

M
M
M



**DISEÑO DE INSTRUMENTAL CIENTIFICO
DESTINADO A LA CARACTERIZACION Y
ESTRUCTURA DE NUCLEO-PROTEINAS Y
POLIMEROS EN GENERAL.**

Tesis Doctoral JOAQUIN LLOVERAS MACIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Biblioteca



1400069100

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES - BARCELONA





UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Diseño de instrumental científico destinado a la caracterización y estructura de nucleo-proteínas y polímeros en general

Joaquín Lloveras Maciá

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCCommons. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

ETSIIB

Tesis doctoral

Segunda parte

Joaquín Lloveras Maciá



III SEGUNDA PARTE

DISEÑO DE UNA CÁMARA DESTINADA
AL ESTUDIO DE LA DIFRACCIÓN DE
RAYOS X EN LAS ZONAS DE BAJO AN-
GULO DE DIFRACCIÓN

DISEÑO DE UNA CAMARA DESTINADA AL
ESTUDIO DE LA DIFRACCION DE RAYOS
X EN LAS ZONAS DE BAJO ANGULO DE
DIFRACCION.

III-1 INTRODUCCION

III-1-1 GENERALIDADES

Los rayos X (abreviadamente RX), descubiertos por Röntgen en 1895, son parte del espectro de radiación electromagnética, producida por cargas eléctricas aceleradas, siendo su longitud de onda del orden de 10^{-8} cm. (Å). Concretamente se usan en cristalografía longitudes de onda entre 0,5 y 2,5 Å, para radiografía las longitudes de onda más adecuadas, son menores 0,05 y 1 Å.

Se sabe que la energía radiante se manifiesta según las experiencias, bajo dos aspectos complementarios; aspecto de onda y de corpúsculo. La difracción de los RX, propiedad aplicada en este trabajo, puede ser explicada bajo el aspecto de onda. Sin embargo resulta útil en algunos casos considerar fotones de energía $h\nu = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, $6,62 \times 10^{-34}$ joule-segundo y c es la velocidad de la luz, $2,998 \times 10^8$ cm/sg. Siendo la frecuencia de los Rayos X unas 1.000 veces mayor que la de la luz visible su energía por tanto es unas mil veces mayor.

Las características de pequeña longitud de onda y gran energía del fotón X, le confieren unas propiedades particulares de interacción

con la materia. Por un lado su longitud de onda es comparable con las dimensiones del átomo y con las distancias interatómicas en la materia en estado condensado. Por otro lado la energía del fotón X es comparable a la energía de enlace que poseen los electrones en las capas internas del átomo.

Por otra parte el estudio óptico-geométrico de los RX ofrece ciertas diferencias con el estudio clásico de la luz. Así, la teoría electromagnética explica que cuando una onda se propaga en un medio material los átomos son polarizados y emiten ondas de la misma frecuencia que la onda excitatriz, interfiriendo con esta última. El efecto total es que la onda resultante se propaga en el medio a la velocidad c/n , siendo n el índice de refracción.

Para las frecuencias de los RX, n es prácticamente la unidad, no existiendo apenas variación de velocidad ni desviación. Tampoco existe reflexión de los RX, sobre una superficie de índice $n < 1$ para ángulos superiores a unos 30 minutos. Sin embargo este hecho permitirá la utilización de espejos reflectantes como veremos más adelante. La casi inexistencia de los fenómenos de refracción y reflexión hace que la óptica geométrica de los RX sea relativamente simple comparada con la que hace referencia al espectro visible.

Los RX también pueden polarizarse. Las experiencias de Barkla (22) demostraron la extinción de un haz de RX atravesando dos polarizadores cruzados. Pero el atravesamiento de la materia no tiene ningún efecto sobre el plano de polarización. Tampoco se puede comparar pues, con la polarimetría óptica de la luz.

La interacción de los RX con la materia es compleja. Un haz de RX se debilita al atravesar la materia; los fotones que no se encuentran en el haz directo emergente pueden haber sufrido diversas transformaciones. Puede quedar como fotones X desviados de su trayecto ya sea con una ligera pérdida de energía y con cambio de longitud de onda (efecto Compton). Ya sea radiación difusa sin cambio de longitud de onda. O bien pueden ser absorbidos por los átomos. El átomo excitado emite electrones y Rayos X de "fluorescencia" en la que la longitud de onda no tiene relación con la longitud de onda primaria y si con la naturaleza del átomo excitado.

De las propiedades enunciadas, en la interacción de los rayos X y la materia, se siguen dos grupos principales de aplicación: a) Los que se refieren al efecto de debilitamiento del haz principal como sucede en radiografía; b) Los de aplicación de radiación difusa como en cristalografía. A esta última aplicación pertenece el presente estudio.

En los primeros estudios sobre la difracción de los RX, Laue (23) en 1912 sugirió que si un cristal estaba construido por una red regular de átomos, esta red podía difractar los RX de igual manera que la luz queda difractada en una malla tupida. Fueron Friedrich y Knipping (24) que lo verificaron experimentalmente. Por otra parte fue W. L. Bragg quien interpretó el proceso de difracción de los RX por la estructura cristalina de la materia. Del conocimiento de los haces difractados, pueden deducirse la estructura difractante, no sin salvar algunas dificultades. Este descubrimiento de la difracción de Rayos X por elementos cristalinos, marca el nacimiento de la cristalografía por medio de RX.

Así en la teoría de Abbe de la formación de una imagen con una lente, se consideran dos procesos de formación de la imagen óptica. En el primero las ondas luminosas son dispersadas por el objeto, constituyendo el haz difractado. En el segundo, las ondas difractadas se reúnen en rayos a través de la lente formando la imagen. En los rayos X solo se efectúa el primer proceso de difracción sin que exista actualmente, medio material que efectúe el segundo proceso de formación de la imagen. Este segundo proceso deberá calcularse matemáticamente. La difracción en una determinada dirección viene determinada por su amplitud y por su fase.

Siguiendo la teoría de Abbe, el espectro total de difracción es la transformada óptica de Fourier del objeto en cuestión. El segundo proceso, sería por tanto, la transformada inversa de Fourier. Por consiguiente podrá deducirse la estructura del objeto calculando la transformada inversa de Fourier, conociendo la amplitud y fase del espectro de difracción. Sin embargo la dificultad del estudio matemático estriba en que experimentalmente solo pueden conocerse directamente las amplitudes, teniendo como principal problema la determinación de fases. Existen métodos aproximados para la determinación de las fases que caen fuera de este estudio. Salvando esta dificultad puede determinarse la estructura del objeto a nivel atómico.

Así pues el estudio de la difracción de los rayos X es una técnica fisicoquímica para determinar las estructuras secundarias y terciarias de sustancias cristalinas. Se obtienen también así la configuración espacial y el empaquetamiento de las moléculas entre sí. Tal conocimiento es importante para la determinación de propiedades fisicoquímicas y funcionales de las moléculas.

III-1-2 MOTIVACION DEL PRESENTE ESTUDIO

Las primeras aplicaciones de la difracción de los RX empezaron con el estudio de los cristales inorgánicos, luego siguió el estudio de los cristales y moléculas orgánicas simples. Ya en la década de los años 50 se inicia el estudio de complejos orgánicos y moléculas biológicas.

Concretamente en el campo biológico, Pauling y Corey (25), en 1951 propusieron la hélice α como base estructural de un grupo de proteínas fibrosas (cabello, músculo, piel, sangre). La primera determinación de la estructura tridimensional de una molécula protéica (mioglobina) la dieron Kendrew et al. (26), en 1957.

En 1953 Watson and Crick (27) propusieron la estructura en doble hélice del DNA que posteriormente fue corroborada por Wilkins (28) en el estudio por difracción por RX. La difracción de RX también da información acerca de la estructura de los virus. Siendo actualmente un campo de nueva experimentación.

En el campo de los Polímeros, se inicia el estudio tras el descubrimiento de P.H. Till (29) en 1957 de cristales simples de polímeros, por difracción de RX.

Actualmente el estudio de la difracción de los RX ocupa diversos campos, teniendo numerosas aplicaciones, especialmente en las zonas de bajo ángulo de difracción. Se conoce con la denominación de "Bajo Angulo" aquella zona de difracción próxima al haz principal no difractado. En lo que sigue utilizaremos de forma abreviada DBA para designar la zona del espectro de difracción de bajo ángulo^{*}

* **NOTA:** Su equivalente en inglés corresponde a las siglas SAXS (Small angle X Ray Scattering).

El estudio de estas zonas nos determina en química biológica el radio de giro de las macromoléculas. Se utiliza así en el estudio de la estructura de polímeros de elevado peso molecular de fibras naturales o artificiales, en estudios granulométricos para sólidos cristalinos de fina contextura, en forma pulverulenta, o bien en solución coloidal, y en métodos de identificación y control de productos industriales. Se usa también en control de polución atmosférica, etc.

En todo caso la difusión central de los RX pone en evidencia cualitativa y cuantitativa las heterogeneidades de la materia en escala submicroscópica.

El presente trabajo está dirigido a la elección y construcción de una cámara de RX apropiada para el estudio de la difracción de fibras policristalinas en general, ya sea en el campo de química biológica o en el de polímeros naturales o artificiales. Aunque pueda ser utilizado también para el estudio de otro tipo de materiales, soluciones, etc.

Las fibras se componen normalmente de largas cadenas moleculares empaquetadas conjuntamente con sus ejes paralelos o casi paralelos, variando en general el grado de orientación dentro de la dirección axial común.

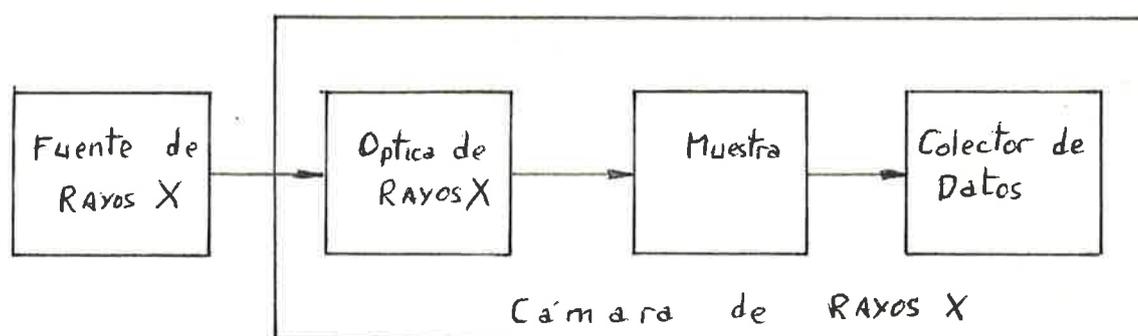
En algunas fibras, las moléculas están regularmente ordenadas formando regiones cristalinas, pero la orientación de estas regiones cristalinas es al azar respecto al eje total de la fibra. Es corriente además en las moléculas helicoidales una combinación de desorden rotacional con el traslacional. Es frecuente también, en este tipo de fibras un desplazamiento al azar respecto a una de otra en la dirección del eje de la fibra.

Las fibras policristalinas del material indicado, tienen elevado peso molecular y su estructura repetitiva, está espaciada con valores relativamente elevados (superiores a 50 \AA). Esta estructura repetitiva de la fibra (espacio-objeto), se traduce en el haz difractado (espacio-inverso) en unas direcciones de difracción - que forman ángulos tanto menores cuanto más grande sea el espaciado repetitivo en el objeto.

Resulta por tanto de especial importancia el estudio de la difracción de los RX que se obtienen en las zonas próximas al haz principal, o zonas de bajo ángulo, para el conocimiento de la extructura terciaria y empaquetamiento molecular de las fibras policristalinas.

III-1-3 CARACTERISTICAS GENERALES DEL SISTEMA DE DIFRACCION EN BAJO ANGULO (DBA)

La configuración esquemática simple del sistema físico experimental es la que se muestra en la fig. 40



Consta básicamente de una fuente de RX, de un sistema de óptica de RX y de un colector de Datos.

La fuente de RX o tubo generador de RX proporciona el haz de RX el cual ha de ser apropiado a la cámara de RX. La cámara de RX consta de dos bloques principales; el sistema de enfoque u óptica de RX y el colector de datos.

La cámara de RX ha de ajustarse al estudio específico que se desea realizar. En este caso, el estudio de las zonas de bajo ángulo de difracción.

En este apartado se dan los requerimientos generales del sistema DBA. Le sigue un apartado destinado a la teoría de difracción de Bajo Angulo. Pasándose a continuación a la descripción de las técnicas experimentales, es decir los tipos de cámara apropiados, la elección del método y el diseño de los elementos que componen la cámara según el método elegido.

El estudio estructural de las fibras policristalinas, por medio de los RX, lleva a la investigación del espectro de difracción, en las zonas próximas al haz principal.

Generalmente el grado de orientación de las fibras policristalinas es pequeño comparado con el de las sustancias cristalinas, tendremos pues haces difractados relativamente poco intensos.

La exploración de las zonas de bajo ángulo, hace que deba operarse por transmisión, es decir la recogida de datos se hace detrás de la muestra en estudio, y no delante como en los estudios por reflexión. La razón de ello estriba en la dificultad de reglajes que supondría el trabajar por reflexión en ángulos muy pequeños.

Tenemos una serie de requerimientos: recogida de datos en ángulos próximos al haz principal, intensidad de difracción débil y operación por transmisión. De ahí se deducen una serie de características generales que debe poseer dicho sistema.

a) El haz incidente (principal) debe ser lo más estrecho posible en las zonas de registro del espectro de difracción, al objeto de dejar despejados éstas.

b) Las líneas de difracción deberán ser lo suficientemente nítidas y separadas del punto central, para que puedan medirse con precisión suficiente sus distancias radiales.

c) El sistema debe eliminar en lo posible la difusión parásita, que aparece sobre todo en estas zonas, ya que deben estudiarse fenómenos de difracción en general débiles.

Otras características peculiares del sistema, objeto del presente estudio, deben tenerse en cuenta y se resumen a continuación: El haz incidente debe ser intenso para disminuir en lo posible, los tiempos de exposición largos, debido a la débil difracción de la muestra. Este hecho exige que el brillo de la mancha del anticátodo del tubo generador, deba ser elevado. La utilización de generadores de ánodo rotativo solventa este tipo de problemas - logrando intensidades específicas del orden de 2 a 6 veces superiores a las obtenidas mediante un generador convencional. Para que las líneas de difracción estén suficientemente separadas del punto central, la distancia entre la muestra y fílm debe ser relativamente grande. El sistema de selección de la distancia adecuada debe tener en cuenta la contrapartida que supone que la intensidad decrezca con el cuadrado de la distancia. La difusión parásita se debe a varias causas, como son: 1ª la radiación de fluorescencia de la muestra. 2ª La radiación difundida por el aire del trayecto del haz, que se hace particularmente notable en la zona central. 3ª El no monocromatismo del haz incidente, es decir la superposición de diferentes longitudes de onda, debidas a rayas espectrales no eliminadas totalmente, al fondo continuo, o a las impurezas que pueda tener el anticátodo, como son las provenientes por contaminación con material del filamento. 4ª Finalmente también la difusión parásita puede deberse a los elementos de colimación y enfoque. Algunas de estas causas de difusión parásita, se eliminan de diversas formas. Así se elimina el aire de la cámara, haciendo el vacío o bien rellenando con un elemento ligero como el hidróge-

no o el helio.

Se puede llegar a obtener un haz espectralmente puro cuando se usan monocromadores.

Otro requerimiento importante, es el de la concordancia que debe existir entre las dimensiones del haz y las de la muestra.

De estas características se concreta el tipo de cámara adecuado - (III-2-1).

III-1-4 TEORIA DE DIFRACCION DE BAJO ANGULO.

III-1-41 Introducción.

Es sabido que toda materia tocada por los RX emite una radiación secundaria en que la longitud de onda es practicamente igual a la de la radiación primaria, estos son los rayos difundidos.

En este caso, de la difusión sin cambio de la longitud de onda, todos los átomos de la materia forman un conjunto de fuentes coherentes, y sus radiaciones difundidas pueden interferirse.

La radiación se encuentra en direcciones particulares en que es más intensa, obteniéndose así figuras de difracción de donde es posible deducir datos sobre la posición respectiva de los átomos.

Estos fenomenos son la base del estudio de la radiocristalografía. Primeramente se exponen sucintamente las expresiones de la intensidad difundida por un electrón y por un átomo. Le siguen las formulas de Laue (23) y Bragg (30) para la difracción de un cristal y de ahí se pasa a considerar el caso de un cristal con diferentes átomos en la malla elemental y el llamado Factor de estructura.

Se citan las fórmulas de la intensidad de la radiación difractada por un cristal muy pequeño y sin poder reflector.

A continuación se esboza la resolución del problema de la construcción de la red cristalina a partir de la figura de difracción. Y se dan las características de los diagramas de polvo cristalino y de los diagramas de cristal giratorio.

Por último se llega a la teoría de difracción por fibras y por moléculas helicoidales.

A grandes rasgos el procedimiento de estudios de la difracción de RX empieza en la recogida de datos del espectro. Los datos que obtenemos son los de intensidad y los de posicionamiento de esta intensidad, en el espacio inverso. Podríamos deducir fácilmente la estructura del objeto si conociésemos la intensidad (módulo) y fase (argumento) del espectro de difracción, pero la fase no nos viene determinada en el espectro, es el llamado problema de las fases.

En cuanto al valor experimental, la intensidad del haz difractado puede obtenerse por comparación con la del haz incidente, por comparación con la intensidad difractada por un cristal estandar o bien por métodos gráficos basados en la teoría de Wilson (31). Esta intensidad es proporcional al llamado Factor de estructura (F) $I(hkl) = k |F(hkl)|^2 |L_p|$, siendo L el factor de Lorentz y p el factor de polarización. Este factor de estructura es la transformada de Fourier de la celdilla unitaria, en los puntos de la red que cumplan que $F(hkl) = \sum \rho(xyz) \exp [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$, siendo la función de densidad electrónica en un punto de la celda de coordenadas (xyz).

La transformada inversa de esta función de Fourier será precisamente $\rho(xyz)$, que representa la función de densidad electrónica de la molécula respecto al medio que la rodea.

De esta función definimos una serie de posiciones utilizando diversos métodos.

Sea el método que se utilice, comprobaremos el grado de acuerdo entre las amplitudes de difracción observadas (F_o) y las calculadas a partir de una estructura supuesta como correcta (F_c). El grado de acuerdo viene expresado por el índice de refinamiento R:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

cuanto menor sea R más real será la suposición de la estructura-hipotesis, denominándose proceso de reducción o refinamiento del factor R a la aproximación de la estructura a la realidad.

