

TEMA 8. Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos. Mantenimiento del equipamiento específico en un laboratorio de rayos X: generadores, recirculadores, dispositivos ópticos, goniómetros y detectores.

TEMA 8. Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos. Mantenimiento del equipamiento específico en un laboratorio de rayos X: generadores, recirculadores, dispositivos ópticos, goniómetros y detectores.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Un difractómetro es un aparato que mide la difracción. Existe un amplio rango de grados de complejidad y de sofisticación en los difractómetros. Su diseño varía según la función que tiene que desarrollar.

En el análisis estructural la mayoría de los difractómetros de monocristal actuales tienen diseños que son variantes del "difractómetro de cuatro círculos," inventado en los años 1950.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos

Los componentes principales del difractómetro de rayos X de monocristal son:

- Fuente de rayos X.
- Goniómetro de tres o cuatro rotaciones.
- Detector de rayos X, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS, multihilo).
- Sistema informático para el manejo del aparato y la captura y el procesado de los datos. Aunque tiene un cierto grado de automatización, la intervención frecuente del operario es imperativo para optimizar la eficiencia de las medidas y la calidad de los datos.
- Sistema óptico para registrar la forma y el tamaño de la muestra, por ejemplo para uso en correcciones de absorción.
- Sistema de protección radiológica.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

- Fuente de rayos X.
 - Las fuentes en uso común son tubos convencionales, fuentes de ánodo rotatorio y fuentes **microfocus**.
 - Las radiaciones más comunes en laboratorios de servicio y de análisis químico con las de Cu y de Mo.

12 *X-rays*

[Ch. 1

Table 1.1. Target Materials and Associated Constants

	Cr	Fe	Cu	Mo
<i>Z</i>	24	26	29	42
$\alpha_1, \text{Å}$	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
$\alpha_2, \text{Å}$	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$\bar{\alpha}, * \text{Å}$	2.2909	1.9373	1.5418	0.71069
$\beta_1, \text{Å}$	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
β , filt.	V, 0.4 mil†	Mn, 0.4 mil	Ni, 0.6 mil	Nb, 3 mils
α , filt.	Ti	Cr	Co	Y
Resolution, Å	1.15	0.95	0.75	0.35
Critical potential, kV	5.99	7.11	8.98	20.0
Operating conditions, kV:	30–40	35–45	35–45	50–55
half- or full-wave-	10	10	20	20
rectified, mA				
constant potential, mA	7	7	14	14

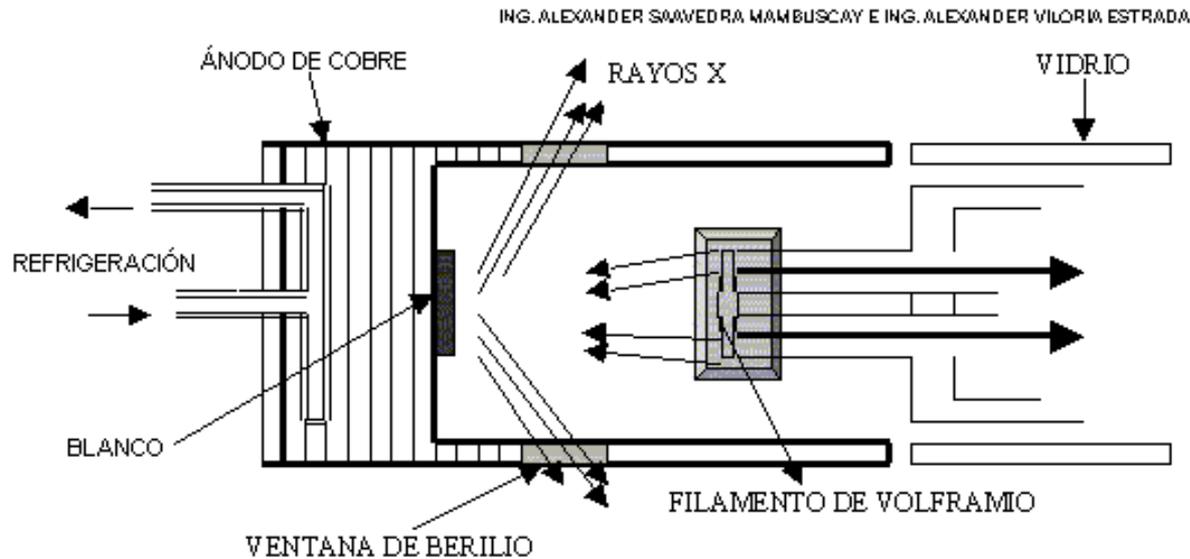
* $\bar{\alpha}$ is the intensity-weighted average of α_1 and α_2 and is the figure usually used for the wavelength when the two lines are not resolved.

† 1 mil = 0.001 inch = 0.025 mm.

Producción de Rayos X

<http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm>

bis

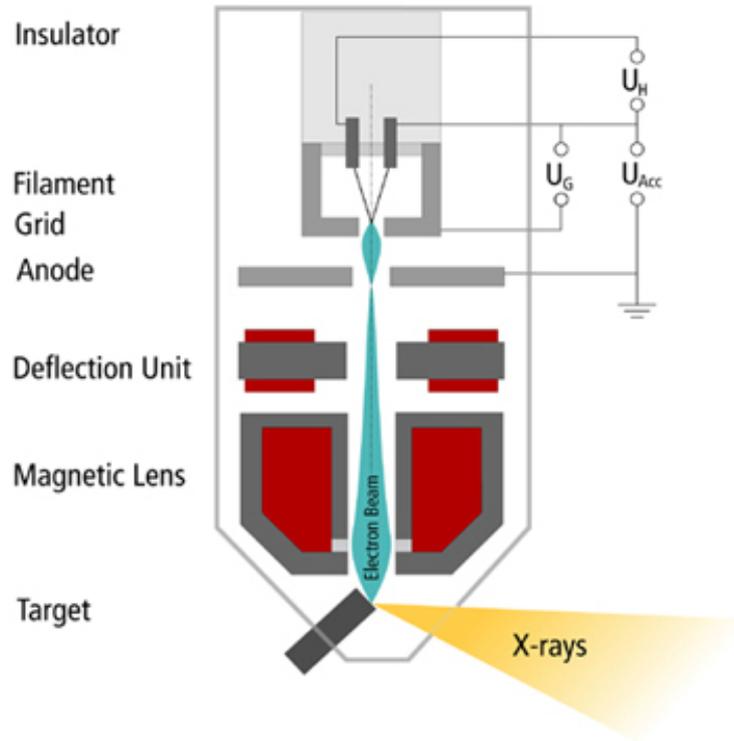


"Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de uno 35 KV y se suministra entre un cátodo y un metal diana anódico ambos mantenidos en vacío como se presenta en la figura 1. Cuando el filamento de Wolframio del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, por tanto, la muestra tiene que enfriarse externamente."

