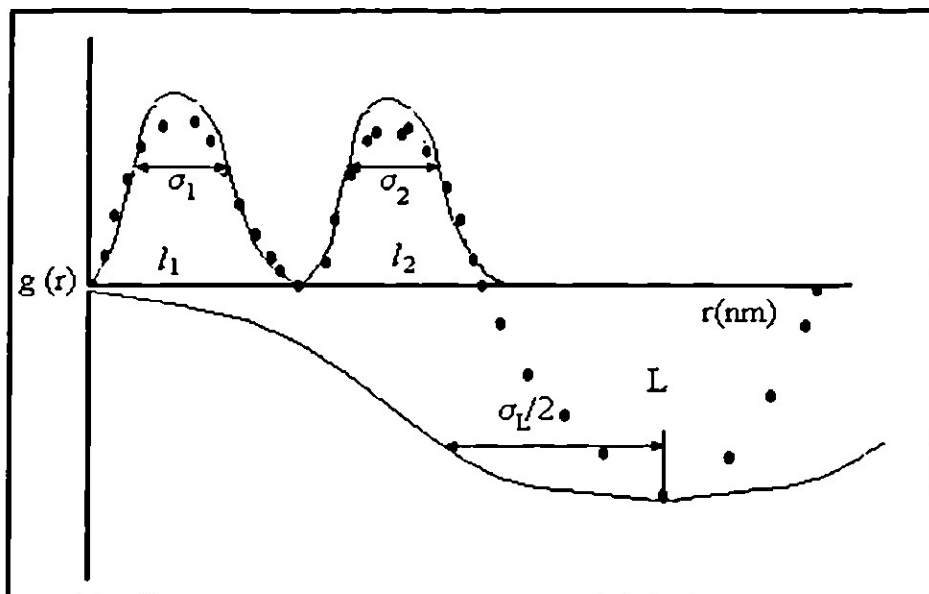


Figura 2.22. Determinación de parámetros a partir de la función de distribución interfacial  
 [Santa Cruz *et al.* ,1991]

# 3 MATERIALES TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES

## 3.1 Materiales

Los tereftálatos de polietileno [PET] empleados en éste trabajo fueron proporcionados por Eastman Kodak Estados Unidos de Norteamérica. Estos fueron grados PET 7352, PET 9663 y PET 10388 con pesos moleculares promedio en peso de 50517, 55097 y 72860 respectivamente. Estos fueron determinados usando Cromatografía de Permeación de Geles [GPC] El índice de viscosidad reportado para tales muestras fué 0.689, 0.737 y 0.884 respectivamente. Las pastillas recibidas fueron fundidas en moldes de acero inoxidable bajo atmosfera inerte de nitrógeno en una platina (placa de calentamiento) Mettler Modelo FP82HT por un período de tiempo controlado (3 min). Los moldes con el plástico fueron rápidamente transferidos a otra platina similar y el plástico fué cristalizado por periodos de 30 min. Otro lote de muestras fué fundido durante 3 min y enfriado rápidamente en agua de hielo procediéndose entonces a caracterizarlo con SAXS

## 3.2 Técnica SAXS

La técnica SAXS fundamentalmente consiste en someter un material de dimensiones conocidas, (en éste caso pastillas cuadradas de 1cm x 1cm y en promedio 0.5 cm de espesor) a los rayos-X ampliándose la distancia muestra-detector lo más posible para usar el efecto del espacio recíproco de acuerdo al cual las estructuras cristalinas con dimensiones mayores serán observadas a mayor distancia muestra-detector. Los componentes básicos del sistema incluyen una fuente de rayos-X de ánodo rotatorio, monocromatización cristalina del haz incidente, colimación mediante un orificio (pinhole), y un contador bidimensional.

Los experimentos se llevarón a cabo utilizando una cámara de Dispersión de Rayos-X en Angulos Bajos en el Centro para la Investigación en Angulos Bajos (Center for Small Angle Research) en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Oak Ridge National Laboratory), Oak Ridge TN, USA. El coeficiente de trasmisión de las muestras fue determinado a través de mediciones de la intensidad del haz a través de carbon vítreo, haz en vacío y corriente oscura.

### **3.3 Métodos Experimentales**

Por el interés en analizar el efecto de la distancia muestra-detector se emplearon fundamentalmente dos métodos experimentales de toma y análisis de datos. Uno implicó una sola distancia, nominalmente 5.119m mientras el otro implicó dos distancias, 5.119m y 1.119m. Ambos datos fueron obtenidos después de estandarizar con poliestireno para obtener valores absolutos de intensidad de dispersión.

#### **3.3.1 Método A**

El espesor de las muestras fue optimizado en cuanto al máximo principal de dispersión y el tiempo de colección, antes de finalmente montar las muestras en un platillo giratorio de aluminio. Este se controló a través de una computadora debido a que todo el sistema estaba al vacío. Los datos se graficaron como contornos de intensidad dispersa como una función del vector de dispersión  $q = 4\pi\text{sen}\theta/\lambda$  en donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente ( $1.54\text{Å}$  para radiación CuK $\alpha$ )  $2\theta$  siendo el ángulo de dispersión. El estado no perturbado de las muestras permitió un promedio radial de los datos de SAXS para así extraer una tajada de los datos de dispersión en términos de intensidad contra el vector de dispersión. La distancia de la muestra al detector fue de 5.119m, el voltaje de aceleración de 40kV y la intensidad del filamento 100 mA.

### **3.3.2 Método B**

Este método fué esencialmente el mismo que el anterior solamente que ahora se desmontó el detector para ubicarlo a una distancia más corta de la muestra (1.119m). El espesor de las muestras ya se había optimizado por lo que solo se procedió a obtener los datos de intensidad absoluta y a unirlos con los efectuados a la distancia anterior.



## **4 PRESENTACION DE RESULTADOS**

### **4.1 Intensidades de dispersión de PET obtenidas por el método A**

Los resultados experimentales de intensidad de dispersión de rayos X en ángulos bajos para PET cristalizado isotérmicamente se muestran en la Fig. 4.1. Estos fueron determinados a la distancia larga muestra-detector (5.119m). Los resultados para muestras amorfas se muestran en la Fig. 4.2

### **4.2 Intensidades de dispersión de PET obtenidas por el método B**

Resultados típicos de dispersión usando dos distancias muestra-detector con muestras isotérmicamente cristalizadas se muestran en la Fig. 4.3. Los resultados correspondientes a las muestras amorfas se muestran en la Fig. 4.4.

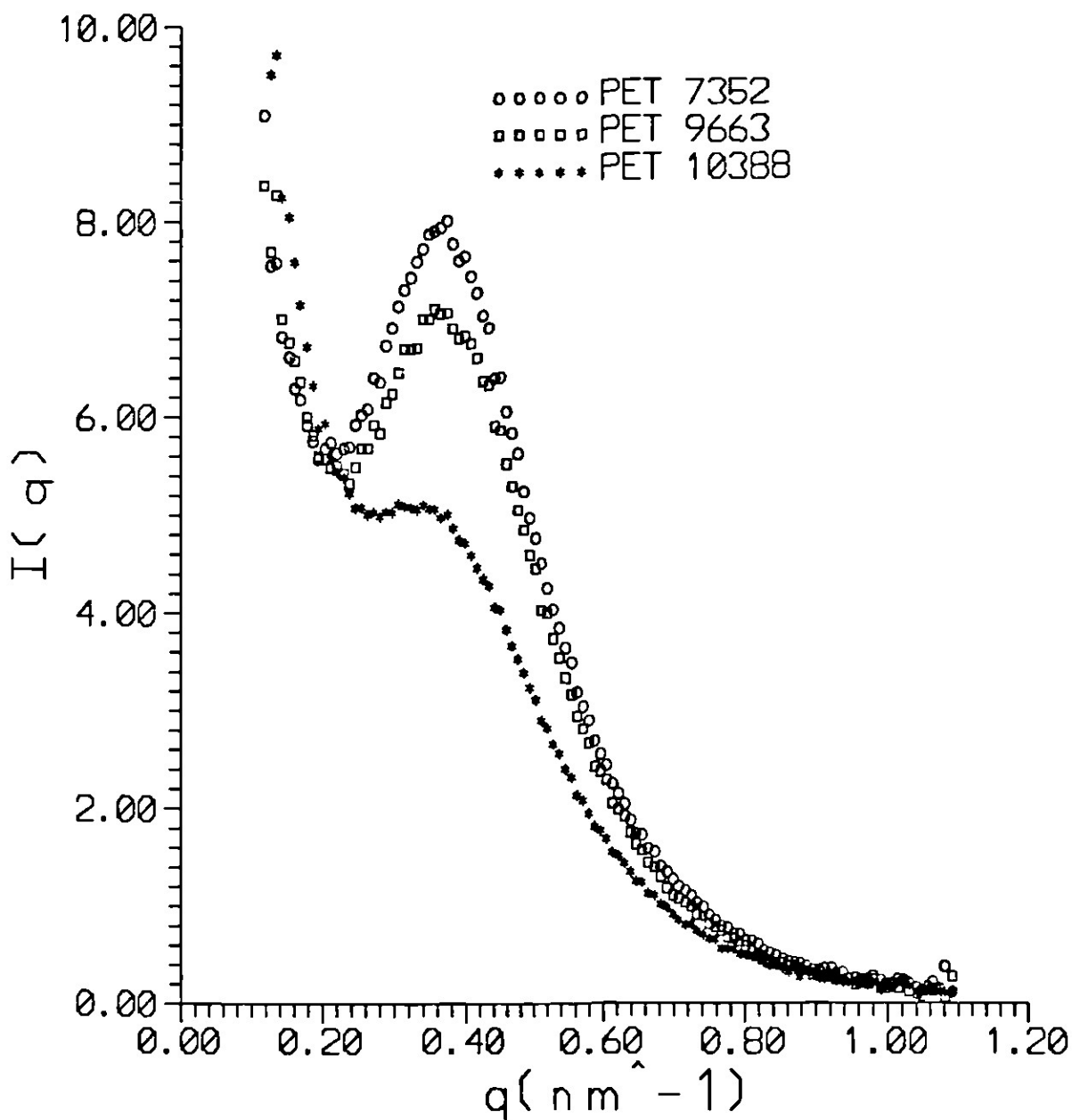


Figura 4.1 PET isotérmicamente cristalizado a partir del estado fundido con distancia detector-muestra de 5.119m

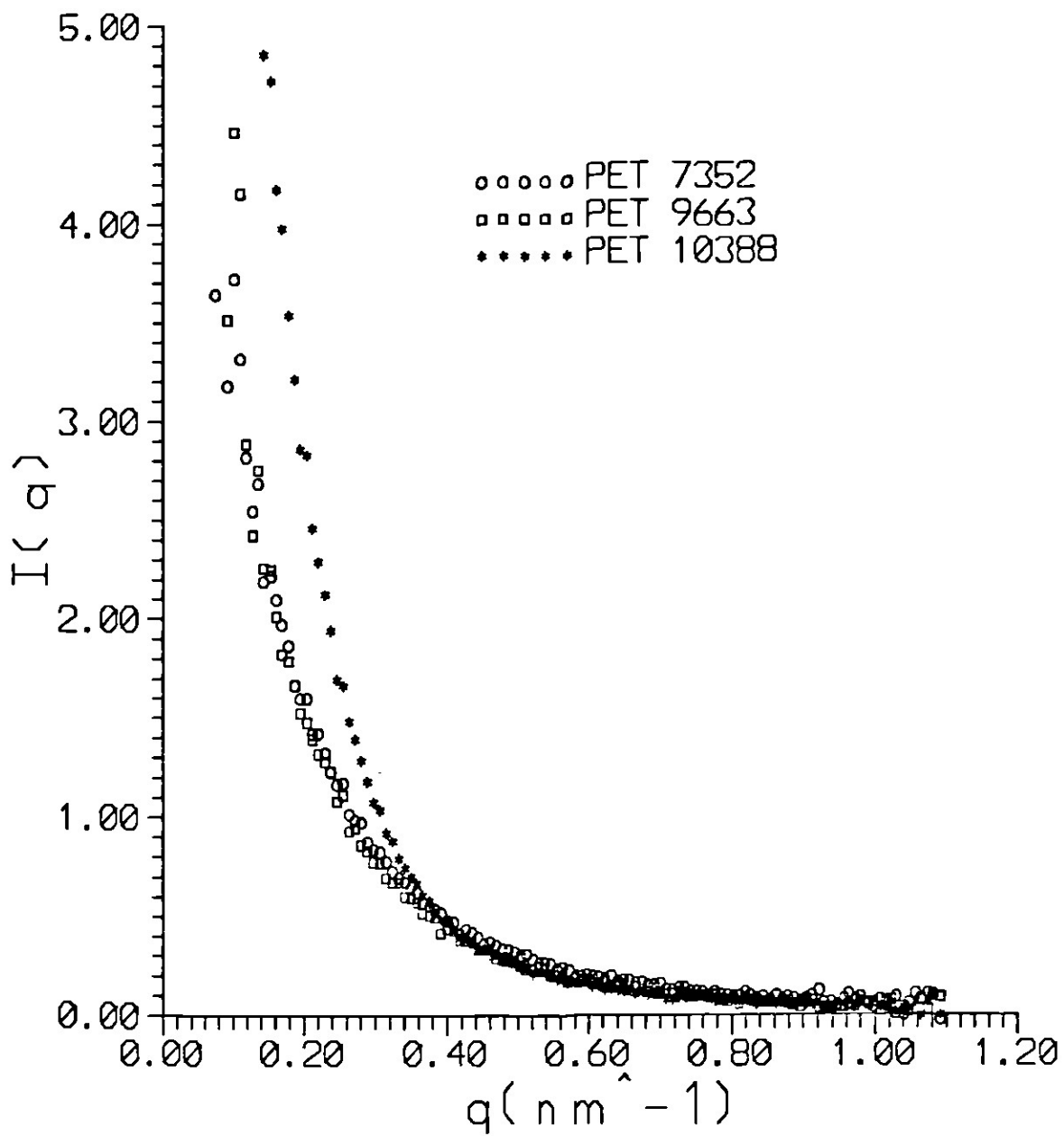


Figura 4.2 PET amorfo con distancia del detector a la muestra de 5.119m

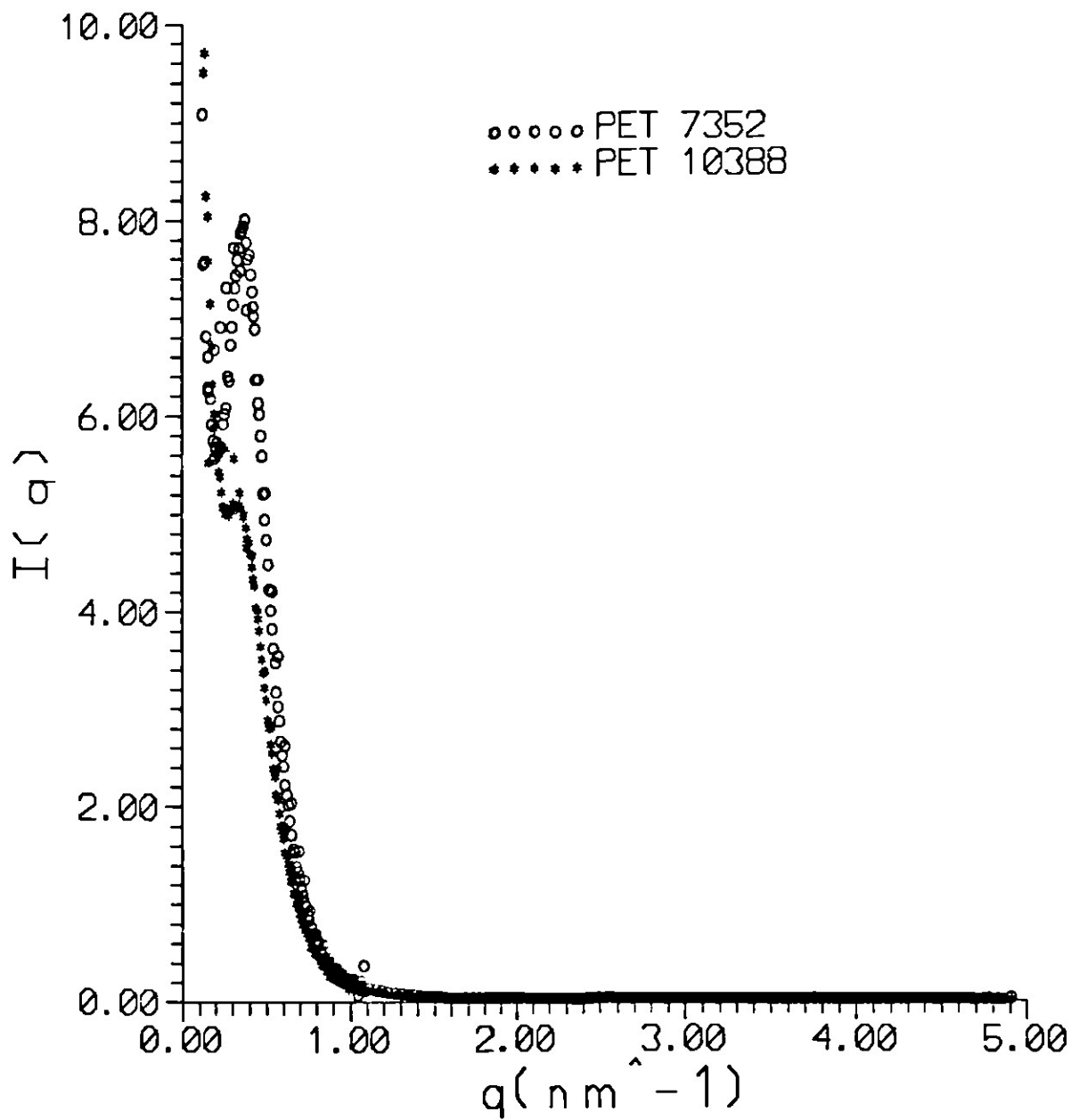


Figura 4.3 PET isotérmicamente cristalizado a partir del estado fundido con distancias detector-muestra de 5.119m y 1.119m

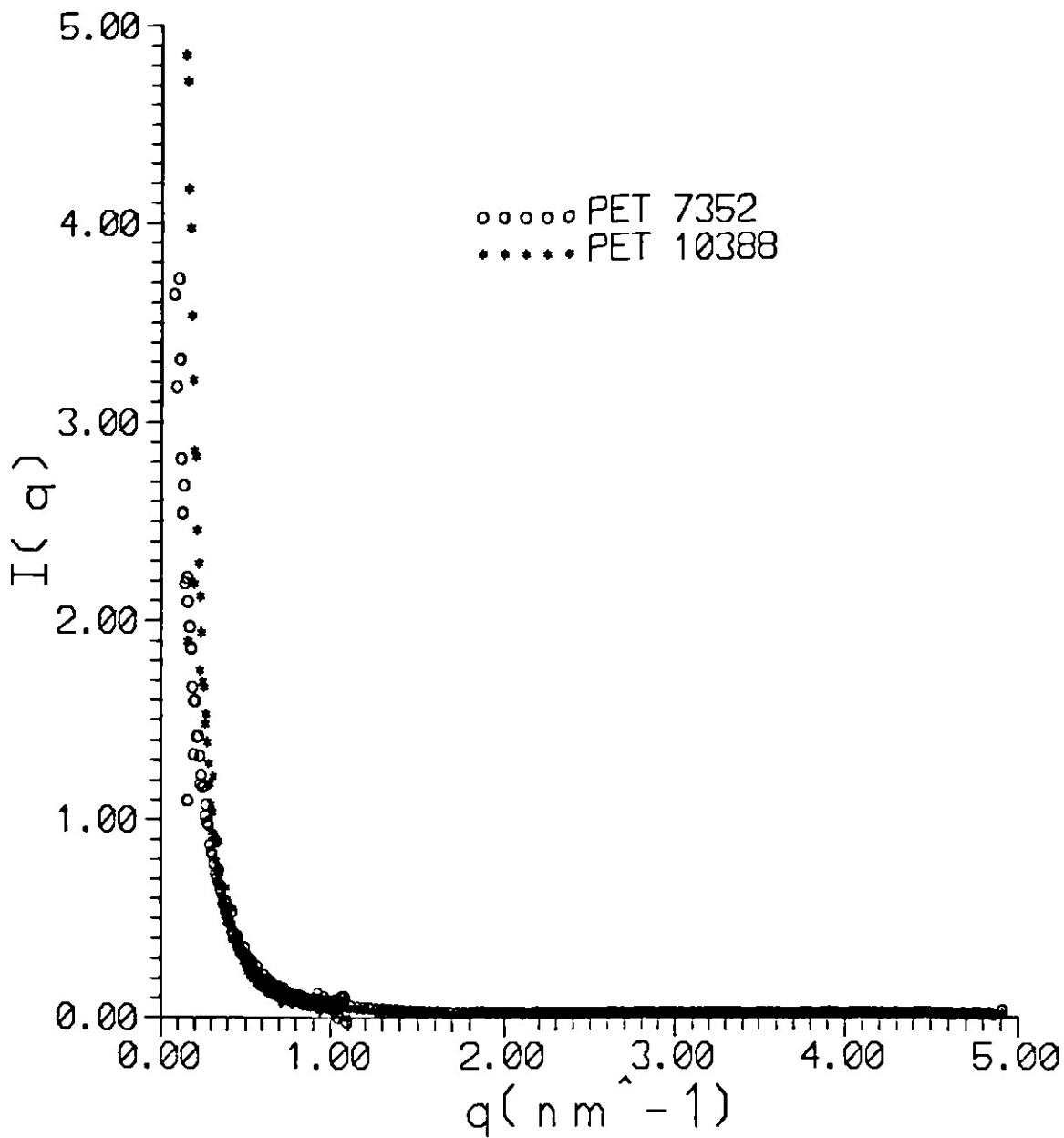


Figura 4.4 PET amorfo con distancias detector-muestra de 5.119m y 1.119m

## 5 DISCUSION DE RESULTADOS

Los efectos de las correcciones realizadas a las curvas de intensidad de dispersión en  $\gamma_1(r)$  y  $g_1(r)$  son el punto principal en éste trabajo por lo que se procederá a discutirlos en los siguientes párrafos. Es importante señalar que el análisis de estos resultados es puramente cualitativo y a nivel global ya que no se discutirá el efecto de las muestras respecto de su naturaleza sino la optimización de los cálculos de morfología a través de los códigos de cómputo elaborados para éste fin.

Las correcciones de intensidad de dispersión así como la obtención de  $\gamma_1(r)$  y  $g_1(r)$  se realizaron mediante los códigos de cómputo presentados en el Apéndice A. Cabe mencionar que debido a que la función  $g_1(r)$  se puede evaluar solamente si se presenta una región en la cual exista la Ley de Porod (Sección 2 3 2 1) ésta solamente fué evaluada para su comparación en los casos que implicaron ya sea aproximaciones a la ley de Porod o aplicación de la misma.

### **Análisis de la Función de Correlación Unidimensional $\gamma_1(r)$**

#### **Curvas Experimentales**

La función  $\gamma_1(r)$  se obtuvo para todas las muestras del método A isotérmicamente cristalizadas así como para la muestra 7352 en estado amorfo. Tales funciones se presentan en las Figs. 5.1. y 5.2 respectivamente. Por otro lado, para el método B se analizaron las muestras 7352 y 10388 isotérmicamente así como la muestra 7352 en estado amorfo. Las funciones se muestran en las Figs. 5.3 y 5.4.

Comparando las funciones  $\gamma_1(r)$  obtenidas a partir del método A y con el método B presentadas en las Figs 5 1 y 5 3 se observa que las funciones del método A muestran una

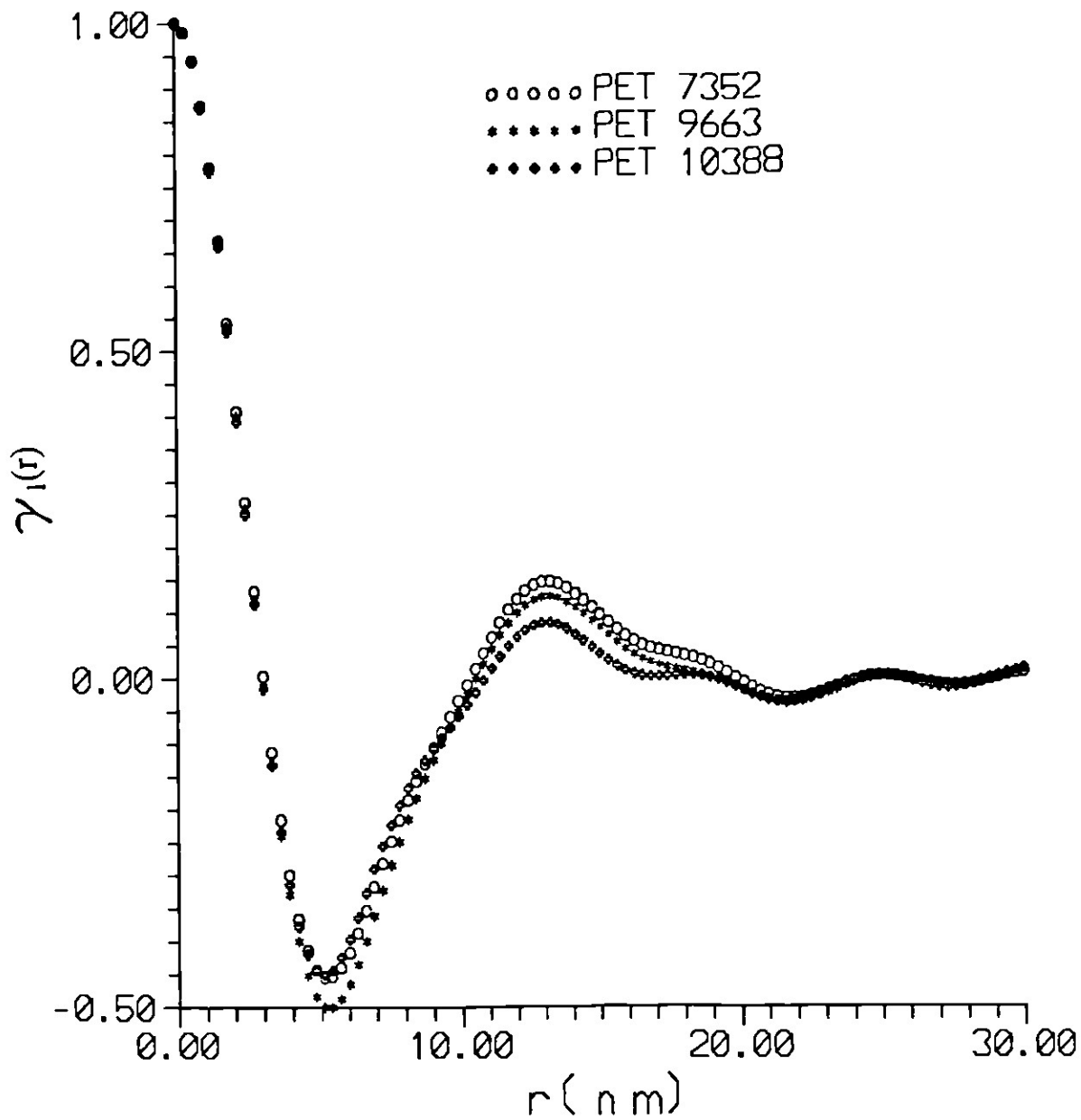


Figura 5.1 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos experimentales de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