Estos diversos métodos son: El de la prueba-error sucesivo; La - síntesis de Patterson (32); el método del átomo pesado de Hodgkin (33) o el reemplazamiento isomorfo de Robertson (34).

III-1-42 Difusión por un electrón Libre, por un átomo de hidrógeno y por un átomo de varios electrones.

Sea un electrón libre en un haz de rayos X, paralelos de intensidad I_0 la energía transportada por segundo a través de una sección de 1 cm^2 . Consideremos una onda plana que encuentra a un electrón libre, en la teoría clásica se supone que éste empezara a vibrar con una aceleración alternativa de la misma frecuencia que la de la onda incidente. El electrón con movimiento acelerado emite una radiación electromagnética que la misma frecuencia que tiene la - onda inicial.

La relación de las intensidades de la onda incidente (I_0) y de la difundida (I_e) viene dada por la fórmula de Thomson (35).

$$I_e = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 - \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

Siendo r_e el radio del electrón: $r_e = 2,82 \times 10^{-13}$ cm.

y 2θ el ángulo de difusión.

En el núcleo del átomo, puede aplicarse el mismo cálculo. La intensidad difundida por un protón resulta despreciable frente a la del electrón. Prácticamente se puede decir que solo los electrones intervienen en la difusión de los RX por la materia.

Se denomina poder de difusión de un objeto, al número de electrones libres o independientes difundiendo según la fórmula de Thomson, - que haría falta reemplazar para obtener la misma intensidad difundida.

En la teoría cuántica, bajo el aspecto onda-corpúsculo, la radiación difundida por el electrón no es simple. Una parte de esta radiación tiene una longitud de onda igual a la de la radiación primaria, la otra parte tiene una longitud de onda algo superior variando con el ángulo de difusión. Esta segunda radiación descubierta por H. Compton (36) se la explica como el resultado del choque del fotón incidente $h\nu$, (h cte de Planck y ν frecuencia), y del electrón aplicando las leyes de la mecánica usual. El cambio de longitud de onda ($d\lambda$) que experimenta el fotón incidente, depende del ángulo de difusión:

$$d\lambda (\text{Å}) = \frac{2h}{mc} \sin^2 \theta = 0,224 (1 - \cos 2\theta)$$

Para la intensidad difundida, la fórmula de Thomson es válida con un factor de corrección $\left(\frac{\nu'}{\nu} \right)^3 \approx 1 - \frac{3 d\lambda}{\lambda}$

siendo la frecuencia de la onda difundida.

Esta radiación difundida que no tiene la misma longitud de onda - que la incidente, no tiene relación de fase definida, es radiación incoherente, es decir que las ondas difundidas por efecto Compton por los diferentes electrones, no se interfieren. Sus intensidades se suman simplemente.

Supongamos el electrón ya no en estado libre, sino ligado a su átomo, de la forma más simple, es decir un átomo con un electrón. Este electrón se puede encontrar en un cierto número de estados correspondientes a una serie de energías positivas o negativas discretas.

Después del choque de un fotón incidente, si el electrón se encuentra en el mismo estado, su energía no ha variado, lo mismo ocurre con el fotón; éste ha sido difundido sin cambio en la longitud de onda. Por el contrario si la energía del fotón ha quedado disminuida, el electrón es expulsado del átomo con energía positiva.

Sin embargo hay una diferencia debida al movimiento del electrón difusor: la longitud de onda resultante no es exactamente igual a la que precedía la fórmula de Compton para el electrón libre, pero está comprendida en una banda centrada sobre este valor medio.

En cuanto a la intensidad difundida en las condiciones de frecuencia de radiación de alrededor de 1 \AA y de ser muy diferentes de las frecuencias de las discontinuidades de absorción. Existe a la vez - difusión coherente y difusión Compton, con las siguientes particularidades:

- a) La intensidad total difundida por el electrón, la de la fórmula clásica de Thomson.
- b) La intensidad de la difusión coherente se calcula considerando -

el electrón con una repetición difusa de carga eléctrica. La densidad de esta "nube" $\rho(\vec{r})$ es un punto alrededor del núcleo definido por el vector \vec{r} es $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$, siendo $\Psi(\vec{r})$ la función de onda que verifica la ecuación de Schrödinger (37). Se admite que el volumen d_v conteniendo la carga ρd_v difunde una onda en que la amplitud es igual a la difundida por un electrón multiplicado por ρd_v .

Las ondas elementales provenientes de todo el volumen donde se reparte la carga electrónica, interfieren entre ellas pues son coherentes y existen diferencias de fase dependiente de la posición relativa de las fuentes.

Si las amplitudes de todas las ondas se sumaran tendríamos una intensidad total I_e . En realidad la intensidad total observada queda reducida por las interferencias a

$$I_c = f^2 I_e$$

Siendo I_e la intensidad coherente observada y f el factor de difusión del electrón atómico.

c) Ya que la intensidad difundida total es I_e , la densidad debida a la radiación Compton es:

$$I_i = I_e - I_c = I_e (1 - f^2)$$

Siendo I_i la intensidad difundida incoherente o de Compton.

El coeficiente f depende de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

Así pues cambiar la longitud de onda equivale a cambiar la escala de los ángulos de difusión. Cuando λ disminuye se encuentran los mismos fenómenos de difusión y difracción a un ángulo menor.

f es igual a la unidad para $\theta = 0$, decrece cuando θ aumenta. La difusión Compton sin embargo es nula para $\theta = 0$ y aumenta con el ángulo. Cuando el electrón está fuertemente ligado, la nube electrónica es

pequeña. La difusión coherente es importante hasta ángulos de difusión notables. Pero para electrones debilmente ligados, la difusión coherente es concentrada en la vecindad de la dirección del haz primario, y para los grandes ángulos de difusión solo interviene la difusión incoherente.

En el caso del átomo real de varios electrones uno de los métodos de aproximación utilizada en mecánica ondulatoria para tratar este caso es el de buscar las funciones de onda para los electrones individuales y de admitir que la densidad electrónica total es la suma de las densidades correspondientes a los diferentes electrones. Así, para la difusión coherente, la amplitud de las ondas difundidas por los electrones se suman y la intensidad total es:

$$I_c = f^2 I_0 = \left(\sum_j f_j \right)^2 I_e$$

donde f_j es el factor de difusión del electron j y f el factor de difusión total del átomo.

Para la radiación incoherente no hay interferencia entre las ondas difundidas por los electrones y la intensidad total es la suma de las intensidades parciales. Su valor es:

$$I_i = I_e \sum_j (1 - f_j^2)$$

Conociendo las funciones de onda electrónica en el átomo e integrando pueden hallarse los factores de difusión. Esto no ocurre con los átomos pesados, se aplica entonces la aproximación que consiste en no diferenciar las diferentes capas electrónicas y obtener una densidad electrónica media en función de r .

Actualmente se conocen las funciones de onda de manera más o menos aproximada para numerosos átomos. Los que se han juzgado mejores han servido para confeccionar los valores de difusión adoptados en las tablas internacionales de cristalografía.

III-1-43 Formulas de Laue y Bragg. La esfera de reflexión.

M. von Laue (23), tuvo la idea de utilizar la red que ofrece un cristal como único medio disponible de tener una red difractante de los rayos X, a la escala de longitud de onda.

La idea era, que si se hacía incidir una onda de RX sobre el cristal, cada átomo sería el centro de una pequeña onda difundida, interfiriéndose todas estas ondas elementales.

La experiencia la realizaron Friedrich y Knipping (24), sobre un pequeño cristal de blenda, siendo el punto de partida sobre las investigaciones de medida de longitud de onda de los RX sobre cristales conocidos y de la determinación de la estructura de los cristales con los RX de longitud de onda conocida.

Consideremos un haz de rayos X que incide bajo el ángulo α_0 en una línea de átomos, que forma parte de un cristal. Sea el espaciado entre átomos: a , según muestra la fig. 41.

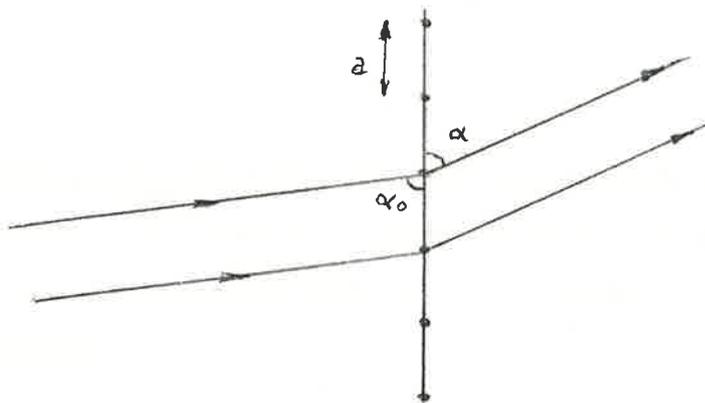


Fig. 41 Difracción por una línea de átomos de espaciado a .

Para el haz difractado por un ángulo la condición de interferencia constructiva es que la diferencia de caminos entre ondas su-

cesivas sea un número entero de longitudes de onda, es decir

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda$$

siendo h un número entero y λ la longitud de onda.

Usando la notación vectorial, llamando a $\frac{1}{\lambda} = |S_0| = |S|$

y la diferencia $\vec{S} - \vec{S}_0 = \vec{S}$; $a \cdot s = h$ (1)

Si se considera además otras líneas de puntos en la dirección de otros dos ejes de espaciados b y c respectivamente, se obtienen las ecuaciones:

$$b \cdot S = k \quad (2)$$

$$c \cdot S = l \quad (3)$$

Las ecuaciones (1), (2) y (3), constituyen las ecuaciones de Laue y para la difracción de una red cristalina, las tres ecuaciones deben ser satisfechas simultáneamente. Cada ecuación de Laue define una serie de planos paralelos y equidistantes en el espacio recíproco y las intersecciones de estos planos forman la red recíproca (ver más adelante), ya que solo para las intersecciones se satisfacen simultáneamente las tres ecuaciones.

La Esfera de reflexión: Hay una construcción geométrica propuesta - por Ewald (38), denomina esfera de reflexión (o esfera de Ewald) - que ayuda a la comprensión del espectro de difracción en el espacio recíproco.

Es decir, dada una red cristalina puede, mediante esta construcción determinarse el espectro de difracción, o bien conocido éste, tener idea de la estructura cristalina. Se basa en las propiedades del espacio recíproco.

Supongamos una malla elemental ($\vec{a} \vec{b} \vec{c}$) de un cristal; se define su

malla recíproca, sustituyendo $|a^*| = \left| \frac{1}{a_1} \right|$

Siendo \vec{a}_1 el vector proyección de \vec{a} sobre la perpendicular, al plano formado por \vec{b} y \vec{c} . Y que cumple la relación (fig. 42).

$$a^* \cdot \vec{a}_1 = 1$$

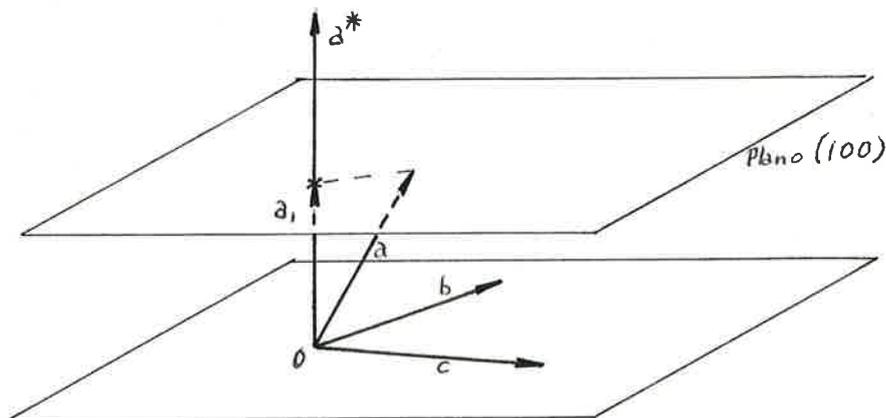


Fig. 42

Análogamente se definen b^* y c^* , quedando constituido el espacio recíproco, siendo a_1, b_1, c_1 la malla elemental recíproca.

Los índices de Miller en el espacio objeto: (h, k, l) , nos definen un plano reticular; estos mismos índices: (h, k, l) referidos a la red recíproca nos determinan un vector que es perpendicular al plano (h, k, l) de la red original:

$$\vec{r}^* = h \cdot a^* + k \cdot b^* + l \cdot c^*$$

Siendo su longitud, la inversa de la distancia interreticular d_{hkl} :

$$|\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

Así pues, este vector \vec{r}^* nos define un punto (nudo) de la red recíproca, que tiene los mismos índices que el plano reticular en el espacio objeto.

Sea la dirección del haz incidente de RX, definida por el vector \vec{S}_0 . S_0/λ el vector correspondiente desde el origen O. Supongamos la malla elemental situada en este extremo del vector (fig. 43) y un nudo A definido por r_A^* correspondiente a un plano de reflexión en el espacio objeto.

La dirección del haz difractado viene definido por el vector \vec{S} , tal que \vec{S}/λ tenga el mismo módulo que \vec{S}_0/λ . Si el vector \vec{r}_A^* coincide con el vector \vec{S} , siendo $\vec{S} = \vec{S} - \vec{S}_0$ existirá difracción siendo \vec{S} la dirección de difracción para el plano (h,k,l). Los vectores S_0/λ y S/λ definen una esfera, llamada esfera de reflexión o de Ewald.

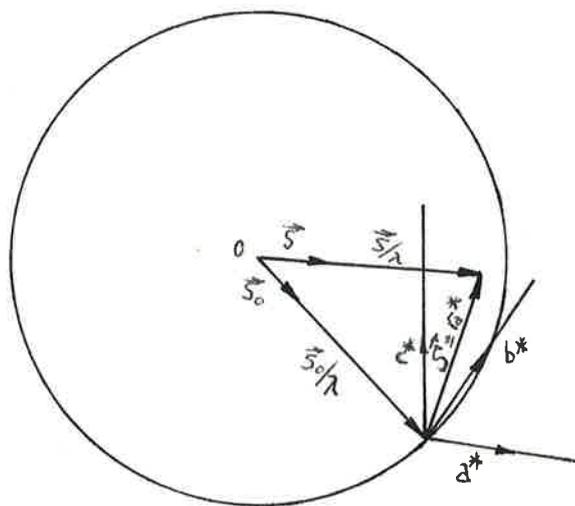


Fig. 43 Esfera de reflexión

Si movemos en todas direcciones esta malla elemental, con centro en S_0 el vector \vec{r}_A^* describirá una esfera (esfera de polos), la intersección de ésta con la esfera de reflexión, será una circunferencia - que nos da todos las direcciones de difracción posibles (fig. 44).



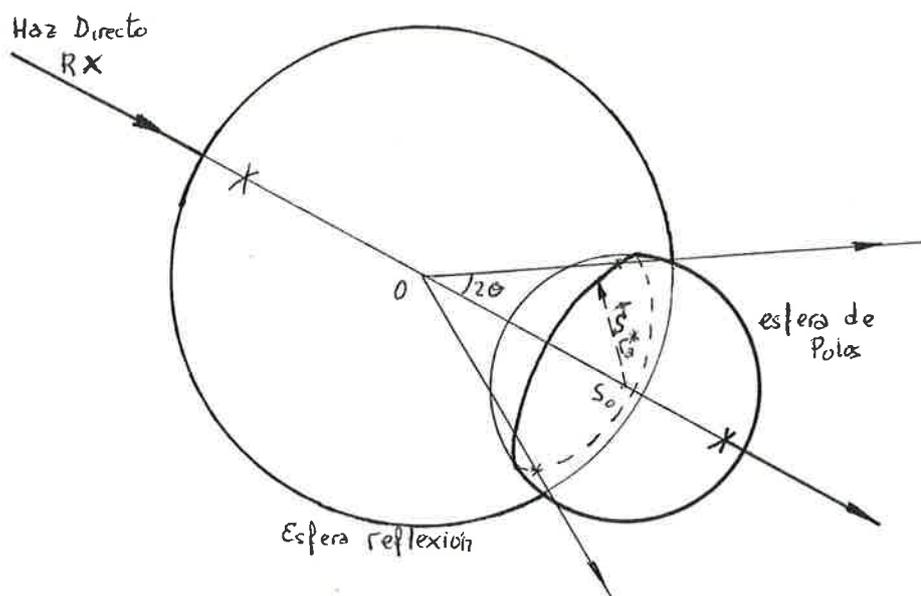


Fig. 44 Esfera de reflexión y de polos.

El espectro de difracción será a su vez una circunferencia. En una muestra de polvo cristalino, en que éstos están orientados al azar, diagrama de difracción que se obtiene para un determinado plano de reflexión, es un anillo.

Así para mayores distancias interreticulares en el espacio objeto, los valores de \vec{r}^* en el espacio recíproco son menores y las direcciones de difracción se hacen más próximas a la dirección del haz incidente.

De esta forma el estudio de las zonas de bajo ángulo de difracción corresponde al estudio de distancias interreticulares relativamente grandes.

Volviendo a la fórmula de Laue; si hacemos girar un cristal alrededor de uno de los ejes de la red espacial (por ej: el a) y hacemos incidir perpendicularmente a este eje un haz de RX, entonces -

$\cos \alpha$, se anula quedando la fórmula:

$$a \cdot \cos \alpha = h \lambda$$

Con $h = 1, 2, 3, \dots$ el espectro de difracción es una serie de conos con ángulos semiverticales $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$

Estos conos intersectan a un film cilíndrico colocado alrededor del cristal, en una serie de líneas, llamadas líneas de capa (fig. 45).

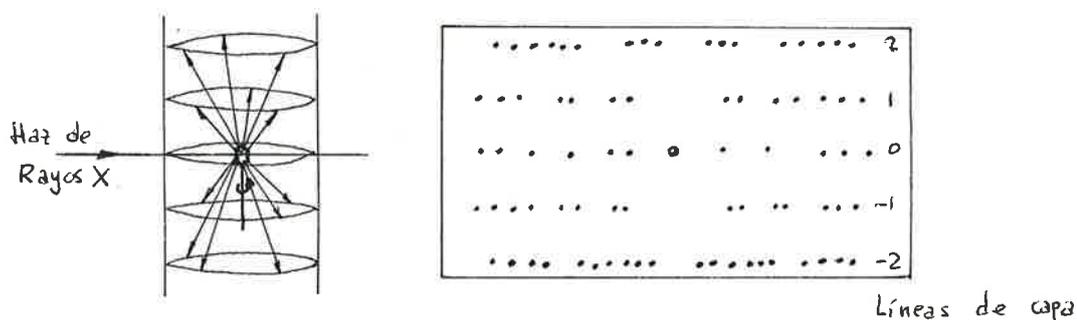


Fig. 45 Cristal rotatorio y su diagrama de difracción.