Producción de Rayos X

bis

microfuente, o fuente microfoco



Con la fuente microfoco, el principio de generación de rayos X es el mismo, pero el chorro de electrones pasa por un área donde es focalizado. Así, con un gasto energético menor, tenemos un haz más concentrado.

El tamaño del haz también es más pequeño.

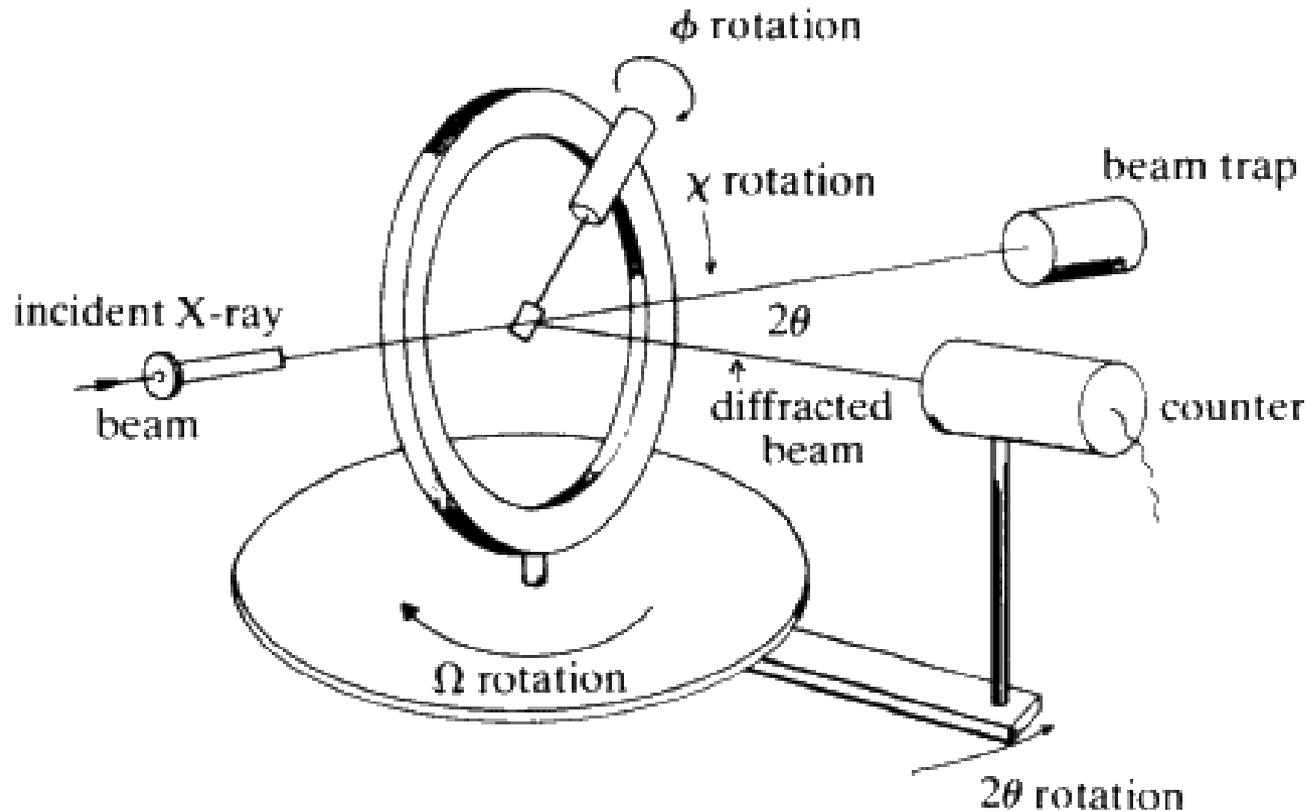
http://www.phoenix-xray.com/images/principles_of_operation/tube_scheme_direct_e_3.1_0.jpg

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

- Goniómetro de tres o cuatro rotaciones.
- Para goniómetros de cuatro rotaciones (o de cuatro círculos) la geometría suele seguir el modelo de "geometría Euleriana" o el modelo de "geometría kappa."
- El difractómetro "Nova" de Oxford Diffraction (ahora Rigaku Oxford Diffraction) tiene **geometría kappa**.
 - ✓ Sus rotaciones se llaman 2θ (detector), ω , κ , ϕ (cristal).
- Existen goniómetros con otras geometrías, por ejemplo Euleriana con movimiento limitado en uno de los ángulos.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