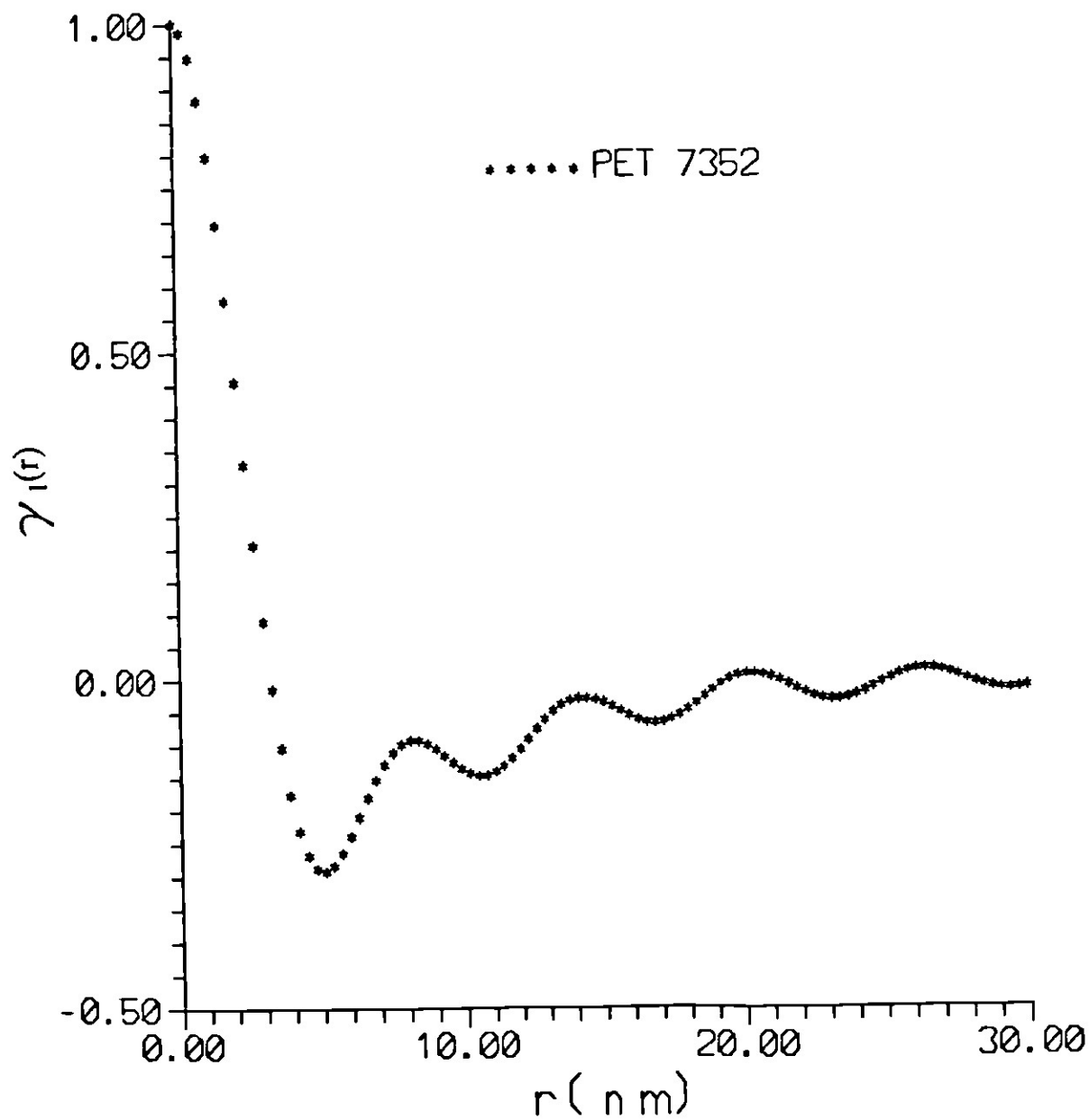


Figura 5.2 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada a partir de datos experimentales de PET amorfo de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)



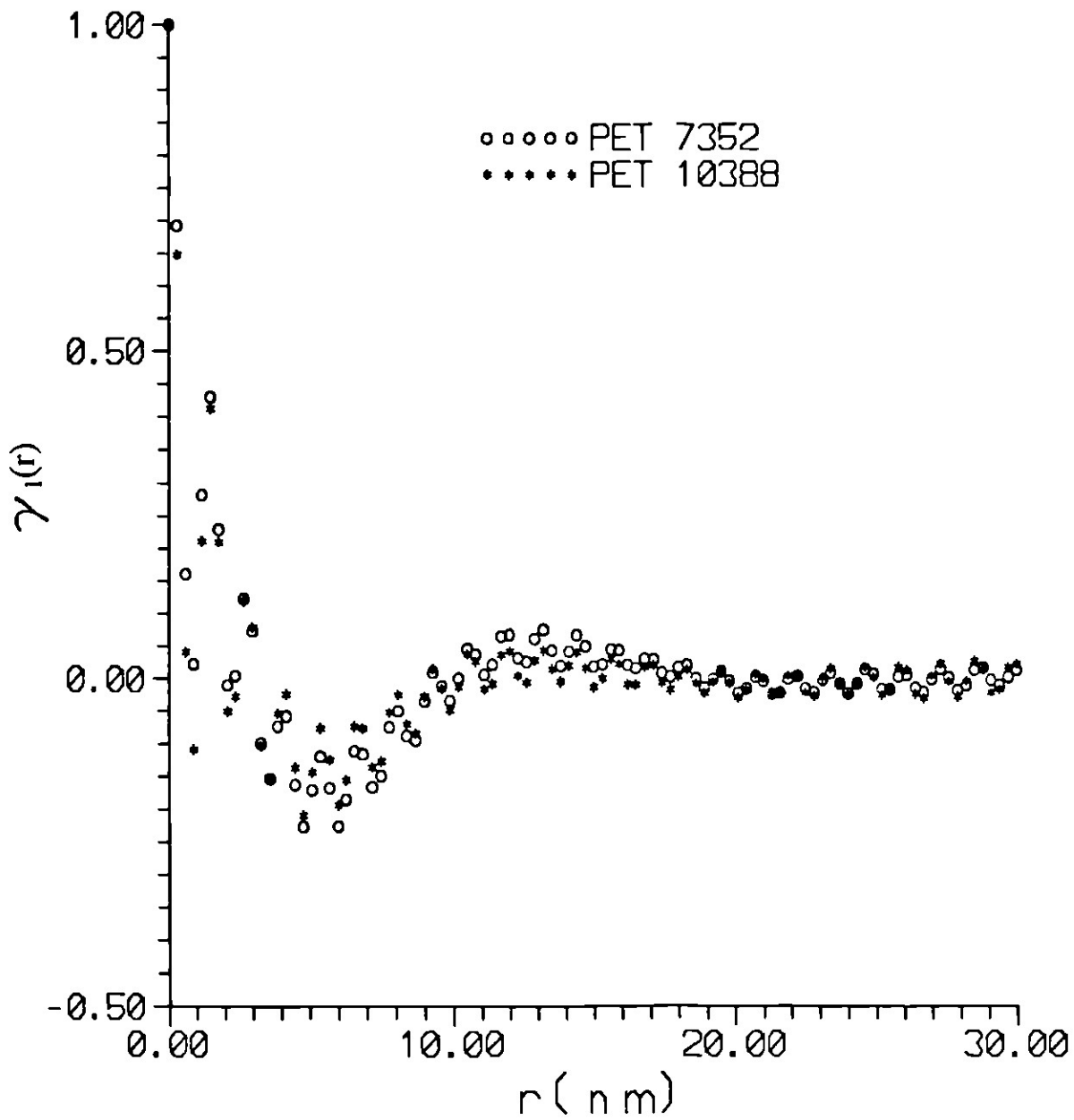


Figura 5.3 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos experimentales de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

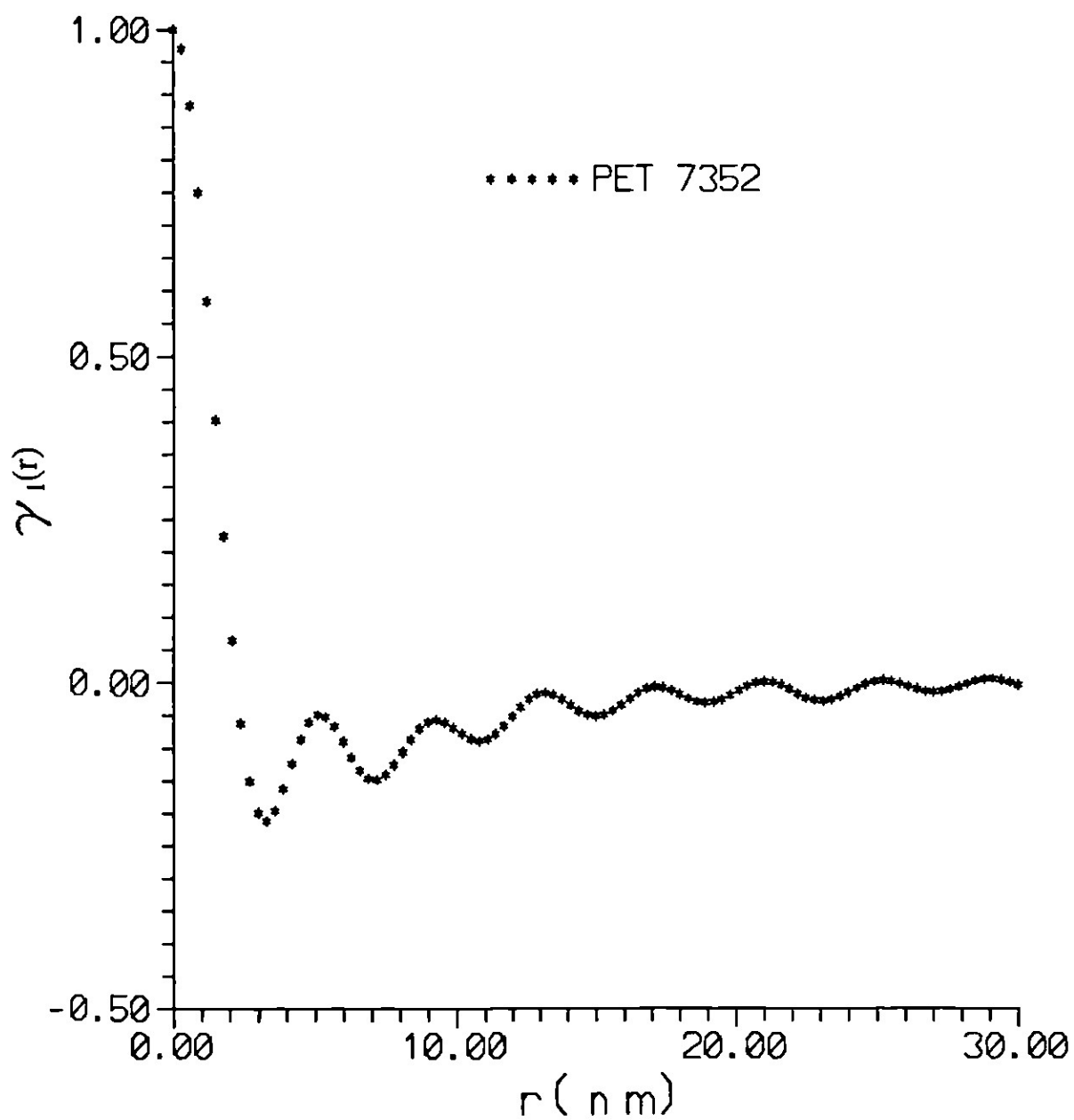


Figura 5.4 Función de correlación unidiemnsional  $\gamma_1(r)$  calculada a partir de datos experimentales de PET amorfo de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

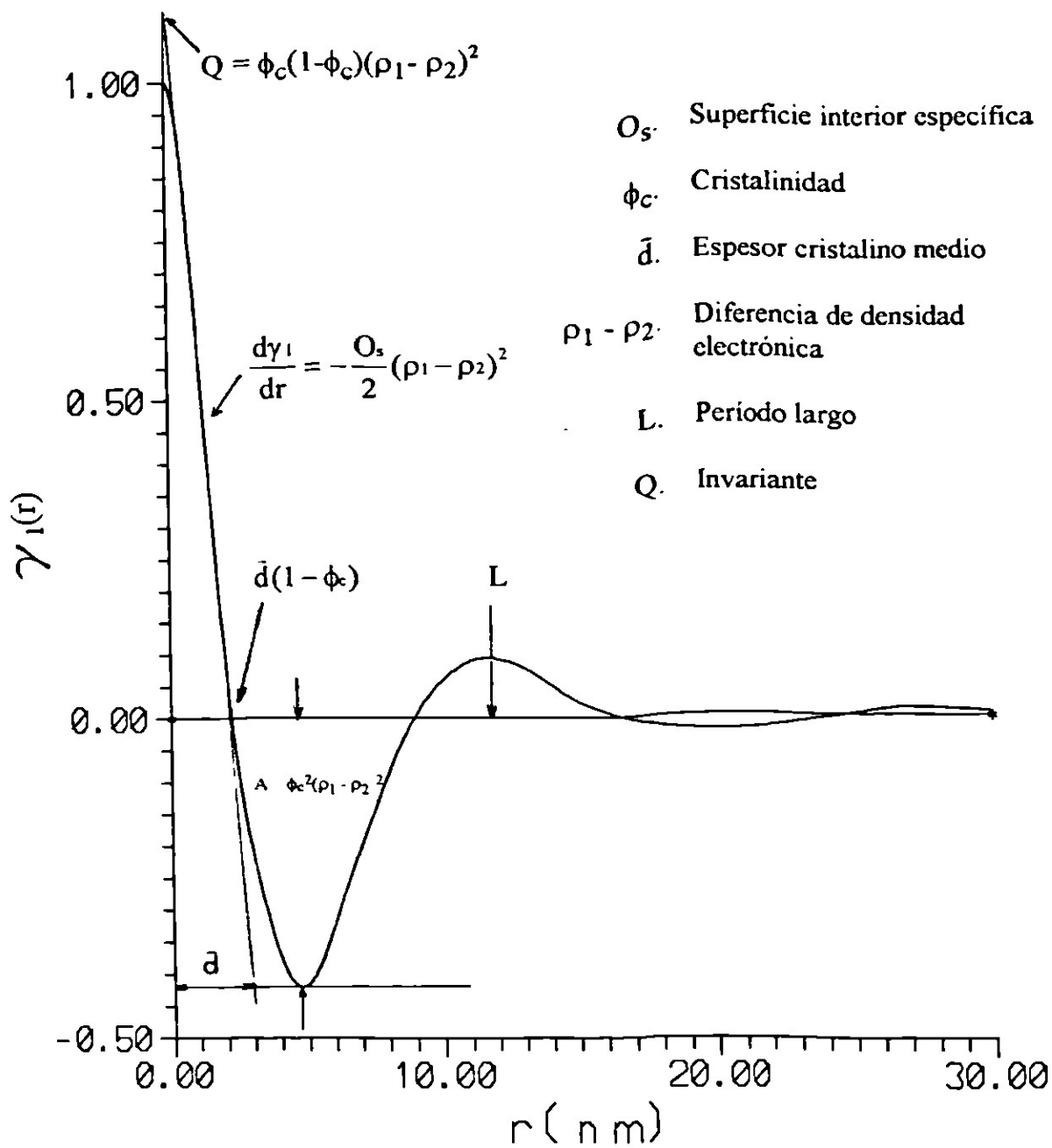


Figura 5.5 Propiedades generales de la función de correlación unidimensional para un polímero semicristalino [Strobl, *et al.*, 1980]

menor dispersión de datos. Esto es debido a que existe una mayor dispersión en la curva de intensidad en las muestras del método B sobre todo en la región de la unión de las dos curvas así como en la región de ángulos altos. Es importante resaltar que las funciones del método B muestran el primer mínimo con mucho menor altura. Esto se debe a que el valor calculado de la Invariante (Ec. 2.28), mediante el cual se normaliza  $\gamma_1(r)$ , es mayor en las muestras del método B que en las muestras del método A ya que se cubre un mayor rango de  $q$ . Se observa también en las Figs 5.1 y 5.3 que  $\gamma_1(r)$  presenta ondulaciones sobre todo a valores altos de  $r$  como lo observó Defoor [1992].

Las Figs. 5.2 y 5.4 muestran curvas típicas de  $\gamma_1(r)$  para materiales amorfos en donde el primer máximo de  $\gamma_1(r)$  nunca atraviesa el eje X y se mantiene en la región negativa. Al igual que para muestras isotérmicamente cristalizadas la función  $\gamma_1(r)$  obtenida a partir del método A presenta una menor dispersión de datos que la obtenida a partir del método B. Sin embargo, argüir cualquier diferencia entre curvas en éste caso no tiene ninguna validez ya que la esencia del método de la función de correlación unidimensional es tener dos fases presentes en el sistema [Strobl *et al.*, 1980] siendo que en éste caso solo se tiene una. Una curva típica para el cálculo de morfología basado en la función de correlación se presenta en la Fig. 5.5

### **Curvas con Ajuste Polinomial**

La función  $\gamma_1(r)$  se evaluó para tres muestras por el método A y para dos por el método B cristalizadas isotérmicamente. El procedimiento de ajuste de datos fue a través de aproximaciones por mínimos cuadrados (sección 2.2.4.3.2). Los resultados de tales evaluaciones se presentan en las Figs 5.6 y 5.7. En este caso se puede observar que la forma de las funciones  $\gamma_1(r)$  no muestra cambio respecto de las curvas experimentales sin ningún ajuste polinomial. Sin embargo se observa una ligera diferencia en la altura del primer

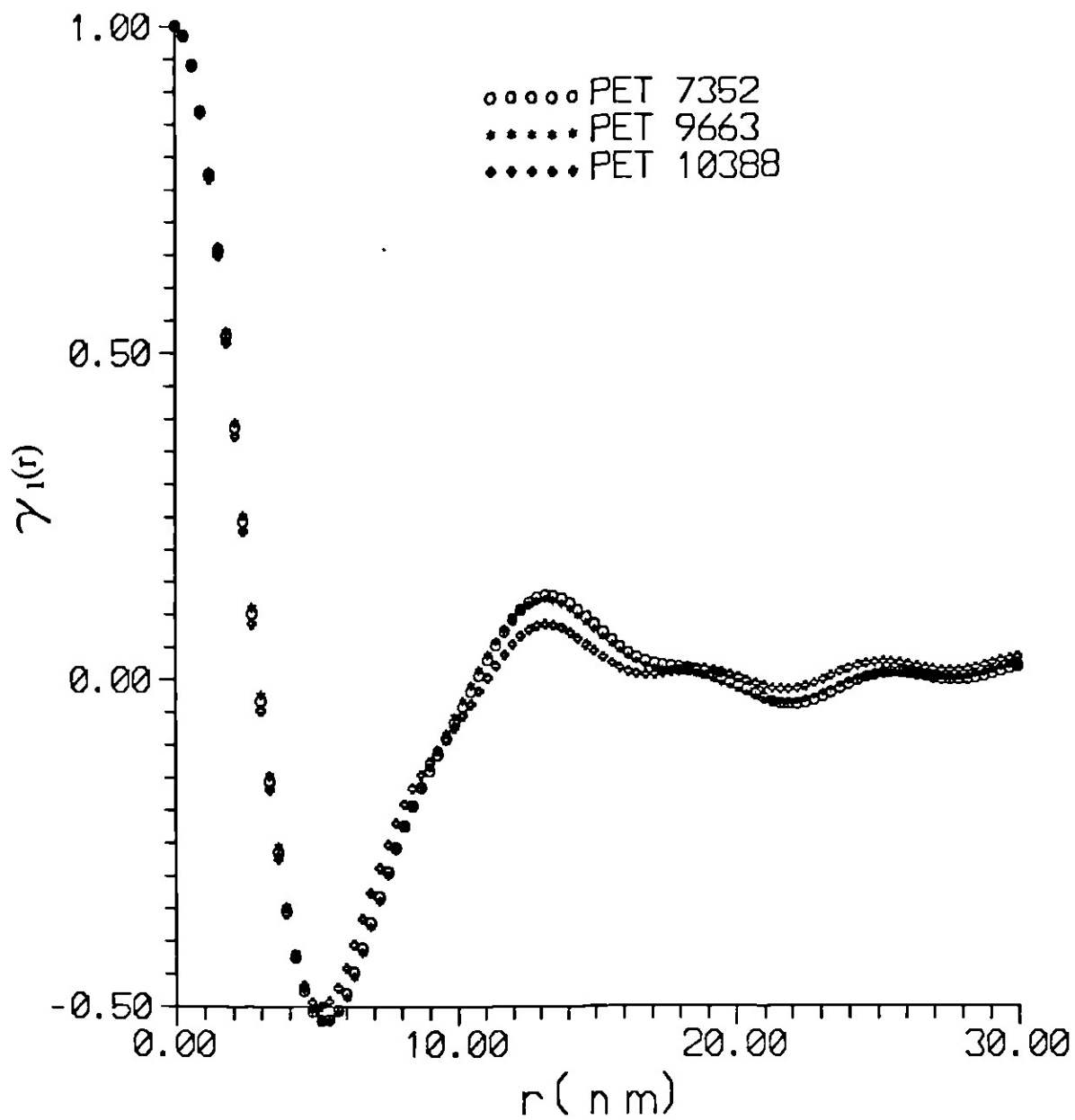


Figura 5.6 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos ajustados polinomialmente de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

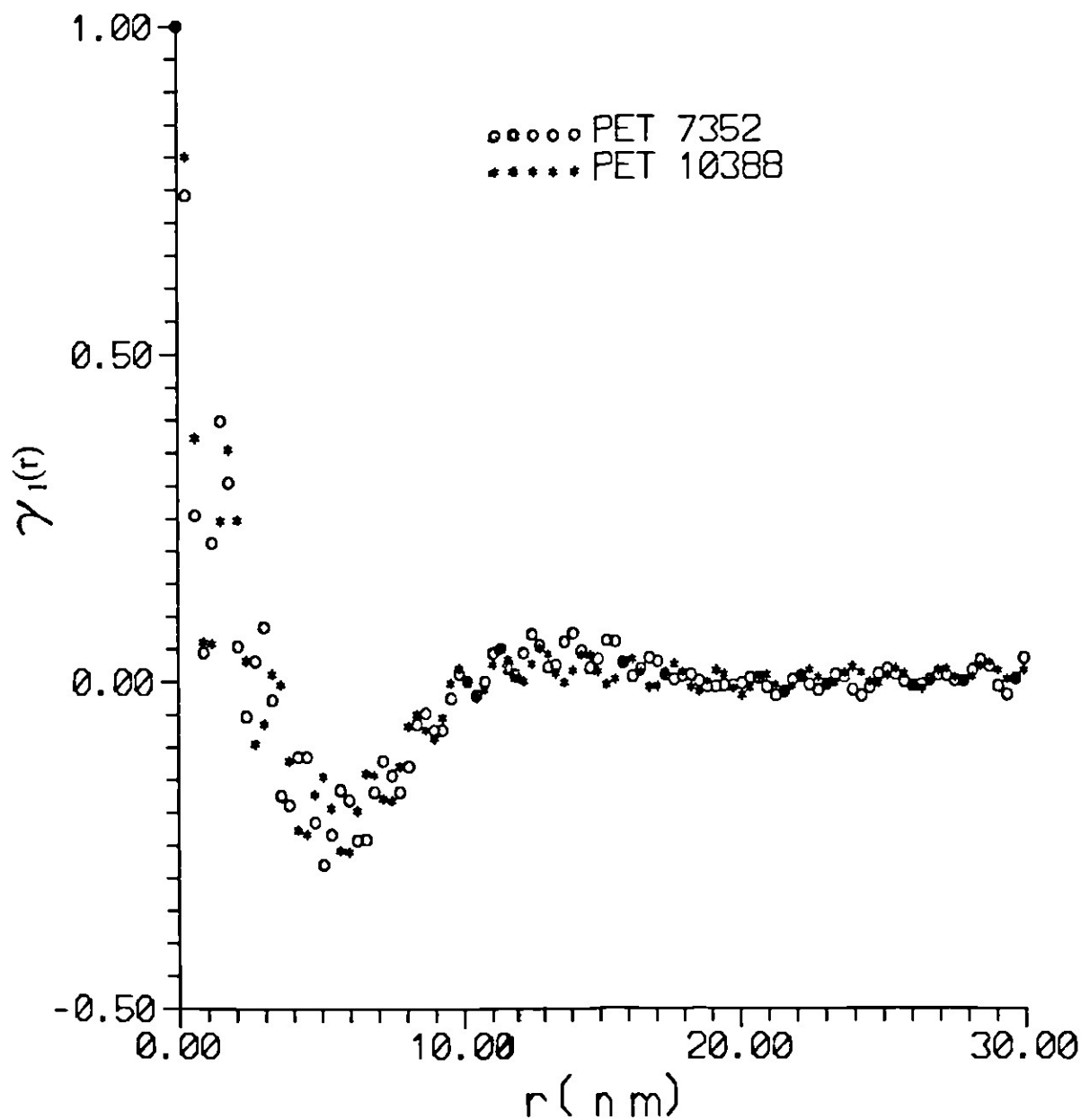


Figura 5.7 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos ajustados polinomialmente de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

mínimo el cual en el caso de curvas ajustadas fué ligeramente menor. Esto se debe a que en el suavizado se incluyó la eliminación de algunos datos los cuales se encontraban fuera de la tendencia de la curva experimental. En ésta forma se disminuye el valor de la intensidad de dispersión total (invariante; ver Ec. 2.28).

### **Curvas con Extrapolación a Valores de $q$ muy Bajos $I(0)$**

Esta corrección en los datos de dispersión es requerida en los cálculos de morfología ya que es el límite inferior en las evaluaciones que implican integraciones desde valores de  $q=0$  hasta  $q=\infty$ . La función  $\gamma_1(r)$  se obtuvo para tres muestras por el método A y para dos por el método B todas cristalizadas isotérmicamente. Como se mencionó anteriormente en éste caso es posible aplicar cuatro métodos de extrapolación los cuales están implementados en el código de computo "INTEEXT0.BAS" del Apéndice A. Las posibilidades de evaluación van desde aproximaciones lineales hasta polinomiales. Sin embargo, de acuerdo a las curvas de dispersión que se analizaron, el método de Debye (Ec. 2.22) fué el más adecuado para realizar la extrapolación hasta  $I(0)$  en todas las curvas ajustadas.

Los resultados de las evaluaciones de  $\gamma_1(r)$  se presentan en las Figs 5.8 y 5.9. En este caso se puede observar que la forma de las funciones  $\gamma_1(r)$  no muestra gran diferencia respecto de las curvas ajustadas no extrapoladas. Sin embargo, existe un ligero cambio en cuanto a la altura del primer mínimo del método A, el cual en el caso de las curvas ajustadas fue mayor. Esto se debe a que la extrapolación aumenta el valor de la intensidad de dispersión total (invariante, ver Ec. 2.28) siendo esto más notorio en una curva que cubre un rango pequeño de  $q$ .