Si dibujamos la esfera de reflexión, con la red recíproca (fig. 46).

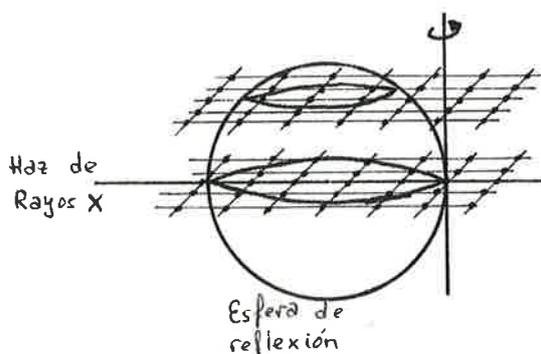


Fig. 46 Esfera de reflexión con la red recíproca.

y hacemos girar ésta, los nudos de la red recíproca cuando cortan a la esfera de reflexión satisfacen la condición de difracción.

El ángulo α se puede determinar experimentalmente midiendo la distancia entre el cristal y el film (x) y la separación entre la línea de capa 0 y la enésima (y).

El ángulo de difracción α se obtiene de la ec.

$$\text{tg. } (90^\circ - \alpha) = \frac{y}{x}$$

De aquí puede calcularse la longitud axial a . Análogamente girando - alrededor de los otros dos ejes b y c , pueden ser determinadas b y c respectivamente.

Ecuación de Bragg. El fenómeno de difracción explicado por W.H. y W. L. Bragg (30) tiene efecto a las redes atómicas ordenadas.

Consideraron los rayos difractados, como reflejados de los incidentes por los planos atómicos del cristal.

Sea d la distancia entre dos capas (fig. 47)

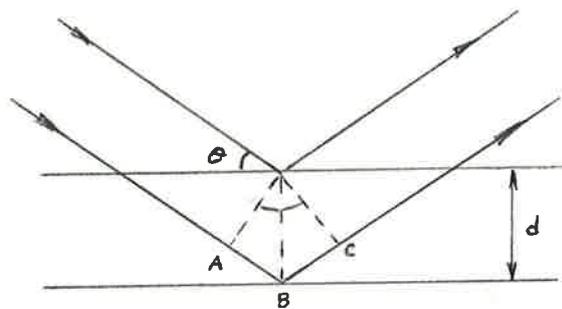


Fig. 47



La diferencia entre las distancias recorridas entre los dos haces re flejados por planos sucesivos es $\overline{AB} + \overline{BC}$;

$$\overline{AB} + \overline{BC} = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Para que estos haces se interfirieran constructivamente deben estar di ferenciados en un número entero de longitudes de onda λ ; es decir

$$2 d \operatorname{seno} \theta = n \lambda \quad \text{Ec. de Bragg}$$

Si tenemos un elemento cristalino fijo en el espacio, en el que inci de un haz de rayos X, todos los átomos del elemento difundirán los - rayos X, con una longitud de onda λ muy parecida a la del haz inci dente y con una misma dirección para los planos cristalinos homólo gos (difracción coherente); según sean las distancias entre planos reflectantes se interfieren negativamente las ondas, concentrándose la radiación en las direcciones particulares de interferencia cons tructiva, en donde la radiación es más intensa obteniéndose de esta forma el espectro de difracción.

III-1-44 Factor de estructura de un plano reticular

En el caso general de un cristal, cuya malla elemental está formada por diversos átomos, las direcciones de reflexión selectiva de los planos reticulares no sufre alteración que si el cristal estuviese

formado por átomos iguales. En efecto la red recíproca que determina la construcción de Ewald (38), nos da la dirección de reflexión de un determinado plano independientemente de la naturaleza de los átomos, y solo depende de la forma de la red cristalina.

Solo la intensidad de la reflexión depende de la malla elemental. Interesa completar el espacio recíproco del cristal de forma que - la construcción de Ewald, de, no solo la posición sino también la intensidad de los haces difractados.

Así, para cada nudo de la red recíproca, es decir a cada familia - de planos reticulares, le será dado un número proporcional a la amplitud del haz difractado. A este factor proporcional a la amplitud del haz difractado, es el denominado factor de estructura - F_{hkl} de la dirección h, k, l considerada.

Sea un cristal cuya malla comprenda n átomos : $A_1 A_2 \dots A_n$

La posición del átomo A_r se define por sus coordenadas respecto a los ejes de la malla $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$:

$$x_r \vec{a}, \quad y_r \vec{b}, \quad z_r \vec{c}$$

Sea un rayo incidente S_0 y un difractado S, tales que se produzca la reflexión selectiva de orden h k l es decir:

$$\vec{S} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Sean $f_1, f_2 \dots f_n$ los factores de difusión de los diferentes átomos de la malla para el ángulo 2θ que hacen entre ellos los vectores \vec{S} y \vec{S}_0 y para la longitud de onda λ .

La amplitud de onda difundida por A_r es: $f_r a_e$

Siendo a_e la amplitud de onda difundida por un electrón libre
($I_e = a_e^2$)

Todos los átomos análogos a A_r en el cristal producen ondas difundidas en fase, y la onda resultante tendrá como amplitud $N f_r a_e$

Si N es el número de mallas contenidas en la parcela de cristal considerada, la onda difractada por el cristal será la resultante de las ondas correspondientes a cada átomo de la malla pero habrá diferencias de fase entre ellas.

La diferencia de fase del átomo A_r respecto al origen de la red, será

$$\varphi_r = -2\pi (h x_r + k y_r + l z_r)$$

Cada onda la podemos representar por su módulo y argumento:

$$A \exp i \varphi$$

La onda resultante tiene como amplitud el módulo y argumento de la suma:

$$\sum A \exp (i \varphi)$$

La onda difractada por A_r y sus N homólogos es:

$$N f_r a_e \left[\exp - 2\pi i (h x_r + k y_r + l z_r) \right]$$

La onda difractada por el cristal será la suma correspondiente a los n átomos de la malla: A_1, A_2, \dots, A_n

$$A = N a_e \sum_1^n f_r \exp \left[- 2\pi i (h x_r + k y_r + l z_r) \right] = N a_e F_{hkl}$$

Siendo F_{hkl} el Factor de estructura para la reflexión según el plano de índices $(h k l)$.

La intensidad del haz es proporcional al cuadrado de la amplitud, es decir al cuadrado del módulo $|F_{hkl}|$

F_{hkl} depende del origen escogido de la malla de la red, pero su módulo no depende; en este caso interviene solo las distancias mutuas -

entre los átomos.

Los factores de difusión de todo átomo disminuyen con el ángulo de difusión, los factores de estructura F_{hkl} decrecen para los índices mayores. Solo los nudos cercanos al centro de la red tienen un coeficiente notable. El espacio recíproco del cristal está pues - constituido por una constelación de puntos agrupados alrededor del centro, estando afectados de coeficientes cuyo módulo tiende a cero al alejarse del centro.

III-1-45 Intensidad de la radiación difractada por un cristal muy pequeño. Poder reflector de un cristal.

Construida la red recíproca y con la construcción de Ewald, conocida las direcciones de los posibles haces difractados, queda determinar la intensidad de estos haces en relación con su factor de estructura.

Consideremos un pequeño cristal en el cual no tenga efecto, el fenómeno de la absorción de los RX. Supongamos que éste sea un paralelepípedo de lados $N_a \vec{a}$, $N_b \vec{b}$, $N_c \vec{c}$, con \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} los vectores fundamentales de la malla escogida. Las conclusiones válidas para una relación de N_a , N_b y N_c del orden de 10^3 a 10^4 . Se demuestra que la

intensidad difundida es:

$$I = I_e f^2 \left| \sum_0 N_a - 1 \sum_0 N_b - 1 \sum_0 N_c - 1 \exp \left[- 2 \pi i (uh + vk + wl) \right] \right|^2$$

Siendo I_e la intensidad difundida por el electrón según la fórmula de Thomson. Simplificando la notación queda:

$$I = I_e f^2 |G|^2$$

Asimismo se deduce que $G^2 = N^2$ siendo N el número de mallas del cristal, cuando se cumplen las condiciones de reflexión selectiva. Si desplazamos ligeramente el cristal (ϵ), de su posición de reflexión selectiva aún se produce difracción pero tanto menor cuanto mayor sea este desplazamiento. Es decir si movemos ligeramente el cristal de su posición, el dominio de reflexión considerado no se limite a un punto sino que existe una aureola de difracción alrededor de éste.

Otro efecto a tener en cuenta es que cuando la talla del cristal disminuye, el dominio de reflexión también se hace mayor.

Si se construye la curva de potencia difractada $R(\theta)$, medida en función del ángulo θ , se encuentra que la forma de la curva depende de la divergencia del haz, pero la relación de esta curva con la intensidad del haz incidente es constante para dicho cristal pequeño; esta relación se llama: poder reflector del cristal (P).

El cálculo del poder reflector de un pequeño cristal, para una determinada dirección de difracción, conduce a la siguiente expresión:

$$P_{hkl} = r_e^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot \frac{\lambda^3}{V_c^2} F_{hkl}^2 dV = Q_{hkl} dV$$

Siendo $1/V_c$ el volumen de la malla de la red recíproca. dV el volumen del cristal difractante.

Q_{hkl} es el poder reflector del cristal por unidad de volumen. Se deduce el poder reflector de un pequeño cristal que es proporcional a su volumen.

Asimismo lo es con el cuadrado del factor de estructura.

En el caso de utilización de monocromador; si α es el ángulo de reflexión sobre el cristal monocromador, el valor de Q_{hkl} queda modificado en

$$Q_{hkl} = r_e^2 F_{hkl}^2 \cdot \frac{\lambda^3}{V_c} \cdot \frac{1}{\sin 2\theta} \cdot \frac{1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 - \cos^2 2\alpha}$$

La fórmula generalizada para el cristal de talla microscópica, teniendo en cuenta el factor de temperatura o de Debye, queda multiplicada por el coeficiente D (< 1); pues el efecto de la temperatura es el de disminuir la intensidad de las reflexiones selectivas. El coeficiente D decrece con la temperatura y con $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Su efecto es notable en las rayas difractadas para grandes ángulos a la temperatura ordinaria.

$$\begin{aligned} \text{Quedando: } P_{hkl} &= r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot \frac{\lambda^3}{V_c} \cdot F_{hkl}^2 \cdot D \cdot dV = \\ &= Q_{hkl} dV \end{aligned}$$

En el caso de un cristal perfecto de talla grande, para el cálculo del poder reflector hay que tener en cuenta los efectos de absorción y de extinción.

Según la teoría cinemática en la que se tiene en cuenta el efecto de absorción (μ) y por la masa específica ρ del cristal. Pero hay un fenómeno importante que modifica el resultado de tal cálculo es la intersección de las ondas difundidas y de la onda incidente (teoría dinámica) y los efectos llamados de extinción. El resultado es que la onda incidente tiene una debilitación mayor que por simple absorción. La fórmula del poder reflector viene multiplicada en ambos casos por factores de corrección.

Sin embargo los valores experimentales están comprendidos entre los dos valores teóricos; el cinemático y el dinámico. Si se perturba la superficie del cristal por una acción de pulimento, el poder re-

flector crece aplicándose mejor en este caso la fórmula de la teoría cinemática. Al cristal para el cual esta fórmula es aplicable se denomina idealmente imperfecto. En la mayoría de casos el cristal idealmente imperfecto es una mejor aproximación que el cristal perfecto.

III-1-46 Generalidades sobre la determinación de la estructura de un cristal a partir de su espectro de difracción

Aquí el problema es inverso al del punto anterior: deducción de la estructura de un cristal a partir de la observación de las figuras de difracción.

Las figuras de difracción permiten construir el espacio recíproco del cristal y de aquí deducir la estructura cristalina. Las medidas de la intensidad de los diferentes haces permiten calcular los módulos de los factores de estructura. De todas maneras, necesitamos hallar las fases correspondientes, pues así conociendo el factor de estructura, poder determinar el reparto de la materia difractante, dentro de la malla cristalina, por métodos matemáticos.

Así pues la dificultad de la determinación de las estructuras reside en el llamado problema de las fases, que hay que solventar por medio de hipótesis.

Primeramente se determina el número de átomos en la malla, poseyendo una buena muestra es posible encontrar la malla elemental con precisión. Una vez se conoce la malla, se calcula el volumen y del conocimiento de la densidad macroscópica del cristal, se deduce la masa de la materia contenida en esta malla. Esta debe ser múltiplo entero de la masa del átomo en el caso de un elemento o de la molécula en el caso de un compuesto.

Se conoce así, el número y la naturaleza de los átomos que componen la malla.

El siguiente paso es la búsqueda del grupo espacial del cristal. Cada grupo se caracteriza por un cierto número de extinciones características, es decir, el factor de estructura se anula para ciertas agrupaciones de índices. De las tablas Internacionales de cristalografía se obtiene el grupo espacial. Incluso hay tablas que conocida el grupo espacial y conocido el número de átomos en la malla si estos no son muchos, dan la posición de éstos en la malla.

Relación general entre el espacio recíproco de un cristal y su estructura:

Para cada nudo le damos el factor de estructura (III-1-34)

$$F_{hkl} = \sum f_r \exp \left[-2\pi i (h x_r + k y_r + l z_r) \right]$$

En lugar de considerar una distribución discontinua de átomos repitiéndose de malla en malla, se define la función de densidad electrónica $\rho(x, y, z)$ o número de electrones por unidad de volumen en cada punto. Quedando representada por una integral extendida al volumen de toda la malla V_c

$$F_{hkl} = \int_{V_c} \rho(x, y, z) \exp \left[-i2\pi (hx + ky + lz) \right] dV$$

La densidad electrónica $\rho(xyz)$ es triplemente periódica en X, Y, Z

puediendo expresarse en serie de Fourier

$$\rho(XYZ) = \sum_p \sum_q \sum_r A_{pqr} \exp[2\pi i (pX + qY + rZ)]$$

Siendo p, q, r número enteros positivos o negativos y A_{pqr} un coeficiente en general complejo, dependiente de p, q, r

Quedando la expresión del factor de estructura

$$F_{hkl} = V_c A_{pqr} \int_0^1 \exp[2\pi i (p - h) X] dX \int_0^1 \exp[2\pi i (q - k) Y] dY \int_0^1 \exp[2\pi i (r - l) Z] dZ$$

Quedando los terminos en que $p = h, q = k, r = l$;

$$F_{hkl} = V_c A_{hkl}$$

Es decir, el factor de estructura relativo a un nudo es igual al factor V_c por un coeficiente del término hkl de la serie de Fourier representando la densidad electrónica en el cristal.

Usando las propiedades de la transformada inversa de Fourier, puede escribirse:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{V_c} \sum \sum \sum F_{hkl} \exp[2\pi i (hX + kY + lZ)]$$

Por lo tanto conociendo F_{hkl} puede determinarse $\rho(XYZ)$, es decir la estructura del cristal. Pero solo puede determinarse a partir del espectro, el módulo $|F_{hkl}|$, existiendo el ya enunciado problema de la determinación de las fases. En este momento se adopta la hipótesis de trabajo más conveniente, de las enumeradas en (III-1-41), hasta que el índice de refinamiento (R) o grado de acuerdo sea aceptable.



III-1-47 Diagramas de polvo cristalino. Diagramas de difracción de cristales únicos: Metodo del cristal giratorio.

Según sea la naturaleza de la muestra cristalina se derivarán dos tipos principales de métodos experimentales.

Si la muestra se compone de cristales muy pequeños sea que haya sido reducida a polvo muy fino o bien que el sólido mismo se componga de cristales microscópicos desorientados. La muestra está entonces compuesta de un gran número de cristales orientados al azar.

Consideramos un plano reticular cualquiera de índices (h, k, l) del cristal que cumpla la ecuación de Bragg para el ángulo θ que forma con el haz incidente. En la muestra de polvo cristalino, existiran asimismo otros cristales tales que su plano (h, k, l) forme el mismo ángulo θ , pero en general tendrán diferentes orientaciones. Así los rayos difractados por una determinada familia de planos cubren la superficie de un cono de revolución de semiángulo 2θ .

El método consiste en registrar para cada grupo de rayos difractados por un plano reticular el ángulo θ que le caracteriza, y por la ecuación de Bragg las distancias reticulares de los diferentes planos del cristal.

En la fig. 44 la construcción de Ewald dibujada se aplica asimismo para el caso de un determinado plano reticular en una muestra de polvo cristalino.

Este método del polvo cristalino se empezó a aplicar hacia 1917 por Doby y Scherrer, hablándose también de diagramas de Debye-Scherrer (D - S).

Los diagramas de polvo cristalino dan la posición de las rayas, su intensidad y su perfil. De la posición de las rayas se hallan las -

longitudes de los vectores de la red recíproca y de aquí se deducen los espaciados interreticulares. De la intensidad de las rayas puede deducirse el tipo de material de que está formado. Y por último del perfil de las rayas, si estas están puntuadas, indica el tamaño de los cristales, cuanto mayor sean más puntuada aparecera la raya. Si la raya aparece reforzada en ciertas zonas, es que existen determinadas orientaciones privilegiadas y si las rayas son difusas, pueden ser debidas a defectos de enfoque geométrico o bien que el doblete $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ no esté bien separado.

Sin embargo por este método del estudio del polvo cristalino, es muy difícil hallar la red cristalina, sobre todo para los cristales de baja simetría y aún más el conocimiento de la estructura de la malla. En cambio el estudio de los cristales únicos tienen la ventaja de permitir un análisis más fácil de la estructura. Hace falta para ello aislar un monocristal cuya talla mínima sea de algunas centésimas de milímetro. De entre los métodos de examen de los monocristales, los más importantes son: el método del cristal giratorio y el método de Laue.

En el caso que la muestra sea un cristal único, se utiliza rayos X monocromáticos en el método del cristal giratorio y en el método de Laue se emplea el espectro continuo policromático.

Laue empleó un haz policromo que hizo incidir sobre un monocristal inmóvil. La fórmula y el método se ha descrito en III-1-33.