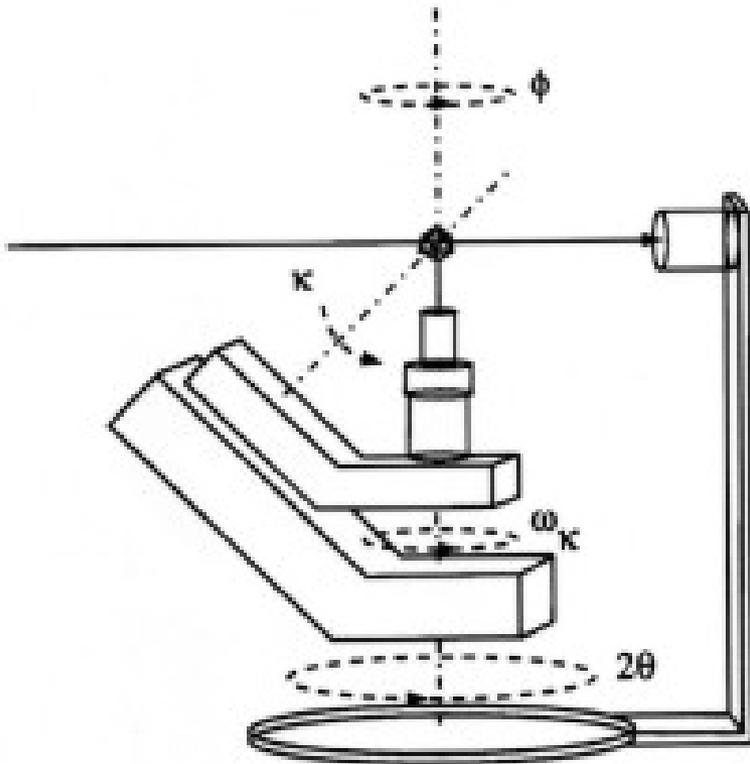
Geometría Euleriana



<http://www.iucr.org/education/pamphlets/2/full-text>

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

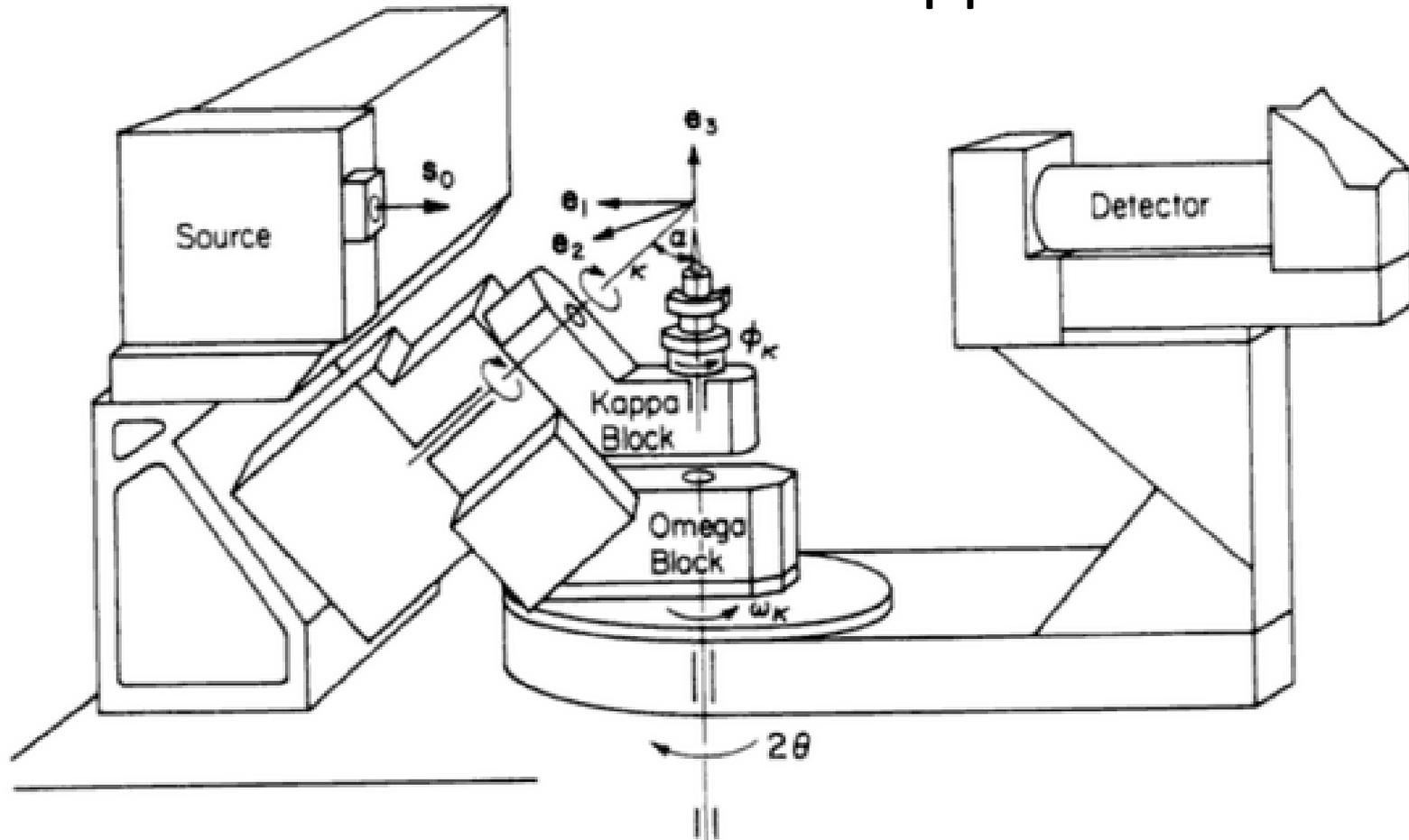
Geometría kappa



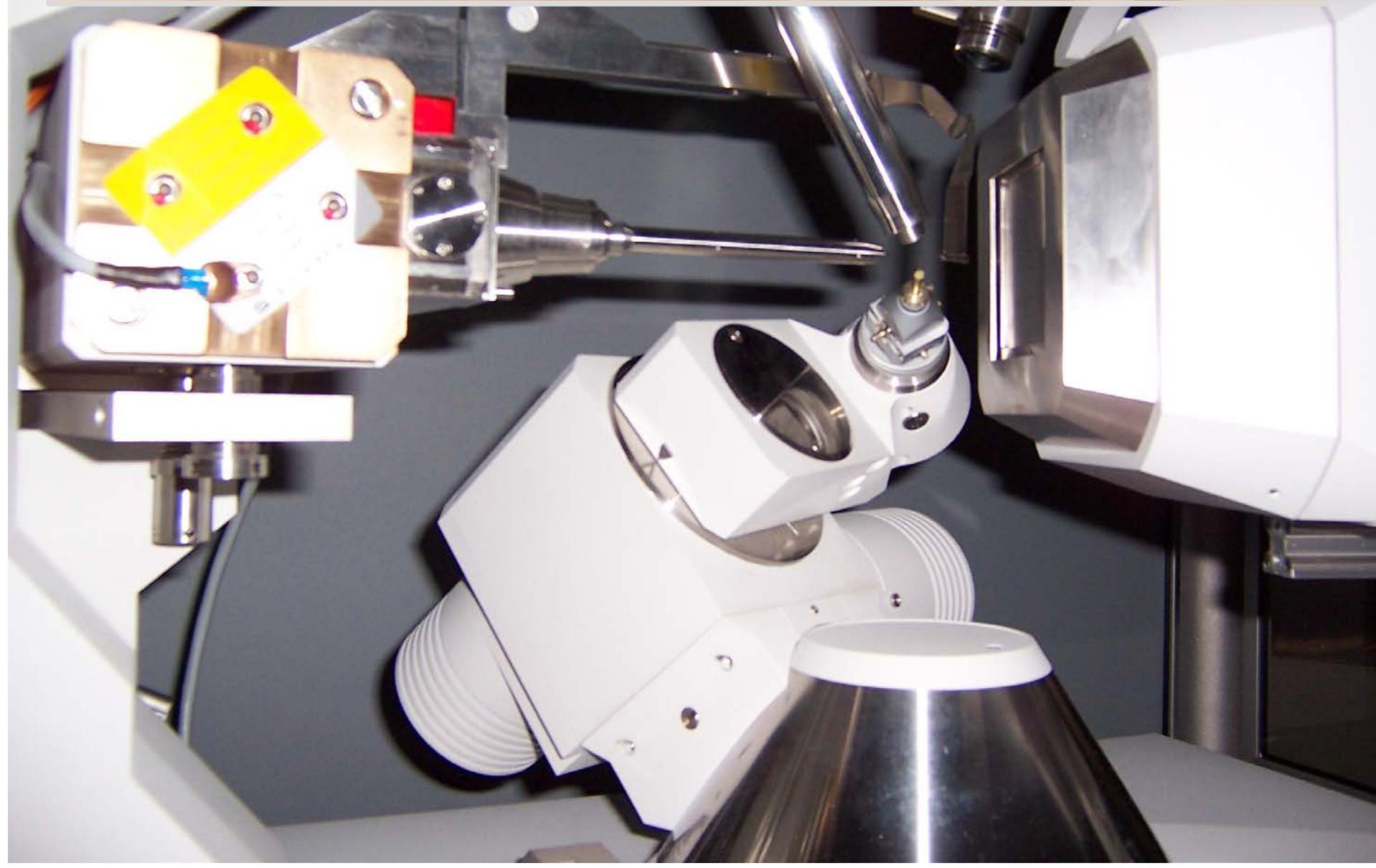
http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Geometría kappa



Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

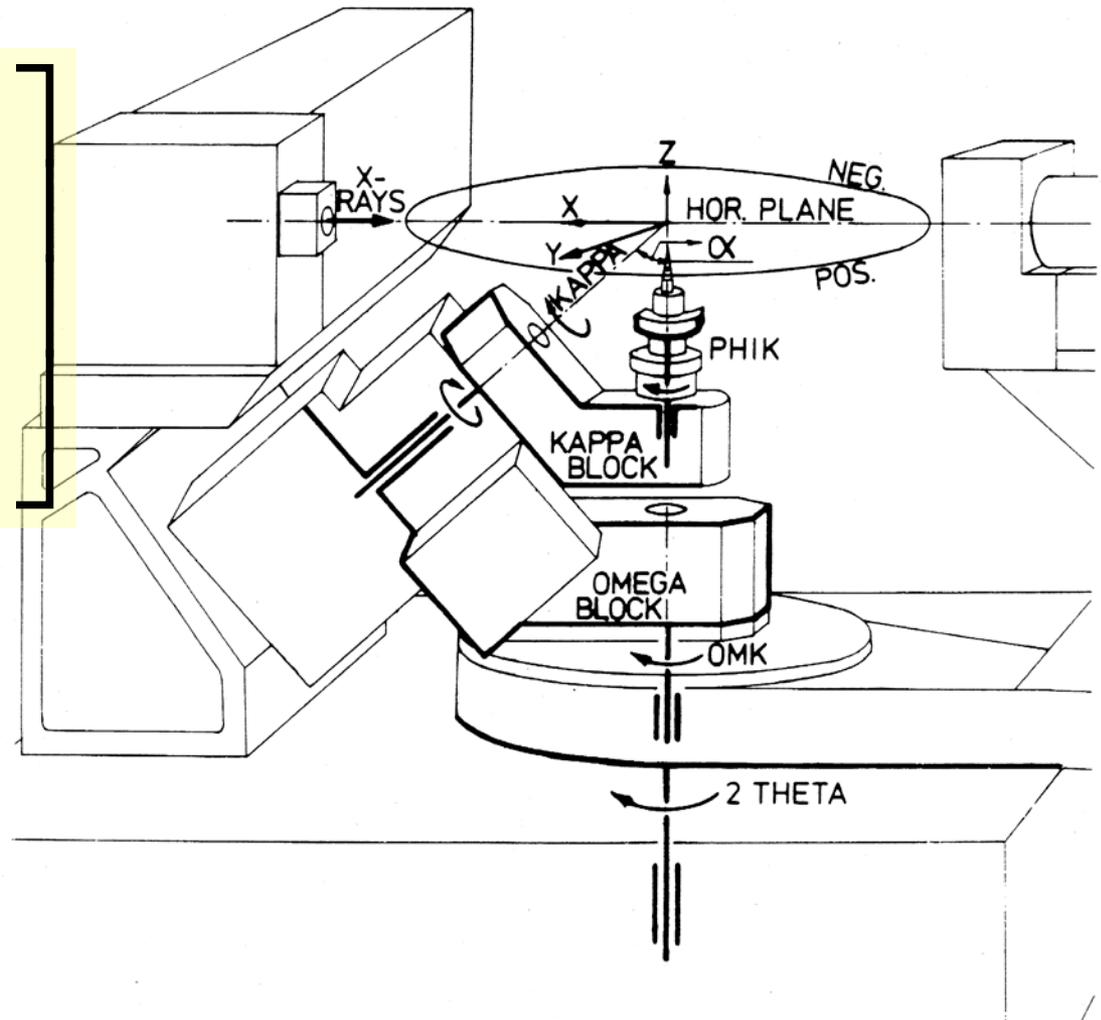


Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

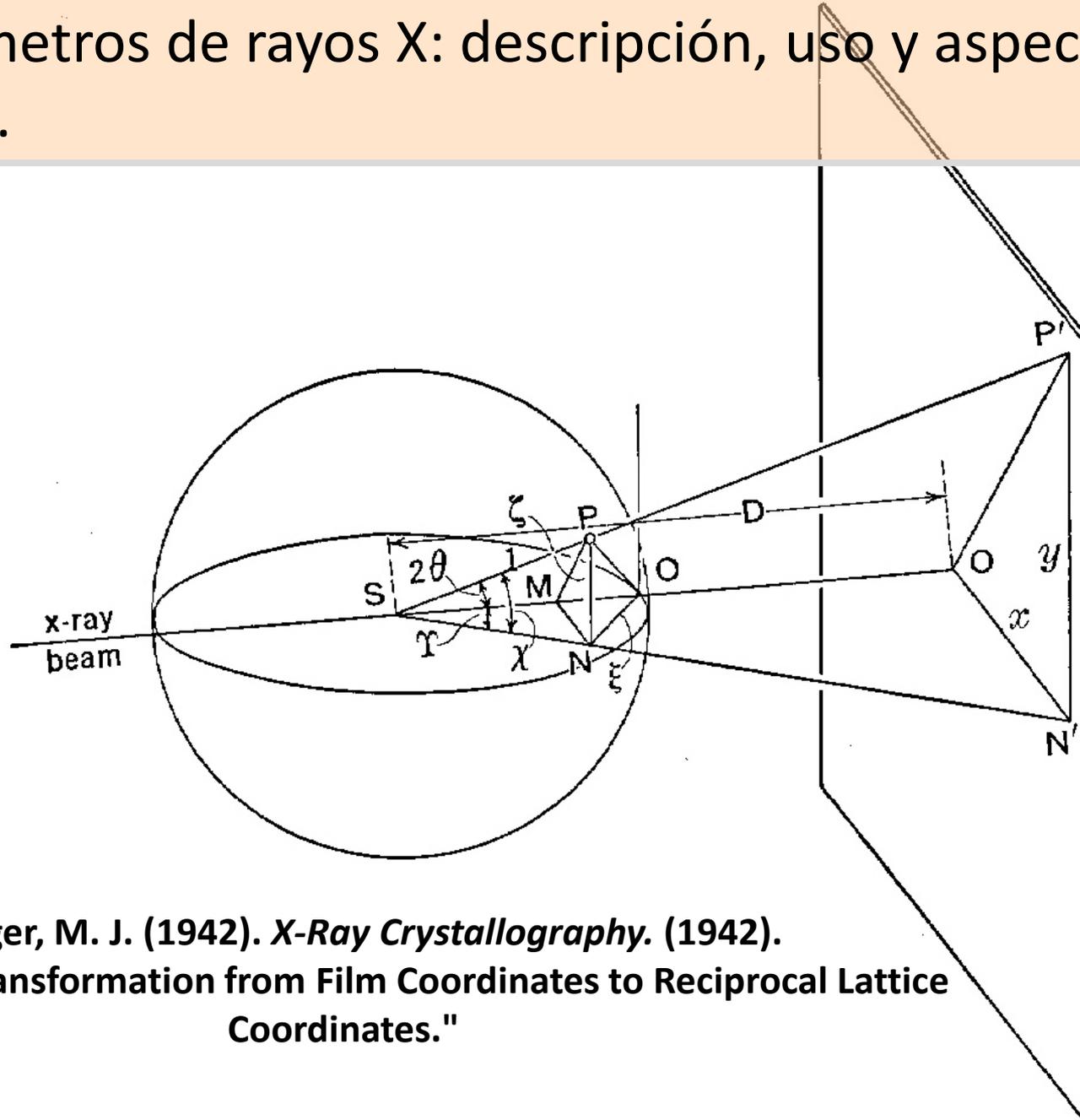
La Matriz de Orientación [UB]