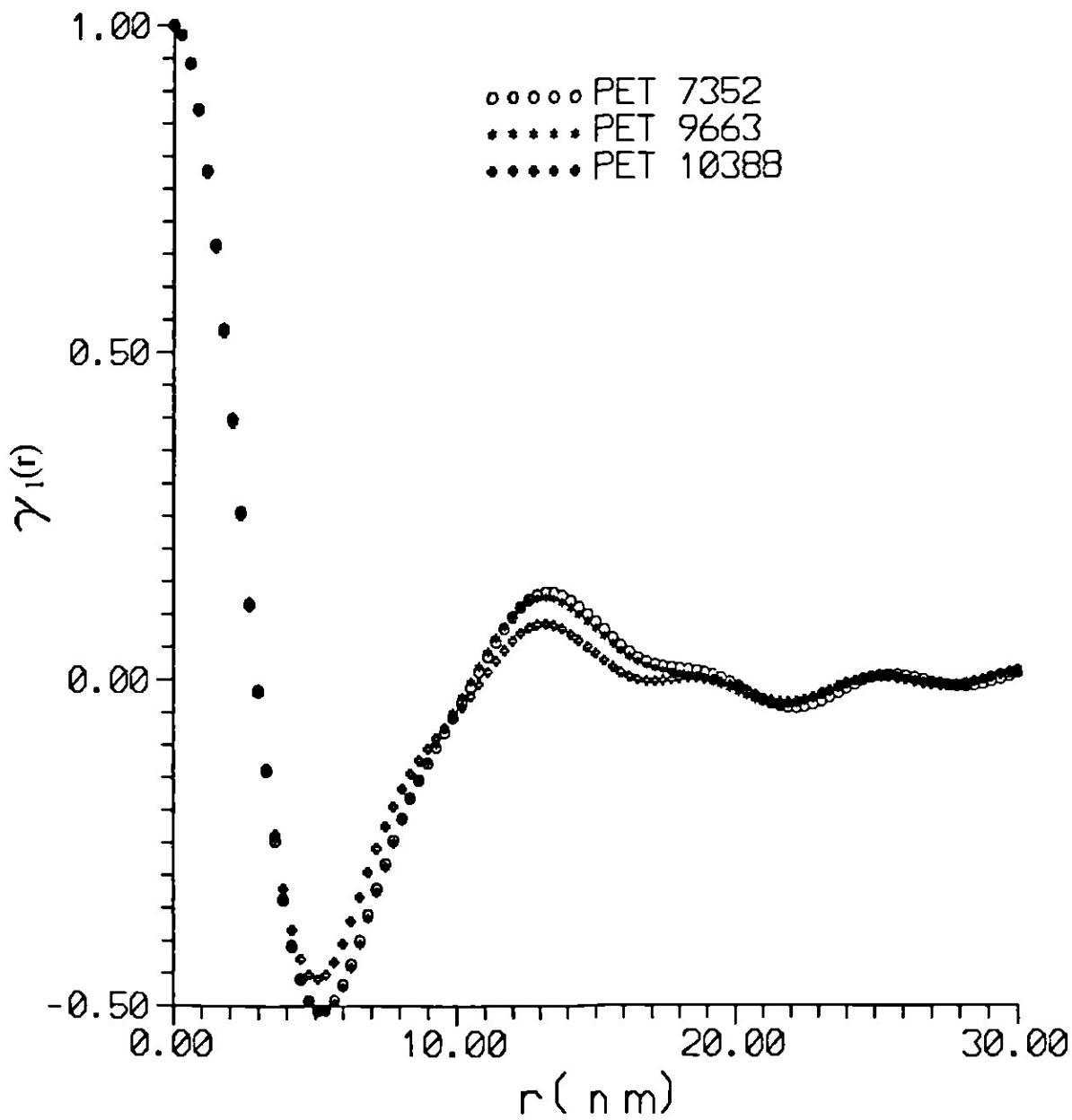


Figura 5.8 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos extrapolados a  $I(0)$  de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)



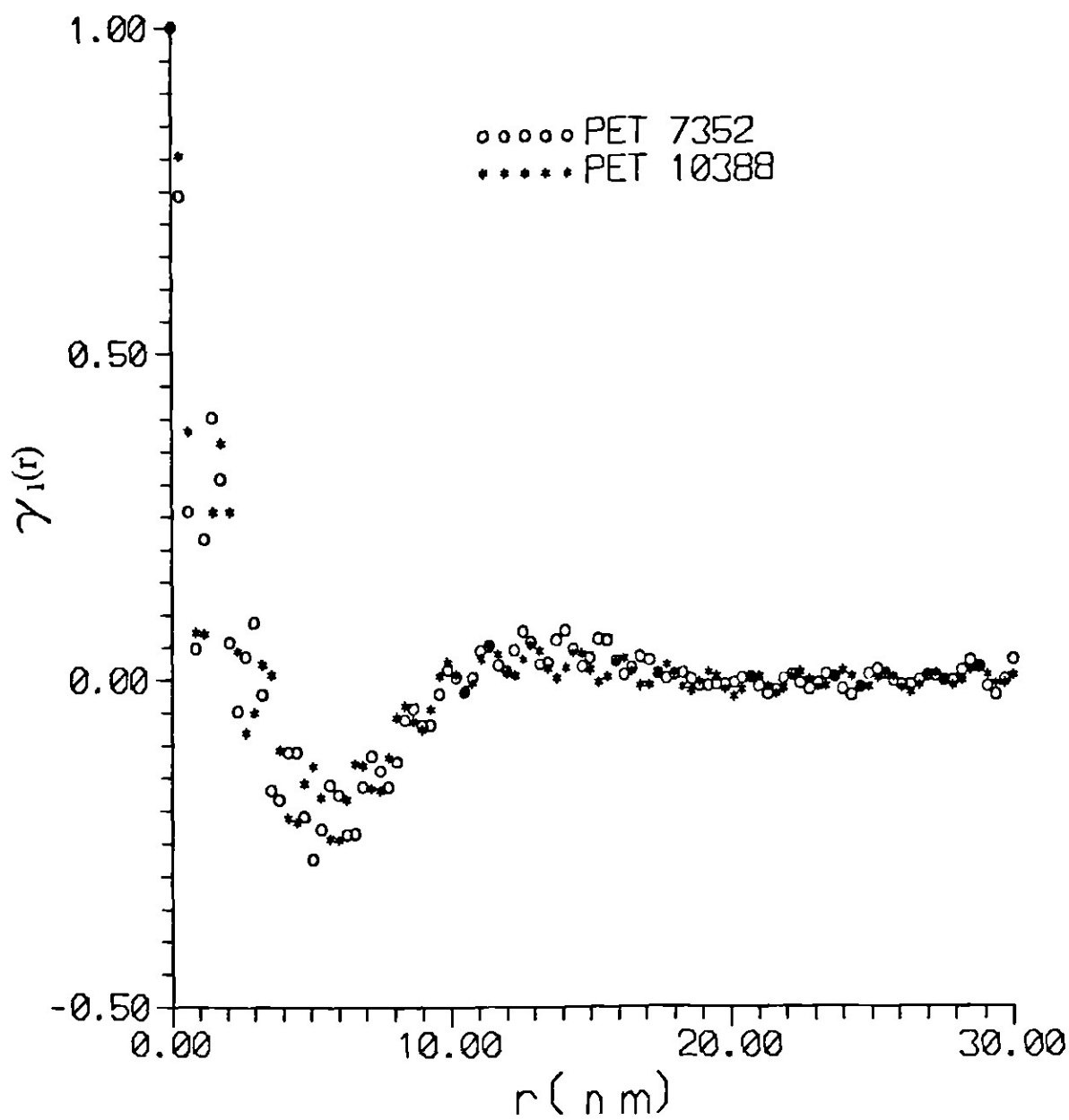


Figura 5.9 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos extrapolados a  $I(0)$  de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

## **Efecto de la Intensidad de Trasfondo**

Como se mencionó en la Sec. 2.2.4.3.3 existe un efecto de trasfondo en las curvas de intensidad de dispersión experimentales (Ec. 2.33) por lo que es necesario eliminarlo. En este caso es posible realizar la eliminación de tal trasfondo denominado  $I_B$  mediante cuatro métodos los cuales están implementados en el código de cómputo "INTEOBSE.BAS" del Apéndice A. Estos van desde fijar el valor de  $I_B$  arbitrariamente hasta métodos teóricos como los que se mencionan en la sección 2.2.4.3.3 por ejemplo los métodos de Ruland [1971, 1977] y Vonk [1973]. La función  $\gamma_1(r)$  se evaluó para tres muestras del método A y para dos del método B todas isotérmicamente cristalizadas. Los resultados de tales evaluaciones se muestran en las Figs 5.10 y 5.11 para dos casos. En las curvas usadas para el método A, debido a que no se pudo aplicar ningún método propuesto en la literatura con bases teóricas se fijó arbitrariamente el valor de  $I_B$  más conveniente. En las curvas del método B se aplicó el método de la Constante de Ruland [1971; ver también Ec 2.36] para obtener el valor de  $I_B$ .

De los resultados anteriores por el método A y de acuerdo a la Fig. 5.10 se observa que las funciones  $\gamma_1(r)$  ahora obtenidas con datos ajustados, extrapolados a  $I(0)$  y sin intensidad de trasfondo se modifican en cuanto a las ondulaciones que existían previamente. Por otro lado, las curvas del método B presentan un cambio significativo debido a que en las funciones  $\gamma_1(r)$  se disminuye notoriamente la dispersión de los datos resultantes al eliminar la intensidad de trasfondo. No obstante, todavía se pueden observar ciertas fluctuaciones. Es necesario mencionar que debido a que la evaluación de  $I_B$  es un paso crítico se debe optimizar su valor en cada curva. Otra observación es que debido a que el valor de la Invariante disminuye en ambos métodos la altura del primer mínimo aumenta.

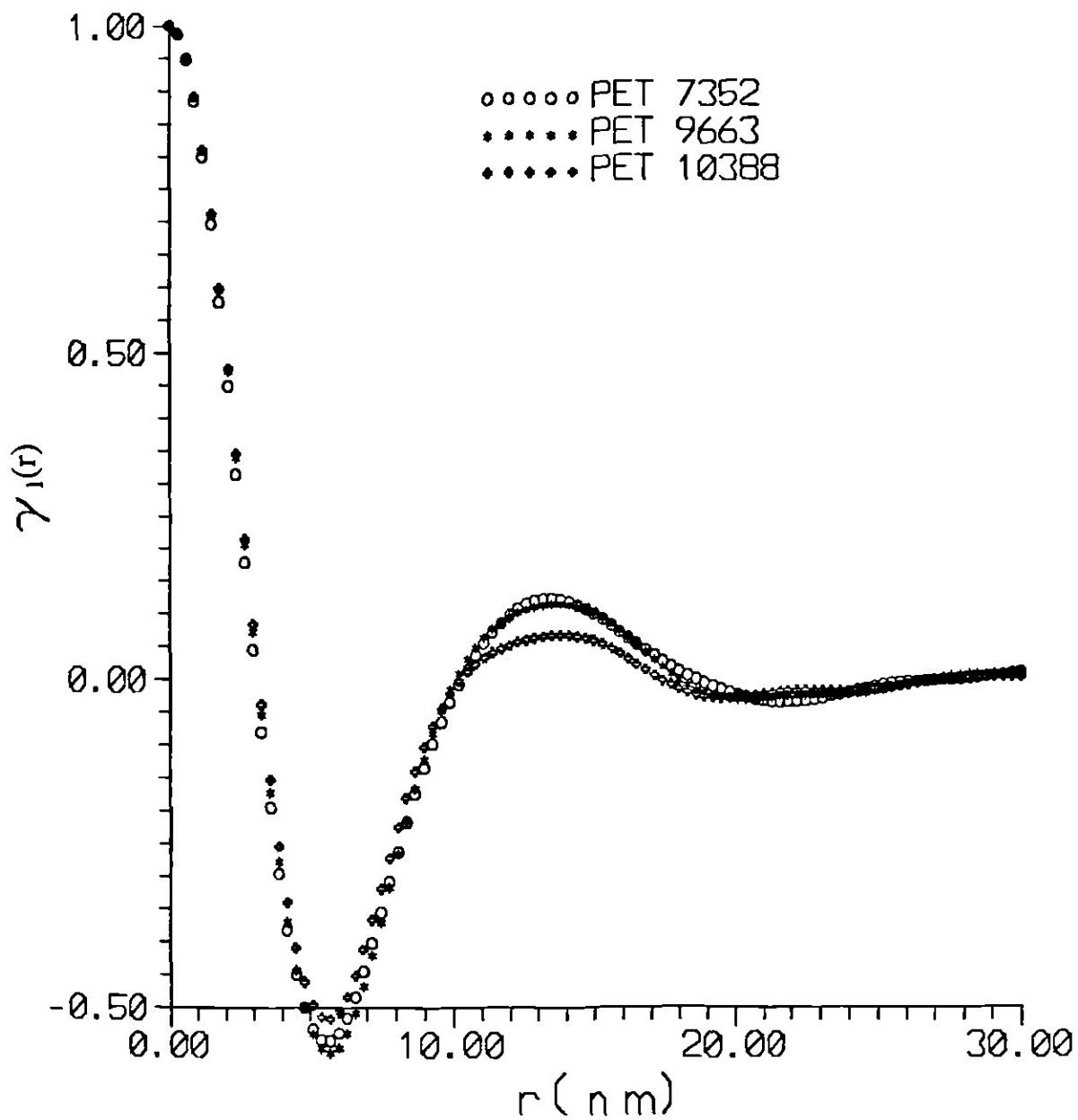


Figura 5.10 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos sin intensidad de trasfondo de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

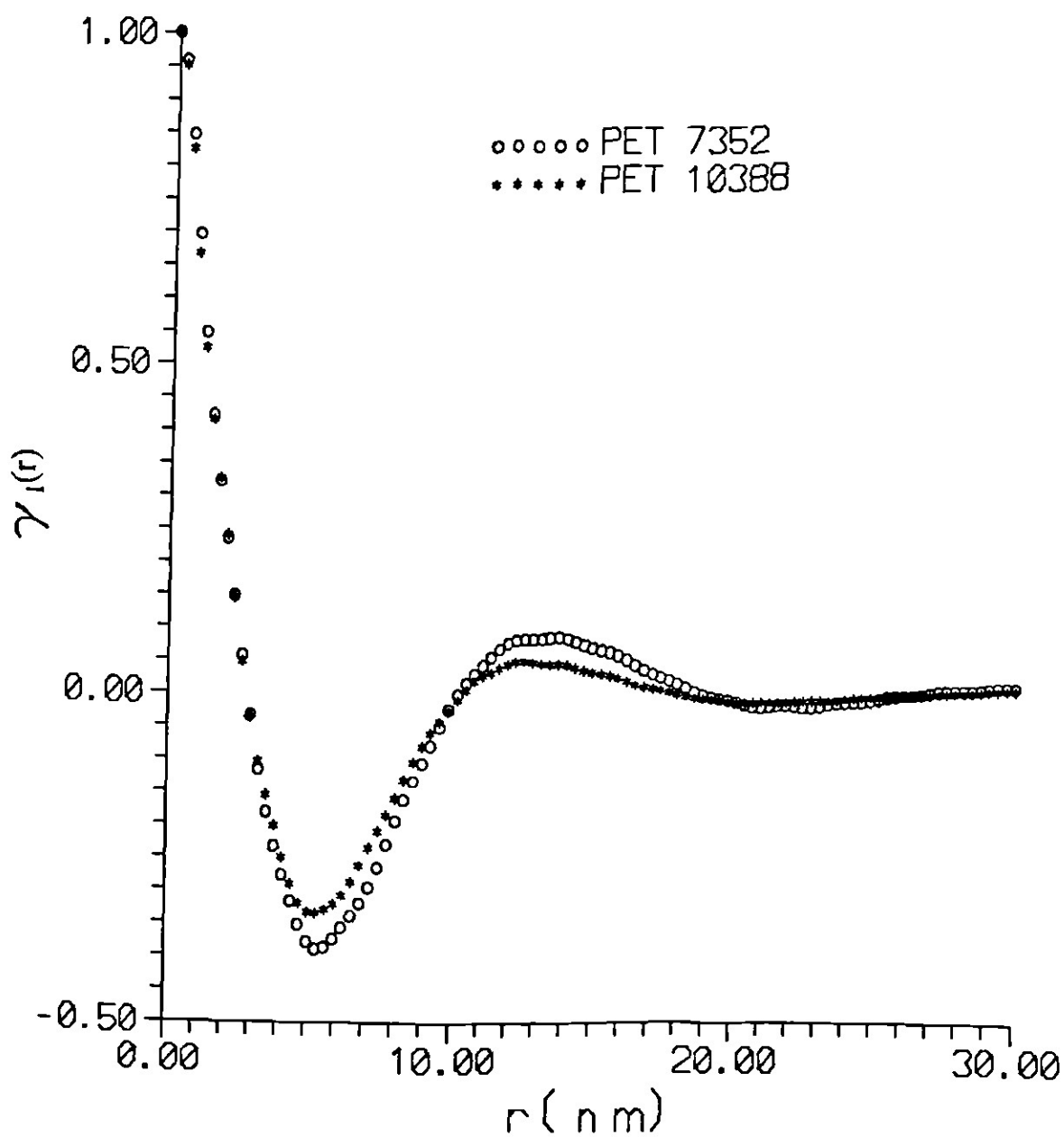


Figura 5.11 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos sin intensidad de trasfondo de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

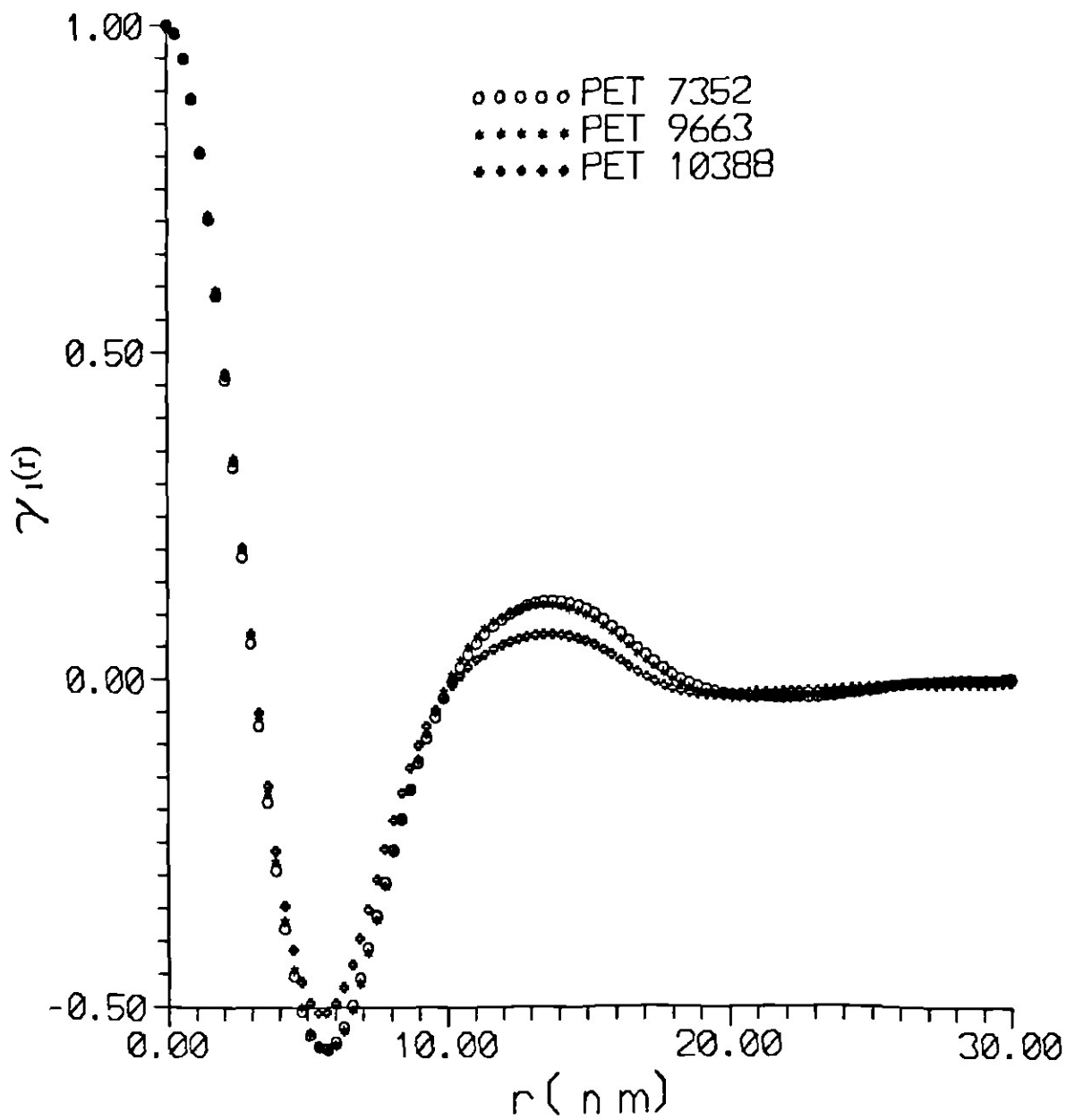


Figura 5.12 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos aproximados a la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

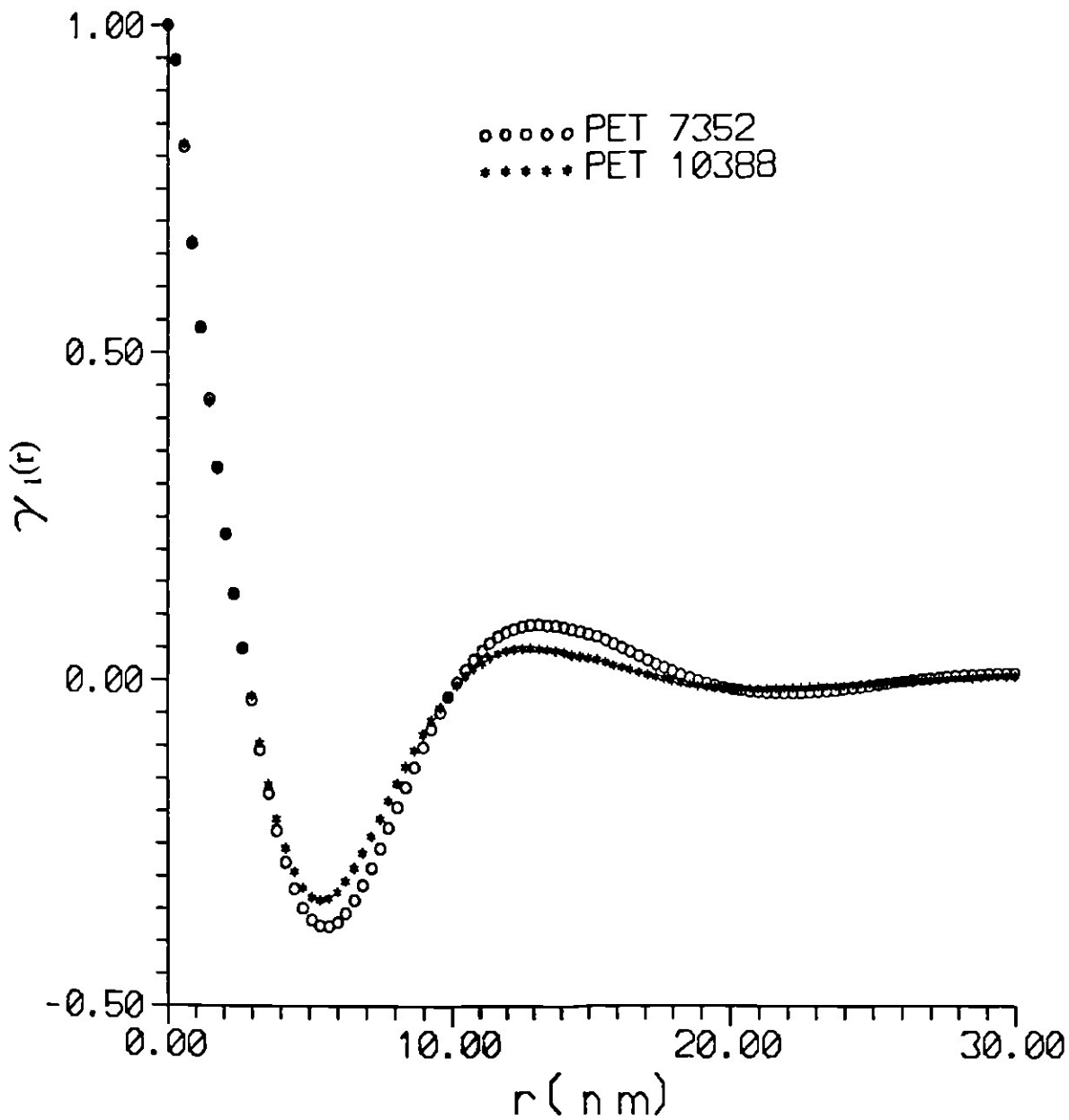


Figura 5.13 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos aproximados a la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

### **Efecto del uso de Aproximaciones a la Ley de Porod**

Debido a que una gráfica de  $I(q)q^4$  contra  $q^2$  muestra una pendiente negativa en valores grandes de  $q$  y no un valor constante de  $I(q)q^4$  como lo predice la ley de Porod para un sistema con límites bien definidos, la región en valores altos de  $q^2$  se puede aproximar a la ley de Porod mediante cualquiera de los modelos expuestos en la sección 2.2.4.3.3. Estos son el modelo lineal, modelo sigmoidal y modelo sigmoidal expandido.

En un modelo de dos fases real existe una interfase difusa (sección 2.2.4.3.3). Se conocen tres métodos para la evaluación del espesor de tal interfase los cuales están implementados en el código de cómputo "INTEAPRO.BAS" del apéndice A y que van desde un modelo lineal para la forma de la interfase hasta un aproximación tipo sigmoidal. El espesor de tal interfase para los métodos A y B se evaluó de acuerdo al modelo sigmoidal expandido (Ec. 2.41). y con los parámetros obtenidos aplicando la Ec. 2.42 se extrapoló el valor de la intensidad de dispersión sin intensidad de trasfondo hasta infinito con objeto de evaluar las funciones  $\gamma_1(r)$ . La función  $\gamma_1(r)$  se obtuvo para tres muestras por el método A y para dos muestras por el método B todas isotérmicamente cristalizadas. Los resultados de tales evaluaciones se presentan en las Figs 5.12 y 5.13 donde se observa que las funciones  $\gamma_1(r)$  para el método A eliminan en gran medida las ondulaciones remanentes en las curvas sin intensidad de trasfondo. Para el método B también se corrigen las imperfecciones remanentes. En cuanto al primer mínimo se observa que una ligera disminución para los casos del método A debido a que aumenta la Invariante al aumentarse el rango de  $q$ , mientras que para los casos del método B no hay variación debido a que no hay extrapolación solamente un ajuste de la intensidad de dispersión al modelo sigmoidal expandido.

## Efecto de la Aplicación de la Ley de Porod

Como se mencionó en la sección 2.2.4.3.3 la dispersión de rayos X en ángulos bajos en un sistema de dos fases con interfase bien definida sigue el pronóstico de la ley de Porod (Ec 2.26). De acuerdo con Ruland [1971] es posible obtener una región en donde la ley de Porod sea válida mediante la eliminación del espesor de la interfase ( $E$ ). Existen dos métodos para su eliminación denominados modelo sigmooidal expandido [Ruland, 1971] y modelo lineal [Vonk, 1973]. El código de computo "INTEAPRO.BAS" para realizar esta corrección se encuentra en el apéndice A. En éste caso, en ambos métodos A y B se llevó a cabo la eliminación del espesor de la interfase mediante el modelo sigmooidal expandido. Posteriormente, la función  $\gamma_1(r)$  se evaluó para tres muestras del método A y para dos muestras del método B todas isotérmicamente cristalizadas. Los resultados se presentan en las Figs 5.14 y 5.15 en donde se puede observar que las funciones  $\gamma_1(r)$  del método A muestran algunas ondulaciones. Esto se debe a que al corregirse la curva de intensidad por el espesor de la interfase se origina un cambio muy brusco de intensidad lo cual se ha observado origina las ondulaciones en cuestión. Por otro lado, por el método B, las funciones  $\gamma_1(r)$  no muestran ondulaciones debido a que en la corrección por el espesor de la interfase el cambio en la intensidad no fue tan brusco. También se observa un cambio en cuanto al primer mínimo en las funciones  $\gamma_1(r)$  evaluadas para el método A. Esto se debe a que el valor de la invariante aumenta considerablemente debido a que la corrección por el espesor de la interfase elevó todos los valores de intensidad considerablemente. En el caso del método B sólo se observa un cambio ligero en cuanto al primer mínimo ya que el valor del espesor de la interfase fue mucho menor que en el caso del método A.