En cuanto al método del cristal giratorio, usa un haz de rayos X, monocromáticos que inciden sobre el monocristal. Si éste tiene una orientación cualquiera no da nacimiento en general a rayos difractados. La construcción de Ewald indica que solo hay haz difractado

cuando un nudo de la red recíproca se encuentra sobre la superficie de la esfera de reflexión. Así, para obtener una figura de difracción completa, se lleva sucesivamente los nudos de la red recíproca sobre la superficie de la esfera, haciendo girar el cristal alrededor de un eje perpendicular al haz incidente. Cada plano reticular tiene, en un cierto momento, el ángulo de incidencia que permite producirse la reflexión. Los rayos difractados se registran en general sobre un film aplicado sobre un cilindro, cuyo eje pasa por el de la muestra. Si el eje de rotación de la muestra es paralelo a una línea del cristal entonces las figuras de difracción son simples. Cada haz difractado produce una mancha de difracción, midiendo la posición de su centro en el film, quedando determinada la dirección del haz difractada. Asimismo se mide la intensidad de dichas haces. En efecto, si una dirección en el espacio recíproco: (u, v, w) se dirige según el eje de rotación, la familia correspondiente de planos reticulares en el espacio objeto: (u, v, w) , es perpendicular a este eje. En consecuencia todos los nudos de la red recíproca en el curso de la rotación, cortan la esfera de reflexión en circunferencias de cotas: $0, h, 2h, \dots, -h, -2h, \dots$, siendo h la distancia de los planos (u, v, w) de la red recíproca. (fig. 48).

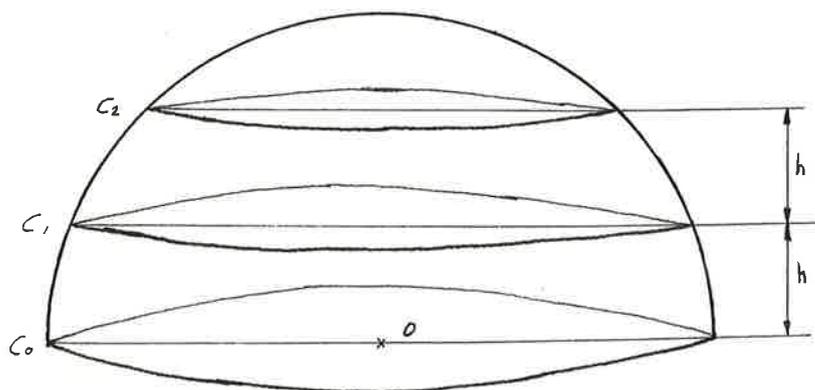


Fig. 48

Los rayos difractados, se reparten pues sobre una serie de conos de revolución de vértice O , apoyándose sobre los círculos C_0, C_1, C_2, \dots que cortan al fílm cilíndrico desarrollado en planos, siguiendo rectas paralelas a la línea ecuatorial. (Fig. 49a)

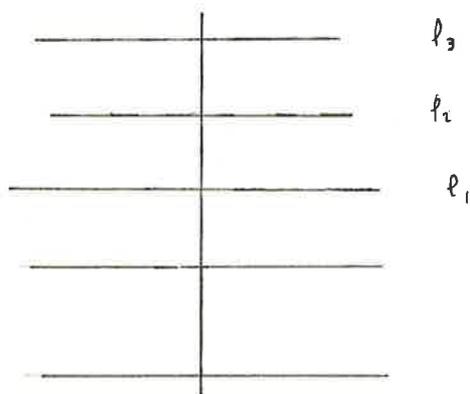


Fig. 49 a Líneas de capa sobre película cilíndrica desarrollada.

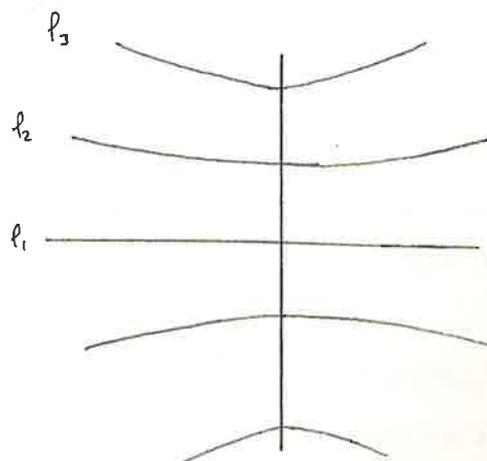


Fig. 49 b Líneas de capa sobre película plana.

El ángulo de un rayo difractado de la n -ésima línea (μ_n) con el plano del ecuador, se define por la relación:

$$\text{sen } \mu_n = \frac{n h}{1/\lambda}$$

ya que la intersección del rayo difractado con la esfera de reflexión de radio $1/\lambda$ está situado sobre la circunferencia C_n de cota nh . Aprovechando la propiedad fundamental de las redes recíprocas, la distancia L del origen al nudo u, v, w de la red cristalina es la inversa de la distancia interreticular h de los planos (u, v, w) de la red recíproca.

$$n \lambda = L \text{ sen } \mu_n$$

L pues, es el período de identidad según el eje del cristal, paralelo al eje de rotación.

Si el radio del fílm cilíndrico es R , la distancia de las líneas de manchas paralelas a la ecuatoria (l_n), vienen dados por la fórmula:

$$l_n = R \operatorname{tg} \mu_n = R \frac{n}{\sqrt{\frac{L^2}{\lambda^2} - n^2}} \quad (1)$$

deduciéndose de este valor experimental el valor del período de identidad: L .

Colocando sucesivamente los tres ejes de la malla, paralelamente al eje de rotación se obtienen las longitudes de las tres aristas de la malla, determinándose la red cristalina.

En el caso de utilizar fílm plano, perpendicular al haz directo, los conos de difracción lo cortan según hipérbolas en lugar de rectas (fig. 49-b). Las distancias mínimas de éstas verifican la fórmula (1) de l_n .

No solo puede determinarse la red cristalina, sino también la determinación de la estructura cristalina, midiendo las intensidades relativas de los haces difractados que están en relación con el módulo del factor de estructura (F_{hkl}) para los diferentes planos reticulares del cristal.

III-1-48 Difracción por fibras. Difracción por moléculas helicoidales

Se considera aquí la difracción por fibras, por moléculas helicoidales y en general por fibras policristalinas. En estos casos el grado de ordenación es mucho menor que en las muestras cristalinas. Las fibras se componen, en general, de largas cadenas moleculares - empaquetadas conjuntamente con sus ejes paralelos o casi paralelos al eje de la fibra. Aparte de la dirección axial común incluso el grado de orden entre fibras puede variar considerablemente. En algunas fibras las moléculas están regularmente colocadas formando regiones cristalinas pero las diferentes regiones cristalinas, dentro de la fibra, están orientadas al azar alrededor del eje de la fibra. La dirección paralela al eje de la fibra pasando por el centro del espectro de difracción se denomina meridiano, y la dirección perpendicular a ésta se llama ecuador.

Este modelo de difracción es similar a la difracción producida por un cristal giratorio.

Las manchas de difracción pueden formar arcos que se deben a la desorientación y si éstos son anchos las regiones cristalinas son pequeñas.

Pueden existir diversas clases de desorden que son reflejados en la difracción por sus formas características: Así por ejemplo, si las moléculas están desplazadas unas respecto a las otras en la dirección del eje de la fibra, aparecen manchas discretas a lo largo del ecuador y las líneas de capa superiores tienen una distribución continua de la intensidad.

Un desplazamiento al azar de un determinado valor puede dar lugar a manchas discretas en algunas líneas de capa y un trazo de intensidad continua a lo largo de las otras.

El desorden en tornillo, es decir combinación de desorden rotacional y traslacional, es común en moléculas helicoidales. Esto da lugar a manchas discretas en la región central con trazos continuos a lo largo de las líneas de capa.

Manchas discretas a lo largo del meridiano indican periodicidades a lo largo del eje de la fibra.

La difracción a lo largo del ecuador da información de las distancias entre moléculas. Así pues la información intramolecular que es un dato para el conocimiento de la estructura secundaria, nos viene dada en el meridiano del espectro de difracción. En el ecuador obtenemos información de la estructura intermolecular, es decir de la estructura terciaria.

La teoría de difracción de una molécula helicoidal ha tenido parte importante en la determinación de la conformación de muchas moléculas orgánicas. Fue desarrollada inicialmente por Cochran, Crick y Vand (39).

Supongamos una hélice uniforme, continua y de espesor despreciable, de radio r y paso P . Un punto de esta hélice viene representado en coordenadas cilíndricas por (r, θ, z) y un punto del espacio recíproco por (R, Ψ, Z) .

Si P es la distancia repetitiva a lo largo de la hélice, la transformada de Fourier está confinada a los planos de capa de espaciado $1/P$ y el modelo de difracción tiene líneas de capa proporcionales a este espaciado. La transformada de Fourier del plano de capa l , viene dado por

$$G(R, \Psi, l/p) = J_1(2\pi Rr) \exp i l (\Psi + \pi/2)$$

siendo J_1 la función de Bessel de 1-esimo orden. La distribución de intensidad del plano de capa l -esimo es proporcional a

$|G(R, \Psi, 1/p)|^2$ es decir a $|I_p(2\pi Rr)|^2$
que es independiente de Ψ

Si la hélice es discontinua, puede ser considerada como una serie de puntos de difracción igualmente espaciados a lo largo de la hélice. Supongamos que sea p la distancia entre estos puntos y que el paso de hélice sea P . El número de puntos por paso de hélice es P/p , pudiendo tener cualquier valor. En proyección sobre el eje de la hélice, la estructura tiene un período regular repetitivo p , lo que da lugar a reflexiones meridionales en el modelo de difracción.

Si la hélice discontinua se repite a sí misma en una distancia c , entrando dentro de ésta M puntos de difracción y N vueltas de hélice; entonces:

$C = M_p = NP$. Ya que C es la distancia repetitiva, el espaciado del plano de capa en el espacio recíproco es $1/c$ y la transformada solo será finita para la altura $Z = 1/c$, siendo l el número de plano de capa.

Considerando una hélice discontinua como los puntos de intersección de una hélice continua y una serie de planos equidistantes de espaciado p , los planos en los que la transformada es finita son dados por:

$$1/c = \frac{n}{p} + \frac{m}{p}$$

con n y m enteros.

La transformada del l -ésimo plano de capa es

$$G(R, \Psi, 1/c) = \sum_n G(R, \Psi, \frac{n}{p})$$

n , verificando la ecuación anterior.

En general, en la molécula helicoidal, la unidad básica de repetición a lo largo de la molécula, está formada por átomos diferen-

tes. Cada átomo en la unidad tiene diferentes coordenadas y para cada uno se le liga a diferentes hélices. Para el conjunto, será una serie de hélices de radios diferentes, con desplazamientos - relativos entre ellas por rotación y traslación. La transformada de la molécula depende de la contribución de todas las hélices.

Siendo la transformada de l-esimo plano de capa:

$$G(R, \Psi, l/c) = \sum_n \sum_j f_j J_n(2\pi R r_j) \exp \left[i \left\{ n(\Psi - \phi_j + \frac{\pi}{2}) + \frac{2\pi l z_j}{c} \right\} \right]$$

donde f_j es el factor de difusión del átomo j de coordenadas: (r_j, ϕ_j, z_j)

En fibras que contienen moléculas helicoidales es usual la orientación rotacional al azar, alrededor del eje de la hélice ya sea de moléculas individuales o de grupos de moléculas. Si existe una distribución continua de la intensidad a lo largo de las líneas de capa en el modelo de difracción, corresponde a la intensidad debida a una sola molécula, promedio para todas las orientaciones rotacionales posibles.

Cuando las moléculas helicoidales se unen conjuntamente formando alineaciones cristalinas, entonces la transformada de la hélice es solo muestreada para los puntos del espacio recíproco y la intensidad observada de las manchas a lo largo de la línea de capa dependerá de su posición en el plano recíproco y del ángulo. Por rotación de la transformada calculada, relativa a la distribución de la amplitud observada en la estructura recíproca, es posible hallar la posición para la cual los valores calculados y observados concuerden, y de aquí se determina la orientación de la molécula en la célula unitaria.

En el caso de que el eje de la hélice sea a su vez otra hélice, la teoría de difracción de esta doble hélice fue descrita por Crick (40) y posteriormente desarrollada por Lang (41) y Ramachandran (42).

Las principales diferencias que se observan en el espectro de difracción de la hélice simple son reflexiones extra-meridionales. Cada línea de capa se desdobra en una serie de líneas de capa próximas.

III-2 TECNICAS EXPERIMENTALES EN BAJO ANGULO.

III-2-1 TIPOS DE OPTICA DE RX CARACTERISTICAS. SISTEMAS DE RECOLECCION DE DATOS. ELECCION DEL TIPO DE CAMARA=

Las características del sistema DBA enumerados en el párrafo (III-1-3), nos determinarán el tipo de cámara idóneo.

Se citan a continuación los principales tipos de óptica de RX junto con sus características desde el punto de vista de difracción en bajo ángulo.

Colimación: Se consigue un haz estrecho, casi paralelo haciendo pasar el haz por finos orificios, según muestra el esquema de la fig. 50.

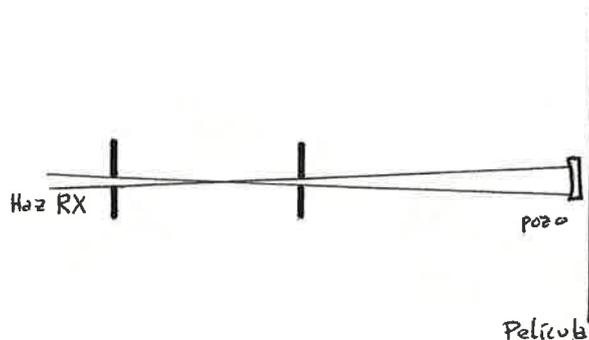


Fig. 50 Esquema del sistema de colimación.

El haz es divergente. Tiene gran radiación difusa parásita, y el haz es polícromo.

Este sistema se usa para trabajos exploratorios, para determinación de la geometría del haz difractado y determinación cualitativa de sus intensidades.

Sistema de focalización por Cristal. (Monocromadores): Se basa en el principio reflector que tiene un cristal. Se usa generalmente el plano (10 $\bar{1}$ 1) del cuarzo. Al incidir un haz bajo determinado ángulo θ de Bragg, se refleja una sola longitud de onda.

Usualmente se utiliza el Cu como ánodo y se orienta el cristal de forma a obtener la raya K_{α} del espectro. La curvatura del cristal provoca un haz convergente, este sistema es versátil ya que variando el radio de curvatura, pueden obtenerse distintas distancias de enfoque.

En la fig. 51, se representa el esquema del monocromador.

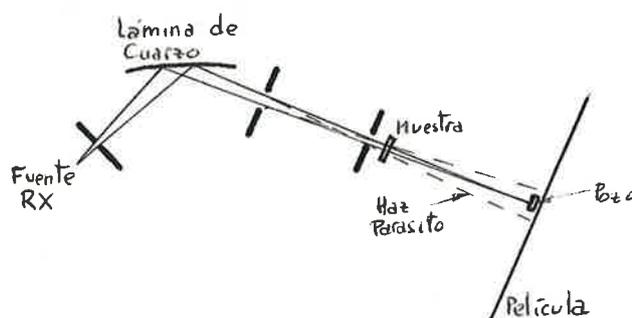


Fig. 51 Esquema del sistema monocromador.

Se pueden eliminar casi completamente las difusiones parásitas típicas y satisfacer todos los requerimientos para la determinación cuantitativa del sistema DBA. Más adelante se exponen sus características más detalladamente (III-2-2).

Su desventaja es la forma de línea vertical del haz, que provoca a largamiento de los anillos de difracción en el sentido meridional. Para el estudio de fibras es a veces suficiente con la información del ecuador del espectro, de lo contrario puede corregirse convenientemente este efecto, redefiniendo el haz y utilizando programas especiales con ayuda del calculador.

Camara Kratky para bajos ángulos: Esta cámara ideada por O. Kratky (43), tiene un esquema como muestra la fig. 52.

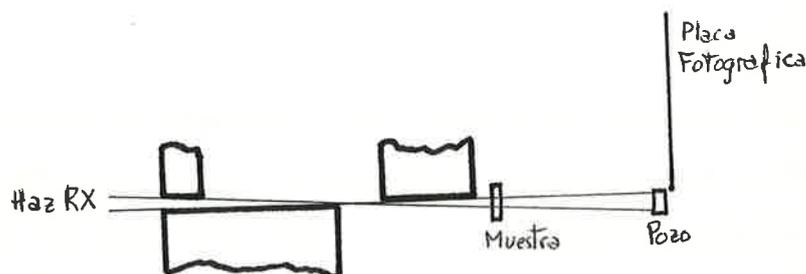


Fig. 52

Se elimina la difusión parásita por ventanas que definen tangencialmente el haz. Tiene alta resolución; Sus desventajas vienen de un haz divergente, grueso y no monocromático.

Se pueden mejorar estas desventajas usando un monocromador con este sistema, necesitándose un generador muy potente.

Camara Franks (44): Se basa en el hecho de la reflexión de los RX por espejos en angulos de incidencia muy pequeños. Estos espejos convenientemente curvados y colocados en ángulo recto el uno del otro, tal como muestra la fig. 53.

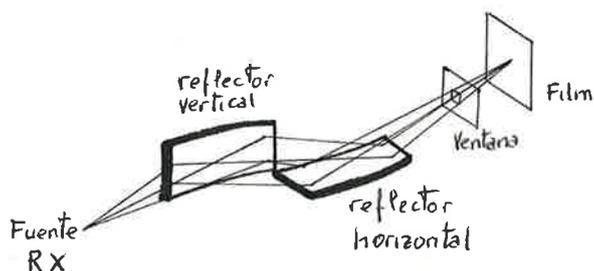


Fig. 53 Esquema del sistema Franks.

El haz converge en un punto. Este sistema es versátil pudiendo cambiarse la longitud focal, su principal desventaja es la falta de intensidad, su monocromatismo parcial y difusión parásita.

Se mejora esta difusión parásita por el uso de espejos metalizados. Puede colocarse en vez de uno de los cristales, una lámina de cuarzo con lo cual el sistema queda monocromado.

La falta de intensidad provoca largos tiempos de exposición y esto hace que a menudo haya que reemplazar el filamento del tubo generador con lo cual se pierde la alineación crítica. Sin embargo hay unas cámaras modificadas con las cuales puede lograrse la realineación, pudiendose continuar la exposición sin que esta se pierda.