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix}$$

... en el sistema de referencia Cartesiana del difractómetro, cuando todos los ángulos están en sus posiciones cero.



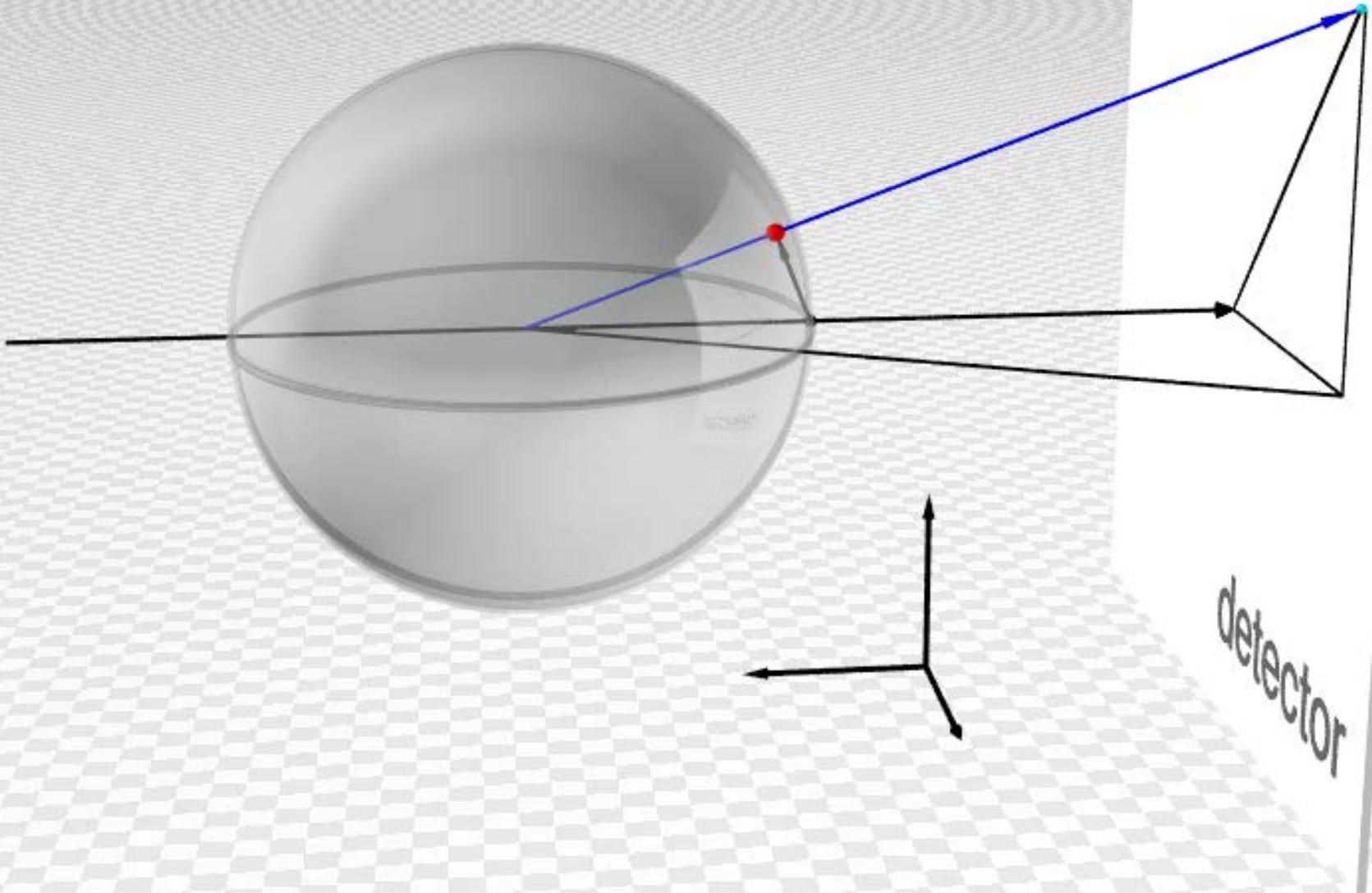
Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.