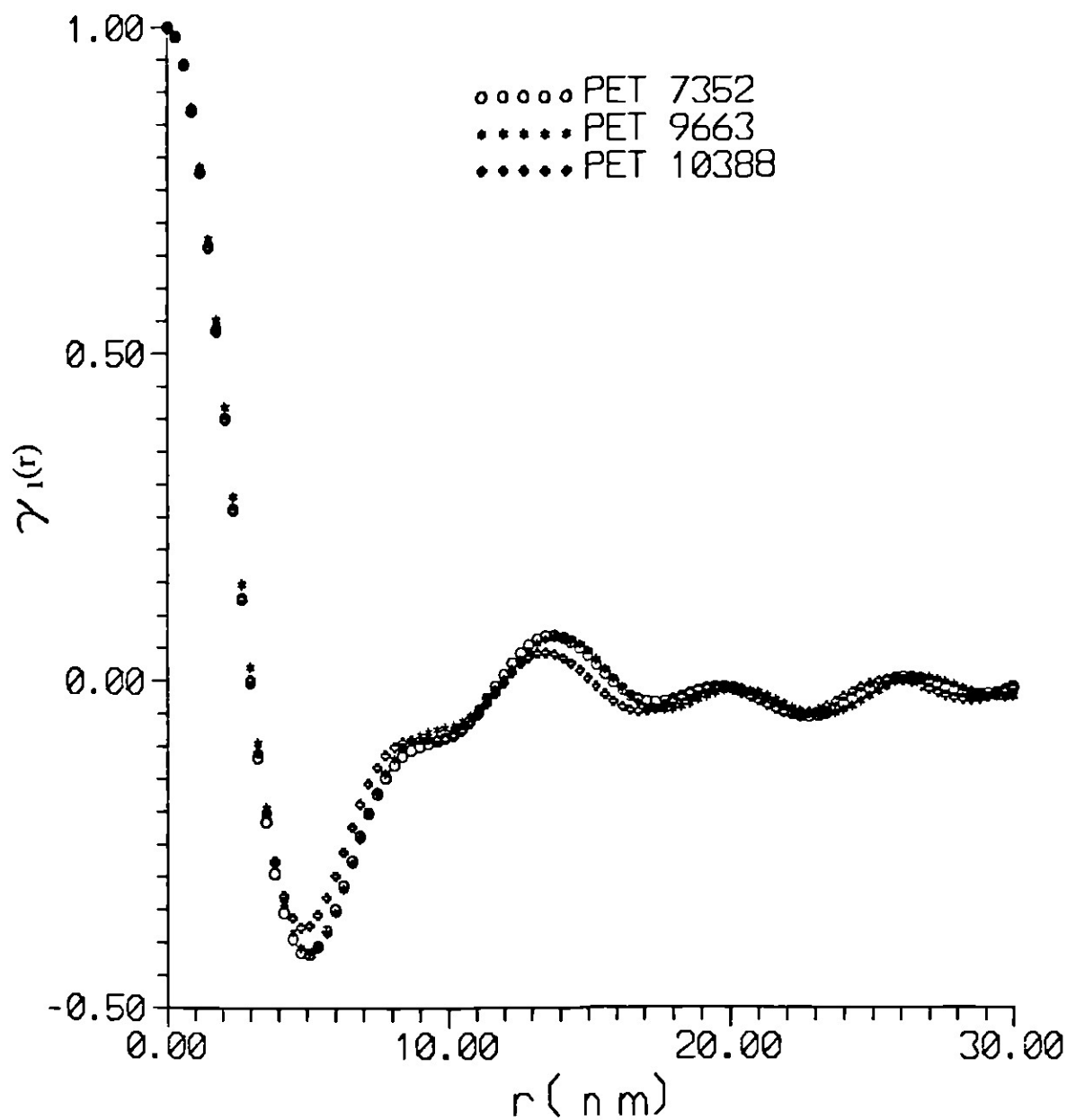


Figura 5.14 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos con ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

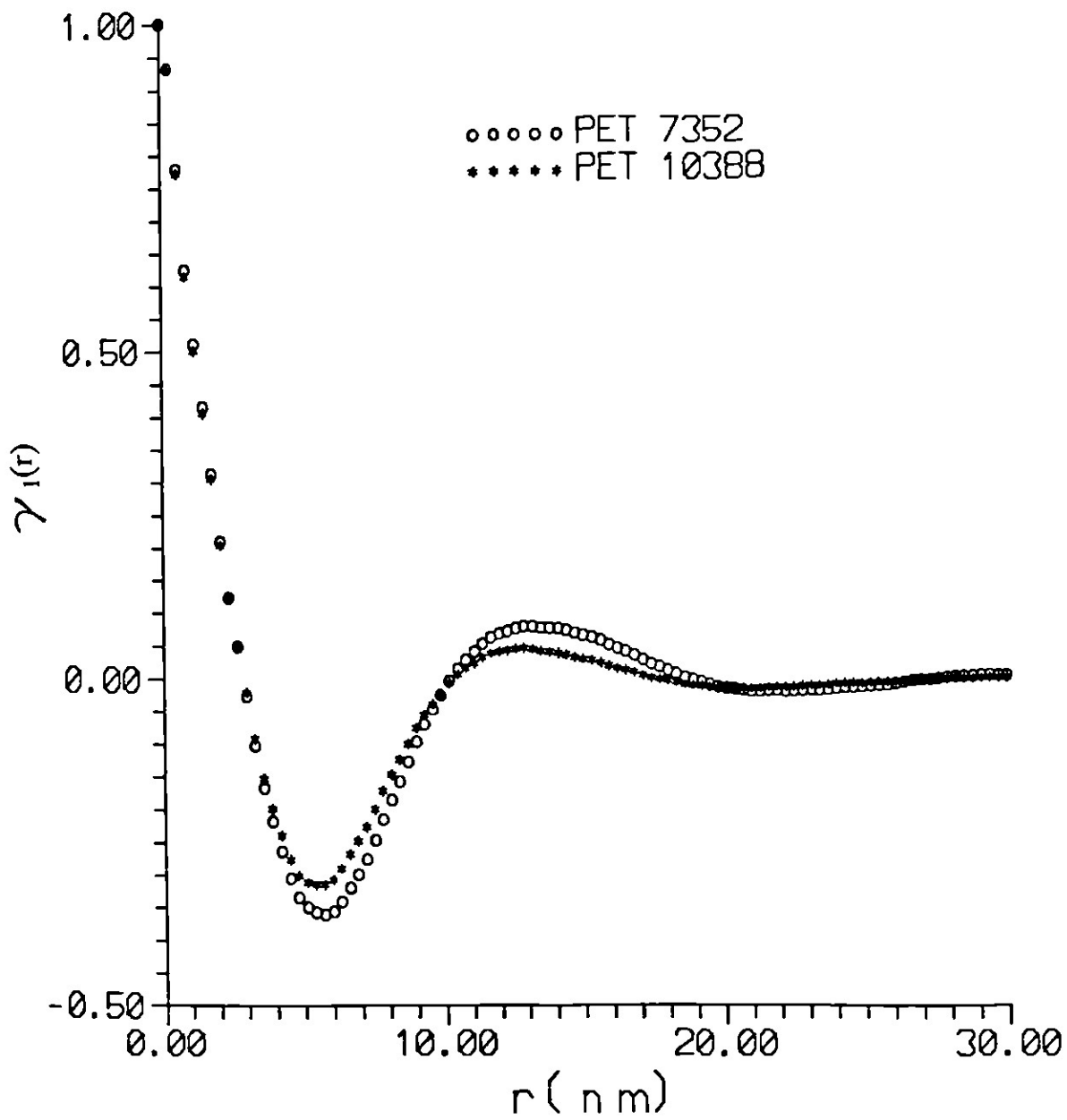


Figura 5.15 Función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  calculada de datos con ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

## **Análisis de la Función de Distribución Interfacial $g_1(r)$**

### **Usando aproximaciones a la ley de Porod tipo sigmooidal expandida**

La función  $g_1(r)$  se obtuvo para todas las muestras del método A y para dos muestras del método B, todas isotérmicamente cristalizadas. Cabe mencionar la incongruencia de aplicar el método a muestras amorfas pues al igual que en el caso de  $\gamma_1(r)$  el método debe ser aplicado a sistemas de dos fases. Se usó la aproximación sigmooidal expandida de la ley de Porod para extrapolar la intensidad de dispersión con objeto de determinar el límite  $Iq^4|q \rightarrow \infty$ . Los resultados se presentan en las Figs 5.16 y 5.17 en donde se observa que las funciones  $g_1(r)$  del método A presentan fuertes ondulaciones, mientras que en el caso del método B se presentan una tendencia más clara aunque con ondulaciones. Sin embargo, resultados obtenidos por otros autores para el mismo polímero no muestran en un grado importante tales efectos a lo largo de la curva (Santa Cruz *et al*, 1991).

### **Usando la Ley de Porod**

En éste caso se usó el método de Ruland para corregir el efecto de la interfase y así generar datos de intensidad corregidos los cuales cumplen la ley de Porod. Nuevamente éste procedimiento se usó para determinar el límite  $Iq^4|q \rightarrow \infty$ . Los resultados se presentan en las Figs 5.18 y 5.19. De aquí, es posible observar que en el caso de las funciones  $g_1(r)$  del método A existe un cambio notable respecto de las ondulaciones presentadas en las curvas con ley de Porod aproximada. De la misma forma, las funciones  $g_1(r)$  para el caso B presentan menos ondulaciones aunque aun se pueden observar algunas en la Fig. 5.19. Como se mencionó anteriormente, las curvas calculadas por otros autores (Santa Cruz *et al*, 1991) no muestran fluctuaciones perceptibles por lo que se estudió el origen de tal efecto. Las curvas de intensidad de dispersión del método A son truncadas más drásticamente cuando se emplea una aproximación a la ley de Porod lo cual no sucede cuando la ley de Porod se aplica directamente (después de corregir por espesor interfacial).

Por otro lado, la función de interferencia  $G_1(q)$  recibe el impacto de la truncación dando una forma de máximo sin límites de ley de Porod bien definidos como se observa en la Fig. 5.20 lo que genera finalmente una curva como la mostrada en la Fig. 5.21. Lo anterior no sucede en el Método B cuyos resultados son muy similares a los teóricos de Stribeck y Ruland [1978] por lo que se infiere que ello es el efecto dominante. Sin embargo, no se debe descartar la posibilidad de errores numéricos provenientes de efectos de redondeo numérico ya que a pesar de todas las correcciones aun en la mejor de las circunstancias no se pudo eliminar completamente tales fluctuaciones.

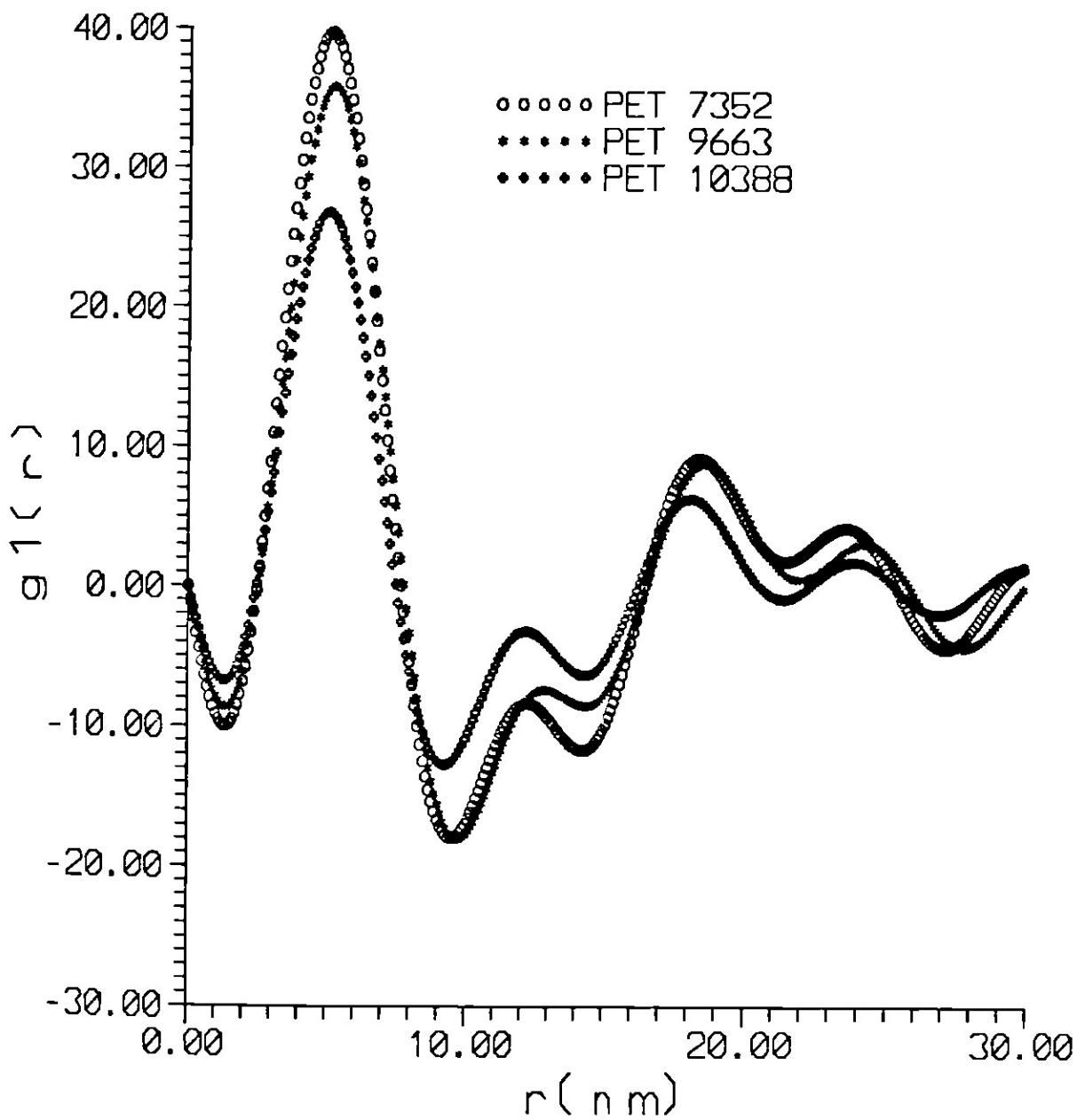


Figura 5.16 Función de distribución interfacial  $g_1(r)$  calculada de datos aproximados a la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

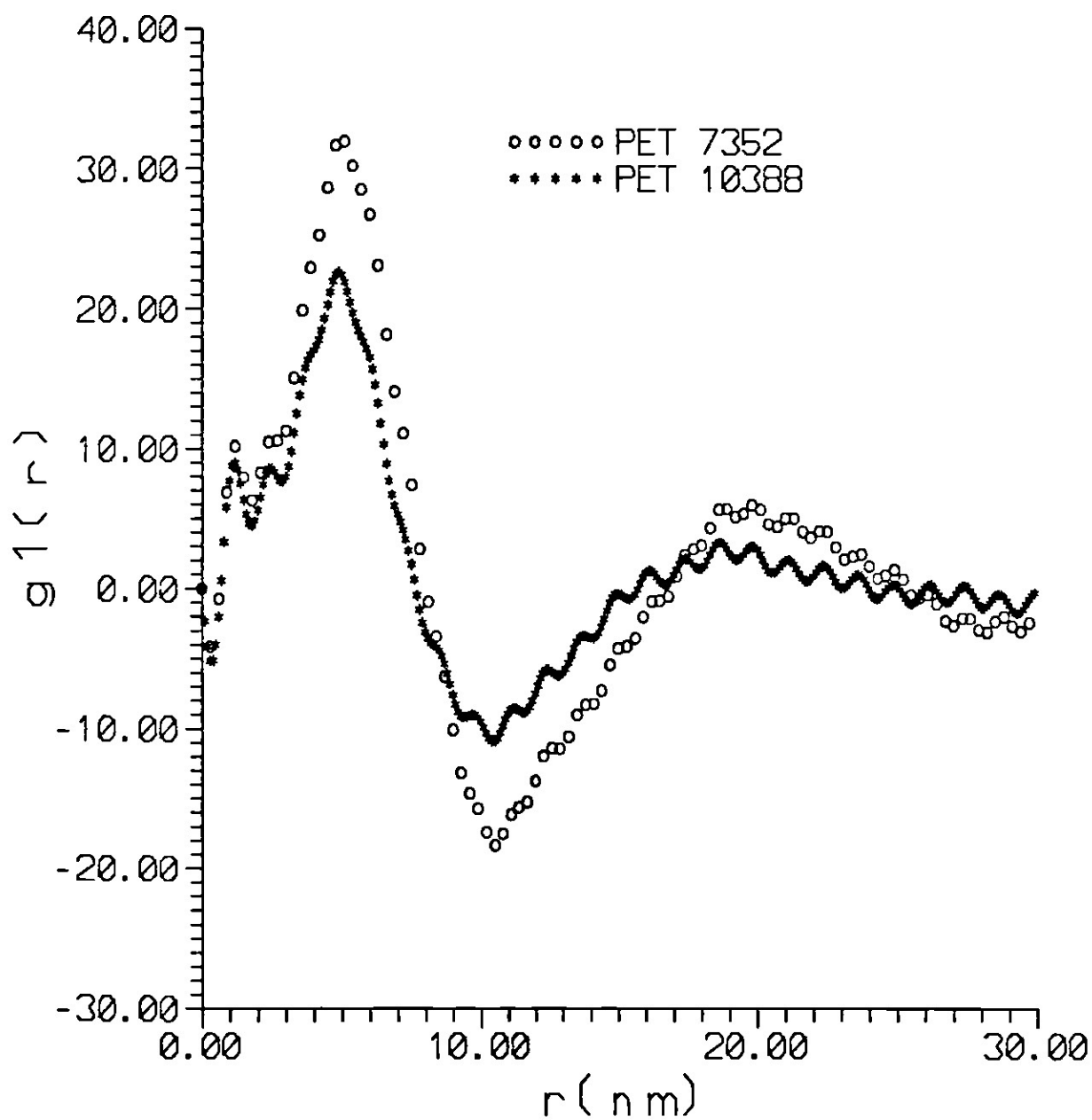


Figura 5.17 Función de distribución interfacial  $g_1(r)$  calculada de datos aproximados a la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)

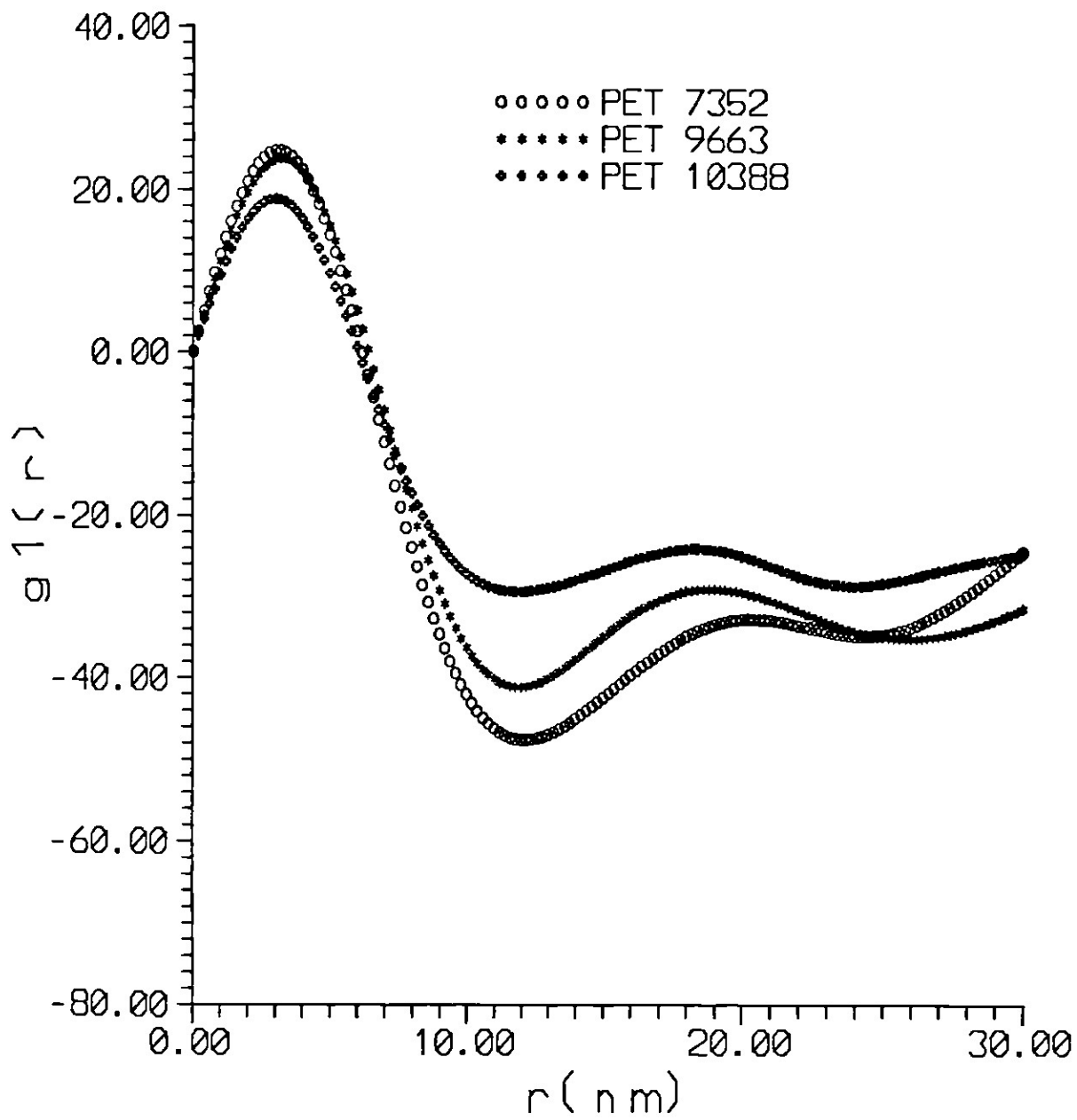


Figura 5.18 Función de distribución interfacial  $g_1(r)$  calculada de datos con ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

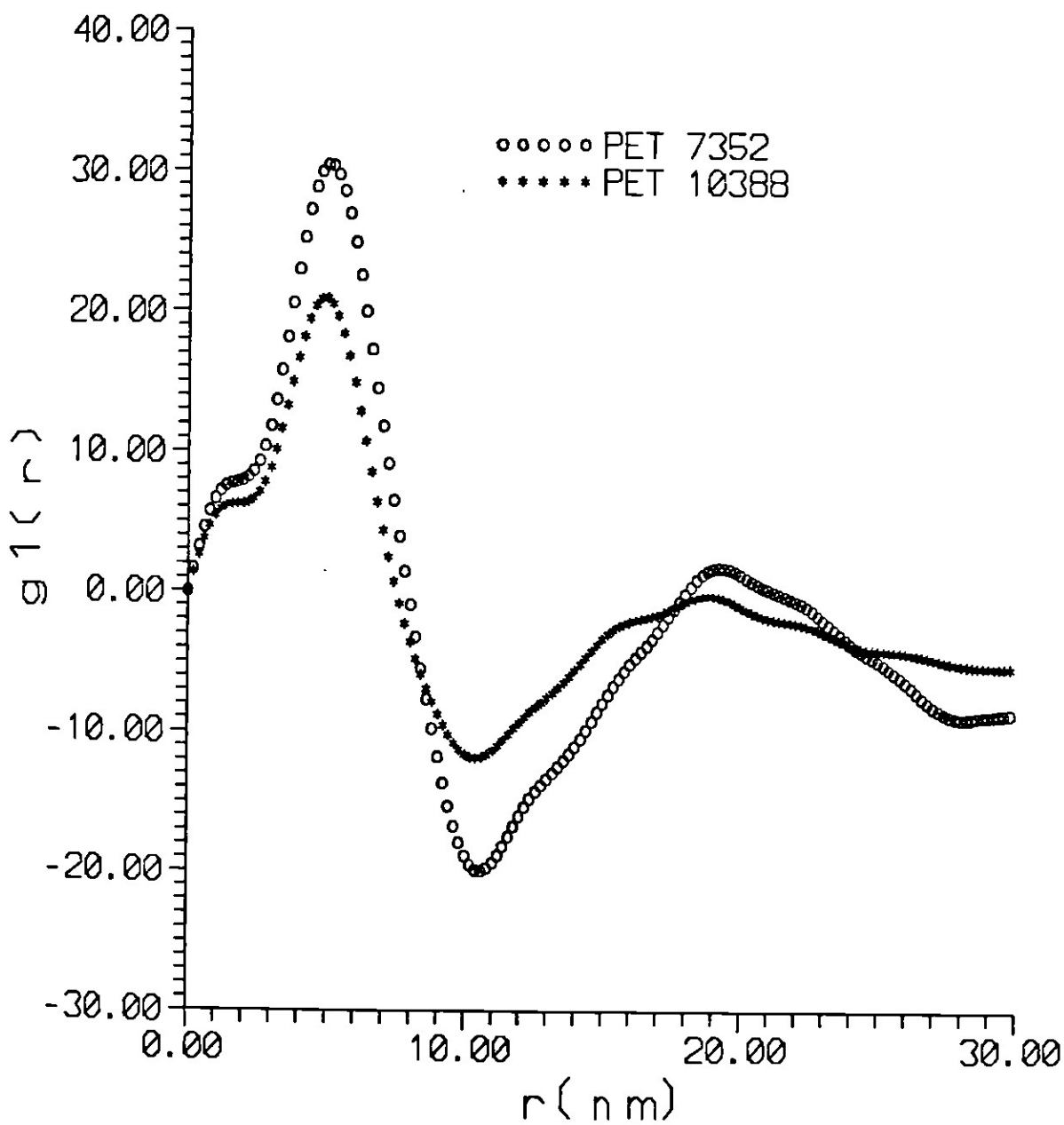


Figura 5.19 Función de distribución interfacial  $g_1(r)$  calculada de datos con la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método B (distancia detector-muestra de 5.119m y 1.119m)



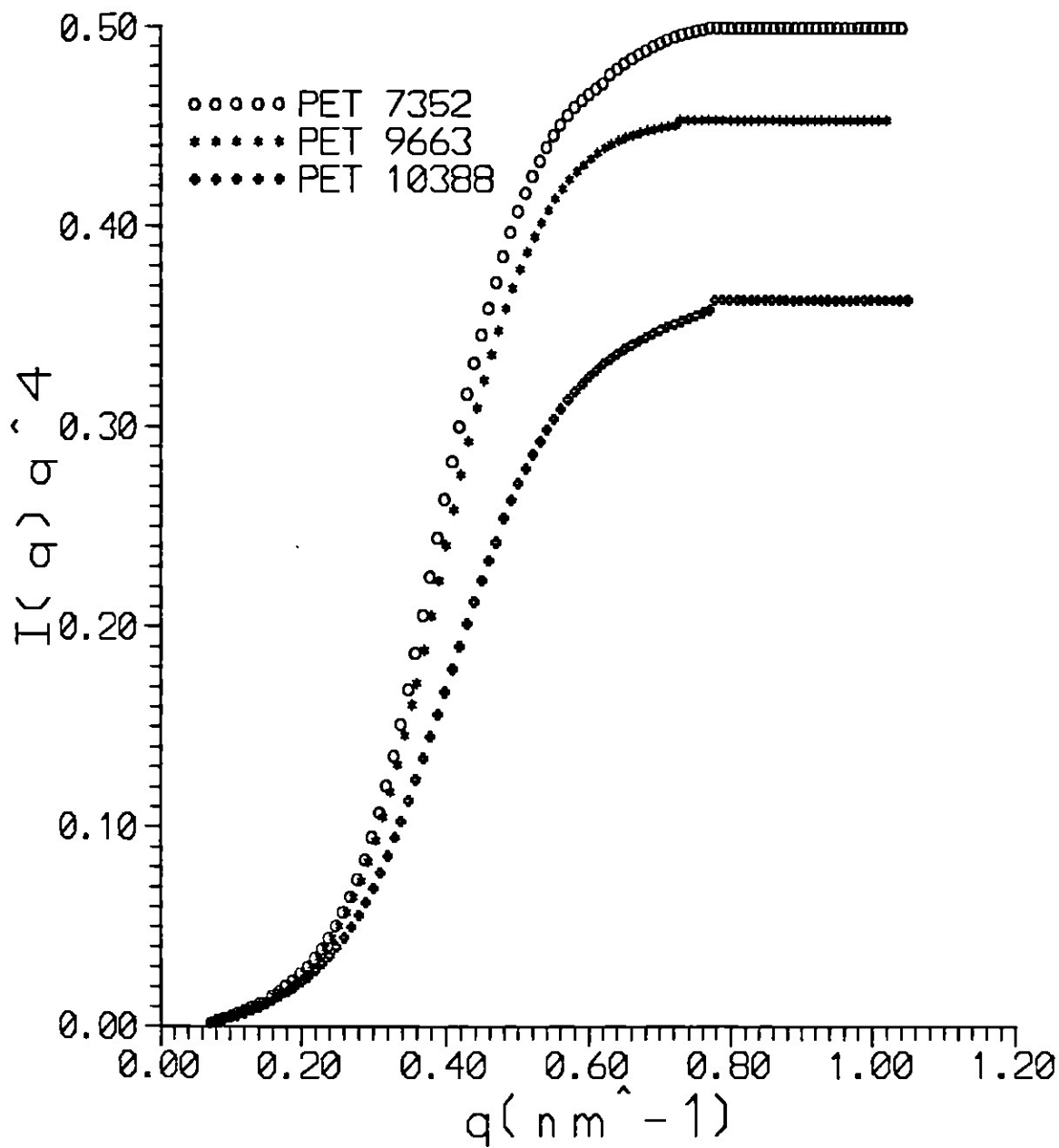


Figura 5.20  $I(q)q^4$  vs  $q$  calculada de datos con la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