(G.F. Elliott and C.R. Worthington 45).

Se habla asimismo en este trabajo de la posibilidad de aumentar la intensidad utilizando filamentos lineales en vez de puntuales para ciertos trabajos en que la pérdida de resolución puede tolerarse, como son ciertos estudios con material biológico.

Sistema de espejo Toroidal (Elliott 46): Su esquema de funcionamiento se dibuja en la fig. 54.

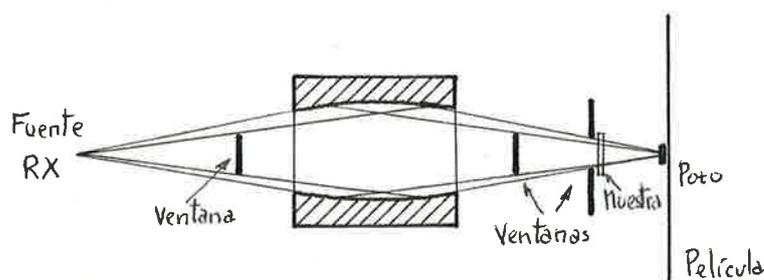


Fig. 54 Esquema del sistema Toroidal.

Se basa en el principio reflector de una superficie metalizada en forma de toroide, convergiendo el haz en un punto. Da mayor intensidad que en el sistema Franks. Su desventaja es el no monocromatismo del haz.

Sistema Bonse-Hart (47): Se basa en el hecho de que cada vez que un haz de RX es reflejado por un cristal plano de germanio, reduce a la mitad de su ancho.

Su principio se representa en la fig. 55.

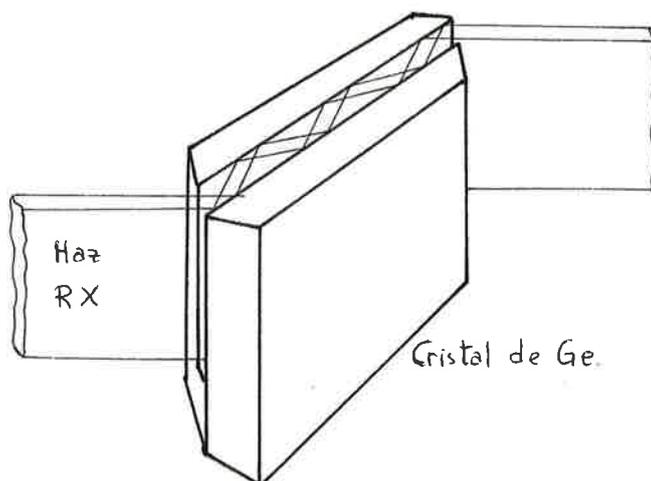


Fig. 55 Esquema de las reflexiones múltiples en cristal de Ge, del sistema Bonse-Hart.

Este sistema provee una pureza espectral excelente y un haz muy estrecho con muy poca divergencia. De alta resolución. Tiene la desventaja de tener, al igual que el monocromador, el haz en forma de línea en vez de ser puntual en el foco.

Entre estas ópticas descritas hay diversas posibles combinaciones entre ellas. En la elección del sistema ha de tenerse en cuenta y adoptar un compromiso entre propiedades contrarias, así por ejemplo: ganancia de intensidad-pérdida en resolución.

Los sistemas de recogida de datos son básicamente dos; por placa fotográfica o por contador, basado éste en el tubo Geiger-Müller.

El sistema de Difractómetro con contador; como se reseña en la - fig. 56, es básicamente un sistema de

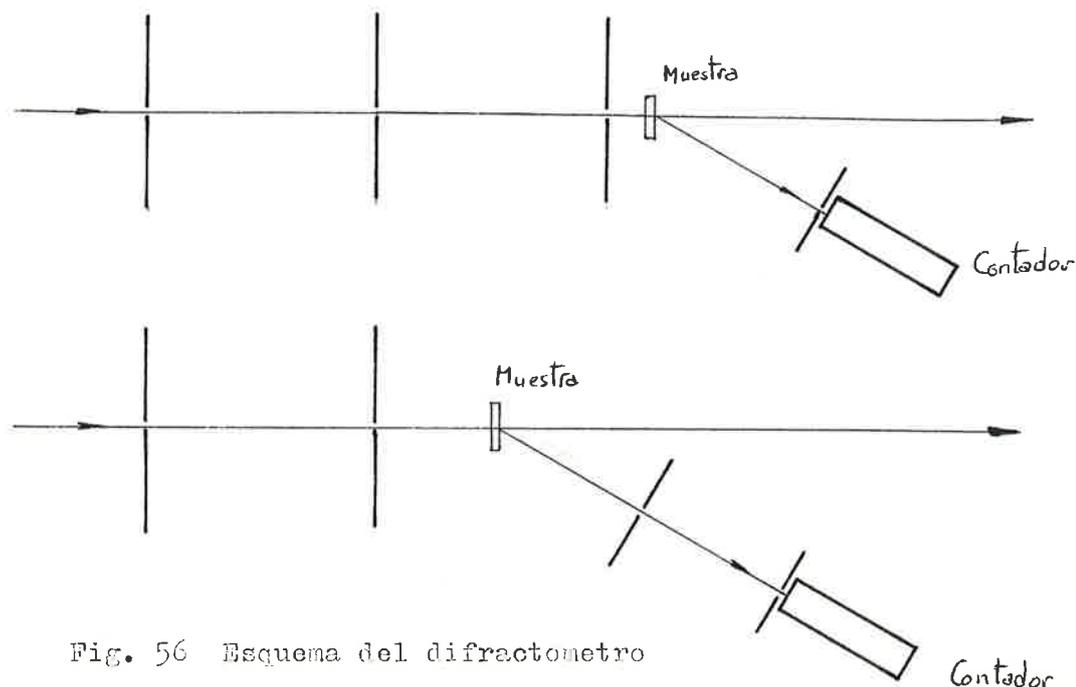


Fig. 56 Esquema del difractómetro por contador.

colimación con recogida de datos por contador. En la primera ventana se utiliza lo mejor posible la mancha anódica; su anchura es igual a la anchura aparente de ésta en la dirección considerada, estando lo más cerca posible a ella.

La segunda ventana define la divergencia del haz y la tercera encuadra el haz, sin tocarlo, eliminando la difusión parásita.

La muestra se coloca detrás de la tercera ventana o bien se sitúa entre la segunda y tercera estando la tercera en la dirección de colimación del tubo. También para medidas débiles, hay que eliminar la difracción parásita que produce el aire, eliminándolo o creando otra atmósfera favorable como la del hidrógeno o helio.

Delante del contador se interponen alternativamente dos filtros de manera que la diferencia de medidas de la contribución de la radiación monocromática comprendido entre los límites de absorción de los dos filtros.

Evidentemente el contador puede acoplarse a los distintos sistemas descritos, como sistema de recolección de datos.

Elección del tipo de cámara: De los sistemas anteriormente citados la utilización del sistema de enfoque por cristal o monocromador, aparece como de gran versatilidad por sus posibilidades de variación de las distancias de focalización, así como la ventaja de utilizar haz monocromático, convergente. Por otra parte ofrece menor difusión parásita y mayor simpleza del diagrama. Contrariamente, - este sistema posee los defectos de poca intensidad y focalización de línea.

El tamaño de fibra también es factor importante de esta elección. En el trabajo desarrollado por J. Witz (48), se da una tabla de correspondencia óptimas entre las dimensiones de la mancha anódica - del tubo generador, las dimensiones usuales de la muestra y los tipos de enfoque monocromático. Para los tamaños de fibra normalmente usados en el L.T.Q.E., de dimensiones promedio de 0,5 x 2,5 mm. se aconseja el monocristal curvado ayudado con espejo concentrador al objeto de aumentar la intensidad y reducir el tiempo de exposición.

En relación con la mancha anódica del tubo generador, el profesor K. Holmes (49) aconsejó en correspondencia directa mantenida con él, la utilización para monocromador de un valor como máximo de - la anchura de la mancha anódica vista desde la lámina de 0,1 mm. Y para la obtención de una buena separación del doblete $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$, una anchura de 50 micras. Estas condiciones las cumplen los tubos generadores (III-4-1) de los dos aparatos actualmente en servicio en el L.T.Q.E. de la ETSIIB.

En cuanto al sistema de recogida de datos, se presenta el dilema; fílm o contador.

El contador tiene ventaja en la medida de la intensidad de las rayas de difracción; su precisión y comodidad es superior al del sistema de fotometría fotográfica. De todas formas es necesario para la validez de la medida de la intensidad por contador, que la muestra esté formada por cristales muy pequeños y dispuestos de forma absolutamente cualquiera.

Otra ventaja del difractómetro con contador es el registro de la variación de la intensidad de una raya determinada por cualquier transformación de la muestra (sea química, térmica, etc), como - por ejemplo seguir la transformación de un acero en el transcurso de unos minutos. Esta ventaja no es utilizada para el estudio de fibras policristalinas.

Sin embargo la fotografía de una visión del conjunto del espectro que puede ser difícil de interceptar en un diagrama por contador. Por ejemplo en una fotografía es fácil saber si una determinada - mancha es una textura orientada o producida por una difusión parásita accidental, cosa que sería difícil de ver en un diagrama por contador.

Las dos técnicas se complementan por sus ventajas inherentes.

De todas formas el sistema por contador es mucho más caro que el fotográfico. En cuanto a la comparación entre el sistema del difractómetro con contador y el monocromador con fílm, Guinier en su libro *Theorie et Technique de la Radiocristalographie* (50), - da un mismo orden de magnitud para la precisión y tiempo invertido en conseguir un parecido resultado. Cada sistema tiene sus - ventajas como se ha indicado, para el caso de fibras policrista-
linas se utiliza preferentemente la fotografía ya que la cantidad de información (nº de manchas) es relativamente escaso, hay

intensidad central adicional y puede observarse mejor el aspecto del espectro, es decir su disposición. La combinación del sistema monocromadorecontador puede ser muy cómoda, pero necesita de un - generador muy potente, y asimismo el complemento de la fotografía.

Se ha elegido la cámara formada por la combinación de la óptica - por monocromador y la recogida de datos por fotografía.

III-2-2 DESCRIPCION DEL SISTEMA MONOCROMADOR

III-2-21 Principio del Monocromador. Tipos

Si un haz de rayos X paralelos policromos, incide sobre un monocristal, bajo el ángulo de incidencia θ , en una familia de planos reticulares separados por una distancia d ; solamente los rayos de longitud de onda que satisfacen la relación de Bragg(30):

$$n \lambda = 2d \text{ seno } \theta$$

son reflejados.

Así un monocristal convenientemente orientado constituye un monocromador.

Primeramente se utilizaron cristales planos, como monocromadores, por varios investigadores (1917-1921).

La utilización de cristales curvados, cortados cilíndricamente, con enfoque lineal, fueron diseñados y construidos por Johann (51) en 1931 y Cauchois (52) (1932-1934), con la particularidad de hacer convergente un haz inicialmente divergente.

Las soluciones exactas a la geometría de enfoque fueron dadas por Johansson (53).

De Wolff (54) en 1951, construyó un cristal curvado siguiendo una espiral logarítmica.

Por último Guinier (55) en 1946 demostró como incrementar las distancias fuente-lámina y lámina-foco en los tipos de Johann y Johansson, cortando la superficie del cristal a determinado ángulo de los planos reflectores.

Un sistema monocromador puntual puede ser construido reflejando sucesivamente en dos láminas de cuarzo curvadas cilíndricamente convenientemente colocadas.

También existen láminas doblemente curvadas de enfoque puntual.

III-2-22 Estudio óptico-geométrico

En un bloque cristalino cortado paralelamente a un sistema de planos reticulares de gran poder reflector, se corta una lámina de superficie cilíndrica de radio $2R$, siendo las generatrices paralelas a los planos reticulares.

Si aplicamos esta lámina sobre un cilindro de radio R , (fig. 57), - los planos reticulares tomarán un radio de curvatura:

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} = \frac{1}{2R}$$

Todos los rayos salidos de S hacen con el plano reticular que encuentran el mismo ángulo θ . Si se satisface la relación de Bragg para una cierta λ ; toda la superficie del cristal reflejará un haz convergente a F , simétrico de S .

En efecto la normal al plano reticular en un punto cualquiera de la superficie cristalina reflectante pasa por el punto N (centro de curvatura, de valor $2R$) situada sobre el cilindro (c) considerado

(círculo de focalización).

Para todo punto de la lámina el ángulo \widehat{NMF} es igual a \widehat{SMN} y vale

$$\frac{\pi}{2} - \theta$$

Las distancias SA y AF son iguales y valen $l = 2R \text{ sen } \theta$. Siendo de la distancia interreticular, la longitud de onda reflejada es

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

deduciendo que $l = R \frac{\lambda}{d}$

Es útil para las cámaras de difracción colocar lo más cerca posible del tubo generador el cristal monocromador y asimismo tener mayores distancias entre el cristal y el foco. Ello se consigue con el monocromador llamado asimétrico.

Se corta la lámina cristalina de forma que haga un determinado ángulo $\alpha < \theta$ con los planos reflectores. (Fig. 58)

Siguiendo el mismo proceso de corte y curvatura anteriormente señalado. Los rayos emergentes de un punto S del círculo de focalización encuentran los planos reflectores bajo un mismo ángulo θ en toda la lámina, por lo tanto habrá reflexión en el punto F del mismo círculo, siendo

$$SM = 2R \text{ sen}(\theta - \alpha)$$

$$MF = 2R \text{ sen}(\theta + \alpha)$$

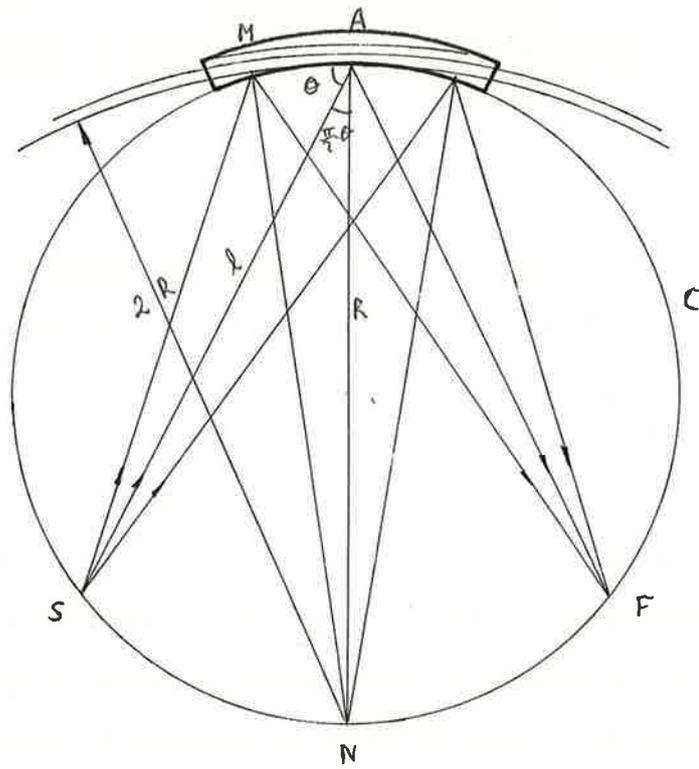


Fig. 57 Monocromador simétrico.

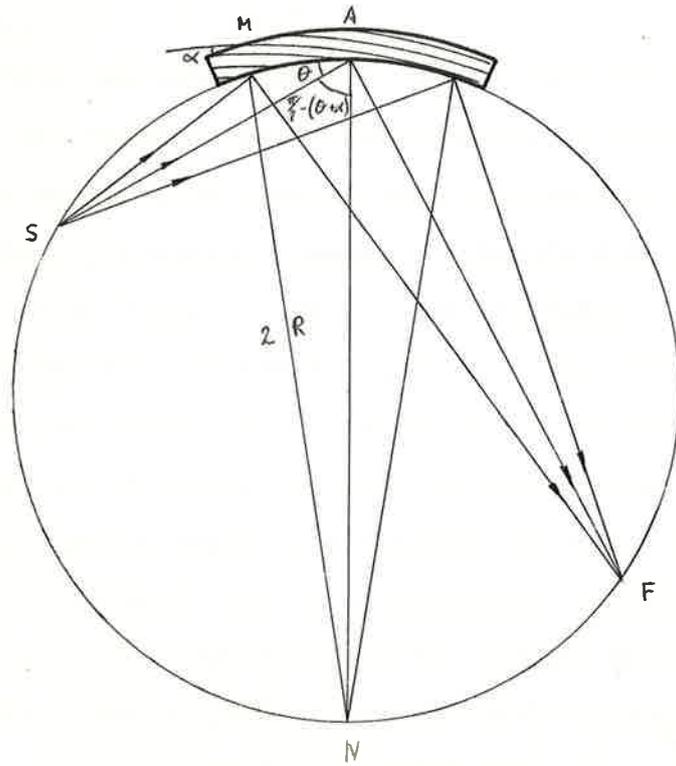


Fig. 58 Monocromador asimétrico.

III-3 DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UNA CAMARA PARA EL ESTUDIO DBA

III-3-1 DESCRIPCION GENERAL DE LOS ELEMENTOS INTEGRANTES DE LA CAMARA

De las características generales del sistema de difracción en bajo ángulo (DBA) enunciados en (III-1-3) se deducían una serie de condiciones a tener en cuenta para el diseño de la cámara.

Se ha elegido el sistema de enfoque lineal por monocromador (III-2-1), como uno de los más apropiados para el estudio DBA, la recogida de datos por registro fotográfico con eliminación de aire en la cámara.

Los elementos que constituyen la cámara son: el elemento monocromador con sus ventanas de entrada-salida, un soporte para colocación de la muestra, un sistema para eliminación del aire, un pequeño trozo de plomo convenientemente colocado para que frene el haz principal en el foco, un soporte para la placa fotográfica y un sistema de posicionamiento de elementos (Fig. 59).

El soporte que agrupa los elementos de la cámara, es conveniente que sea doble; es decir, uno para el monocromador propiamente dicho y otro para el resto de elementos. La razón principal de esta separación estriba en que el monocromador tiene una orientación crítica y cualquier vibración podría cambiar esta orientación. Con los soportes independientes, pueden manejarse con comodidad los otros elementos, sin que sufra vibraciones el monocromador. Otra

razón que aconseja esta separación es el mayor grado de libertad del conjunto de la cámara.

El soporte de los restantes elementos es una guía común en que puedan cambiarse y deslizar dichos elementos, siguiendo el eje óptico del haz monocromático.