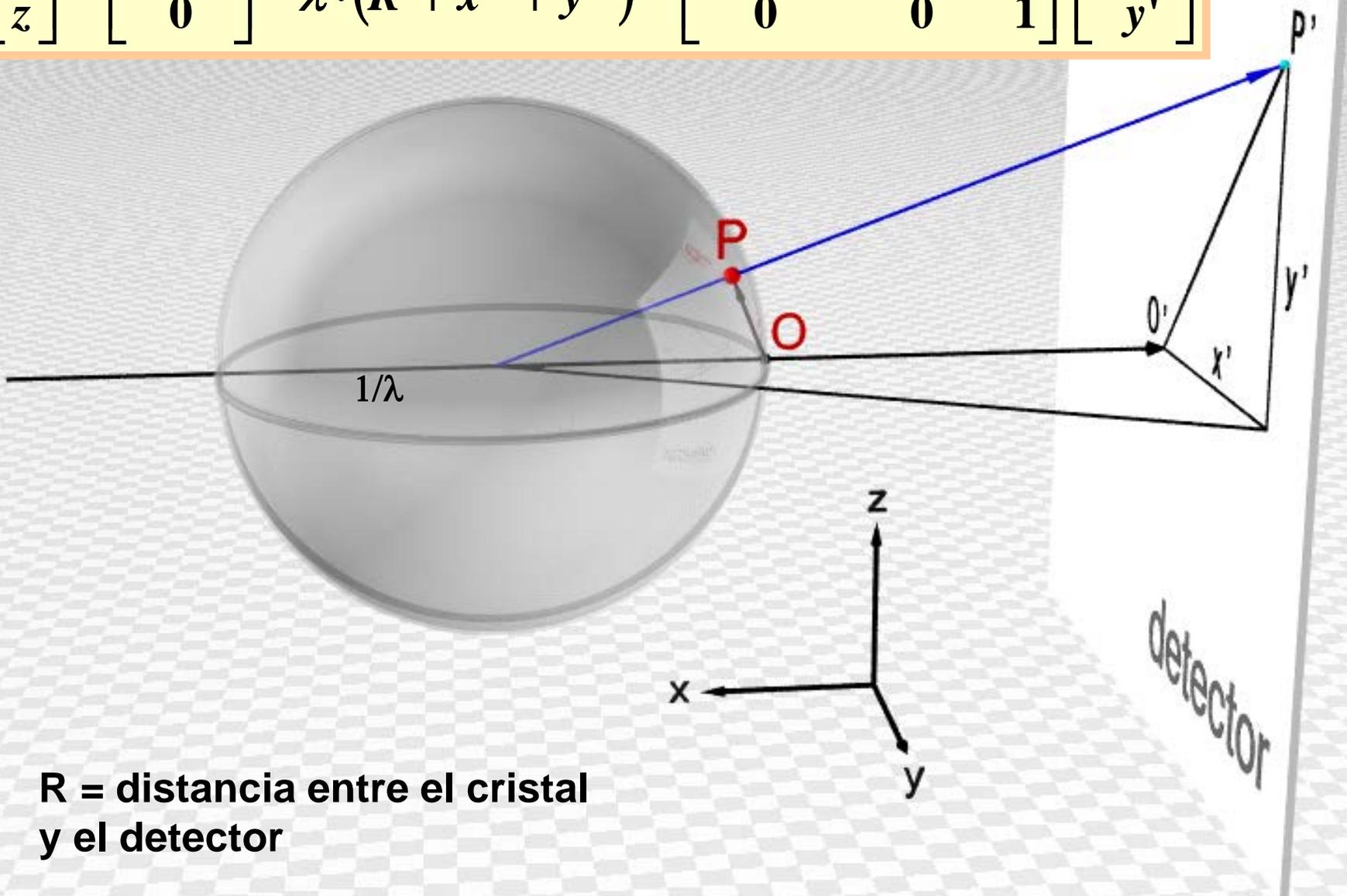
Buerger, M. J. (1942). *X-Ray Crystallography*. (1942).

Fig. 78. "The Transformation from Film Coordinates to Reciprocal Lattice Coordinates."

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.



$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/\lambda \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{\lambda \cdot (R^2 + x'^2 + y'^2)^{1/2}} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -R \\ x' \\ y' \end{bmatrix}$$