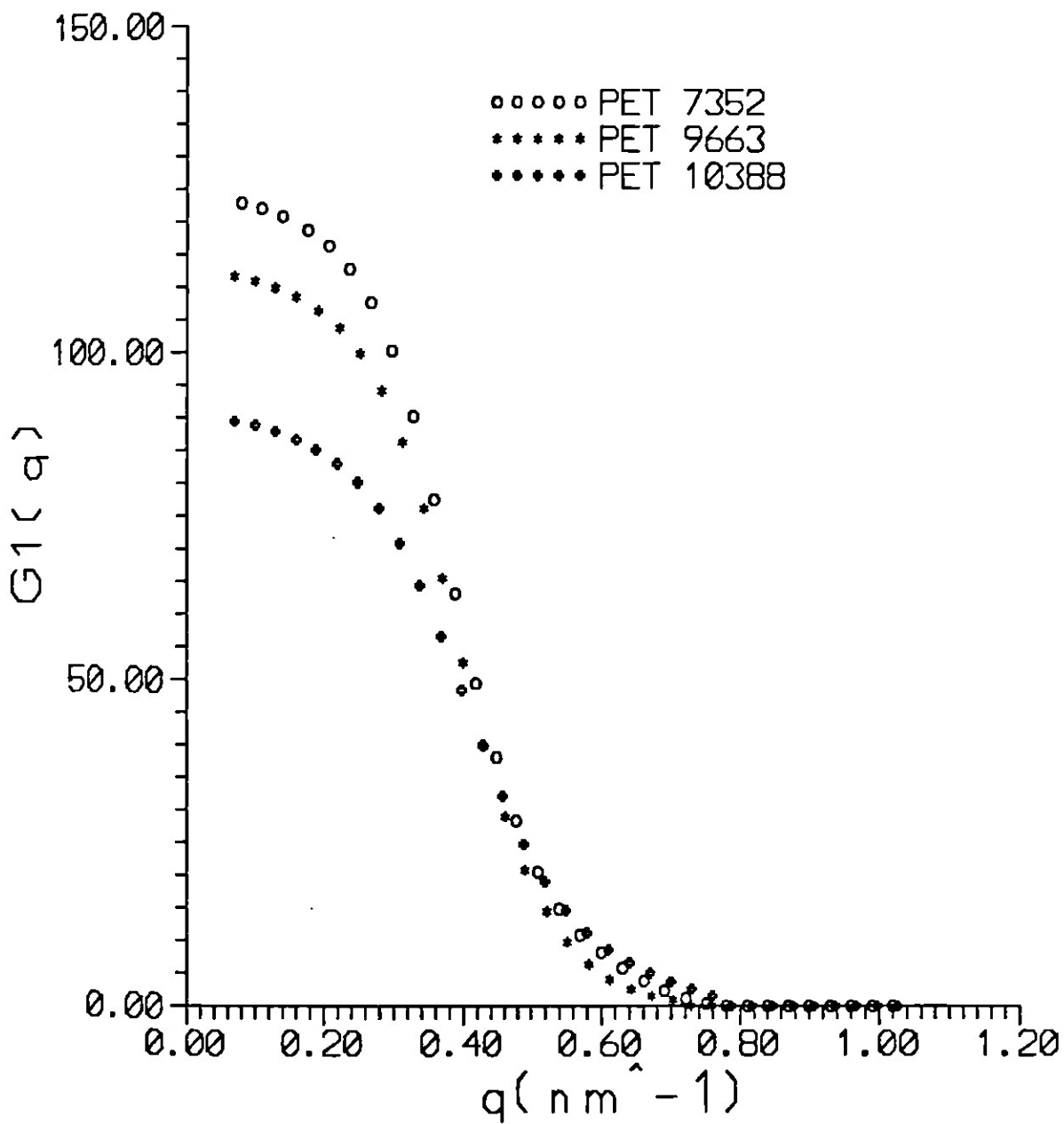


Figura 5.21 Función de interferencia  $G_1(q)$  calculada de datos con la ley de Porod de PET isotérmicamente cristalizado de acuerdo al método A (distancia detector-muestra de 5.119m)

## 6 CONCLUSIONES

El efecto de las correcciones teórico-experimentales en las funciones  $\gamma_1(r)$  y  $g_1(r)$  ha sido estudiado a través de códigos de cómputo y variaciones en la distancia detector-muestra en métodos denominados A (una sola distancia) y B (dos distancias superpuestas).

Al utilizar ya sea el método A o el método B se determinó que un ajuste polinomial de la curva original de dispersión así como la extrapolación de  $I$  a valores muy bajos de  $q$ , es decir  $I(0)$ , impacta de forma no muy pronunciada los valores de  $\gamma_1(r)$ .

El ajuste polinomial es difícil en la región de ángulos altos y en la región en donde se unen las dos curvas experimentales en el caso del método B. ya que la dispersión mostrada por los datos de intensidad de dispersión es muy grande.

Si los datos de dispersión no tienen una tendencia a aumentar o disminuir en la región de ángulos altos, en el caso del método B no es recomendable trazar una línea recta en esta región pues esto motivará una mala determinación de la intensidad de trasfondo.

Es difícil realizar la unión de dos segmentos generados con el procedimiento de ajuste de datos, sobre todo en la región en donde se unen las dos curvas experimentales. Por ello, se hace necesaria una transformación de los datos de  $I(q)$  vs  $q$  a  $I(q)q^4$  vs  $q$  para observar la tendencia de los datos ya ajustados y con esto ajustarlos nuevamente dentro de esta transformación para después volver a transformarlos a  $I(q)$  vs  $q$ . Al realizar esta transformación se tiene el riesgo de cambiar la tendencia de los datos experimentales si no se lleva a cabo el procedimiento de manera adecuada.

Con la eliminación de  $I_B$  (la intensidad de trasfondo) se eliminan las la mayoría de las fluctuaciones presentes en la función  $\gamma_1(r)$  tanto al usar una como dos distancias muestra-detector. Esta fué la corrección más difícil de llevar a cabo por lo que se recomienda optimizar su determinación.

En el caso de contarse con un rango de valores de  $q$  muy reducido, como en el caso del método A, su determinación por cualquiera de los métodos discutidos en este trabajo es imposible, y lo único que se puede hacer es fijar su valor arbitrariamente de manera que se elimine la mayor cantidad de fluctuaciones.

En el caso del método B, en el que se cuenta con un rango de valores de  $q$  más grande, se recomienda llevar a cabo la determinación de  $I_B$  utilizando el método de Ruland [1971]. Adicionalmente, se sugiere modificar los límites dentro de los cuales se llevará a cabo la correlación para ver su efecto en la función  $\gamma_1(r)$  hasta que se elimine la mayor cantidad de fluctuaciones.

Se concluye que la extrapolación de la intensidad hasta infinito pero corregida elimina en algunos caso las fluctuaciones que con la eliminación de  $I_B$  no fue posible llevar a cabo.

La evaluación del espesor de la interfase ( $E$ ) no es adecuada cuando se dispone de datos hasta valores de  $q$  máximos relativamente bajos (por ejem. 1.0). Sin embargo a rangos de  $q$  mayores la evaluación de  $E$  es cada vez más factible pues comienza a aparecer un rango de correlación de tal forma que en todos los casos del método B (valores de  $q$  hasta 5.0) la evaluación es adecuada.

El uso de la ley de Porod en las curvas con distancias muestra-detector muy largas (Método A) genera imperfecciones en la curva de intensidad de dispersión, y por lo tanto también se generarán en la función de correlación unidimensional, en tanto que para las curvas del método B no se observan ondulaciones después de aplicar dicha ley.

El uso de la invariante afecta los primeros mínimos de la función de correlación unidimensional de manera importante en las curvas del método A, ya que el rango obtenido de  $q$  es pequeño. Por otra parte tiene un efecto menor en las curvas del método B como se discutió anteriormente.

La función de correlación unidimensional  $\gamma_1(r)$  conserva su forma, siendo la misma en todos los casos presentados, pero sus valores característicos cambian al realizar las correcciones requeridas.

La determinación de la función de distribución interfacial requiere forzosamente de la existencia de una región en donde la ley de Porod sea válida en la curva de dispersión. De otra manera, se observarán resultados confusos. Esto se debe a que al no existir un límite de  $I(q)q^4$  en valores altos de  $q$  la función se puede comportar de una manera impredecible. Sin embargo, si este límite existe la forma de las funciones  $g_1(r)$  estará bien definida y se puede llevar a cabo su evaluación.

El código de cómputo implementado puede realizar cualquiera de las correcciones requeridas en la determinación de la función de distribución interfacial y la función de correlación unidimensional y presenta la ventaja de que cualquier innovación en el tema puede ser implementada. La realización de las correcciones y la determinación de las

funciones se hace en forma interactiva con el usuario.

## 7 TRABAJO FUTURO

La determinación de la función de distribución interfacial mediante la doble derivación de la función de correlación unidimensional [Santa Cruz *et al.*, 1991] para su comparación con la obtenida directamente de la función de interferencia ayudaría a comprender mejor el significado y evaluación de esta función pues a pesar de efectuarse correcciones aun se observaron fluctuaciones.

La evaluación de errores en la determinación del espesor de la interfase se deberá profundizar en trabajos futuros pues se ha reportado [Roe, 1982] que es posible generar curvas diferentes a través de errores estadísticos y la incorrecta eliminación de la intensidad de trasfondo.

Se deberán utilizar métodos alternos de ajuste de datos tales como interpolación y proposición de funciones de suavizado en la parte final de la curva de dispersión para de ésta manera determinar con mayor precisión el valor de la intensidad de trasfondo.

La realización de un código de cómputo en un lenguaje de codificación, diferente al utilizado en este trabajo (Quick Basic versión 4.5), más rápido y con alternativas más adecuadas para la eliminación de requerimientos de memoria beneficiaría al tiempo de ejecución del mismo.

## **REFERENCIAS**



- Bragg, W.L. (1913), Proc. Cambridge Phil. Soc., **17**,43
- Chalkeley, H. W., Cornfield, J. y Parrk, H. (1949), Science, **110**,295
- Cheng, S.Z.D., Wu, Z.Q. y Wunderlich, B. (1978), Macromolecules, **20**,2802
- Debye, A. (1915), Ann. Physik., **46**,809
- Debye, A. y Bueche, A.M. (1949), J. Appl. Phys., **20**,518
- Debye P., Anderson, H.R. y Brumberger, H. (1957), J. Appl. Phys., **28**,679
- Frank F.C. y Tosi, M. (1961), Proc. Roy. Soc (Londres), **A**, **234**,60
- Geil, P.H., Anderson, F.R., Wunderlich, B. y Arakawa, T. (1964), J. Polym. Sci., **A2**,3707
- Glotin, M. y Mandelkern, L. (1982), Colloid Polym. Sci., **260**,182
- Hoffman, J.D., Miller, R.L., Marand, H. y Roitman, D.B. (1992), Macromolecules, **25**,2221
- Huo, P. y Cebe, P (1992), J. Polym. Sci. Parte B: Polym. Phys. Ed., **30**,239
- Iddings, J.P. (1981), Bull. Phil. Soc. Washington, **11**,445
- Keith, H.D. y Padden, F.J. (1964), J. Polym. Sci., **39**,151
- Keller, A.J. (1959), J. Polym. Sci., **39**,151
- Koberstein, J.T., Morra, B. y Stein, R.S. (1980), J. Appl. Cryst., **13**,34
- Mandelkern, L. (1985), Polymer Journal, **17**,337
- Medellín, F.J. y Phillips, P.J. (1994), por publicarse
- Porod, G. (1951), Kolloid Z.-Z. Polym, **124**,83
- Porod, G. (1952), Kolloid Z.-Z. Polym, **125**,51
- Porod, G. (1952), Kolloid Z.-Z. Polym, **125**,108
- Price, F.P. (1961), J. Chem. Phys., **35**,1884
- Rathje, J. y Ruland, W. (1976), Colloid Polym. Sci., **254**,358
- Roe, R. J. (1982), J. Appl. Cryst., **15**,182
- Ruland, W. (1971), J. Appl. Cryst., **4**,70
- Ruland, W. (1977), Colloid Polym. Sci., **255**,417
- Santa Cruz, C, Stribeck, N, Zachmann, H.G. y Baltá Calleja, F.J. (1991), Macromolecules, **24**,5980

- Stribeck, N. y Ruland, W. (1978), *J. Appl. Cryst.*, **11**, 535
- Strobl, G.R. y Hagerdon, W. (1978), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1181
- Strobl, G.R. y Schneider, M. (1980), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1343
- Strobl, G.R., Schneider, M.J. y Voight-Martin, I.G. (1980), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1361
- Vonk, C.G. y Kortleve, G. (1967), *Kolloid Z.-Z. Polym.*, **220**, 19
- Vonk, C.G. (1973), *J. Appl. Cryst.*, **6**, 81
- Wiegand, W. y Ruland, W. (1979), *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **66**, 355

## **BIBLIOGRAFIA**

- Alexander, L.E.,(1985),"X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science",Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.,USA
- Defoor, F.,(1992), "Molecular, Thermal and Morphological Characterization of Narrowly Branched Fractions of 1-Octene Linear Low Density Polyethylene"
- Laue, M. von,(1912),"Sitz. Math. Phys. Klasse Bayer. Akad. Wiss.",p. 303
- Sears, F.W., Zemanski, M.W. y Young, H.D., "Fisica Universitaria", Addison Wesley Iberoamericana
- Schultz, J.,(1974),"Polymer Materials Science", Prentice-Hall Inc., USA
- Sperling, L.H.,(1986), "Polymer Material Science", Prentice-Hall Inc., USA
- Porod, G.,(1982), "Small Angle X-Ray Scattering,"(Ed. Glatter, O. y Kratky, O), Academic Press,London
- Röntgen, W.H. (1895), "On a New Kind of Rays", Alemania
- Vonk, C.G.,(1982), "Small Angle X-Ray Scattering,"(Ed. Glatter, O. y Kratky, O), Academic Press, London

## **APENDICE**

Los códigos de cómputo utilizados en este trabajo se realizaron utilizando el intérprete Quick Basic version 4.5 en una computadora AcerMate 433 Plus compatible IBM con procesador intel 486 a 33 MHz y 4MB de memoria RAM. Tales códigos se dividen en:

1. Menu Principal (MENU PRIN.BAS)
2. Análisis de Intensidades de Dispersión
  - 2a. Intensidad Experimental (INTEEXPE.BAS)
  - 2b. Intensidad Suavizada (INTESUAV.BAS)
  - 2c. Intensidad Extrapolada a  $I(0)$  (INTEEXT0.BAS)
  - 2d. Intensidad Observada (INTEOBSE.BAS)
  - 2e. Intensidad Aproximada a la ley de Porod (INTEAPRO.BAS)
  - 2f. Intensidad con Ley de Porod (INTEPORO.BAS)
3. Análisis de las Funciones en Espacio Real
  - 3a. Función de Correlación Unidimensional  $\gamma_1(r)$  (GAMMA1DR.BAS)
  - 3b. Función de Distribución Interfacial  $g_1(r)$  (G1DER.BAS)
4. Códigos Auxiliares
  - 4a. Extraer/Guardar Datos en un Archivo de Datos y su Actualización (ENTRSALI.BAS)
  - 4b. Procedimientos Gráficos (GRAFICOS.BAS)
  - 4c. Métodos Numéricos (METONUMÉ.BAS)
  - 4d. Unión de dos filas experimentales (UNIRFILA.BAS)

A continuación se presentan los listados de los códigos utilizados en este trabajo:

### LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "MENUPRIN.BAS"

'LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO PARA SELECCIONAR EL TIPO DE CORRECCION QUE SE REALIZARA SOBRE  $I(q)$  PARA OBTENER LA FUNCION DE CORRELACION UNIDIMENSIONAL Y LA FUNCION DE DISTRIBUCION INTERFACIAL

```
CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0: CLEAR
LOCATE 2, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 3, 17: PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 34: PRINT "MENU PRINCIPAL"
LOCATE 5, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 8, 5: PRINT "1. EXPERIMENTALES"
LOCATE 10, 5: PRINT "2. SUAVIZADOS"
LOCATE 12, 5: PRINT "3. EXTRAPOLADOS q = 0"
LOCATE 8, 45: PRINT "4. OBSERVADOS"
LOCATE 10, 45: PRINT "5. APROXIMADOS A LA LEY DE POROD "
LOCATE 12, 45: PRINT "6. LEY DE POROD "
LOCATE 21, 40: PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SelecOpcio$ = "123456"+ CHR$(27)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
```

```

        IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
Ruta$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
CHDIR Ruta$
SELECT CASE Opcion$
    CASE "1"
        CHAIN "INTEEXPE.BAS"
    CASE "2"
        CHAIN "INTESUAV.BAS"
    CASE "3"
        CHAIN "INTEEXT0.BAS"
    CASE "4"
        CHAIN "INTEOBSE.BAS"
    CASE "5"
        CHAIN "INTEAPRO.BAS"
    CASE "6"
        CHAIN "INTEPR.BAS"
END SELECT

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "INTEEXPE.BAS"

```

'***** Código de Cómputo utilizado para extraer los datos originales
'***** y guardarlos en un archivo IEX##.DAT. Se pueden visualizar los datos
'***** experimentales en forma gráfica y se puede calcular la función de
'***** correlación unidimensional y la función de distribución interfacial
'***** Declaración de Procedimientos
DECLARE SUB InteExpe ()
DECLARE SUB ExtrDato ()
DECLARE SUB GuarDato ()
DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB RutiEsca ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB Gamma1r ()
DECLARE SUB g1r ()
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos
COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg() Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X, y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), A(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
CLEAR
'***** Declaración de variables dimensionadas DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), A(30), t(30)

```

```

DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), g1(1000)
'***** Condiciones generales de Entrada-Salida
FIS = "####.####^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_V\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592
'***** Seleccionar la fila de datos que se analizar
CLS : SCREEN 0
CHDIR RutaEntrada$: FILES "*.600"
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 1, 20: PRINT RutaEntrada$ COLOR 15, 0
LOCATE 20, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA EXPERIMENTAL A EDITAR: ";
LINE INPUT NombreFila$
OPEN NombreFila$ + ".600" FOR INPUT AS #1
    FOR i = 1 TO 16          '***** Descabezar datos originales
        INPUT #1, A$
    NEXT i
    NoDatos = 0
    WHILE NOT EOF(1)
        NoDatos = NoDatos + 1
        INPUT #1, Xc(NoDatos), Yc(NoDatos), c, d
    WEND
CLOSE #1
Fila$ = "IEX" + RIGHT$(NombreFila$, 2) + ".DAT"
CHDIR RutaSalida$
'***** Guardar Datos en un archivo IEX##
OPEN Fila$ FOR OUTPUT AS #1
    FOR i = 1 TO NoDatos
        PRINT #1, USING FIS; Xc(i); Yc(i)
    NEXT i
CLOSE #1
'***** Cuerpo principal
Menu CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0 LOCATE 2, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 3, 17: PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 28: PRINT "MENU DATOS EXPERIMENTALES"
LOCATE 5, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 8, 30: PRINT "1. I(q) vs q"
LOCATE 10, 30: PRINT "2. Gamma1(r)"
LOCATE 12, 30: PRINT "3. g1(r)"
LOCATE 21, 40: PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SelecOpcio$ = "123" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
Ext$ = "IEX"
CALL ExtrDato
SELECT CASE Opcion$
    CASE "1"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL IntcExpe

```





```

                GOTO Menu
CASE "2"
    CALL GammaIrr
    Ext$ = "AEX"
    FIS = "####.####"
    CALL GuarDato
    FIS = "####.####^"
    GOTO Menu
CASE "3"
    CALL gIrr
    Ext$ = "GEX"
    FIS = "####.####"
    CALL GuarDato
    FIS = "####.####^"
    GOTO Menu
END SELECT
'***** Crear el archivo de datos suavizado 'Ext$ = "ISU"
'CALL GuarDato
'***** Transferir el control del código actual al código de menu principal
CHDIR RutaCodigos$
CHAIN "MENUPRIN.BAS"

'***** Procedimiento para presentar los datos experimentales en forma gráfica

SUB InteExpe

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 31: COLOR 15, 0: PRINT "I(q) EXPERIMENTAL"
LOCATE 2, 30: COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "Ee" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL InteExpe
END SELECT

END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "INTESUAV.BAS"

- '\*\*\*\*\* Código de cómputo utilizado para agregar datos, eliminar datos y
- '\*\*\*\*\* suavizar datos de intensidad y guardarlos en un archivo ISU##
- '\*\*\*\*\* Se pueden visualizar los datos suavizados en forma gráfica y se puede
- '\*\*\*\*\* calcular la función de correlación unidimensional y la función de
- '\*\*\*\*\* distribución interfacial
- '\*\*\*\*\* Declaración de procedimientos

```

DECLARE SUB RutiTran ()
DECLARE SUB InteNsua ()
DECLARE SUB InteSuav ()
DECLARE SUB RutiEdic ()
DECLARE SUB TestGuar ()
DECLARE SUB ExtrDato ()
DECLARE SUB GuarDato ()
DECLARE SUB RutiCuad ()
DECLARE SUB RegrMult ()
DECLARE SUB RutiOrde ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB RutiEsca ()
DECLARE SUB PosiCurs ()
DECLARE SUB MoviCurs ()
DECLARE SUB Gamma1r ()
DECLARE SUB g1r ()
DECLARE SUB RutiAgre ()
DECLARE SUB RutiElim ()
DECLARE SUB RutiSuav ()
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos
COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NodatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X, y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED R(), a(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, D, F
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
CLEAR
'***** Declaración de variables dimensionadas DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM R(30, 30), a(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), g1(1000)
'***** Condiciones de Entrada-Salida
FIS = "####.####^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_V\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS" ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592

'***** Seleccionar la fila a editar. Extensión por default .DAT
CLS: SCREEN 0: COLOR 7, 0
CHDIR RutaSalida$: FILES "IEX*.DAT": FILES "ISU*.DAT"
LOCATE 21, 1: COLOR 12, 0: PRINT "IEX## ";
COLOR 11, 0:
PRINT "PARA DESTRUIR FILA ISU## ACTUAL Y CREAR UNA NUEVA FILA ISU## ";
PRINT "CON LOS DATOS ACTUALES DE IEX##"

```

```

LOCATE 23, 1: COLOR 12, 0: PRINT "ISU## ";
COLOR 11, 0: PRINT "PARA EDITAR FILA SUAVIZADA"
COLOR 15, 0
LOCATE 19, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA : ";
LINE INPUT NombreFila$: Ext$ = LEFT$(NombreFila$, 3)
CALL ExtrDato
Ext$ = "ISU"
CALL GuarDato
'***** Cuerpo principal
Menu: CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
LOCATE 2, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 3, 17: PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 28: PRINT "MENU DATOS SUAVIZADOS"
LOCATE 5, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 8, 10: PRINT "1. I(q) vs q"
LOCATE 10, 10: PRINT "2. SUAVIZAR I(q)"
LOCATE 8, 45: PRINT "3. Gamma(r)"
LOCATE 10, 45: PRINT "4. gI(r)"
LOCATE 21, 40: PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SelecOpcio$ = "1234" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
Ext$ = "ISU"
CALL ExtrDato
SELECT CASE Opcion$
    CASE "1"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL InteNsua
        GOTO Menu
    CASE "2"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL InteSuav
        GOTO Menu
    CASE "3"
        CALL GammaI r
        Ext$ = "ASU"
        FIS = "####.####"
        CALL GuarDato
        FIS = "####.####^~^~"
        GOTO Menu
    CASE "4"
        CALL gI r
        Ext$ = "GSU"
        FIS = "####.####"
        CALL GuarDato
        FIS = "####.####^~^~"
        GOTO Menu
END SELECT
'***** Crear el archivo de datos extrapolados a q=0 '
Ext$ = "IE0"

```

CALL GuarDato

\*\*\*\* Transferir el control del código actual al código de menu principal

CHDIR RutaCodigos\$

CHAIN "MENUPRIN.BAS"

\*\*\*\*\* Procedimiento presentar la intensidad suavizada en forma gráfica SUB InteNsua

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 32: COLOR 15, 0: PRINT "I(q) SUAVIZADA"
LOCATE 2, 30: COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA "; COLOR 15, 0:
PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecoPcio$ = "Ee" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecoPcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecoPcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL InteNsua
END SELECT

END SUB
```

Procedimiento para elegir la opción de edición deseada

SUB InteSuav

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 31: COLOR 15, 0: PRINT "SUAVIZAR DATOS"
LOCATE 2, 6: PRINT "A"; : COLOR 7, 0: PRINT "GREGAR "; : COLOR 7, 0
PRINT "E"; : COLOR 15, 0: PRINT "L"; : COLOR 7, 0: PRINT "IMINAR ";
COLOR 15, 0: PRINT "S"; : COLOR 7, 0: PRINT "UAVIZAR ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "RANSFORMAR ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecoPcio$ = "AaLlSsTtEe" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecoPcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecoPcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "A", "a"
        CALL RutiAgre
        CALL InteSuav
    CASE "L", "l"
        CALL RutiElim
        CALL InteSuav
    CASE "S", "s"
        CALL RutiSuav
        CALL InteSuav
    CASE "T", "t"
        CALL ExtrDato
```

```

        CALL RutiTran
        CALL InteSuav
CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL InteSuav

```

```
END SELECT
```

```
END SUB
```

\*\*\*\*\* Procedimiento para agregar un par de datos al archivo actual

```
SUB RutiAgre
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
LOCATE 1, 31: COLOR 15, 0: PRINT "AGREGAR UN DATO"
```

```
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
```

```
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
```

```
DO
```

```
    Opcion$ = INPUT$(1)
```

```
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
```

```
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
SELECT CASE Opcion$
```

```
    CASE "T", "t"
```

```
        LOCATE 1, 1
```

```
        COLOR 7, 0: PRINT "COORDENADA ";
```

```
        COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
```

```
        LOCATE 2, 11
```

```
        COLOR 7, 0: PRINT "COORDENADA ";
```

```
        COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
```

```
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
```

```
        Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
```

```
        GOSUB TestDato
```

```
    CASE "G", "g"
```

```
        LOCATE 1, 1
```

```
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
```

```
        COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA COORDENADA"
```

```
        Marca = 0
```

```
        CALL PosiCurs
```

```
        CALL MoviCurs
```

```
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
```

```
        GOSUB TestDato
```

```
    CASE "E", "e"
```

```
        CALL RutiEsca
```

```
        CALL RutiAgre
```

```
END SELECT
```

```
EXIT SUB
```

```
TestDato:
```

```
    X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
```

$Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin$   $X(1) = X1$ :  $y(1) = Y1$

FOR I = 1 TO NoDatos

$rr(I) = Xc(I)$ :  $gr(I) = Yc(I)$

NEXT I

$rr(NoDatos + 1) = X(1)$ :  $gr(NoDatos + 1) = y(1)$

NodatosEd = 1

NoDatosFin = NoDatos + 1

CALL RutiEdic

CALL RutiEsca

CALL TestGuar

CALL ExtrDato

CALL RutigRaf

CALL RutiAgre

END SUB

\*\*\*\* Procedimiento para eliminar de datos del archivo actual

SUB RutiElim

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ") LOCATE 1, 32:

COLOR 15, 0: PRINT "ELIMINAR DATOS"

LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";

COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";

COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";

COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"

SelecOpcio\$ = "GgTtEe" + CHR\$(ESC)

DO

Opcion\$ = INPUT\$(1)

IF INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0 THEN BEEP

LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

SELECT CASE Opcion\$

CASE "T", "t"

LOCATE 1, 1

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X1\$: X1 = VAL(X1\$)

LOCATE 1, 40

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X2\$: X2 = VAL(X2\$)

LOCATE 2, 1

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y1\$: Y1 = VAL(Y1\$)

LOCATE 2, 40

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y2\$: Y2 = VAL(Y2\$)

$X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx$

$Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy$

$X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx$

$Y2 = 20 + 160 * (Y2 - Ymin) / Dy$

GOSUB TestEliminacion

CASE "G", "g"

LOCATE 1, 1

COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";

COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER COORDENADA"