La característica más importante que deben tener los distintos elementos, integrantes de la cámara, es la de su capacidad de movimiento, apropiado para la fácil y correcta alineación de la cámara.

La necesidad de eliminación del aire se hace conveniente en el trayecto de los haces difractados por la muestra. La solución dada aquí es la de un tubo al que se le hace pasar una corriente de hidrógeno, con lo cual se elimina el aire y su difracción parásita en la zona central.

Este tubo cilíndrico, va cerrado en sus bases por papel celofán, en uno de éstos, centrado, se coloca un pequeño trozo de plomo, de dimensiones adecuadas, el conjunto se sitúa de manera que esta porción de plomo quede en el foco para frenar el haz directo, no difractado, en este punto. Este trozo de plomo tiene por objeto, impedir que el haz principal quemé la placa fotográfica y lo denominamos pozo.

☒ **NOTA:** Su denominación en Inglés es beam-stop (b-s)

El esquema general del sistema es:

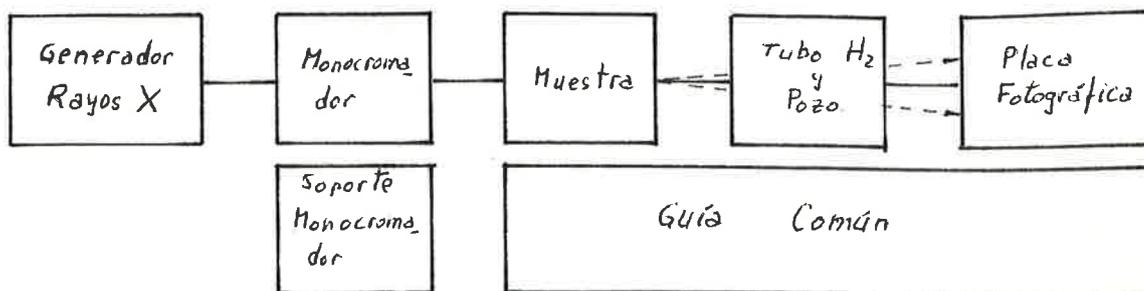


Fig. 59 Esquema general de la cámara de enfoque lineal por monocromador.

Para lograr la alineación de la cámara se necesita un microscopio - de pocos aumentos, con retícula y una pantallita fluorescente translúcida.

Se parte de algunos elementos ya construidos como son: la lámina de cuarzo con su prensa, el cuerpo del monocromador con su sistema de orientación y sus ventanas; construidos por la firma Beaudouin (F11). Una guía inclinable, con regulación en altura, donada por el profesor A. Rich del Massachusetts Institute of Technology. Y un microscopio de 10 aumentos con objetivo reticulado, como elemento posicionador. Estos se detallan más adelante.

El diseño del resto de los componentes de la cámara con sus peculiares características, se describe a continuación.

III-3-2 DISEÑO DE ELEMENTOS COMPONENTES

Se describe en este apartado, las características y el diseño realizado de los siguientes elementos de la cámara. Pie del monocromador, módulo común de deslizamiento sobre la guía, soporte para la muestra, tubo de hidrógeno, soporte para la placa fotográfica y soporte del microscopio posicionador. Estos elementos han sido contruidos en acero inoxidable.

III-3-21 Pie del monocromador

El monocromador necesita estabilidad y ausencia de vibraciones, es por esto como se indica en (III-3-1) que se separa el monocromador del resto de la cámara, por lo tanto éste, necesita un soporte aparte. Este soporte puede ir acoplado directamente al tubo generador o apoyado sobre la mesa del generador. Se eligió la solución de colocarlo sobre un soporte independiente, apoyado sobre la mesa del generador, ya que su peso y su mayor maniobrabilidad con posibilidad de cambio de generador, lo aconsejaron.

La lámina del monocromador ha de estar a una determinada distancia y dirección de la mancha anódica y a su misma altura. La regulación en distancia y dirección se efectúa por desplazamiento del pie soporte sobre la mesa del generador. Debiendo ser regulable en altura.

Así pues el pie del monocromador debe ser independiente, estable y con regulación en altura.

Se ha diseñado un pie de base circular suficientemente amplia, - sin que tropiece con el tubo generador ni con la guía, y gruesa, para que tenga estabilidad. En su centro va soldado un tubo y éste en su extremo tiene cuatro ranuras verticales y está roscado. Un eje cilíndrico se ajusta en este tubo y en su parte superior acopla a la base del cuerpo del monocromador. Mediante el enroscamiento de una tuerca cilíndrica moleteada se aplican las cuatro lengüetas que quedan entre ranuras, sobre el eje, impidiendo que éste deslice. Las cotas de este pie del monocromador se hallan en el plano nº1.

La base circular se ha realizado en hierro y el resto en acero inoxidable.

III-3-22 Modulo común de deslizamiento sobre la guía

Se ha diseñado un módulo común a los elementos de soporte de la muestra del tubo de hidrógeno y del film que deslizan y ajustan sobre la guía y pueden fijarse en cualquier punto sobre ella. - Este módulo debe tener la base suficientemente ámplia para ofrecer estabilidad y al mismo tiempo de una longitud para que no sea obstáculo de acercamiento de los demás elementos. En el centro de este módulo aparece un tubo en el cual se introduce el vástago del elemento correspondiente. Este se fija por medio de una tuerca cilíndrica moleteada de igual manera que la descrita en III-3-21.

La guía tiene una ranura central, en la que se introduce una pequeña pieza en forma de T invertida, a la que se rosca un tornillo desde la base del módulo. Al atornillarse éste, eleva esta pieza hasta tocar la parte superior de la ranura de la guía, inmovilizando el conjunto.

De estas piezas en forma de T invertida, se construyen cuatro. Tres para los elementos citados anteriormente y el cuarto para el elemento soporte del microscopio, cuya base es diferente. Se realiza en acero inoxidable. Plano nº 2.

III-3-23 Soporte para la muestra

La muestra necesita de un soporte que la situe a la distancia establecida del punto de focalización de los rayos X (foco). Y a la altura del haz monocromado. Necesita asimismo de un ajuste fino -- que la sitúe exactamente encima del haz para que éste la bañe completamente. Normalmente la muestra se sitúa encima del eje mayor de la sección del haz, es decir paralela a la mancha anódica. El ajuste fino se consigue trasladando la muestra unos milímetros y girando algunos grados en el plano perpendicular, a la dirección del haz monocromado.

Las dos primeras premisas se cumplen al estar montado sobre el módulo común ya que puede deslizarse sobre la guía y ajustar su altura sobre la misma.

El ajuste fino se realiza mediante el desplazamiento de una chapa que tiene una ventana rectangular en su centro y sobre la que se coloca la muestra. Por medio de los tornillos laterales e inferior central. (fig. 60).

El tornillo lateral superior desplaza y gira la chapa comprimiendo ésta una lámina elástica. El tornillo lateral inferior efectúa la misma función pero el giro lo realiza en sentido contrario que el anterior. Por último el tornillo inferior, desplaza en la dirección vertical el conjunto de la chapa-muestra.

Estos desplazamientos que efectúan estos tres tornillos permiten ajustar perfectamente la muestra en cualquier punto de una superficie de 10 x 8 mm².

Los detalles de construcción y las cotas figuran en el plano nº 3.

III-3-24 Tubo de Hidrógeno

Para eliminar el aire en el recorrido de los haces difractados por la muestra, se utiliza un tubo cilíndrico de plástico, cerrado por sus extremos con papel celofán y con una entrada y salida para circulación del gas. Inicialmente se pensó en gas de helio, encerrado en un balón de goma que mantenía la presión en el tubo. Sin embargo por dificultades de orden práctico se eligió como solución la circulación de hidrógeno industrial eliminando su humedad por burbujeo en ácido sulfúrico.

El diámetro interior del tubo es suficiente con 60 mm., pues lo que interesa son las zonas próximas al haz directo. Este tubo ha de poder intercambiarse con otros de longitudes distintas dependiendo de la distancia foco-muestra. El soporte ha de permitir el intercambio de estos tubos.

Se aprovecha colocar enganchado en el papel celofán de uno de los extremos del tubo, un pequeño trozo de plomo (pozo). Ver III-3-1. El pozo debe estar perfectamente centrado sobre el haz directo, por lo tanto, una vez colocado sobre el celofán que cierra el tubo, debe poderse orientar de forma que quede sobre el haz directo. El conjunto debe poderse desplazar sobre el eje óptico del haz monocromado y asimismo ajustarse en altura. Esto se consigue en el módulo común de deslizamiento sobre la guía.

El tubo ha de girar sobre su eje para salvar las pequeñas desviaciones de inclinación haz-pozo y al mismo tiempo trasladarse hasta colocarse encima del haz. El giro se efectúa desbloqueando el tubo mediante el tornillo superior (fig. 61) y girándolo hasta que coincida con la retícula del microscopio posicionador, previamente alineado, volviendo a bloquear por medio del mismo tornillo.

Conseguido el paralelismo, haz-pozo, debe colocarse por traslación éste sobre aquél. El movimiento de traslación adecuado se efectúa - por el desplazamiento de dos tornillos, uno en dirección horizontal y otro en dirección vertical, que actúan sobre las caras de un cubo solidario con el soporte arqueado del tubo. Este movimiento se efectúa en realidad sobre un sector esférico; el centro de cuya esfera está en el cruce de ejes horizontal y vertical, donde pivota este soporte arqueado, siendo suficiente este movimiento.

Este soporte en forma de teja se apoya sobre otro que es el que tiene el vástago que se introduce en el módulo común de deslizamiento Plano nº 4.

III-3-25 Soporte para la placa fotográfica

Apoyado sobre otro módulo común de deslizamiento, le permite deslizarse sobre la guía y regular su altura.

Este soporte debe contener dos placas fotográficas tapadas con papel negro por su parte exterior de forma que la luz no vea dichas placas, y pueda la cámara trabajar con luz. Las dimensiones de las placas fotográficas han de ser igual o superiores a 60 cm. de acuerdo con el diámetro del tubo de hidrógeno. Se tomó como medidas de placa 10 x 10cm, ya que el desarrollo de diversas pruebas aconseja-

ba un tamaño mayor de 6 cm. así como la facilidad de manejo que ofrece este formato al estar el ancho estandarizado.

Este marco ajusta lateralmente sobre la pieza base, la que se aplican las placas fotográficas. Quedando una pequeña separación entre los laterales del marco y la pieza base. Estos laterales van roscados en su punto medio y los tornillos apoyados sobre la pieza base al roscarse hacen que el marco presione a las placas fotográficas y al papel negro.

Así pues la estanqueidad a la luz se consigue en primer lugar por el papel negro que cubre el film y en segundo lugar por el marco que presiona los bordes de éstos y a la vez hace como un escalón sobre la base, al que ajusta lateralmente.

El conjunto se monta sobre un elemento en forma de U que va directamente acoplado al módulo común de deslizamiento. (fig. 62 y plano nº 5).

También éste elemento en forma de U, se aprovecha para colocar una lámina de plomo agujereada en su centro. Centrado en este agujero se monta una pantallita fluorescente translúcida, que sirve para visualizar el haz de RX y centrar sobre éste el microscopio posicionador.

III-3-26 Microscopio posicionador

Es necesario un elemento de alineación que sitúe la muestra y el pozo, exactamente sobre el haz monocromado. Dada la pequeñez y la posición crítica de estos elementos se usa con eficacia un microscopio de pocos aumentos con retícula incorporada.

Este elemento de alineación debe conservar la posición observada del haz, en su desplazamiento a lo largo de la guía. Para ello es necesario una previa alineación de la guía en la dirección del haz. No es necesario que el microscopio posicionador tenga un movimiento regulado, de inclinación en el plano vertical, pues éste ya lo posee la guía, sin embargo ha de estar bien congtruido para que su eje sea paralelo al de la guía y por lo tanto paralelo al haz.

Si son necesarios, en cambio, para un buen ajuste; un movimiento de traslación del microscopio en el plano vertical, otro según una dirección perpendicular a la del eje del haz y un pequeño movimiento de giro según un eje perpendicular a la dirección de deslizamiento.

El diseño se ajustó a un microscopio reticulado de 10 aumentos, con punto de focalización a 8 cm., montado sobre una cremallera que le permite un desplazamiento de 10 cm. según el eje óptico. Se compone de tres piezas; superior, media e inferior.

En la base de la cremallera de desplazamiento del microscopio, se emplaza, atornillada, la pieza superior que es plana y rectangular, soldada a ésta va el eje de giro según el eje perpendicular a la dirección de deslizamiento que se introduce en la pieza intermedia del soporte. Asimismo va soldada en su parte frontal una pequeña pieza rectangular y plana perpendicular a ésta. (plano nº 6)

La pieza intermedia está formada por una base con dos guías laterales, que introducidas en la pieza inferior del soporte, permitirán el desplazamiento transversal del microscopio respecto del haz. Centrada sobre esta base está un tubo en el que ajusta el eje de la pieza superior. Encima del tubo va soldada una placa rectangular en cuya parte posterior hay un tornillo cuyo desplazamiento, aplicado a la base de la pieza superior, comunicará al microscopio un movimiento de traslación en el plano vertical. En su parte frontal lleva dos piezas laterales perpendiculares a ésta, con un tornillo cada una, que se aplican sobre la pieza perpendicular a la base, de la pieza superior. Ello permite la regulación y fijación del movimiento de giro según el eje perpendicular a la dirección de deslizamiento.

Por último la parte inferior del conjunto, permite el deslizamiento y fijación sobre la guía. También permite, el desplazamiento transversal de la parte intermedia regulándola mediante un tornillo que la atraviesa. (fig. 63).



Fig. 60

Fig. 60 Soporte para la muestra



Fig. 61

Fig. 61 Tubo para la circulación de hidrógeno, con el pozo del haz directo.





Fig. 62



Fig. 63

Fig. 62 Soporte para la placa fotográfica.

Fig. 63 Soporte para el microscopio posicionador.

III-4 ENSAYO DE LA CÁMARA. ALINEACION.

III-4-1 CONSIDERACIONES GENERALES.

El laboratorio de Tecnología Química Especial de la ETSIIB, dispone actualmente de dos generadores de RX: El modelo "Difractis K" de la casa ENRAF-MONIUS (F12), con un tubo tipo PM 2113/35 de foco fino, de la casa Philips (F7). Y el modelo 8-600 microfoco de AMR-NORBLCO (F13). Las potencias de los tubos de difracción son de 1 - Kw, y van refrigerados por agua.

En los tubos de difracción, la mancha anódica se produce por el impacto de los electrones altamente acelerados en el ánodo, resultando la radiación X propia del material de éste. Según sean las dimensiones de esta mancha anódica se catalogan los tubos en; de foco grueso, normal, fino o de microfoco.

La mancha anódica producida en el primero es rectangular, de medidas: 8 x 0,4 mm., que visto a través de las ventanas del tubo situadas perpendicularmente, tal como muestra la fig. 64.

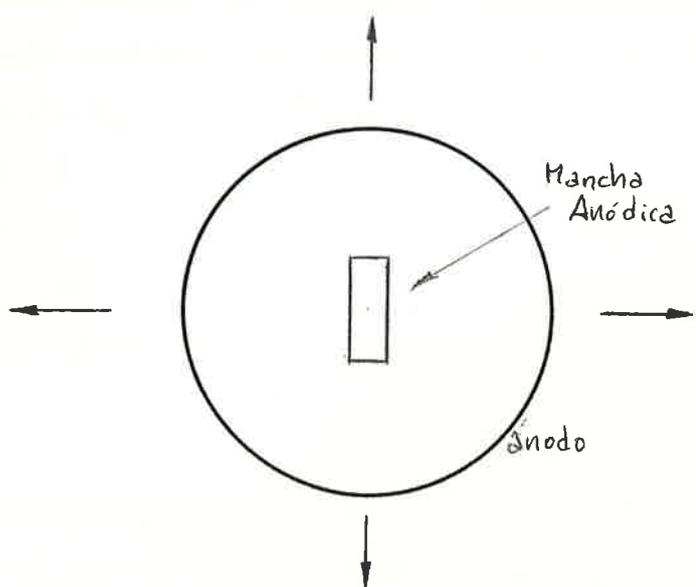


Fig. 64 Direcciones desde las que se ve la mancha anódica a través de las ventanas del tubo de difracción.

con el ángulo usual de salida de 6° respecto al plano del ánodo, la proyección de la mancha anódica resulta $0,8 \times 0,4$ mm. o $0,8 \times 0,04$ mm. según se miren en la dirección del lado mayor o menor - respectivamente.

El tubo del AMR, es del tipo Coolidge desmontable, el alto vacío se efectúa por medio de una bomba mecánica y una difusora. La - ventaja de ser desmontable es que sus filamentos son fácilmente reemplazables. Tiene tres tipos de filamentos: El puntual; cuya mancha anódica es un círculo de diámetro $0,02$ mm., que visto desde el ángulo de 6° se transforma en una elipse de eje mayor $0,2$ mm y eje menor $0,002$ mm. El filamento lineal normal, que produce una mancha rectangular de $1 \times 0,1$ mm. que visto desde los 6° resulta $1 \times 0,01$ mm. ó $0,1 \times 0,1$ mm. Y el filamento lineal, largo: $3 \times 0,3$ mm. que visto desde los 6° es, $3 \times 0,03$ mm. ó $0,3 \times 0,3$ mm. Siendo apropiadas pues, para el sistema monocromador, según se especifica en (III-2-1) ambos tubos generadores desde las posiciones que se ve la mancha anódica con anchura inferior a 100 micras o aún mejor 50 micras.

Los ánodos de los tubos, son de cobre, el espectro de emisión - del cobre está formado por unas rayas características intensas, sobre un fondo continuo. Las rayas características más intensas son: el doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ y la K_{β} , sus longitudes de onda son:

$$K_{\alpha_2} = 1,544 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$$

$$K_{\beta} = 1,392 \text{ \AA}$$

La raya más intensa es la K_{α_1} que es la que se aprovecha para - la cámara.

La lámina cristalina del monocromador de focalización, es de - cuarzo con su plano reflectante ($10\bar{1}1$) que es la que mejores -

rendimientos da, su espaciado interreticular es $d = 3,34 \text{ \AA}$. Asimismo se elige una de tipo asimétrico(III-2-21) en que la distancia mayor es la de enfoque del haz monocromado, cuyo ángulo de los planos reflectantes con las caras de la lámina es de 3° . El radio de curvatura de la prensa que coge la lámina se escogió de 700 mm. Existen otros radios de curvatura mayores y menores, los radios mayores dan distancias mayores de focalización del haz monocromado, y por tanto pueden obtenerse espectros de difracción de mayor tamaño que interesan para una mejor resolución de las zonas de bajo ángulo. Sin embargo a mayores distancias se necesitan intensidades mayores, pues ésta varía inversamente con el cuadrado de la distancia. Es por esto que se escogió un radio de curvatura intermedio.