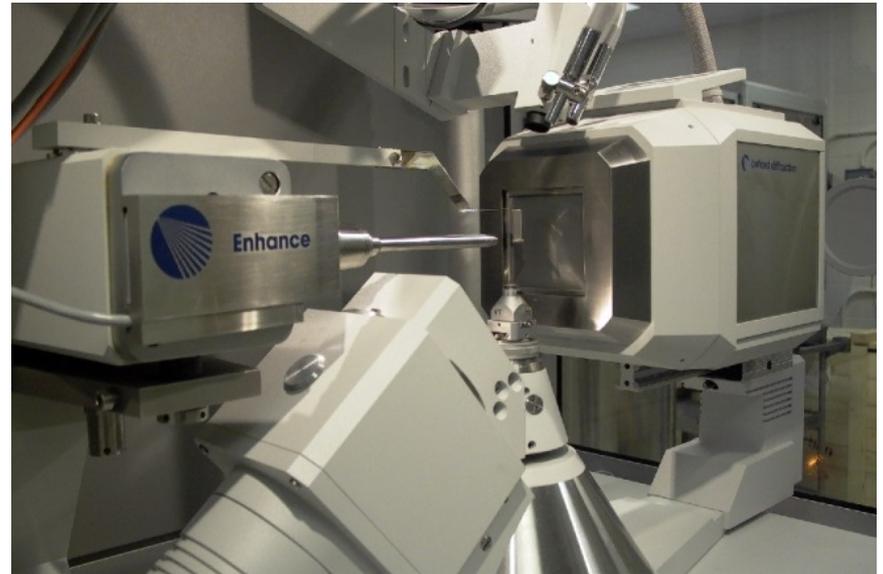
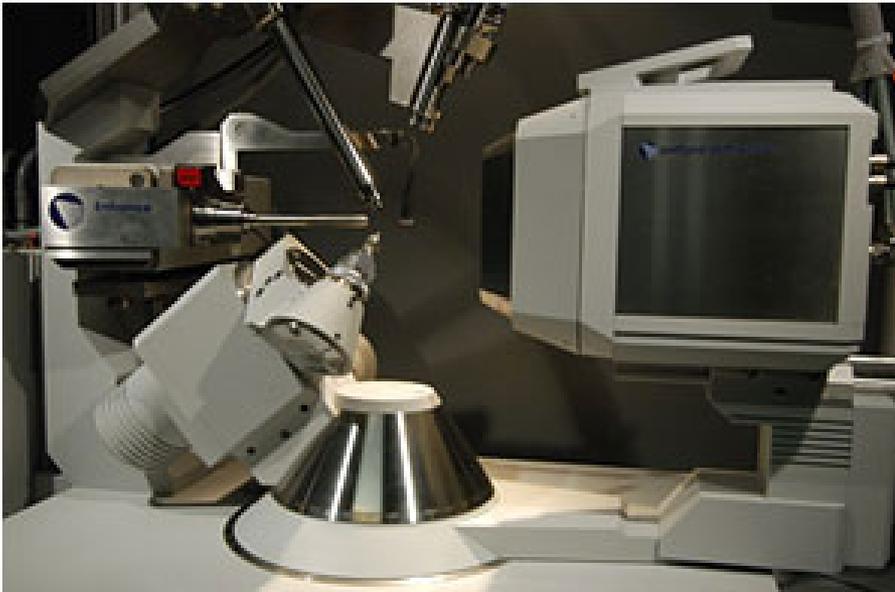
R = distancia entre el cristal y el detector

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Los componentes principales del difractómetro de rayos X de monocristal son:

- Detector de rayos X, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS, multihilo).

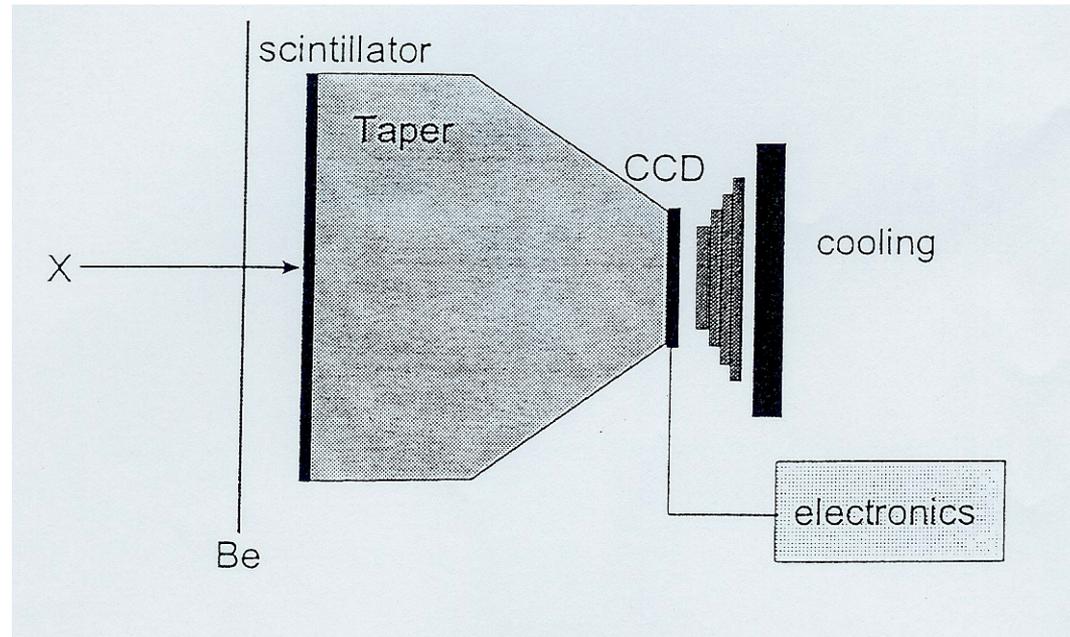
CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)



Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

bis



- **Escintilador**, ra. **1.** adj. *Fís.* Dicho de una sustancia luminiscente: Capaz de emitir luz al recibir el impacto de una radiación ionizante o fotón. U. t. c. s. m. (www.rae.es)
- **Taper:** (ahusado). Cambia el tamaño de la imagen.
- **CCD:** Detecta la intensidad de cada pixel.
- La **electrónica** lee y trasmite los datos.
- **Enfriamiento:** Para mantener la estabilidad del CCD (minimizar el ruido).

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Los componentes principales del difractómetro de rayos X de monocristal son:

- Fuente de rayos X.
- Goniómetro de tres o cuatro rotaciones.
- Detector de rayos X, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS, multihilo).
- **Sistema informático** para el manejo del aparato y la captura y el procesado de los datos. Aunque tiene un cierto grado de automatización, la intervención frecuente del **operario** es imperativo.
- Sistema óptico para registrar la forma y el tamaño de la muestra.
- Sistema de protección radiológica.

Mantenimiento del equipamiento específico en un laboratorio de rayos X: generadores, recirculadores, dispositivos ópticos, goniómetros y detectores.

El fabricante del difractómetro incluye en su documentación un esquema de mantenimiento. Es importante comprobar periódicamente la limpieza y el buen funcionamiento de los componentes "user serviceable" del aparato. En cada aspecto del mantenimiento es importante considerar cuestiones de seguridad.

generadores

El "generador" **Spellman** es una fuente de alta tensión. El encargado del aparato puede cambiar las bombillas de las señales frontales, y también (con el generador apagado) puede comprobar la limpieza de la conexión del cable de alta tensión con el generador.

El generador Spellman no se abre sin indicaciones específicas del representante del servicio técnico del fabricante.

Un tubo de rayos X convencional necesita limpieza periódica. El usuario puede realizar el mantenimiento rutinario e intercambio de tubos.

Para un tubo microfuelle de rayos X, normalmente es el personal técnico del fabricante que realiza los cambios.

recirculadores

Es necesario proporcionar agua refrigerada a los detectores CCD, a los tubos convencionales de rayos X y a determinados modelos de tubos microfuentes.