Marca = 0

```

CALL PosiCurs
CALL MoviCurs
Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
LOCATE 1, 1
COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
COLOR 7, 0
PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA COORDENADA"
CALL PosiCurs
CALL MoviCurs
X2 = X: Y2 = y
GOSUB TestEliminacion
CASE "E", "e"
CALL RutiEsca
CALL RutiElim
END SELECT
EXIT SUB

```

TestEliminacion:

```

IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
CALL RutiCuad
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin
J = 0: n = 0
FOR I = 1 TO NoDatos
    IF Xc(I) < X1 OR Xc(I) > X2 THEN
        J = J + 1
        rr(J) = Xc(I): gr(J) = Yc(I)
    ELSE
        IF Yc(I) < Y1 OR Yc(I) > Y2 THEN
            J = J + 1
            rr(J) = Xc(I): gr(J) = Yc(I)
        ELSE
            n = n + 1
            X(n) = Xc(I): y(n) = Yc(I)
        END IF
    END IF
NEXT I
NodatosEd = n
NoDatosFin = J
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
CALL RutiElim
END SUB

```

\*\*\*\*\* Procedimiento para suavizar datos del archivo actual  
SUB rutiSuav

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

```

LOCATE 1, 32: COLOR 15, 0: PRINT "SUAVIZAR DATOS"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1: COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
        LOCATE 1, 40: COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
        LOCATE 2, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
        LOCATE 2, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y2$: Y2 = VAL(Y2$)
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
        Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
        X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
        Y2 = 20 + 160 * (Y2 - Ymin) / Dy
        GOSUB TestSuavizado
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER COORDENADA"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA
        COORDENADA"
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        X2 = X: Y2 = y
        GOSUB TestSuavizado
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL RutiSuav
END SELECT
EXIT SUB

```

TestSuavizado:

```

IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2

```



```

CALL RutiCuad
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin
n = 0: ij = 0
FOR I = 1 TO NoDatos
    IF Xc(I) < X1 OR Xc(I) > X2 THEN ij = ij + 1
        rr(ij) = Xc(I): gr(ij) = Yc(I)
    ELSE
        IF Yc(I) < Y1 OR Yc(I) > Y2 THEN
            ij = ij + 1
            rr(ij) = Xc(I): gr(ij) = Yc(I)
        ELSE
            n = n + 1
            X(n) = Xc(I): y(n) = Yc(I)
        END IF
    END IF
NEXT I
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1: COLOR 15, 0
PRINT "Orden: "; : LINE INPUT D$: D = VAL(D$)
CALL RegrMult
I = 0
FOR q = X1 TO X2 STEP .01
    y = R(1, F)
    FOR J = 1 TO D
        y = y + R(J + 1, F) * q ^ J
    NEXT J
    IF y < Y1 OR y > Y2 THEN
    ELSE
        I = I + 1: ij = ij + 1
        X(I) = q
        y(I) = y
        rr(ij) = q
        gr(ij) = y
    END IF
NEXT q
NodatosEd = I
NoDatosFin = ij
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
CALL RutiSuav

```

END SUB

\*\*\*\*\* Procedimiento para suavizar datos del archivo actual en datos

\*\*\*\*\* transformados a  $I(q)q^4$  vs q

SUB RutiTran

FOR I = 1 TO NoDatos

$$Yc(I) = Yc(I) * Xc(I) ^ 4$$

$$Xc(I) = Xc(I)$$

NEXT I

CALL MaxiMini

CALL RutigRaf

TransFormar:

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

LOCATE 1, 18: COLOR 15, 0: PRINT "SUAVIZAR DATOS TRANSFORMANDOLOS A  $I(q)*q^4$  VS q"

LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";

COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";

COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";

COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"

SelecOpcio\$ = "GgTtEe" + CHR\$(ESC)

DO

Opcion\$ = INPUT\$(1)

IF INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0 THEN BEEP

LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

SELECT CASE Opcion\$

CASE "T", "t"

LOCATE 1, 1

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X1\$: X1 = VAL(X1\$)

LOCATE 1, 40

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "X: "; : LINE INPUT X2\$: X2 = VAL(X2\$)

LOCATE 2, 1

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y1\$: Y1 = VAL(Y1\$)

LOCATE 2, 40

COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";

COLOR 15, 0: PRINT "Y: "; : LINE INPUT Y2\$: Y2 = VAL(Y2\$)

X1 = 64 + 512 \* (X1 - Xmin) / Dx

Y1 = 20 + 160 \* (Y1 - Ymin) / Dy

X2 = 64 + 512 \* (X2 - Xmin) / Dx

Y2 = 20 + 160 \* (Y2 - Ymin) / Dy

GOSUB TestTransformacion

CASE "G", "g"

LOCATE 1, 1

COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";

COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER COORDENADA"

Marca = 0

CALL PosiCurs

CALL MoviCurs

Marca = 1: X1 = X: Y1 = y

LOCATE 1, 1

COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";

COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA COORDENADA"

CALL PosiCurs

CALL MoviCurs

X2 = X: Y2 = y

GOSUB TestTransformacion

CASE "E", "e"

```
CALL RutiEsca
GOTO TransFormar
```

```
END SELECT
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
EXIT SUB
```

TestTransformacion:

```
IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
CALL RutiCuad
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin
n = 0: ij = 0
FOR I = 1 TO NoDatos
    IF Xc(I) < X1 OR Xc(I) > X2 THEN
        ij = ij + 1
        rr(ij) = Xc(I): gr(ij) = Yc(I) / Xc(I) ^ 4
    ELSE
        IF Yc(I) < Y1 OR Yc(I) > Y2 THEN
            ij = ij + 1
            rr(ij) = Xc(I): gr(ij) = Yc(I) / Xc(I) ^ 4
        ELSE
            n = n + 1
            X(n) = Xc(I): y(n) = Yc(I)
            ' rr(I) = Xc(I): gr(I) = Yc(I)
        END IF
    END IF
NEXT I
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1: COLOR 15, 0
PRINT "Orden: "; : LINE INPUT DS: D = VAL(D$)
CALL RegrMult
I = 0
FOR q = X1 TO X2 STEP .01
    y = R(1, F)
    FOR J = 1 TO D
        y = y + R(J + 1, F) * q ^ J
    NEXT J
    IF y < Y1 OR y > Y2 THEN
    ELSE
        I = I + 1: ij = ij + 1
        X(I) = q
        y(I) = y
        rr(ij) = q
        gr(ij) = y / q ^ 4
    END IF
NEXT q
NodatosEd = I
```

```

NoDatosFin = ij
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutiTran

```

```
END SUB
```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "INTEEXT0.BAS"

```

'***** Código de cómputo implementado para llevar a cabo las extrapolaciones '***** hasta I(0) mediante los
métodos de cuatro puntos, de Debye y de la
'***** línea recta y guardarlos en un archivo IE0##. Se pueden visualizar
'***** los datos extrapolados en forma gráfica y se puede calcular la función
'***** de correlación unidimensional y la función de distribución interfacial

```

```
'***** Declaración de procedimientos
```

```

DECLARE SUB RutiPoli ()
DECLARE SUB InteNext ()
DECLARE SUB InteExt0 ()
DECLARE SUB ExtrDato ()
DECLARE SUB GuarDato ()
DECLARE SUB TestGuar ()
DECLARE SUB RutiCuad ()
DECLARE SUB RutiEdic ()
DECLARE SUB RegrMult ()
DECLARE SUB RutiLina ()
DECLARE SUB RutiDeby ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB RutiEsca ()
DECLARE SUB RutiLine ()
DECLARE SUB PosiCurs ()
DECLARE SUB MoviCurs ()
DECLARE SUB RutiOrde ()
DECLARE SUB g1r ()
DECLARE SUB Gamma1r ()
DECLARE SUB RutiCuat ()

```

```
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos
```

```

COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, F1$
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X, y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), a(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY

```

```

CLEAR
'***** Declaraci3n de variables dimensionadas DIM
Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), a(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), g1(1000) '
***** Condiciones de Entrada-Salida FI$ =
"#### ####^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592

'***** Selecci3n de la fila a editar. Extensi3n por default .DAT
CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
CHDIR RutaSalida$: FILES "ISU*.DAT": FILES "IE0*.DAT"
LOCATE 21, 1: COLOR 12, 0: PRINT "ISU## ";
COLOR 11, 0: PRINT "PARA DESTRUIR FILA IE0## ACTUAL Y CREAR UNA NUEVA FILA IE0## ";
PRINT "CON LOS DATOS ACTUALES DE ISU##"
LOCATE 23, 1: COLOR 12, 0: PRINT "IE0## ";
COLOR 11, 0: PRINT "PARA EDITAR FILA CON EXTRAPOLACION A I(0)"
COLOR 15, 0
LOCATE 20, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA : ";
LINE INPUT NombreFila$: Ext$ = LEFT$(NombreFila$, 3)
CALL ExtrDato
Ext$ = "IE0"
CALL GuarDato
'***** Cuerpo principal
Menu: CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
LOCATE 2, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 3, 17: PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 26: PRINT "MENU DATOS EXTRAPOLADOS A q=0"
LOCATE 5, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 8, 10: PRINT "1. I(q) vs q"
LOCATE 10, 10: PRINT "2. EXTRAPOLAR A I(0)"
LOCATE 8, 45: PRINT "3. Gammal(r)"
LOCATE 10, 45: PRINT "4. g1(r)"
LOCATE 21, 40: PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SelecOpcio$ = "1234" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
Ext$ = "IE0"
CALL ExtrDato
SELECT CASE Opcion$
CASE "1"
    CALL MaxiMini
    CALL RutigRaf
    CALL InteNext
    GOTO Menu

```

```

CASE "2"
  CALL MaxiMini
  CALL RutigRaf
  CALL InteExt0
  GOTO Menu
CASE "3"
  CALL Gamma1r
  Ext$ = "AE0"
  FIS = "####.####"
  CALL GuarDato
  FIS = "####.####^^^"
  GOTO Menu
CASE "4"
  CALL glr
  Ext$ = "GE0"
  FIS = "####.####"
  CALL GuarDato
  FIS = "####.####^^^"
  GOTO Menu

```

END SELECT

'\*\*\*\*\* Crear el archivo de datos observado 'Ext\$ = "IOB"

'CALL GuarDato

'\*\*\*\*\* Transferir el control del código actual al código de menu principal

CHDIR RutaCodigos\$

CHAIN "MENUPRIN.BAS"

'\*\*\*\*\* Procedimiento para seleccionar el tipo de extrapolación que se

'\*\*\*\* llevará a cabo

SUB InteExt0

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

LOCATE 1, 31: COLOR 15, 0: PRINT "EXTRAPOLAR HASTA I(0)"

LOCATE 2, 11: PRINT "C"; : COLOR 7, 0: PRINT "UATROPUNTOS ";

COLOR 15, 0: PRINT "D"; : COLOR 7, 0: PRINT "EBYE-BUECHE ";

COLOR 15, 0: PRINT "L"; : COLOR 7, 0: PRINT "INEAL ";

COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";

COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"

SelecOpcio\$ = "CcDdLIe" + CHR\$(ESC)

DO

Opcion\$ = INPUT\$(1)

IF INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0 THEN BEEP

LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

SELECT CASE Opcion\$

CASE "C", "c"

CALL RutiCuat

CALL InteExt0

CASE "D", "d"

CALL RutiDeby

CALL InteExt0

CASE "L", "l"

CALL RutiLina

CALL InteExt0

CASE "E", "e"

```
CALL RutiEsca
CALL InteExt0
```

```
END SELECT
```

```
END SUB
```

```
' Procedimiento para presentar los datos extrpolados en forma gráfica
```

```
SUB InteNext
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "I(q) EXTRAPLOADA A I(0)"
```

```
LOCATE 2, 30: COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA  ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
```

```
SelecOpcio$ = "Ee" + CHR$(ESC)
```

```
DO
```

```
    Opcion$ = INPUT$(1)
```

```
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
```

```
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
SELECT CASE Opcion$
```

```
    CASE "E", "e"
```

```
        CALL RutiEsca
```

```
        CALL InteNext
```

```
END SELECT
```

```
END SUB
```

```
' ***** Procedimiento para realizar la extrapolación de cuatro puntos
```

```
SUB RutiCuat
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
LOCATE 1, 25: COLOR 15, 0: PRINT "EXTRAPOLACION DE CUATRO PUNTOS"
```

```
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA  ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO  ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA  ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
```

```
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
```

```
DO
```

```
    Opcion$ = INPUT$(1)
```

```
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP LOOP
```

```
WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
SELECT CASE Opcion$
```

```
    CASE "T", "t"
```

```
        LOCATE 1, 1
```

```
        PRINT "ALTURA DEL MAXIMO PRINCIPAL: ";
```

```
        LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
```

```
        LOCATE 1, 40: PRINT "FACTOR DE CRECIMIENTO ";
```

```
        LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
```

```
        LOCATE 2, 1: PRINT "LMITE DE LA REGION DE ANGULOS BAJOS. ";
```

```

LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
X1 = 20 + 160 * (X1 - Ymin) / Dy
X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
GOSUB TestCuat

```

```

CASE "G", "g"
  LOCATE 1, 1
  COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
  COLOR 7, 0:
  PRINT "ALTURA DEL MAXIMO PRINCIPAL"
  Marca = 0
  CALL PosiCurs
  CALL MoviCurs
  Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
  LOCATE 1, 40: PRINT "FACTOR DE CRECIMIENTO: ";
  LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
  LOCATE 2, 1
  COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
  COLOR 7, 0
  PRINT "LIMITE DE LA REGION DE ANGULOS BAJOS"
  CALL PosiCurs
  CALL MoviCurs
  Marca = 0: X2 = X: Y2 = y
  GOSUB TestCuat
CASE "E", "e"
  CALL RutiEsca
  CALL RutiCuat

```

```

END SELECT
EXIT SUB

```

TestCuat:

```

X1 = (X1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin: LRAB = X2
n = 0
FOR I = 1 TO NoDatos
  IF Xc(I) > LRAB THEN
    n = n + 1
    rr(n) = Xc(I): gr(n) = Yc(I)
  END IF
NEXT I
Xmin = 0: Xmax = X2 * 5: Ymin = 0: Ymax = X1 * Y1: Pmax = Ymax Paso
X = X2 / 4
Paso = 1
j = 0
FOR I = .001 TO X2 - .9 * PasoX STEP PasoX
  j = j + 1: n = n + 1
  X(j) = I: rr(n) = X(j)
  y(j) = Pmax * Paso: gr(n) = y(j)
  Paso = Paso - .25
NEXT I
NoDatosEd = j
NoDatosFin = n
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar

```



```

CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
CALL RutiCuat

```

```
END SUB
```

\*\*\*\*\* Procedimiento para realizar la extrapolación de Debye-Bueche

```
SUB RutiDeby
```

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 25: COLOR 15, 0: PRINT "ETRAPOLACION DE DEBYE-BUECHE"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEc" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1: PRINT "LIMITE DE LA REGION DE ANGULOS BAJOS: ";
        LINE INPUT X1$. X1 = VAL(X1$)
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
        GOSUB TestDeby
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0
        PRINT "LIMITE DE LA REGION DE ANGULOS BAJOS"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        GOSUB TestDeby
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL RutiDeby
END SELECT
EXIT SUB

```

```
TestDeby:
```

```

X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin: Xm = X1 * 5: LRAb = X1 ijk = 0: n = 0
FOR I = 1 TO NoDatos
    IF Xc(I) > LRAb THEN
        ijk = ijk + 1
        rr(ijk) = Xc(I): gr(ijk) = Yc(I)
    ELSE
        n = n + 1
        X(n) = Xc(n) ^ 2: y(n) = 1 / SQR(Yc(n))
    END IF
NEXT I

```

```

        END IF
    NEXT I
    xl1 = X(1): xl2 = X(n)
    d = 1
    CALL RegrMult
    AD = ABS(1 / Ordenada ^ 2)
    E2 = ABS(Pendiente * SQR(AD))
    NoDatosEd = NoDatos: NoDatos = n
    FOR I = 1 TO n
        Xc(I) = X(I): Yc(I) = y(I)
    NEXT I
    CALL MaxiMini
    CALL RutigRaf
    CALL RutiLine
    LOCATE 1, 1: COLOR 7, 0
    PRINT "PRESIONE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR": a$ = INPUT$(1)
    FOR I = 1 TO n
        Xc(I) = SQR(Xc(I))
        Yc(I) = 1 / Yc(I) ^ 2
    NEXT I
    j = 0
    FOR I = .001 TO LRAB STEP .01
        y = AD / (1 + E2 * I ^ 2) ^ 2
        IF y < 1000 THEN
            j = j + 1: ijk = ijk + 1
            X(j) = I: rr(ijk) = X(j)
            y(j) = y: gr(ijk) = y(j)
        END IF
    NEXT I
    NoDatos = NoDatosEd
    NoDatosEd = j
    NoDatosFin = ijk
    CALL ExtrDato
    CALL MaxiMini
    CALL RutigRaf
    CALL RutiEsca
    CALL TestGuar
    CALL ExtrDato
    CALL RutigRaf
    CALL RutiDeby
END SUB

```

END SUB

\*\*\*\*\* Procedimiento para realizar la extrapolación lineal

SUB RutiLina

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 29: COLOR 15, 0: PRINT "EXTRAPOLACION LINEAL"
LOCATE 2, 20: PRINT "G": : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T": : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E": : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>": : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
DO

```

```

Opcion$ = INPUT$(1)
IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
  CASE "T", "t"
    LOCATE 1, 1
    COLOR 15, 0: PRINT "q(1): "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
    LOCATE 2, 1
    COLOR 15, 0: PRINT "I(1): "; : LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
    LOCATE 1, 40
    COLOR 15, 0: PRINT "q(2): "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
    LOCATE 2, 40
    COLOR 15, 0: PRINT "I(2): "; : LINE INPUT Y2$: Y2 = VAL(Y2$)
    X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
    Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
    X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
    Y2 = 20 + 160 * (Y2 - Ymin) / Dy
    GOSUB TestLineal
  CASE "G", "g"
    LOCATE 1, 1
    COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
    COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER
COORDENADA" Marca = 0
    CALL PosiCurs
    CALL MoviCurs
    Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
    LOCATE 1, 1
    COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
    COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA
COORDENADA"
    CALL PosiCurs
    CALL MoviCurs
    X2 = X: Y2 = y
    GOSUB TestLineal
  CASE "E", "e"
    CALL RutiEsca
    CALL RutiLina
END SELECT
EXIT SUB

```

TestLineal:

```

IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin LRAb
= X2
Ordenada = Y2 Pendiente = (Y1 - Y2) / X2
ijk = 0: j = 0
FOR I = 1 TO NoDatos
  IF Xc(I) > LRAb THEN

```

```

                ijk = ijk + 1
                rr(ijk) = Xc(I) gr(ijk) = Yc(I)
            END IF
        NEXT I
    FOR I = .001 TO LRAB STEP .01
        y = Ordenada + Pendiente * I
        j = j + 1: ijk = ijk + 1
        X(j) = I: rr(ijk) = X(j)
        y(j) = y: gr(ijk) = y(j)
    NEXT I
    NoDatosEd = j
    NoDatosFin = ijk
    CALL RutiEdic
    CALL RutiEsca
    CALL TestGuar
    CALL ExtrDato
    CALL RutigRaf
    CALL RutiLina
END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "INTEOBSE.BAS"

·\*\*\*\*\* Código de cómputo implementado para llevar a cabo la eliminación de IB

·\*\*\*\*\* mediante los métodos de propuestos por Ruland (1971), Vonk (1973) y  
 ·\*\*\*\*\* Ruland (1977) y mediante un punto arbitrariamente fijado y guardarlos

·\*\*\*\*\* en un archivo IOB##. Se pueden visualizar los datos sin IB en forma

·\*\*\*\*\* gráfica y se puede calcular la función de correlación unidimensional

·\*\*\*\*\* y la función de distribución interfacial

·\*\*\*\*\* Declaración de procedimientos

```

DECLARE SUB InteObsc ()
DECLARE SUB InteNobs ()
DECLARE SUB RutiEdic ()
DECLARE SUB ExtrDato ()
DECLARE SUB GuarDato ()
DECLARE SUB TestGuar ()
DECLARE SUB RutiRul2 ()
DECLARE SUB RutiVonk ()
DECLARE SUB RutiCuad ()
DECLARE SUB RutiLinc ()
DECLARE SUB RegrMult ()
DECLARE SUB RutiRul1 ()
DECLARE SUB RutiPufi ()
DECLARE SUB g1r ()
DECLARE SUB Gamma1r ()
DECLARE SUB PosiCurs ()
DECLARE SUB MoviCurs ()
DECLARE SUB RutiEsca ()

```

```

DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB RutOrde ()
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos COMMON SHARED Ext$, NombreFila$,
FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X, y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), a(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
CLEAR
'***** Declaración de variables dimensionadas DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), a(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), g1(1000)
'***** Condiciones de Entrada-Salida
FIS = "####.###^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_V\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592

'***** Selección de la fila a editar. Extensión por default DAT
CLS : SCREEN 0 COLOR 7, 0
CHDIR RutaSalida$ : FILES "IE0*.DAT": FILES "IOB*.DAT"
LOCATE 21, 1 : COLOR 12, 0 : PRINT "IE0## ";
COLOR 11, 0
PRINT "PARA DESTRUIR FILA IOB## ACTUAL Y CREAR UNA NUEVA FILA IOB## ";
PRINT "CON LOS DATOS ACTUALES DE IE0##"
LOCATE 23, 1. COLOR 12, 0 : PRINT "IOB## ";
COLOR 11, 0 : PRINT "PARA EDITAR FILA DE DATOS OBSERVADOS"
COLOR 15, 0
LOCATE 20, 10 : PRINT "NOMBRE DE LA FILA : ";
LINE INPUT NombreFila$ : Ext$ = LEFT$(NombreFila$, 3)
CALL ExtrDato
Ext$ = "IOB"
CALL GuarDato
'***** Cuerpo principal
Menu. CLS : SCREEN 0 : COLOR 7, 0
LOCATE 2, 15 : PRINT STRING$(50, "Í")
LOCATE 3, 17 : PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 28. PRINT "MENU DATOS OBSERVADOS"
LOCATE 5, 15 : PRINT STRING$(50, "Í")
LOCATE 8, 10. PRINT "1. I(q) vs q"
LOCATE 10, 10 : PRINT "2. ELIMINAR IB"

```

```

LOCATE 8, 45 PRINT "3. Gamma1(r)"
LOCATE 10, 45. PRINT "4 gl(r)"
LOCATE 21, 40. PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SelecOpcio$ = "1234" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
Ext$ = "IOB"
CALL ExtrDato
SELECT CASE Opcion$
    CASE "1"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL InteNobs
        GOTO Menu
    CASE "2"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL InteObse
        GOTO Menu
    CASE "3"
        CALL Gamma1r
        Ext$ = "AOB"
        CALL GuarDato
        GOTO Menu
    CASE "4"
        CALL glr
        Ext$ = "GOB"
        CALL GuarDato
        GOTO Menu
END SELECT
' ***** Crear el archivo de datos aproximados a la ley de Porod
Ext$ = "IAP"
CALL GuarDato
' ***** Transferir el control del codigo actual al código de menu principal
CHDIR RutaCodigos$
CHAIN "MENUPRIN.BAS"

' ***** Procediminetto para mostrar la intensidad observada en forma gráfica SUB InteNobs

```

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ") LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 32. COLOR 15, 0. PRINT "I(q) SUAVIZADA"
LOCATE 2, 30 COLOR 15, 0 PRINT "E"; . COLOR 7, 0 PRINT "SCALA ",
COLOR 15, 0. PRINT "<ESC>"; . COLOR 7, 0 PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "Ec" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ") LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "E", "e"

```

```
CALL RutiEsca
CALL InteNobs
```

```
END SELECT
```

```
END SUB
```

```
'***** Procedimiento para seleccionar el tipo de eliminación de IB
```

```
SUB InteObse
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 34: COLOR 15, 0: PRINT "ELIMINAR IB"
LOCATE 2, 5: PRINT "P"; : COLOR 7, 0: PRINT "UNTO-FIJO ";
COLOR 15, 0: PRINT "R"; : COLOR 7, 0: PRINT "UL(1971) ";
COLOR 15, 0: PRINT "V"; : COLOR 7, 0: PRINT "ONK(1973) "; : COLOR 7, 0
PRINT "R"; : COLOR 15, 0: PRINT "U"; : COLOR 7, 0: PRINT "L(1977) ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "PpRrVvUuEe" + CHR$(ESC)
DO
```

```
    Opcion$ = INPUT$(1)
```

```
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
```

```
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
SELECT CASE Opcion$
```

```
    CASE "P", "p"
```

```
        CALL RutiPufi
```

```
        CALL InteObse
```

```
    CASE "R", "r"
```

```
        CALL RutiRul1
```

```
        CALL InteObse
```

```
    CASE "V", "v"
```

```
        CALL RutiVonk
```

```
        CALL InteObse
```

```
    CASE "U", "u"
```

```
        CALL RutiRul2
```

```
        CALL InteObse
```

```
    CASE "E", "e"
```

```
        CALL RutiEsca
```

```
        CALL InteObse
```

```
END SELECT
```

```
END SUB
```

```
'***** Procedimiento para eliminar IB mediante un punto arbitrariamente fijado
```

```
SUB RutiPufi
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
LOCATE 1, 33: COLOR 15, 0: PRINT "FIJAR PUNTO"
```

```
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
```

```

COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "IB: "; : LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
        Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
        GOSUB TestFijarPunto
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR IB"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MovCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        GOSUB TestFijarPunto
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL RutiPufi
END SELECT
EXIT SUB

```

TestFijarPunto:

```

Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
ib = Y1
j = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    X(i) = Xc(i)
    y(i) = ib
    Iob = Yc(i) - ib
    IF Iob > 0 THEN
        j = j + 1
        rr(j) = Xc(i) gr(j) = Iob
    END IF
NEXT i
NoDatosEd = NoDatos
NoDatosFin = j
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
CALL RutiPufi

```

END SUB

```

***** Procedimiento para eliminar IB mediante el procedimiento propuesto
***** por Ruland(1971)
SUB RutiRul1

```



```

FOR i = 1 TO NoDatos
    Yc(i) = Yc(i) * Xc(i) ^ 4
    Xc(i) = Xc(i) ^ 4
NEXT i
CALL MaxiMini
CALL RutgRaf
Seleccion:
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "LIMITE [|I(q)*q^4 vs q^4|]"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEc" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q^4: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$) LOCATE
        1, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q^4: "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$) LOCATE
        2, 1
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
        X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
        GOSUB TestRul1
CALL RutiRul1
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR q^4"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MovCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ") LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR q^4"
        CALL PosiCurs
        CALL MovCurs
        X2 = X: Y2 = y
        GOSUB TestRul1
        CALL RutiRul1
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        GOTO Seleccion
END SELECT
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini

```

```
CALL RutigRaf
EXIT SUB
```

```
TestRul1:
```

```
IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
n = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xc(i) < X1 OR Xc(i) > X2 THEN
    ELSE
        n = n + 1
        X(n) = Xc(i): y(n) = Yc(i)
    END IF
NEXT i
xl1 = 0: xl2 = Xc(NoDatos)
d = 1
CALL RegrMult
ib = Pendiente
CALL RutiLine
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1: COLOR 7, 0
PRINT "PRESIONE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR": a$ = INPUT$(1)
j = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    Xc(i) = Xc(i) ^ (1 / 4)
    Yc(i) = Yc(i) / Xc(i) ^ 4 X(i) = Xc(i)
    y(i) = ib
    Iob = Yc(i) - ib
    IF Iob > 0 THEN
        j = j + 1 rr(j) = Xc(i)
        gr(j) = Iob
    END IF
NEXT i
NoDatosEd = NoDatos
NoDatosFin = j
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini: Ymin = 0
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
```

```
END SUB
```

```
'***** Procedimiento para eliminar IB mediante el procedimiento propuesto
'***** por Ruland(1977)
```

```
SUB RutiRul2
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "METODO DE RULAND (1977)"
LOCATE 2, 20: PRINT "G", : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA  ";
```

```

COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
        LOCATE 1, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q: "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
        LOCATE 2, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "I(q): "; : LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$) LOCATE
        2, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "I(q): "; : LINE INPUT Y2$: Y2 = VAL(Y2$)
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
        Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
        X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
        Y2 = 20 + 160 * (Y2 - Ymin) / Dy
        GOSUB TestRul2
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER COORDENADA"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0
        PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA COORDENADA"
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        X2 = X: Y2 = y
        GOSUB TestRul2
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL RutiRul2
END SELECT
EXIT SUB