Para esta lámina de cuarzo tallada y curvada, según los datos expuestos, las distancias de focalización, según las Tablas Internacionales de Cristalografía (56), son: 126 y 196 mm.

De las cuatro posiciones posibles de la lámina respecto al soporte del monocromador y al ánodo del tubo generador, interesa la posición en que la distancia mayor sea de focalización del haz monocromado y que la parte cóncava de la curvatura de la lámina mire hacia el ánodo.

El doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ son las rayas más intensas del espectro de emisión del Cu, sus longitudes de onda son muy próximas. Solo una orientación muy precisa del monocromador dará una reflexión únicamente para K_{α_1} . Para las condiciones antes descritas, el ángulo de Bragg es $\theta = 13^\circ 21'$ y el ángulo de separación de los dos rayas $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ es sólo de 2,06 minutos. (Datos de las tablas internacionales de cristalografía (56)). Un sistema monocromador ha de poseer pues la suficiente sensibilidad para orientar la l

mina de forma que solo refleje $K_{\alpha 1}$, evitando interferencias y dobles imágenes, en la difracción, que aparecerían con la doble raya.

El cuerpo del monocromador está constituido por una pieza móvil en la que se fija la prensa con su lámina, y puede girar movida por el desplazamiento de un tornillo a 44mm. del centro de giro. Esta pieza móvil se apoya sobre una base, sobre esta base también se colocan las ventanas de entrada y de salida que definen el haz. Este conjunto va montado sobre el pie del monocromador. Los elementos del monocromador están fabricados por la firma - Beaudouin (F11) y sus referencias son:

Lámina: tipo P45 ref. 189, 3ºP

Prensa: tipo P50 ref. 185, R= 700

Cuerpo del monocromador: Ref. 4410

Ventanas: tipo F8

III-4-2 ALINEACION DE LA CAMARA

La alineación de la cámara es la puesta a punto de la misma, para su utilización. Consiste en la preparación y colocación de los elementos de forma que éstos cumplan su misión. Hay una primera alineación -prealineación- de la cámara seguida de la alineación -definitiva.

III-4-21 Prealineación

El elemento monocromador escogido tiene, como se ha indicado anteriormente, el ángulo de los planos reflectores respecto a las cotas de la lámina de $\sigma = 3^\circ$, el radio de curvatura: 700 mm., sus distancias de focalización son 126 y 196 mm. y el ángulo de Bragg $\theta = 13^\circ 21'$. El plano tangente a la lámina, en su punto medio formará un ángulo de incidencia con el haz de RX de $\theta - \sigma$ y de $\theta + \sigma$ el haz emergente para $K_{\alpha 1}$, tal como indica la fig. 65.

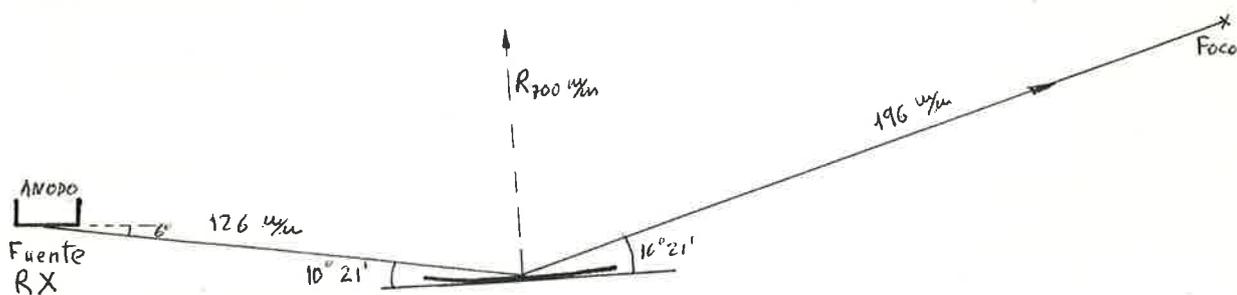


Fig. 65 Esquema monocromador. Plano reflector: $(10\bar{1}1)$ del cuarzo. Radio curvatura 700mm. $\sigma = 3^\circ$.

Se coloca la prensa, con su lámina de forma que el centro de ésta coincida con el eje de giro del cuerpo del monocromador. El centro de la lámina se sitúa aproximadamente a la distancia teórica de focalización, en este caso 126 mm. con ángulo respecto al ánodo de 6° .

Para colocar aproximadamente bajo un ángulo de 6° , se utiliza un método práctico que consiste en recortar una cartulina de forma que dos de sus aristas formen ángulo de 84° . Estas se hacen coincidir con el eje del tubo generador y el eje del haz emergente, procurando colocar sobre éste el centro de la lámina. Este ángulo no es crítico, siendo suficiente la colocación por este método. La distancia de 126 mm. sí es crítica, como se detalla más adelante. En la prealineación se procura colocar a 126 mm, posteriormente se conseguirá la distancia exacta por pruebas fotográficas.

Una vez colocado el pie soporte del monocromador con el monocromador, se regula éste en altura de forma que la entrada del monocromador esté a la misma altura que la ventana de salida del tubo generador.

Se cierra el trayecto de ventana del tubo de RX a la entrada del monocromador con un tubo protector de plomo. Asimismo se cierra el conjunto del monocromador con una campana protectora de plomo.

Se coloca la guía común a los restantes elementos de la cámara, en la dirección aproximada del haz monocromático correspondiente a K_α como primera alineación.

A continuación se explora el haz reflejado; para ello se coloca a 196 mm. del centro de lámina en el foco, sobre la guía, una -

pantallita fluorescente. Y se varia la orientación de la lámina. Aparecen claramente dos picos de intensidad separados; correspondientes al doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ y a K_{β} . Girando la lámina de cuarzo en el sentido de ángulos decrecientes de la lámina respecto del ánodo, aparecen en la pantalla fluorescente -de izquierda a derecha- el doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ siendo K_{α_2} la más extrema y separada unos grados de este doblete la raya K_{β} .

Al objeto de aprovechar la máxima intensidad de raya del espectro, se orientará la lámina de forma que refleje la K_{α_1} . En primera aproximación se deja orientada la lámina de forma que refleje el doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$.

La orientación de la lámina se consigue por medio del giro del cuerpo del monocromador que la contiene. Este giro se efectúa por desplazamiento de un tornillo situado a 44 mm. del centro de giro. Cada vuelta del tornillo representa un desplazamiento de 0,525 mm., lo que significa un giro de 41 minutos. La cabeza de este tornillo tiene 60 dientes, al desplazamiento de un diente -representa un giro de la orientación de la lámina de 41 seg. El ángulo entre las dos rayas del doblete es 2,06 minutos lo que equivale a un giro de unos tres dientes de la cabeza del tornillo. Con ayuda del microscopio posicionador es posible efectuar exactamente el giro de un poco y aún es posible con suficiente aproximación subdividir en cuatro partes el giro correspondiente a un pico, lo que equivale a un giro de 10,25 seg. por parte.

En la fig. 66 se muestra la exploración fotográfica inicial del doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$. Esta exploración se hace colocando la placa fotográfica en el foco y desplazándola para cada pose. La exposi-

ción se efectúa durante 1 seg. en que se abre y cierra la ventana del tubo generador. Entre pase y pase se varía uniformemente la orientación de la lamina.

En cada pase se aprecia una raya intensa y a su izquierda unas de menor intensidad. En una observación cuidadosa de la raya intensa se ve que ésta es doble en cierta zona de la fotografía correspondiente al doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$. Las rayas de la parte izquierda corresponden a la zona de monocromación de K_{α_2} y las de la derecha a la de K_{α_1} .

En esta fig. se aprecia un defecto de paralelismo entre la mancha anódica y la generatriz de la lámina, que provoca la inclinación de las rayas. En las zonas exteriores de la fig. se aprecian rayas que en uno de sus extremos aparece la doble raya y en el otro está monocromada. Por último, otra característica del no paralelismo está en la paulatina extinción de uno de los extremos de la raya. Para corregir este defecto de alineación, se varió la inclinación del tubo generador, de forma que se cumpliera el paralelismo. La serie registrada en la fig. 67 muestra la desaparición de los defectos de inclinación de la fig. anterior. En esta serie se ha explorado, el doblete y la zona correspondiente a la monocromación de K_{α_1} .

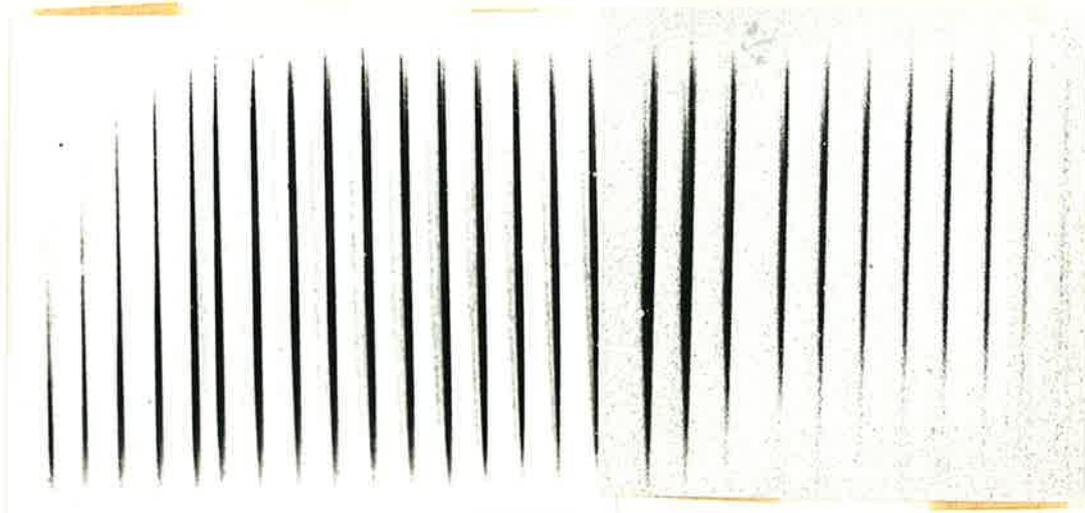


Fig. 66 Serie de exposiciones correspondientes a la exploración inicial del doblete $K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$, en el foco. Defecto de paralelismo.

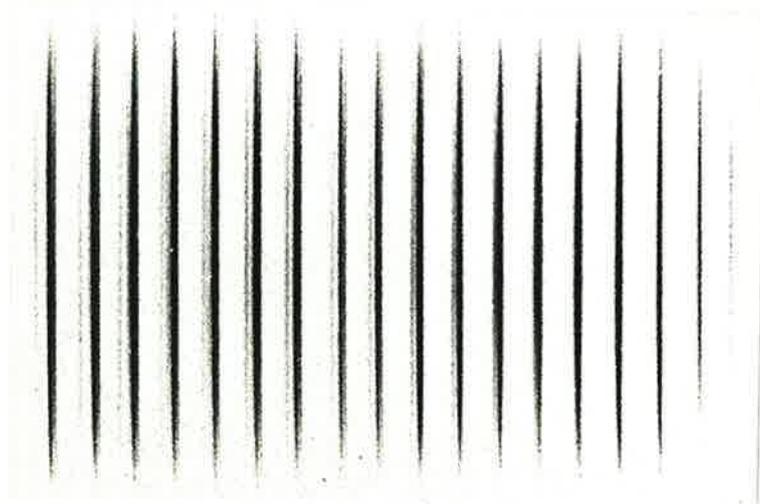


Fig. 67 Exploración del doblete y de la zona $K_{\alpha 1}$. Eliminación del defecto anterior.



III-4-22 Alineación del Monocromador

Estando la lámina orientada en la región de monocromación de $K_{\alpha 1}$ se determina fotográficamente su orientación definitiva. En la - fig. 68 aparece una serie de exposiciones correspondientes a la zona de monocromación de $K_{\alpha 1}$ hasta su extinción. Cada raya se ha obtenido desplazando un cuarto de diente la cabeza del tornillo de orientación. Se eligió como posición más conveniente, la raya indicada con la flecha, retrocediendo a esta posición y fijando el tornillo de orientación. Con lo cual queda la lámina orientada en ángulo.

Las ventanas del monocromador, de entrada y salida son iguales y están compuestas cada una por 4 pantallas de plomo. Las dos pantallas de desplazamiento vertical sirven para definir la altura del haz, se desplazan manualmente. Las dos pantallas de desplazamiento horizontal definen la anchura del haz y se mueven mediante tornillo. Cada vuelta del tornillo desplaza 0,3 mm. la pantalla correspondiente, este tornillo tiene su cabeza dentada, también con 60 dientes. Desplazar el tornillo un diente significa un desplazamiento de la ventana de 5 milésimas de milímetro.

Las ventanas de entrada definen las dimensiones del haz incidente en la lámina, y por consiguiente el haz reflejado. Si se quiere obtener el haz reflejado (monocromático) de máxima anchura y altura a la salida del monocromador, se sitúan las pantallas verticales de forma que permitan la entrada del haz inicial de RX, de manera que éste bañe toda la altura útil de la lámina de cuarzo. Y las pantallas horizontales se sitúan de forma que el haz - que dejan penetrar bañe toda la anchura de la lámina. En este ca

so se determina el haz observando en una pantalla fluorescente el haz directo y la sombra producida por la lámina, situándose las - ventanas horizontales de manera que eliminen solamente el haz directo.

Las ventanas de salida solo sirven para encuadrar el haz reflejado, sin tocarlo, eliminando así ciertas difusiones parásitas.

La exploración fotográfica del haz monocromado a distintas distancias del centro lámina, para una abertura notable de la ventana - de entrada, nos da las dimensiones del haz. En la fig. 69 (a), la pose inferior izquierda, corresponde a una distancia de 62 mm. - del centro de la lámina, entre pose y pose hay una diferencia de 30 mm. El foco (a 196 mm.) está entre las poses 5ª (182 mm.) y 6ª (212 mm.).

Las dimensiones del ancho de las manchas a las distintas distancias se especifican en la fig. 69 (b), han sido medidas con ayuda de un proyector de perfiles, modelo 6C de Nikon (F14).

Según esta abertura, y para la distancia usual muestra-foco de - 110 mm. el haz tiene el ancho de 2 mm. Sin embargo las muestras - que se utilizan corrientemente tienen un grosor de 0,5 mm, y dado que el ancho del haz debe ser del mismo orden que el de la muestra, habrá que reducir en tal caso, la anchura del haz monocromático. Para ello se limita el ancho del haz incidente mediante las pantallas de desplazamiento horizontal de la ventana de entrada.

En la serie de fotografías hasta aquí expuestas, se aprecia el fenómeno de la doble imagen, es decir, aparece claramente en el foco, la raya intensa y a su lado una doble raya de menor intensidad. Esta doble raya se intentó eliminar cerrando las ventanas horizontales de entrada y salida del monocromador, mediante pruebas

sistemáticas. El cierre de las ventanas de entrada respondió a la búsqueda de posibles zonas defectuosas de la lámina. Así la fig. 70 corresponde al cierre gradual de la pantalla izquierda (según se mira desde el foco, hacia el tubo generador) de la ventana de entrada. Y la fig. 71 al cierre gradual de la pantalla derecha. La doble imagen sigue apareciendo y su eliminación no es por las ventanas de entrada.

A continuación se probó cerrando las ventanas horizontales de salida, para ver de eliminar esta posible difusión parásita. Sin embargo la fig. 72 y 73, correspondiente la primera al cierre de la pantalla izquierda (1ª serie) y derecha (2ª serie), y la segunda al cierre simultáneo de ambas pantallas, muestran el resultado negativo de la prueba. En la parte inferior de la fig. 73 se parecía los distintos anchos del haz, a la distancia de 92 mm. del centro de la lámina, correspondientes con las rayas superiores de exploración en el foco.

La no eliminación de esta raya condujo a la conclusión de que se trataba de una doble imagen, producida por una pequeña diferencia en la distancia correcta entre la mancha anódica y la lámina del monocromador.

En efecto se varió esta distancia, desplazando la prensa de la lámina, sobre una guía lateral colocada en el cuerpo del monocromador, de forma que no perdiese la orientación angular. La primera exposición de la fig. 74, corresponde al foco (1ª serie) y a 92 mm. (2ª serie) del centro de la lámina, conservándose la posición inicial de la prensa. En la segunda pose, se disminuye 1 mm la distancia lámina-fuente, corresponde a la distancia correcta, hay desaparición de la doble imagen y se aprecia un aumento de la intensidad. La tercera pose corresponde a un desplazamiento de 1,5 mm. de la posición inicial hacia una disminución de la

distancia fuente-lámina. La cuarta pose corresponde a 0,5 mm. de aumento y la quinta exposición 2mm. de aumento de esta distancia respecto a la posición inicial.

La prensa de la lámina lleva un tornillo (fig. 75) que se introduce en el centro de la parte cóncava de la curvatura de la lámina. Lleva en su extremo una pantallita de plomo, que tiene como función frenar los rayos difundidos por los bordes de la ventana de entrada.

Los pasos que hay que seguir para la alineación en general del monocromador son pues:

Colocación del conjunto monocromador aproximadamente a la distancia teórica de la mancha anódica y con un ángulo respecto al ánodo de unos 6° .

Regulación en altura del monocromador, de forma que coincidan en un mismo plano horizontal la línea media del monocromador y el punto medio de la mancha anódica.

La mancha anódica y la generatriz del cilindro de la lámina deben ser paralelas.

Observación de las rayas del espectro correspondientes a $K\beta$ y al doblete $K\alpha$, dejando la orientación de la lámina inicialmente sobre el doblete.

Variar la distancia fuente-lámina de forma que desaparezca la doble imagen.

Determinar, por medio fotográficos la alineación precisa de $K\alpha_1$.

Cerrar las ventanas de entrada de forma a obtener el ancho del haz apropiado para la muestra en estudio. Cerrar el stop del monocromador sin llegar a tocar el haz directo. Cerrar las plantillas de la ventana de salida encuadrando el haz monocromado sin llegar a -

tocarlo.

Conseguida la alineación del monocromador se pasa a la alineación del resto de la cámara.