Las refrigeradoras / recirculadores de agua suelen ser los componentes que más incidencias de mantenimiento producen.

Es necesario comprobar periódicamente los niveles de agua y la limpieza del agua y de los filtros. Se puede producir malaquita o crecimiento de algas en los circuitos de agua.

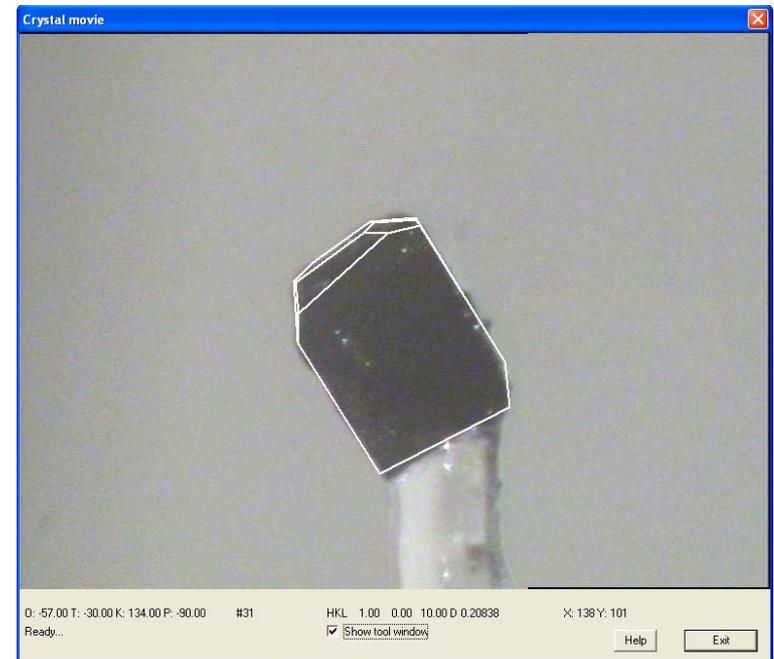
Es imprescindible ceñirse a las recomendaciones del fabricante, sobre las características del agua, en cuanto a pureza, pH y presencia o no de aditivos.

dispositivos ópticos

La mayoría de los difractómetros de rayos X vienen equipados con una camera video para fotografiar la muestra.

Las fotos se emplean en un algoritmo interactivo para definir la forma y el tamaño del cristal.

El mantenimiento consiste en comprobar su buen funcionamiento, el alineamiento respecto al punto de confusión del goniómetro y sus conexiones.



goniómetros

El goniómetro del aparato Nova es un aparato mecánico de alta exactitud y precisión. El usuario en general no ajusta los engranajes salvo bajo consejo del servicio técnico del fabricante.

Conexiones electrónicas, por ejemplo con los codificadores, sí, se pueden cambiar.

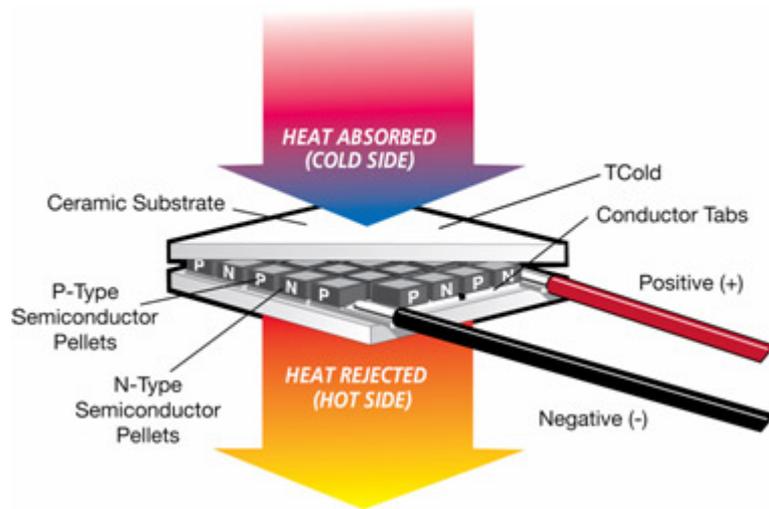
El mantenimiento rutinario consiste en limpiar pequeños depósitos de aceite debajo de las tapas. También es conveniente dispersar el lubricante de los engranajes con movimiento suave del goniómetro, iniciado con la orden:

gt randommoves

del programa de control.

detectores

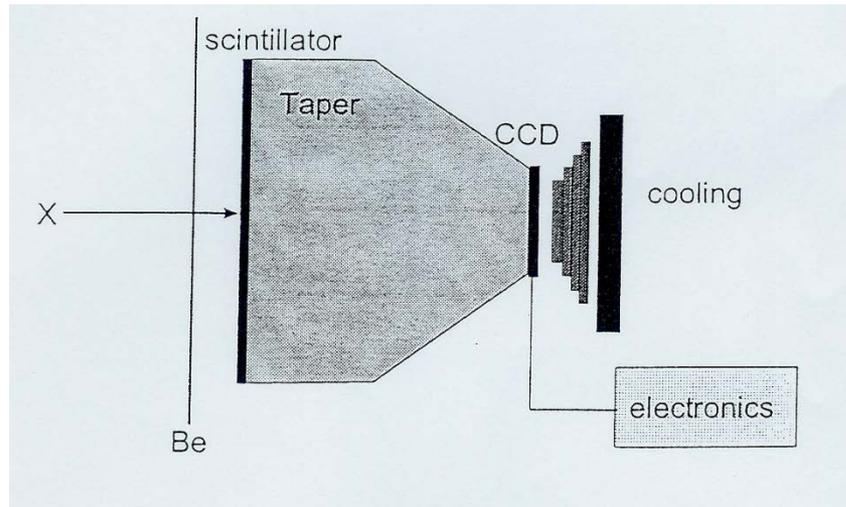
En el detector CCD, el chip CCD se mantiene a una temperatura baja y estable, típicamente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se mantiene con un dispositivo Peltier.



Para evitar condensación en el chip CCD, el interior del detector se mantiene bajo vacío.

<http://blogs.cas.suffolk.edu/rjfedak2/>

detectores



El mantenimiento rutinario del detector CCD consiste en comprobar el funcionamiento del dispositivo Peltier (que se hace desde el programa de control) y si necesario evacuar el detector.

También se comprueba las conexiones eléctrica, de agua y de informática.

Difractómetro Xcalibur S3