```

TestRul2:

```

IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2 CALL RutiCuad

```

```

X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin
n = 0

```

```
FOR i = 1 TO NoDatos
```

```

    IF Xc(i) < X1 OR Xc(i) > X2 THEN
    ELSE
        IF Yc(i) < Y1 OR Yc(i) > Y2 THEN ELSE
            n = n + 1
            X(n) = Xc(i): y(n) = Yc(i)
        END IF
    END IF

```

```

NEXT i
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1
FOR i = 1 TO n
    X(i) = X(i) ^ 2
    y(i) = LOG(y(i))

```

```

NEXT i
d = 1
CALL RegrMult
IFL = EXP(Ordenada): b1 = Pendiente
j = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    ib = IFL * EXP(b1 * Xc(i) ^ 2)
    X(i) = Xc(i)
    y(i) = ib
    Iob = Yc(i) - ib
    IF Iob > 0 THEN
        j = j + 1
        rr(j) = Xc(i)
        gr(j) = Iob
    END IF

```

```

NEXT i
NoDatosEd = NoDatos
NoDatosFin = j
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
CALL RutiRul2

```

```
END SUB
```

```

'***** Procedimiento para eliminar IB mediante el procedimiento propuesto
'***** por Vonk(1973)

```

```
SUB RutiVonk
```

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "METODO DE VONK (1973)"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";

```

```

COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
        LOCATE 1, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q: "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
        LOCATE 2, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "I(q): "; : LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$) LOCATE
        2, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "I(q): "; : LINE INPUT Y2$: Y2 = VAL(Y2$)
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
        Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
        X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
        Y2 = 20 + 160 * (Y2 - Ymin) / Dy
        GOSUB TestVonk
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER COORDENADA"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MovCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0
        PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA COORDENADA"
        CALL PosiCurs
        CALL MovCurs
        X2 = X: Y2 = y
        GOSUB TestVonk
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL RutiVonk
END SELECT
EXIT SUB

TestVonk:
IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
CALL RutiCuad

```

```

X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin
n = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xc(i) < X1 OR Xc(i) > X2 THEN
    ELSE
        IF Yc(i) < Y1 OR Yc(i) > Y2 THEN
        ELSE
            n = n + 1
            X(n) = Xc(i): y(n) = Yc(i)
        END IF
    END IF
NEXT i
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1
COLOR 15, 0: PRINT "n: "; : LINE INPUT nn$: nn = VAL(nn$)
FOR i = 1 TO n
    X(i) = X(i) ^ nn
NEXT i
d = 1
CALL ReprMult
j = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    ib = Ordenada + Pendiente * Xc(i) ^ nn
    X(i) = Xc(i)
    y(i) = ib
    Iob = Yc(i) - ib
    IF Iob > 0 THEN
        j = j + 1
        rr(j) = Xc(i)
        gr(j) = Iob
    END IF
NEXT i
NoDatosEd = NoDatos
NoDatosFin = j
CALL RutiEdic
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf
CALL RutiVonk
END SUB

```

LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "INTEAPRO.BAS"

```

,***** Código de cómputo implementado para llevar a cabo la eliminación de E
,***** mediante los modelos sigmoidal expandido y lineal, así como la
,***** aproximación a la ley de Porod de los datos de dispersión mediante los
,***** dos modelos anteriores y el modelo sigmoidal y guardar los datos
,***** en un archivo IAP##. Se pueden visualizar los datos aproximados a la
,***** ley de Porod en forma gráfica y se puede calcular la función de
,***** correlación unidimensional y la función de distribución interfacial
,***** Declaración de procedimientos
DECLARE SUB InteApro ()
DECLARE SUB InteNapr ()
DECLARE SUB ExtrDato ()
DECLARE SUB GuarDato ()
DECLARE SUB TestGuar ()
DECLARE SUB RutiLine ()
DECLARE SUB RutiLina ()
DECLARE SUB RutiSigm ()
DECLARE SUB RutiExpa ()
DECLARE SUB glr ()
DECLARE SUB Gamma1r ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB PosiCurs ()
DECLARE SUB MoviCurs ()
DECLARE SUB RutiEsca ()
DECLARE SUB RegrMult ()
DECLARE SUB RutiOrde ()
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos
COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), gl(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), a(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
CLEAR
'***** Declaración de variables dimensionadas DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), a(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), gl(1000)
'***** Condiciones de Entrada-Salida
FIS = "####.####^^^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_V\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592

```

```

***** Selección de la fila a editar. Extensión por default .DAT
CLS SCREEN 0: COLOR 7, 0
CHDIR RutaSalida$: FILES "IOB*.DAT": FILES "IAP*.DAT"
LOCATE 21, 1: COLOR 12, 0: PRINT "IOB## ";
COLOR 11, 0
PRINT "PARA DESTRUIR FILA IAP## ACTUAL Y CREAR UNA NUEVA FILA IAP## ";
PRINT "CON LOS DATOS ACTUALES DE IOB##"
LOCATE 23, 1: COLOR 12, 0: PRINT "IAP## ";
COLOR 11, 0: PRINT "PARA EDITAR FILA CON APROXIMACION A LA LEY DE POROD"
COLOR 15, 0
LOCATE 20, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA : ";
LINE INPUT NombreFila$: Ext$ = LEFT$(NombreFila$, 3)
CALL ExtrDato
Ext$ = "IAP"
CALL GuarDato
***** Cuerpo general
Menu: CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
LOCATE 2, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 3, 17: PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 20: PRINT "MENU DATOS EXTRAPOLADOS A q(INIFINITO)"
LOCATE 5, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 8, 10: PRINT "1. I(q) vs q"
LOCATE 10, 10: PRINT "2. EXTRAPOLAR A I(infinito)"
LOCATE 8, 45: PRINT "3. Gamma1(r)"
LOCATE 10, 45: PRINT "4. g1(r)"
LOCATE 21, 40: PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SeleccOpcio$ = "123456" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SeleccOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SeleccOpcio$, Opcion$) = 0
Ext$ = "IAP"
CALL ExtrDato
SELECT CASE Opcion$
    CASE "1"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL InteNapr
        GOTO Menu
    CASE "2"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL InteApro
        GOTO Menu
    CASE "3"
        CALL Gamma1r
        Ext$ = "AAP"
        FIS = "####.####"
        CALL GuarDato
        FIS = "####.####^"
        GOTO Menu
    CASE "4"
        CALL g1r
        Ext$ = "GAP"

```



```

FIS = "####.####"
CALL GuarDato
FIS = "####.####^^^"
GOTO Menu

```

```

END SELECT

```

```

'***** Crear el archivo de datos con ley de Porod en archivo ILP##

```

```

'***** con extensión por default .DAT

```

```

ON ERROR GOTO RUTERR

```

```

Ext$ = "ILP"

```

```

Fila$ = Ext$ + RIGHTS$(NombreFila$, 2) + ".DAT"

```

```

OPEN Fila$ FOR OUTPUT AS #4

```

```

OPEN "Prueba.pru" FOR INPUT AS #3

```

```

i = 0

```

```

WHILE NOT EOF(3)

```

```

    i = i + 1

```

```

    INPUT #3, q, i

```

```

    PRINT #4, USING FIS; q, i

```

```

WEND

```

```

CLOSE #3, 4

```

```

KILL "Prueba.pru"

```

```

TRANS:

```

```

'***** Transferir el control del código actual al código de menu principal

```

```

CHDIR RutaCodigos$

```

```

CHAIN "MENUPRIN.BAS"

```

```

RUTERR:

```

```

RESUME TRANS

```

```

'***** Procedimiento para elegir el tipo de aproximación a la ley de Porod ' ***** a utilizarse

```

```

SUB InteApro

```

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")

```

```

LOCATE 1, 30: COLOR 15, 0: PRINT "EXTRAPOLAR HASTA I(infinito)"

```

```

LOCATE 2, 11: PRINT "L"; : COLOR 7, 0: PRINT "INEAL ";

```

```

COLOR 15, 0: PRINT "S"; : COLOR 7, 0: PRINT "IGMOIDAL ";

```

```

PRINT "SIGM-E"; : COLOR 15, 0: PRINT "X"; : COLOR 7, 0: PRINT "PANDIDO ";

```

```

COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";

```

```

COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"

```

```

SelecOpcio$ = "LISsXxEe" + CHR$(ESC)

```

```

DO

```

```

    Opcion$ = INPUT$(1)

```

```

    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP

```

```

LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0

```

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")

```

```

SELECT CASE Opcion$

```

```

    CASE "L", "l"

```

```

        CALL RutiLina

```

```

        CALL InteApro

```

```

    CASE "S", "s"

```

```

        CALL RutiSigm

```

```

        CALL InteApro

```

```

    CASE "X", "x"

```

```

        CALL RutiExpa

```

```

        CALL InteApro

```

```

CASE "E", "e"
    CALL RutiEsca
    CALL InteApro
END SELECT

END SUB

'***** Procedimiento para mostrar en forma gráfica los datos aproximados
'***** a la ley de Porod
SUB InteNapr

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 22: COLOR 15, 0: PRINT "I(q) APROXIMADA A LA LEY DE POROD"
LOCATE 2, 30: COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "Ec" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        CALL InteNapr
END SELECT

END SUB

'***** Procedimiento para aproximar la ley de Porod a una función
'***** sigmoideal expandido
SUB RutiExpa

FOR i = 1 TO NoDatos
    Yc(i) = Yc(i) * Xc(i) ^ 4
    Xc(i) = Xc(i) ^ 2
NEXT i
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
SelExpa:
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "LIMITE [I(q)*q^4 vs q^2]"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEc" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"

```

```

LOCATE 1, 1
COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
COLOR 15, 0: PRINT "q^2: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
LOCATE 1, 40
COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
COLOR 15, 0: PRINT "q^2: "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
LOCATE 2, 1
X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
GOSUB TestExpa

```

CASE "G", "g"

```

LOCATE 1, 1
COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR q^2"
Marca = 0
CALL PosiCurs
CALL MoviCurs

```

Marca = 1: X1 = X: Y1 = y

```

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1
COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR q^2"
CALL PosiCurs
CALL MoviCurs
X2 = X: Y2 = y
GOSUB TestExpa

```

CASE "E", "e"

```

CALL RutiEsca
GOTO SelExpa

```

END SELECT

```

CALL ExtrDato
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
EXIT SUB

```

TestExpa:

```

IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
n = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xc(i) < X1 OR Xc(i) > X2 THEN
    ELSE
        n = n + 1
        X(n) = Xc(i): y(n) = Yc(i)
    END IF
NEXT i
x11 = 0: x12 = Xc(NoDatos)
d = 1
CALL RegrMult
Kp = Ordenada: s2 = -Pendiente / Kp
CALL RutiLine
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")

```

```

LOCATE 1, 1: COLOR 7, 0
PRINT "PRESIONE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR": a$ = INPUT$(1)
J = 0: X1 = X1 ^ (1 / 2): m = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
  Xc(i) = Xc(i) ^ (1 / 2)
  Yc(i) = Yc(i) / Xc(i) ^ 4
  IF Xc(i) > X1 THEN
    J = J + 1
    X(J) = Xc(i)
    y(J) = Kp / Xc(i) ^ 4 * (1 - (s2 * Xc(i) ^ 2))

  ELSE
    m = m + 1
    rr(m) = Xc(i)
    gr(m) = Yc(i)
  END IF
NEXT i
FOR k = X1 TO 5 STEP .01
  Ip = Kp / k ^ 4 * (1 - (s2 * k ^ 2))
  IF Ip > 0 THEN
    J = J + 1: m = m + 1
    X(J) = k
    y(J) = Kp / k ^ 4 * (1 - (s2 * k ^ 2))
    rr(m) = k
    gr(m) = y(J)
  END IF
NEXT k
***** Obtención de los datos con ley de Porod
OPEN "Prueba.pru" FOR OUTPUT AS #3
FOR i = 1 TO m
  ilp = gr(i) + Kp * s2 / rr(i) ^ 2
  IF ilp < 100 THEN
    PRINT #3, USING F1$: rr(i); ilp
  END IF
NEXT i
CLOSE #3
NoDatosEd = J
NoDatosFin = m
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini: Ymin = 0
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf

```

END SUB

\*\*\*\*\* Procedimiento para aproximar la ley de Porod a una función lineal

SUB RutiLina

```

FOR i = 1 TO NoDatos
  Yc(i) = Yc(i) * Xc(i) ^ 4

```

```

Xc(i) = Xc(i) ^ 2
NEXT i
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
SelLina:
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "LIMITE [I(q)*q^4 vs q^2]"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q^2: "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$) LOCATE
        1, 40
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
        COLOR 15, 0: PRINT "q^2: "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$) LOCATE
        2, 1
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
        X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
        GOSUB TestLina
    CASE "G", "g"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR q^2"
        Marca = 0
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
        LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR q^2"
        CALL PosiCurs
        CALL MoviCurs
        X2 = X: Y2 = y
        GOSUB TestLina
    CASE "E", "e"
        CALL RutiEsca
        GOTO SelLina
END SELECT
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
EXIT SUB

```

TestLina:

```
IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
n = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xc(i) < X1 OR Xc(i) > X2 THEN
    ELSE
        n = n + 1
        X(n) = Xc(i): y(n) = Yc(i)
    END IF
NEXT i
x11 = 0: x12 = Xc(NoDatos)
d = 1
CALL RegrMult
Kp = Ordenada: e2 = -12 * Pendiente / Kp
CALL RutiLine
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1: COLOR 7, 0
PRINT "PRESIONE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR": a$ = INPUT$(1)
J = 0: X1 = X1 ^ (1 / 2): m = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    Xc(i) = Xc(i) ^ (1 / 2)
    Yc(i) = Yc(i) / Xc(i) ^ 4 IF Xc(i) > X1
    THEN
        J = J + 1
        X(J) = Xc(i)
        y(J) = Kp / Xc(i) ^ 4 * (1 - (e2 * Xc(i) ^ 2 / 12))
    ELSE
        m = m + 1
        rr(m) = Xc(i)
        gr(m) = Yc(i)
    END IF
NEXT i
FOR k = X1 TO 10 STEP .01
    Jp = Kp / k ^ 4 * (1 - (e2 * k ^ 2 / 12))
    IF Jp > 0 THEN
        J = J + 1: m = m + 1
        X(J) = k
        y(J) = Kp / k ^ 4 * (1 - (e2 * k ^ 2 / 12)) rr(m) = k
        gr(m) = y(J)
    END IF
NEXT k
***** Obtención de los datos con ley de Porod
OPEN "Prueba.pru" FOR OUTPUT AS #3
FOR i = 1 TO m
    ilp = gr(i) + Kp * e2 / (12 * rr(i) ^ 2)
    IF ilp < 100 THEN
        PRINT #3, USING F1$, rr(i), ilp
    END IF
NEXT i
CLOSE #3
NoDatosEd = J
```

```

NoDatosFin = m
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini: Ymin = 0
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf

```

```
END SUB
```

```
***** Procedimiento para aproximar la ley de Porod a una función sigmoidal
```

```
SUB RutiSigm
```

```
FOR i = 1 TO NoDatos
```

```
    Yc(i) = LOG(Yc(i) * Xc(i) ^ 4)
```

```
    Xc(i) = Xc(i) ^ 2
```

```
NEXT i
```

```
CALL MaxiMini
```

```
CALL RutigRaf
```

```
SelSigm:
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
LOCATE 1, 28: COLOR 15, 0: PRINT "LIMITE [Ln(l(q)*q^4) vs q^2]"
```

```
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ";
```

```
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
```

```
SelecOpcio$ = "GgTtEe" + CHR$(ESC)
```

```
DO
```

```
    Opcion$ = INPUT$(1)
```

```
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
```

```
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
```

```
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
```

```
SELECT CASE Opcion$
```

```
    CASE "T", "t"
```

```
        LOCATE 1, 1
```

```
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
```

```
        COLOR 15, 0: PRINT "q^2 "; : LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$) LOCATE
```

```
        1, 40
```

```
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
```

```
        COLOR 15, 0: PRINT "q^2 "; : LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$) LOCATE
```

```
        2, 1
```

```
        X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
```

```
        X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
```

```
        GOSUB TestSigm
```

```
    CASE "G", "g"
```

```
        LOCATE 1, 1
```

```
        COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
```

```
        COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR q^2"
```

```
        Marca = 0
```

```
        CALL PostCurs
```

```
        CALL MoviCurs
```

```

Marca = 1: X1 = X: Y1 = y
LOCATE 1, 1 PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1
COLOR 15, 0. PRINT "<ENTER> ";
COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR q^2"
CALL PosiCurs
CALL MovCurs
X2 = X: Y2 = y
GOSUB TestSigm
CASE "E", "e"
CALL RutiEsca
GOTO SelSigm
END SELECT
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
EXIT SUB

TestSigm
IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin
n = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xc(i) < X1 OR Xc(i) > X2 THEN
    ELSE
        n = n + 1
        X(n) = Xc(i): y(n) = Yc(i)
    END IF
NEXT i
x11 = 0: x12 = Xc(NoDatos)
d = 1
CALL RegrMult
Kp = EXP(Ordendada): s2 = -Pendiente
CALL RutiLine
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1: COLOR 7, 0
PRINT "PRESIONE CUALQUIER TECLA PARA CONTINUAR": a$ = INPUT$(1)
J = 0: X1 = X1 ^ (1 / 2): m = 0
FOR i = 1 TO NoDatos
    Xc(i) = Xc(i) ^ (1 / 2)
    Yc(i) = EXP(Yc(i)) / Xc(i) ^ 4
    IF Xc(i) > X1 THEN
        J = J + 1
        X(J) = Xc(i)
        y(J) = Kp / Xc(i) ^ 4 * EXP(-(s2 * Xc(i) ^ 2))
    ELSE
        m = m + 1
        rr(m) = Xc(i)
        gr(m) = Yc(i)
    END IF
NEXT i
FOR k = X1 TO 10 STEP (5 - X1) / 100

```



```

Ip = Kp / k ^ 4 * EXP(-(s2 * k ^ 2))
IF Ip > 0 THEN
    J = J + 1. m = m + 1
    X(J) = k
    y(J) = Kp / k ^ 4 * EXP(-(s2 * k ^ 2))
    rr(m) = k
    gr(m) = y(J)

```

```

END IF

```

```

NEXT k
NoDatosEd = J
NoDatosFin = m
CALL ExtrDato
CALL MaxiMini: Ymin = 0
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca
CALL TestGuar
CALL ExtrDato
CALL RutigRaf

```

```

END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "INTEPORO.BAS"

```

'***** Código de Cómputo utilizado para extraer los datos con ley de Porod
'***** creados en el código "INTEAPR.BAS" creados con nombre ILP##. Se pueden
'***** visualizar los datos con ley de Porod en forma gráfica y se puede
'***** calcular la función de correlación unidimensional y la función de
'***** distribución interfacial

```

```

'***** Declaración de procedimientos

```

```

DECLARE SUB IntePoro ()
DECLARE SUB ExtrDato ()
DECLARE SUB GuarDato ()
DECLARE SUB g1r ()
DECLARE SUB Gamma1r ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB RutiEsca ()

```

```

'***** Definición de variables compartidas con otros códigos

```

```

COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), A(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY

```

```

CLEAR
***** Declaración de variables dimensionadas
DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), A(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), gl(1000)
***** Condiciones de Entrada-Salida
FIS = "####.####^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_V\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592
***** Selección de la fila a analizar. Extensión por default .DAT
CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
CHDIR RutaSalida$ FILES "ILP*.DAT"
COLOR 15, 0
LOCATE 20, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA CON LEY DE POROD: ";
LINE INPUT NombreFila$ Ext$ = LEFT$(NombreFila$, 3)
CALL ExtrDato
***** Cuerpo principal
Menu CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
LOCATE 2, 15: PRINT STRING$(50, " ")
LOCATE 3, 17: PRINT "CODIGO DE COMPUTO PARA ANALIZAR DATOS DE SAXS"
LOCATE 4, 28: PRINT "MENU DATOS CON LEY DE POROD"
LOCATE 5, 15: PRINT STRING$(50, "Í")
LOCATE 8, 30: PRINT "1. l(q) vs q"
LOCATE 10, 30: PRINT "2. Gammal(r)"
LOCATE 12, 30: PRINT "3. gl(r)"
LOCATE 21, 40: PRINT "SELECCIONE EL NUMERO DE OPCION"
SelecOpcio$ = "123" + CHR$(ESC)
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
Ext$ = "ILP"
CALL ExtrDato
SELECT CASE Opcion$
    CASE "1"
        CALL MaxiMini
        CALL RutigRaf
        CALL IntcPoro
        GOTO Menu
    CASE "2"
        CALL Gammalr
        Ext$ = "ALP"
        FIS = "####.####"
        CALL GuarDato
        FIS = "####.####^"
        GOTO Menu
    CASE "3"
        CALL glr

```

```

Ext$ = "GLP"
FIS = "#### ####"
CALL GuarDato
FIS = "####.###^ ^^"
GOTO Menu

```

END SELECT

\* \*\*\*\*\* Transferir el control del código actual al código de menu principal

CHDIR RutaCodigos\$

CHAIN "MENUPRIN BAS"

\* \*\*\*\*\* Procedimiento para presentar los datos con Ley de Porod en forma

\* \*\*\*\*\* gráfica

SUB IntcPoro

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

LOCATE 1, 29: COLOR 15, 0: PRINT "I(q) CON LEY DE POROD"

LOCATE 2, 30: COLOR 15, 0: PRINT "E"; : COLOR 7, 0: PRINT "SCALA ",

COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"

SelecOpcio\$ = "Ee" + CHR\$(ESC)

DO

    Opcion\$ = INPUT\$(1)

    IF INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0 THEN BEEP

LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio\$, Opcion\$) = 0

LOCATE 1, 1: PRINT STRING\$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING\$(80, " ")

SELECT CASE Opcion\$

    CASE "E", "e"

        CALL RutuEsca

        CALL IntcPoro

END SELECT

END SUB

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "ENTRSALI.BAS"

\* \*\*\*\*\* Código de cómputo utilizado para extraer y guardar datos en un

\* \*\*\*\*\* archivo de datos y para cuestionar si se guardan cambios en la fila de

\* \*\*\*\*\* datos actual fila

\* \*\*\*\*\* Declaración de Procedimientos

DECLARE SUB RutuOrde ()

DECLARE SUB GuarDato ()

\* \*\*\*\*\* Definicion de variables compartidas con otros codigos

COMMON SHARED Ext\$, NombreFila\$, FIS

COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos

COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd

COMMON SHARED ENTER, ESC, PI

COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin

COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca

COMMON SHARED X(), Y(), X, Y, X1, Y1, X2, Y2

```

COMMON SHARED r(), A(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, xl1, xl2
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
'***** Declaracion de variables dimensionadas
DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), Y(1000)
DIM r(30, 30), A(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), gl(1000)

'***** Procedimiento para extraer datos de un archivo de datos con extensión
'***** por default ".DAT"
SUB ExtrDato

fila$ = Ext$ + RIGHT$(NombreFila$, 2) + ".DAT"
OPEN fila$ FOR INPUT AS #1
    NoDatos = 0
    WHILE NOT EOF(1)
        NoDatos = NoDatos + 1
        INPUT #1, Xc(NoDatos), Yc(NoDatos)
    WEND
CLOSE #1

END SUB

'***** Procedimiento para guardar datos de un archivo de datos con extensión
'***** por default ".DAT"
SUB GuarDato

fila$ = Ext$ + RIGHT$(NombreFila$, 2) + ".DAT"
OPEN fila$ FOR OUTPUT AS #1
    FOR i = 1 TO NoDatos
        PRINT #1, USING F1$: Xc(i), Yc(i)
    NEXT i
CLOSE #1

END SUB

'***** Procedimiento para cuestionar si se realizar n los cambios propuestos
'***** en la fila de datos actual
SUB TestGuar

fila$ = Ext$ + RIGHT$(NombreFila$, 2) + ".DAT": COLOR 15, 0
LOCATE 1, 1 PRINT STRING$(80, " "). LOCATE 2, 1 PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 1 PRINT "GUARDAR CAMBIOS EN LA FILA: ";
COLOR 11, 0 PRINT fila$, COLOR 15, 0: PRINT " (S/N)"
fila$ = ""
SelecOpcio$ = "SsNn"
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0

```

```

IF Opcion$ = "S" OR Opcion$ = "s" THEN
    NoDatos = NoDatosFin
    FOR i = 1 TO NoDatos
        Xc(i) = rr(i): Yc(i) = gr(i)
    NEXT i
    CALL RutiOrde
    CALL GuarData
END IF
NoDatosEd = 0: NoDatosFin = 0

END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "GAMMA1DR.BAS"

'\*\*\*\*\* Código de cómputo utilizado para evaluar la función de correlación

'\*\*\*\*\* unidimensional y presentarla gráficamente

'\*\*\*\*\* Declaración de Procedimientos

DECLARE SUB RutigRaf ()

DECLARE SUB RutiEsca ()

DECLARE SUB MaxiMini ()

'\*\*\*\*\* Definición de variables compartidas con otros códigos

COMMON SHARED Ext\$, NombreFila\$, FIS

COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos

COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd

COMMON SHARED ENTER, ESC, PI

COMMON SHARED rr(), p(), gr(), gl(), NoDatosFin

COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca

COMMON SHARED X(), Y(), X, Y, X1, Y1, X2, Y2

COMMON SHARED r(), a(), t()

COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, xl1, xl2

COMMON SHARED LRAB

COMMON SHARED n, d, f

COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY

'\*\*\*\*\* Declaración de variables dimensionadas

DIM Xc(1000), Yc(1000)

DIM Xg(1000), Yg(1000)

DIM X(1000), Y(1000)

DIM r(30, 30), a(30), t(30)

DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), gl(1000)

'\*\*\*\*\* Procedimiento para calcular Gammal(r)

SUB Gammalr

CLS · SCREEN 0: COLOR 7, 0

LOCATE 1, 2: PRINT "rmax: "; : LINE INPUT Rmax\$ max = VAL(Rmax\$)

LOCATE 2, 2: PRINT "Delta r: "; : LINE INPUT Deltar\$: del = VAL(Deltar\$)

sq = 0

a = 0

'\*\*\*\*\* Evaluación de la invariante

```

FOR K = 2 TO NoDatos - 1 STEP 2
    sq1 = Xc(K - 1) ^ 2 * Yc(K - 1)
    sq2 = Xc(K) ^ 2 * Yc(K)
    sq3 = Xc(K + 1) ^ 2 * Yc(K + 1)
    a = (Xc(K + 1) - Xc(K - 1)) * (sq1 + 4 * sq2 + sq3) / 6
    sq = sq + a
NEXT K
Evaluación de la función de correlación unidimensional
j=0: m3 = 0: m4 = 0
FOR r = 0 TO max + del STEP del
    sum1 = 0: j = j + 1: m4 = m4 + 1
    rr(j) = r
    IF r = 0 THEN p(j) = 0: GOTO Calcr
    FOR K = 2 TO NoDatos - 1 STEP 2
        qr1 = Xc(K - 1) * r
        qr2 = Xc(K) * r
        qr3 = Xc(K + 1) * r
        IQ1 = qr1 ^ 2 * Yc(K - 1) * COS(qr1)
        IQ2 = qr2 ^ 2 * Yc(K) * COS(qr2)
        IQ3 = qr3 ^ 2 * Yc(K + 1) * COS(qr3)
        a = (Xc(K + 1) - Xc(K - 1)) * (IQ1 + 4 * IQ2 + IQ3) / 6
        sum1 = sum1 + a
    NEXT K
    p(j) = sum1 / sq
Calcr:
    IF r = 0 THEN gr(j) = 1: GOTO Calcgr
    gr(j) = p(j) / (rr(j) ^ 2)
Calcgr:
NEXT r
'***** Mostrar la función de correlación unidimensional en forma gráfica
FOR NoDatos = 1 TO j
    Xc(NoDatos) = rr(NoDatos): Yc(NoDatos) = gr(NoDatos)
NEXT NoDatos
NoDatos = NoDatos - 1

CALL MaxiMini
CALL RutgrRaf
CALL RutiEsca

END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "G1DER.BAS"

\*\*\*\*\* Código de cómputo utilizado para evaluar la función de distribución

\*\*\*\*\* interfacial y presentarla gráficamente

\*\*\*\*\* Declaración de procedimientos

```

DECLARE SUB RutgrRaf ()
DECLARE SUB RutiEsca ()
DECLARE SUB MaxiMini ()

```

```

DECLARE SUB PosiCurs ()
DECLARE SUB MoviCurs ()
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos
COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FI$
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), G1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), Y(), X, Y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), a(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
'***** Declaración de variables Dimensionadas
DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), Y(1000)
DIM r(30, 30), a(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), G1(1000)

'***** Procedimiento para calcular g1(r)
SUB glr

'***** Presentar I(q)q^4 vs q en forma gráfica para determinar el valor

'***** limite de I(q)q^4 cuando q tiende a infinito

FOR i = 1 TO NoDatos
    Yc(i) = Yc(i) * Xc(i) ^ 4
    Xc(i) = Xc(i)
NEXT i
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
LOCATE 1, 28: PRINT "LIMITE [I(q)*q^4 vs q]"
LOCATE 2, 30: PRINT "G"; COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
SelecOpcio$ = "GgTt"
DO
    Opcion$ = INPUT$(1)
    IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "); LOCATE 2, 1: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
    CASE "T", "t"
        LOCATE 1, 1
        COLOR 15, 0: PRINT "LIMITE [I(q)*q^4 vs q] ";
        LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
        Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
        GOSUB Glq
        EXIT SUB

```

```

CASE "G", "g"
    LOCATE 1, 1
    COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
    COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE [I(q)*q^4 vs q]"
    Marca = 0
    CALL PosiCurs
    CALL MoviCurs
    Marca = 1: X1 = X: Y1 = Y
    GOSUB G1q

```

```

EXIT SUB
END SELECT

```

```

G1q.
    Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
    Ordenada = Y1
    Pendiente = 0
,***** Mostrar la función de interferencia G1(q) en forma gráfica
    FOR i = 1 TO NoDatos
        G1(i) = 8 * PI ^ 3 * (Ordenada - Yc(i))
        Yc(i) = G1(i)
    NEXT i
    CALL MaxiMini
    CALL RutigRaf
    CALL RutiEsca
,***** Seleccionar el valor de r máximo y el valor de dr
    CLS : SCREEN 0: COLOR 7, 0
LOCATE 1, 2: PRINT "rmax: "; : LINE INPUT Rmax$: max = VAL(Rmax$)
LOCATE 2, 2: PRINT "Delta r: "; : LINE INPUT Deltar$: del = VAL(Deltar$)
    j = 0: m3 = 0: m4 = 0
    j = 0: m3 = 0: m4 = 0
    FOR r = 0 TO max STEP del
        sum1 = 0: j = j + 1: m4 = m4 + 1
        rr(j) = r
        FOR K = 2 TO NoDatos - 1 STEP 2
            qr1 = Xc(K - 1) * r
            qr2 = Xc(K) * r
            qr3 = Xc(K + 1) * r
            IQ1 = G1(K - 1) * r * COS(qr1)
            IQ2 = G1(K) * r * COS(qr2)
            IQ3 = G1(K + 1) * r * COS(qr3)
            a = (Xc(K + 1) - Xc(K - 1)) * (IQ1 + 4 * IQ2 + IQ3) / 6
            sum1 = sum1 + a
        NEXT K
        p(j) = sum1
620
        gr(j) = p(j) / PI
650
    NEXT r
,***** Presentar la función de distribución interfacial g1(r) en forma gráfica
FOR NoDatos = 1 TO j
    Xc(NoDatos) = rr(NoDatos). Yc(NoDatos) = gr(NoDatos)
NEXT NoDatos
NoDatos = NoDatos - 1

```



```
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca
RETURN
```

```
END SUB
```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "GRAFICOS.BAS"

```
'***** Código de cómputo utilizado para realizar los procedimientos gráficos
```

```
'***** requeridos por los otros códigos
```

```
'***** Declaración de procedimientos
```

```
DECLARE SUB RutigRaf ()
DECLARE SUB MaxiMini ()
DECLARE SUB PosiCurs ()
DECLARE SUB MoviCurs ()
DECLARE SUB RutiEdic ()
DECLARE FUNCTION NumX$(Xc!)
DECLARE FUNCTION NumY$(Yc!)
```

```
'***** Definición de variables compartidas con otros códigos
```

```
COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), gl(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED x(), y(), x, y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), A(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
```

```
'***** Declaración de variables dimensionadas
```

```
DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM x(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), A(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), gl(1000)
```

```
'***** Subrutinas para desplazar el cursor dentro de la gráfica actual
```

```
Derecha:
```

```
PSET (500, 190): DRAW "c0" + NumY$(Yc)
PSET (400, 190): DRAW "c0" + NumX$(Xc)
IF x = 576 OR x = 64 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 n14 nr4 c15 u1"
ELSE
```

```

        PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 nr4 l4"
END IF
IF y = 180 OR y = 20 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 c15nl4 r4"
END IF
x = x + VelX
IF x = 576 + VelX THEN
    x = 64
ELSE
    IF x > 576 THEN x = 576
END IF
CALL PosiCurs
RETURN
Izquierda:
PSET (400, 190): DRAW "c0" + NumX$(Xc)
PSET (500, 190): DRAW "c0" + NumY$(Yc)
IF x = 576 OR x = 64 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nl4 nr4 c15 u1"
ELSE
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 nr4 l4"
END IF
IF y = 180 OR y = 20 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 c15 nl4 r4"
END IF
x = x - VelX
IF x = 64 - VelX THEN
    x = 576
ELSE
    IF x < 64 THEN x = 64
END IF
CALL PosiCurs
RETURN
Arriba:
PSET (400, 190): DRAW "c0" + NumX$(Xc)
PSET (500, 190): DRAW "c0" + NumY$(Yc)
IF y = 180 OR y = 20 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 c15 r1"
ELSE
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 nr4 l4"
END IF
IF x = 576 OR x = 64 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nl4 nr4 c15 nu4 d4"
END IF
y = y + VelY
IF y = 180 + VelY THEN
    y = 20
ELSE
    IF y > 180 THEN y = 180
END IF
CALL PosiCurs
RETURN
Abajo:
PSET (400, 190) DRAW "c0" + NumX$(Xc)
PSET (500, 190). DRAW "c0" + NumY$(Yc)

```

```

IF y = 180 OR y = 20 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 c15 r1"
ELSE
    PSET (x, y): DRAW "c0 nu4 nd4 nr4 l4"
END IF
IF x = 576 OR x = 64 THEN
    PSET (x, y): DRAW "c0 nl4 nr4 c15 nu4 d4"
END IF
y = y - VelY
IF y = 20 - VelY THEN
    y = 180
ELSE
    IF y < 20 THEN y = 20
END IF
CALL PosiCurs
RETURN
' ***** Subrutinas para modificar la velocidad del cursor
VelMuyBaja:
VelX = 1: VelY = 1: ConVel = 1
RETURN
VelBaja:
VelX = 10: VelY = 4: ConVel = 1
RETURN
VelMedia:
VelX = 25: VelY = 8: ConVel = 1
RETURN
VelAlta:
VelX = 40: VelY = 12: ConVel = 1
RETURN
VelMuyAlta:
VelX = 50: VelY = 16: ConVel = 1
RETURN

' ***** Procedimiento para calcular los límites máximos y mínimos de la
' ***** gráfica
SUB MaxiMini

Xmin = Xc(1): Ymin = Yc(1): Xmax = Xc(1): Ymax = Yc(1)
FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xc(i) < Xmin THEN Xmin = Xc(i)
    IF Yc(i) < Ymin THEN Ymin = Yc(i)
    IF Xc(i) > Xmax THEN Xmax = Xc(i)
    IF Yc(i) > Ymax THEN Ymax = Yc(i)
NEXT i

END SUB

' ***** Procedimiento para mover el cursor dentro de la gráfica actual

SUB MoviCurs

IF ConVel = 0 THEN GOSUB Velocidad

```

```

KEY(1) ON: KEY(2) ON: KEY(3) ON: KEY(4) ON: KEY(5) ON
KEY(11) ON: KEY(12) ON: KEY(13) ON: KEY(14) ON
ON KEY(1) GOSUB VelMuyBaja
ON KEY(2) GOSUB VelBaja
ON KEY(3) GOSUB VelMedia
ON KEY(4) GOSUB VelAlta
ON KEY(5) GOSUB VelMuyAlta
ON KEY(11) GOSUB Arriba
ON KEY(12) GOSUB Izquierda
ON KEY(13) GOSUB Derecha
ON KEY(14) GOSUB Abajo
Parar = 0
DO UNTIL Parar = ENTER
    Mando$ = INKEY$
    IF Mando$ <> "" THEN Parar = ASC(Mando$)
LOOP
KEY(1) OFF: KEY(2) OFF: KEY(3) OFF: KEY(4) OFF: KEY(5) OFF: KEY(11) OFF: KEY(12) OFF.
KEY(13) OFF: KEY(14) OFF
EXIT SUB
Velocidad:
    VelX = 10: VelY = 10
RETURN

```

END SUB

```

'***** Función para trazar los números del eje X,
'***** así como la posición de la coordenada X
FUNCTION NumX$ (Xc)

```

```

'***** Dar formato al número X
OPEN "X.NUM" FOR OUTPUT AS #100
    PRINT #100, USING "#####.####"; Xc
CLOSE #100
OPEN "X.NUM" FOR INPUT AS #100
    INPUT #100, Xc
CLOSE #100
KILL "X.NUM"
NumeroX$ = STR$(Xc): No$ = "": c$ = ""
FOR ij = 1 TO LEN(NumeroX$)
    c$ = MID$(NumeroX$, ij, 1)
    GOSUB TrazarNumeroX
    No$ = No$ + c$
NEXT ij
NumX$ = No$
EXIT FUNCTION

```

```

TrazarNumeroX:
SELECT CASE c$
    CASE "1"
        c$ = "br2 nu8 br2 br3 "
    CASE "2"
        c$ = "nr4 u4 r4 u4 nl4 bd8 br3 "
    CASE "3"

```

```

CASE "4"      c$ = "r4 u4 nl4 u4 nl4 bd8 br3 "
CASE "5"      c$ = "br4 u4 l4 u4 br4 d8 br3 "
CASE "6"      c$ = "r4 u4 l4 u4 r4 bd8 br3 "
CASE "7"      c$ = "nu4 r4 u4 l4 u4 r4 bd8 br3 "
CASE "8"      c$ = "br4 u8 nl4 bd8 br3 "
CASE "9"      c$ = "nr4 u4 nr4 u4 r4 d8 br3 "
CASE "0"      c$ = "r4 u8 l4 d4 r4 bd4 br3 "
CASE "."      c$ = "r4 u8 l4 d8 br4 br3 "
CASE "-"      c$ = "br2 nu1 br2 br3 "
CASE "-"      c$ = "bu4 r4 bd4 br3 "

```

```

END SELECT
RETURN

```

```

END FUNCTION

```

·\*\*\*\*\* Función para trazar los números del eje Y,

·\*\*\*\*\* así como la posición de la coordenada Y

```

FUNCTION NumY$ (Yc)

```

·\*\*\*\*\* Dar formato al número Y

```

OPEN "Y.NUM" FOR OUTPUT AS #100
PRINT #100, USING "####.####"; Yc

```

```

CLOSE #100

```

```

OPEN "Y.NUM" FOR INPUT AS #100
INPUT #100, Yc

```

```

CLOSE #100

```

```

KILL "Y.NUM"

```

```

NumeroY$ = STR$(Yc): No$ = "": c$ = ""

```

```

FOR ij = 1 TO LEN(NumeroY$)
    c$ = MID$(NumeroY$, ij, 1)
    GOSUB TrazarNumeroY
    No$ = No$ + c$

```

```

NEXT ij

```

```

NumY$ = No$

```

```

EXIT FUNCTION

```

```

TrazarNumeroY:

```

```

SELECT CASE c$

```

```

CASE "1"

```

```

    c$ = "br2 nu8 br2 br3 "

```

```

CASE "2"

```

```

    c$ = "nr4 u4 r4 u4 nl4 bd8 br3 "

```

```

CASE "3"

```

```

    c$ = "r4 u4 nl4 u4 nl4 bd8 br3 "

```

```

CASE "4"      c$ = "br4 u4 l4 u4 br4 d8 br3 "
CASE "5"      c$ = "r4 u4 l4 u4 r4 bd8 br3 "
CASE "6"      c$ = "nu4 r4 u4 l4 u4 r4 bd8 br3 "
CASE "7"      c$ = "br4 u8 nl4 bd8 br3 "
CASE "8"      c$ = "nr4 u4 nr4 u4 r4 d8 br3 "
CASE "9"      c$ = "r4 u8 l4 d4 r4 bd4 br3 "
CASE "0"      c$ = "r4 u8 l4 d8 br4 br3 "
CASE "."      c$ = "br2 nul br2 br3 "
CASE "-"      c$ = "bu4 r4 bd4 br3 "

```

```

END SELECT
RETURN

```

```

END FUNCTION

```

```

'***** Procedimiento para trazar y presentar la posición del cursor

```

```

SUB PosiCurs

```

```

PSET (x, y) DRAW "c15 nu4 nd4 nr4 l4"
Xc = (x - 64) * Dx / 512 + Xmin
Yc = (y - 20) * Dy / 160 + Ymin
PSET (387, 190): DRAW "c15 e6 bg3 h3 f6 br2 u1 bu2 u1"
PSET (400, 190): DRAW "c0 nul c15": DRAW NumX$(Xc)
PSET (487, 190): DRAW "c15 u4 ne3 nh3 bd4 br4 u1 bu2 u1"
PSET (500, 190): DRAW "c0 nul c15": DRAW NumY$(Yc)
IF Marca = 1 THEN PSET (X1, Y1) DRAW "c15 nu4 nd4 nr4 l4"

```

```

END SUB

```

```

'***** Procedimiento para dibujar el cuadro dentro del cual se editan datos

```

```

SUB RutiCuad

```

```

COLOR 12, 0
LINE (X1, Y1)-(X1, Y2): LINE (X2, Y1)-(X2, Y2)
LINE (X1, Y1)-(X2, Y1): LINE (X1, Y2)-(X2, Y2)

```

```

END SUB

```

```

'***** Procedimiento para trazar los datos editados en color amarillo

```

```

SUB RutiEdic

```

```

FOR i = 1 TO NoDatosEd

```

```

Xg(i) = 64 + 512 * (x(i) - Xmin) / Dx
Yg(i) = 20 + 160 * (y(i) - Ymin) / Dy
IF Xg(i) < 64 OR Xg(i) > 576 OR Yg(i) < 20 OR Yg(i) > 180 THEN
ELSE
        COLOR 14, 0 CIRCLE (Xg(i), Yg(i)), 2
END IF
NEXT i

END SUB

'***** Procedimiento para escalar los ejes X e Y
SUB RutiEsca

LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 1, 2: PRINT STRING$(80, " ")
COLOR 15, 0
LOCATE 1, 27: PRINT "CAMBIAR LIMITES DE LOS EJES"
LOCATE 2, 20: PRINT "G"; : COLOR 7, 0: PRINT "RAFICA ";
COLOR 15, 0: PRINT "T"; : COLOR 7, 0: PRINT "ECLADO ";
COLOR 15, 0: PRINT "R"; : COLOR 7, 0: PRINT "ESTABL ";
COLOR 15, 0: PRINT "<ESC>"; : COLOR 7, 0: PRINT "SALIR"
COLOR 15, 0
SelecOpcio$ = "GgTtRr" + CHR$(ESC)
DO
        Opcion$ = INPUT$(1)
        IF INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0 THEN BEEP
LOOP WHILE INSTR(SelecOpcio$, Opcion$) = 0
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 1, 2: PRINT STRING$(80, " ")
SELECT CASE Opcion$
        CASE "T", "t"
                LOCATE 1, 1
                COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
                COLOR 15, 0: PRINT "X. ": LINE INPUT X1$: X1 = VAL(X1$)
                LOCATE 1, 40
                COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
                COLOR 15, 0: PRINT "X. ": LINE INPUT X2$: X2 = VAL(X2$)
                LOCATE 2, 1
                COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE INFERIOR ";
                COLOR 15, 0: PRINT "Y. ": LINE INPUT Y1$: Y1 = VAL(Y1$)
                LOCATE 2, 40
                COLOR 7, 0: PRINT "LIMITE SUPERIOR ";
                COLOR 15, 0: PRINT "Y. ": LINE INPUT Y2$: Y2 = VAL(Y2$)
                X1 = 64 + 512 * (X1 - Xmin) / Dx
                Y1 = 20 + 160 * (Y1 - Ymin) / Dy
                X2 = 64 + 512 * (X2 - Xmin) / Dx
                Y2 = 20 + 160 * (Y2 - Ymin) / Dy
                GOSUB TestMaxMin
                CALL RutiEsca
        CASE "G", "g"
                LOCATE 1, 1
                COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
                COLOR 7, 0: PRINT "PARA SELECCIONAR LA PRIMER COORDENADA"
                Marca = 0
                CALL PosiCurs

```

```

CALL MoviCurs
Marca = 1: X1 = x: Y1 = y
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 1, 2
PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 1, 1
COLOR 15, 0: PRINT "<ENTER> ";
COLOR 7, 0
PRINT "PARA SELECCIONAR LA SEGUNDA COORDENADA"
CALL PosiCurs
CALL MoviCurs
X2 = x: Y2 = y
GOSUB TestMaxMin
CALL RutiEsca
CASE "R", "r"
CALL MaxiMini
CALL RutigRaf
CALL RutiEsca

```

```

END SELECT
EXIT SUB
TestMaxMin.

```

```

IF X2 < X1 THEN SWAP X1, X2
IF Y2 < Y1 THEN SWAP Y1, Y2
X1 = (X1 - 64) * Dx / 512 + Xmin
X2 = (X2 - 64) * Dx / 512 + Xmin Y1 = (Y1 - 20) * Dy / 160 + Ymin
Y2 = (Y2 - 20) * Dy / 160 + Ymin Xmin = X1: Ymin = Y1
Xmax = X2: Ymax = Y2
CALL RutigRaf

```

```

RETURN

```

```

END SUB

```

'\*\*\*\*\* Procedimiento para trazar los ejes y los datos de la gráfica

```

SUB RutigRaf

```

'\*\*\*\*\* Normalizar ejes

```

Dx = Xmax - Xmin

```

```

Dy = Ymax - Ymin

```

'\*\*\*\*\* Normalizar datos

```

FOR i = 1 TO NoDatos

```

```

    Xg(i) = 64 + 512 * (Xc(i) - Xmin) / Dx

```

```

    Yg(i) = 20 + 160 * (Yc(i) - Ymin) / Dy

```

```

NEXT i

```

'\*\*\*\*\* CentrarCursor

```

x = 64 + (512 / 2)

```

```

y = 20 + (160 / 2)

```

'\*\*\*\*\* Dibujar lımites de la gráfica en color blanco CLS : SCREEN 9: COLOR 15, 0

```

WINDOW (0, 0)-(640, 200)

```

```

LINE (64, 20)-(576, 20)

```

```

LINE (64, 180)-(576, 180)

```

```

LINE (64, 20)-(64, 180)

```

```

LINE (576, 20)-(576, 180)

```



```

Xmn = 64 + 512 * (Xmin - Xmin) / Dx: Ymn = 20 + 160 * (Ymin - Ymin) / Dy
Xmx = 64 + 512 * (Xmax - Xmin) / Dx: Ymx = 20 + 160 * (Ymax - Ymin) / Dy
CeroX = 512 / (Xmax - Xmin) * -Xmin + 64
CeroY = 160 / (Ymax - Ymin) * -Ymin + 20
IF SGN(Xmin) <> SGN(Xmax) THEN LINE (Xmn, CeroY)-(Xmx, CeroY)

```

```

IF SGN(Ymin) <> SGN(Ymax) THEN LINE (CeroX, Ymn)-(CeroX, Ymx)

```

```

'***** Trazar los valores del eje X en color blanco

```

```

FOR i = 64 TO 576 STEP 102.4
    PSET (i, 20): LINE (i, 20)-(i, 18)
    Xc = (i - 64) * Dx / 512 + Xmin
    PSET (i - 20, 5): DRAW "c0 nul c15"
    DRAW NumX$(Xc)

```

```

NEXT i

```

```

'***** Trazar los valores del eje Y en color blanco

```

```

FOR i = 20 TO 180 STEP 32
    PSET (64, i): LINE (64, i)-(60, i)
    Yc = (i - 20) * Dy / 160 + Ymin
    PSET (3, i - 2): DRAW "c0 nul c15"
    DRAW NumY$(Yc)

```

```

NEXT i

```

```

'***** Trazar los datos sin salirse de los límites en color azul-verde

```

```

FOR i = 1 TO NoDatos
    IF Xg(i) < 64 OR Xg(i) > 576 OR Yg(i) < 20 OR Yg(i) > 180 THEN
    ELSE
        COLOR 11, 0 CIRCLE (Xg(i), Yg(i)), 2
    END IF

```

```

NEXT i

```

```

'***** Llama a la rutina para trazar datos editados si es que existen

```

```

IF NoDatosEd > 0 THEN CALL RutiEdic

```

```

END SUB

```

```

'***** Procedimiento para trazar una línea recta en color rojo

```

```

SUB RutiLine

```

```

FOR ij = xl1 TO xl2 STEP (xl2 - xl1) / 250
    y = 20 + 160 * ((Ordenada + Pendiente * ij) - Ymin) / Dy
    x = 64 + 512 * (ij - Xmin) / Dx
    IF y > 180 OR y < 20 THEN
    ELSE
        COLOR 12, 0 PSET (x, y)
    END IF

```

```

NEXT ij

```

```

END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "METONUME.BAS"

·\*\*\*\*\* Código de cómputo utilizado para llevar a cabo ordenamiento de datos,

·\*\*\*\*\* y ajuste de datos por el método de mínimos cuadrados

·\*\*\*\*\* Definición de variables compartidas con otros códigos

```
COMMON SHARED Ext$. NombreFila$. FI$
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), Y(), X, Y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), A(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
```

·\*\*\*\*\* Declaración de variables dimensionadas

```
DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), Y(1000)
DIM r(30, 30), A(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), g1(1000)
```

·\*\*\*\*\* Procedimiento para llevar a cabo el ajuste de datos por medio de una regresión lineal múltiple

·\*\*\*\*\* basada en el método de mínimos cuadrados

SUB RegrMuit

```
e = d + 1: f = c + 1
A(2) = 0. r(1, f) = 0
FOR K = 2 TO e
    t(K) = 0
    r(K, f) = 0
NEXT K
FOR j = 3 TO 2 * d + 1
    A(j) = 0
NEXT j
A(1) = n
FOR i = 1 TO n
    X = X(i): Y = Y(i)
    A(2) = A(2) + X
    r(1, f) = r(1, f) + Y
    FOR j = 3 TO 2 * d + 1
        A = X ^ (j - 1)
        A(j) = A(j) + A
    NEXT j
    FOR K = 2 TO c
        B = Y * X ^ (K - 1)
        r(K, f) = t(K) + B
        t(K) = t(K) + B
    NEXT K
```

```

        t(f) = t(f) + Y ^ 2
NEXT i
FOR j = 1 TO e
    FOR K = 1 TO e
        r(j, K) = A(j + K - 1)
    NEXT K
NEXT j
FOR j = 1 TO e
    FOR K = j TO e
        IF r(K, j) <> 0 THEN GOTO continuacion
    NEXT K
PRINT "No hay solución": RETURN
continuacion:
    FOR i = 1 TO f
        s = r(j, i)
        r(j, i) = r(K, i)
        r(K, i) = s
    NEXT i
    z = 1 / r(j, j)
    FOR i = 1 TO f
        r(j, i) = z * r(j, i)
    NEXT i
    FOR K = 1 TO e
        IF K = j THEN GOTO continuacion1
        z = -r(K, j)
        FOR i = 1 TO f
            r(K, i) = r(K, i) + z * r(j, i)
        NEXT i
    NEXT K
continuacion1:
NEXT j
Ordenada = r(1, f)
Pendiente = r(2, f)

END SUB

SUB RutiOrde
j = 1: K = NoDatos
WHILE (j = 1) AND (K >= 2)
    FOR l = 2 TO K
        IF Xc(l - 1) > Xc(l) THEN SWAP Xc(l - 1), Xc(l)
        SWAP Yc(l - 1), Yc(l)
        j = 1
    END IF
NEXT l
K = K - 1
WEND
END SUB

```

## LISTADO DEL CODIGO DE COMPUTO "UNIRFILA.BAS"

```
' ***** Código de Cómputo utilizado para unir dos filas experimentales
' ***** #####.600 y crear un archivo #####.600 en el mismo directorio

' ***** Declaración de Procedimientos
DECLARE SUB RutiOrde ()
' ***** Definición de variables compartidas con otros códigos
COMMON SHARED Ext$, NombreFila$, FIS
COMMON SHARED Xc(), Yc(), NoDatos
COMMON SHARED Xg(), Yg(), NoDatosEd
COMMON SHARED ENTER, ESC, PI
COMMON SHARED rr(), p(), gr(), g1(), NoDatosFin
COMMON SHARED Xmin, Ymin, Xmax, Ymax, Dx, Dy, Marca
COMMON SHARED X(), y(), X, y, X1, Y1, X2, Y2
COMMON SHARED r(), a(), t()
COMMON SHARED Pendiente, Ordenada, x11, x12
COMMON SHARED LRAB
COMMON SHARED n, d, f
COMMON SHARED Xc, Yc, VelX, VelY
CLEAR
' ***** Declaración de variables dimensionadas
DIM Xc(1000), Yc(1000)
DIM Xg(1000), Yg(1000)
DIM X(1000), y(1000)
DIM r(30, 30), a(30), t(30)
DIM rr(1000), p(1000), gr(1000), g1(1000)
' ***** Condiciones generales de Entrada-Salida
FIS = "####.####.^^^"
RutaEntrada$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_IV\FIGURAS"
RutaSalida$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\CAP_V\FIGURAS"
RutaCodigos$ = "C:\WINDOWS\ALBERTO\TESISLIC\APENDICE\CODIGOS"
ENTER = 13
ESC = 27
PI = 3.141592
' ***** Seleccionar la fila de datos que se analizar
CLS : SCREEN 0
CHDIR RutaEntrada$: FILES "*.600"
LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, " "): LOCATE 1, 20: PRINT RutaEntrada$
COLOR 15, 0
LOCATE 20, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA EXPERIMENTAL A UNIR No.1: ";
LINE INPUT NombreFila$
OPEN NombreFila$ + ".600" FOR INPUT AS #1
    FOR i = 1 TO 16          ' ***** Descabezar datos originales
        INPUT #1, a$
    NEXT i
    NoDatos = 0
    WHILE NOT EOF(1)
        NoDatos = NoDatos + 1
        INPUT #1, Xc(NoDatos), Yc(NoDatos), c, d
    WEND
CLOSE #1
Fila$ = "IEX" + RIGHT$(NombreFila$, 2) + ".DAT"
```

```

LOCATE 21, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA EXPERIMENTAL A UNIR No.2: ";
LINE INPUT NombreFila$
OPEN NombreFila$ + ".600" FOR INPUT AS #1
    FOR i = 1 TO 16          ' ***** Descabezar datos originales
        INPUT #1, a$
    NEXT i
    WHILE NOT EOF(1)
        NoDatos = NoDatos + 1
        INPUT #1, Xc(NoDatos), Yc(NoDatos), c, d
    WEND
CLOSE #1
CALL RutiOrde
LOCATE 22, 10: PRINT "NOMBRE DE LA FILA EXPERIMENTAL A CREAR: ";
LINE INPUT NombreFila$
OPEN NombreFila$ + ".600" FOR OUTPUT AS #1
    FOR i = 1 TO NoDatos
        PRINT #1, USING FIS; Xc(i); Yc(i)
    NEXT i
CLOSE #1
' ***** Transferir el control del código actual al código de menu principal
CHDIR RutaCodigos$
CHAIN "MENUPRIN.BAS"

```



**Tesis y Copias**  
VALLEJO 400 TEL. 12-02-59  
SAN LUIS POTOSI, S.L.P.