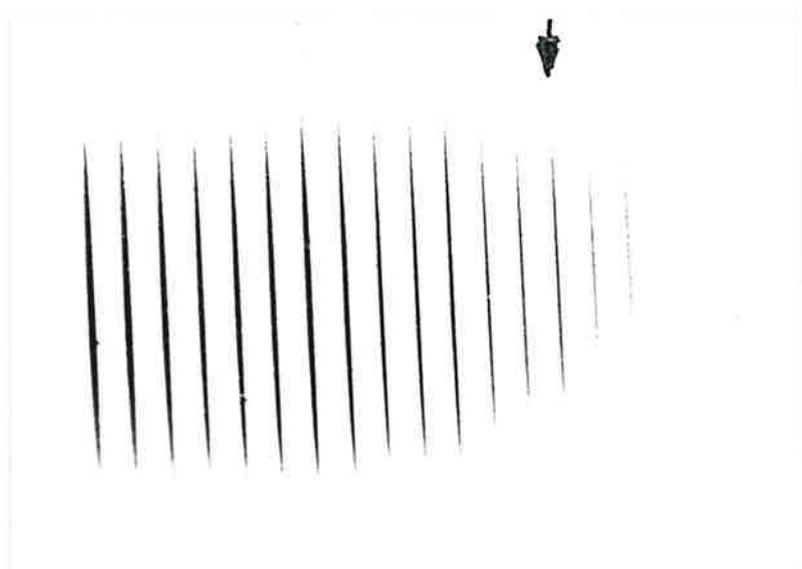


Fig. 68 Determinación fotográfica de la orientación definitiva de la lámina del monocromador. La flecha - indica la posición elegida.





Fig. 69 a Determinación del ancho del haz a distintas distancias del monocromador, para una abertura notable de las ventanas.

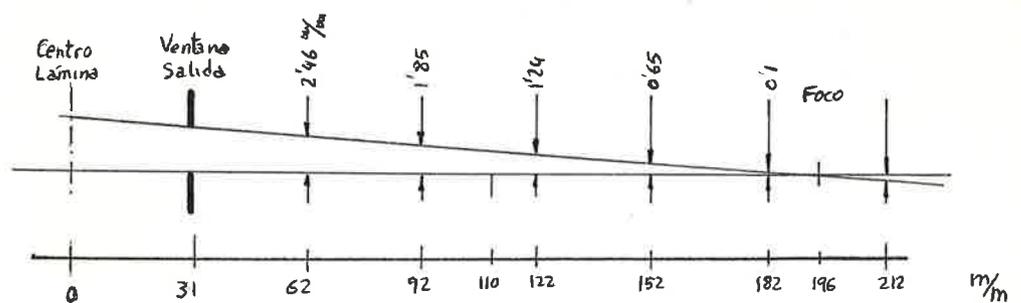


Fig. 69 b Dimensiones del ancho del haz y distancias al centro de la lámina.



Fig. 70 Exploración en el foco del efecto del cierre gradual de la pantalla izquierda de la ventana de entrada.

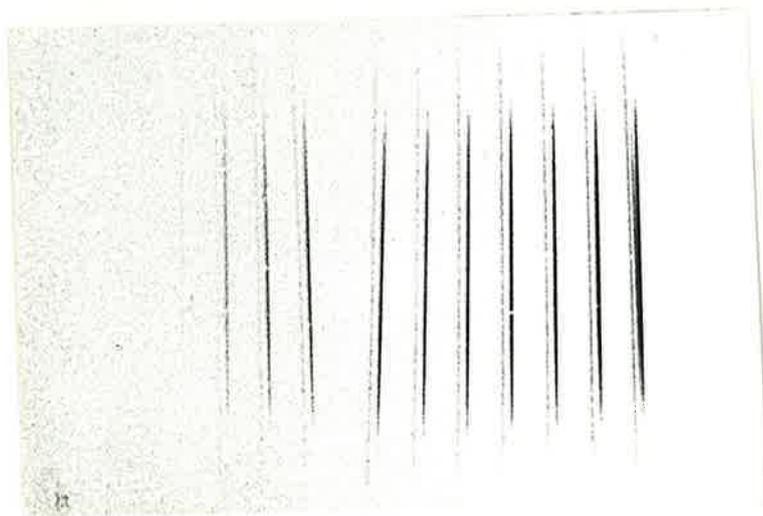


Fig. 71 Idem de la pantalla derecha.

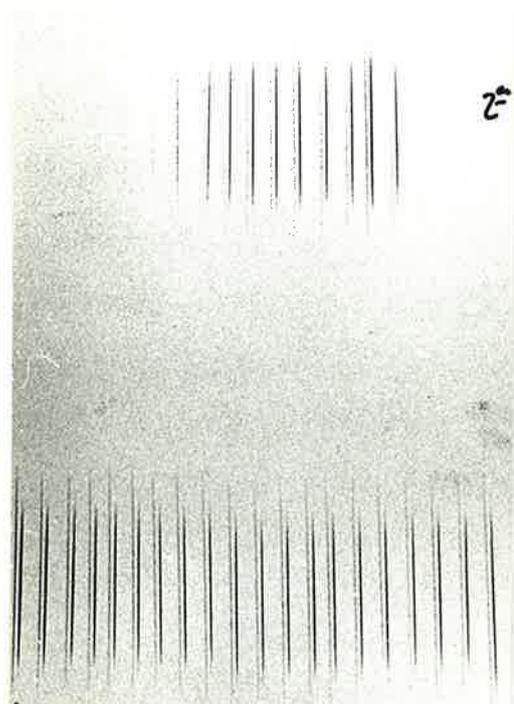


Fig. 72 Efecto del cierre de la pantalla izquierda (1ª serie) y derecha (2ª serie) de la ventana de salida.

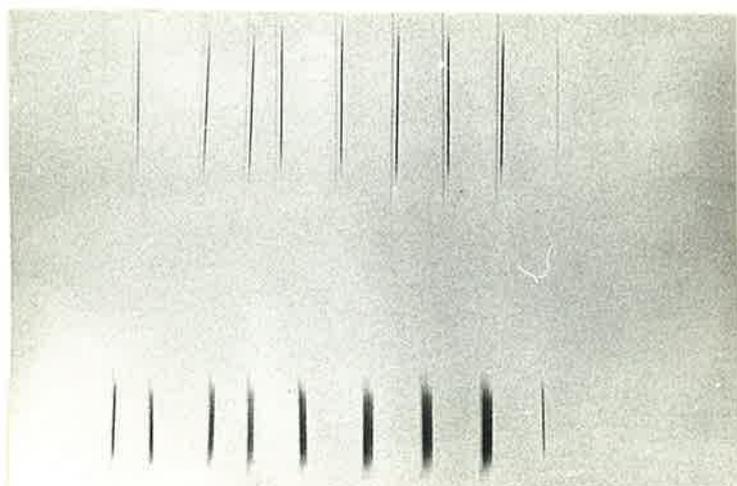


Fig. 73 Efecto de cierre simultaneo de ambas pantallas de la ventana de salida.

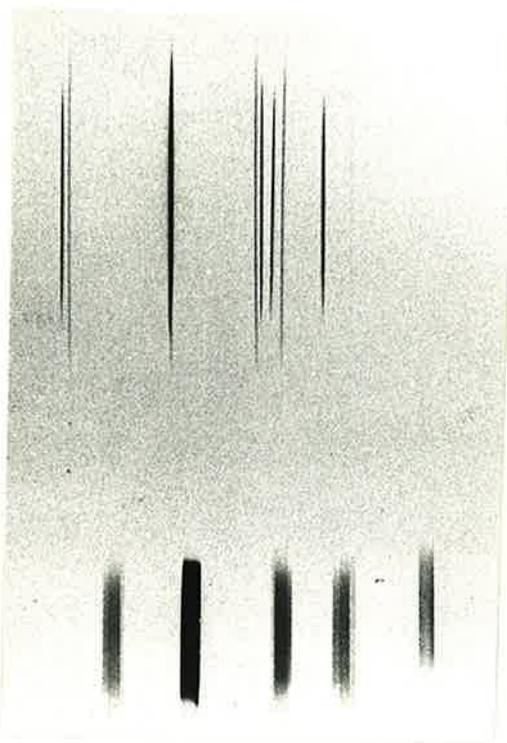


Fig. 74 Efecto de la variación de la distancia lámina-fuente RX. Primera serie en el foco. Segunda serie, a - 92 mm del centro de la lámina.



Fig. 75 Prensa de la lámina de cuarzo con el tornillo de antidifusión.

III-4-23 Alineación del Monocromador y del resto de componentes de la cámara

Conseguida la alineación del monocromador, se paso a la alineación del resto de la cámara.

Primeramente se sitúa el eje de la guía común en la dirección del haz monocromado. Para ello se coloca la pantallita fluorescente - translúcida, montada sobre una placa de plomo y colocada sobre el soporte del film (fig. 76). Se observa con el microscopio, la posición de la mancha fluorescente a lo largo de la guía, variando su orientación hasta que la mancha se observe fija a lo largo de la guía.

Alineación del pozo: El pozo es un pequeño trozo de plomo que frena el haz principal, situado en el foco, priva que se quemase la placa fotográfica. Está colocado en un extremo del tubo de hidrógeno (III-3-24). Se sitúa el pozo paralelamente a la dirección del haz, por medio del desbloqueo y giro manual del tubo de hidrógeno a lo largo de su eje. Conseguido el paralelismo se fija el tubo en esta posición por medio del tornillo superior. Para ello, se sitúa el pozo en el foco y se corrige su posición con ayuda del microscopio posicionador, previamente centrado en el haz, mediante un movimiento de traslación, se le coloca encima de la posición teórica del haz. Ello se consigue moviendo los tornillos de desplazamiento horizontal y vertical (fig. 61). Se utiliza en la comprobación, de esta posición, un tubo contador Geiger-Muller, tipo 255 de Airmec (F15), unido a un monitor de radiación tipo 335 de la misma marca. Apenas habrá nivel de contaje, si la posición del pozo es correcta.

También puede alinearse el trocito de plomo, procediendo a la inversa, es decir, colocandolo detrás del contador. Aquel tendrá -

una posición para la cual casi no existirá contaje. Puede entonces centrarse el microscopio tomándolo como referencia, sin embargo es te procedimiento no es tan preciso.

Alineación de la muestra: Se coloca la muestra en su soporte, en-ganchada con masilla, de forma que quede centrada en la ventana, - tal como se aprecia, en la fig. 60. Se saca con cuidado el tubo de hidrógeno, para no desdentrarlo y se coloca el soporte de la mues-tra a 110 mm. del foco, a continuación se coloca el microscopio y se centrará la muestra en la retícula, moviendo convenientemente los tornillos de desplazamiento horizontal o vertical.

Colocada la muestra, se vuelve a situar el tubo de hidrógeno y se le empalman los tubos de entrada y salida del hidrógeno. Se mantie-ne la presión dentro de éste, haciendo burbujear el hidrógeno , a la salida, en una pequeña columna de agua.

Colocación de la placa fotográfica: El último elemento es la pla-ca fotográfica, que se monta sobre su soporte, cuidando de ponerlo cerca del pozo y perpendicular al eje óptico del haz monocromado.

En la foto nº 77 puede apreciarse el conjunto de la cámara.



Fig. 76 Alineación de la cámara.



Fig. 77 Conjunto de la cámara.

III-5 TECNICA FOTOGRAFICA. OPTIMIZACION DE RESULTADOS.

El espectro de difracción producido por la muestra, se recoge por medio de película especialmente sensible a los Rayos X, como se ha indicado anteriormente. La recogida de datos por fotografía implica una serie de etapas y un proceso de optimización, es decir, empieza con la elección del material fotográfico más adecuado, su revelado y un ulterior proceso de estudio, y análisis con optimización de la información registrada en la placa sensible.

Existen en el mercado, diversos tipos de películas sensibles a los Rayos X que tienen distintas características de velocidad, contraste y tamaño de grano. La elección de un determinado tipo depende de la importancia relativa que pueda tener determinado factor. Las de mayor velocidad (sensibilidad), son las que a igualdad de condiciones, quedan igualmente impresionadas en menor tiempo. Cuando son necesarios distinguir los más finos detalles, por ejemplo: separación de rayas muy juntas, o bien su grosor, se necesita entonces un tipo de película de alto contraste y de grano muy fino. Así, los tipos Crystallex, Industrex-D, Kodirex y No-Screen de Kodak (Fl6) tienen, en este orden, velocidades crecientes y también mayores tamaños de grano. Estos granos se componen de bromuro de plata, quedando la plata libre en el revelado, llamando D a la densidad óptica o ennegrecimiento de la película,

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

Siendo I_0 la intensidad de luz incidente a la placa ya impresionada e I la intensidad de luz que deja pasar. El ennegrecimiento

dos, corresponde al paso de una centésima parte de la intensidad luminosa, este ennegrecimiento aparece muy oscuro para el ojo humano y prácticamente es su límite superior. Las películas antes mencionadas, con emulsión por ambas caras, superan la densidad 3 como máxima densidad para la cual la relación densidad-exposición, es lineal. Otra propiedad característica de estos tipos de película es que esta relación densidad-exposición es independiente de la longitud de onda al menos dentro del intervalo de 0,186 a 1,54 Å (Datos Kodak - (57)).

Para el estudio de fibras policristalinas hay que tener en cuenta, para la elección del tipo de film, que el grado de ordenación es bajo y por tanto la intensidad difractada es débil y no está claramente delimitada, ciñéndose alrededor de ciertas direcciones privilegiadas. Estas razones y la que se deriva de la baja intensidad obtenida por el hecho de usar distancias relativamente grandes entre muestra y película y por el hecho de utilizar solo la raya $K_{\alpha 1}$ (monocromatismo) del espectro del haz, inclinan la elección para los trabajos normales, a los tipos de mayor sensibilidad (velocidad) - aunque por su tamaño de grano alcancen menores definiciones.

Una vez la película ha sido expuesta, recibe el proceso de revelado, el ennegrecimiento que ha adquirido es función de la intensidad y del tiempo de exposición, sin embargo el revelado puede influir en este ennegrecimiento. Es pues necesario a efectos comparativos establecer unas normas de revelado.

Así por ejemplo para un tiempo de revelado de tres minutos superior al normal, resulta un incremento de velocidad que va del 15 al 35 % según los tipos.

Para estudios que requieren mucha precisión es necesario eliminar el pequeño efecto de paralaje que aparece debido al grosor de la pe

lícula emulsionada por sus dos caras, para ello hay dos técnicas básicas para la eliminación de una de las imágenes; la eliminación luego del procesado o bien se protege una de las caras de la acción del revelado, siguiendo normalmente el fijado.

A partir de este momento, una vez revelada la película, empieza el análisis de su información. Este estudio tiene dos vertientes principales: a) Determinación de la posición de las manchas, y - b) Determinación de la intensidad difractada a partir de la densidad óptica, tal como muestra el esquema de la Fig. 78:

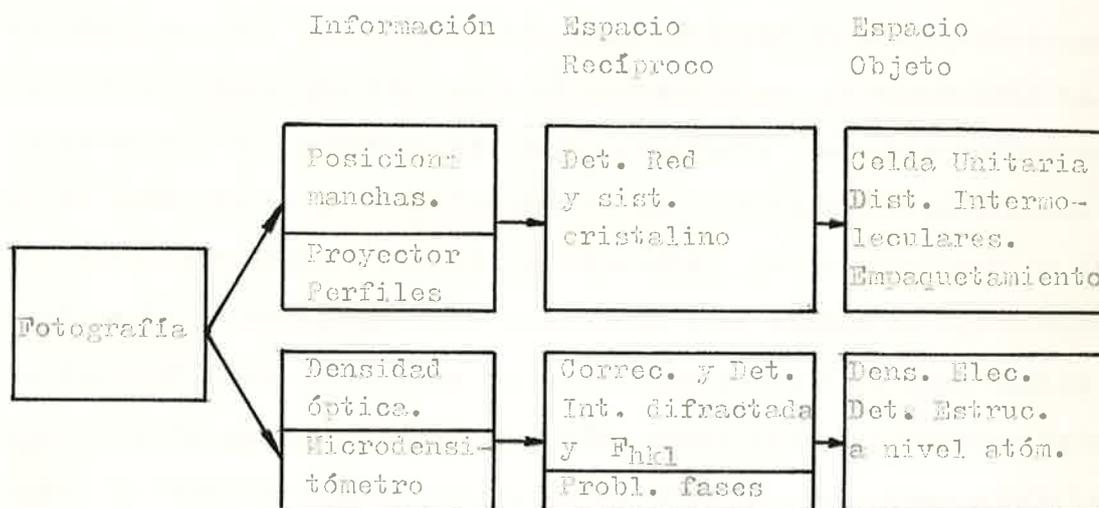


Fig. 78. Esquema del Análisis de la información fotográfica.

a) Para la determinación de la posición de las manchas se utiliza un proyector de perfiles (citado en III-4-22). Una vez obtenidos estos datos, junto con la distancia de la muestra a la película, se deduce, con ayuda de las tablas internacionales de cristalografía (56), el espaciado repetitivo correspondiente. La determinación precisa de la distancia muestra-film, se efectúa generalmente a priori utilizándose una pieza que colocada a tope entre los soportes de muestra y film, mantiene constante esta distancia.

Para la calibración de tal pieza se usa una muestra de polvos cristalin^os de la que se conoce perfectamente su espaciado, la fig. 79 muestra una prueba de difracción de polvos cristalin^os de sulfuro de Molibdeno (MoS_2), su espaciado reticular es $d = 6,09 \text{ \AA}$, con las tablas de cristalografía citadas anteriormente se obtiene un valor para $\varnothing / 2\text{SFD} = 0,25944$, siendo \varnothing el diámetro y SFD la distancia muestra-película, se deduce ésta sustituyendo el valor del diámetro medido sobre la fotografía (74,8 mm.), la distancia de la muestra a la placa fotográfica, que en este caso es de 144,2 mm.

En el sistema monocromador las medidas ecuatoriales son directamente válidas, en cuanto a las meridionales, si el haz monocromático es alargado, hay que procesarlas para corregir el efecto de alargamiento provocado en las zonas no ecuatoriales. Asimismo debe tenerse en cuenta la corrección para fotografía plana, no cilíndrica.

b) El análisis de la densidad óptica de la fotografía se efectúa por microdensitómetro (citado en II-2-414), la densidad óptica directamente proporcional a la intensidad y al tiempo de exposición. La curva de densidad óptica obtenida debe corregirse pues varios factores que se citan a continuación, superponen sus efectos deformando la verdadera información. Estos efectos que actúan sobre la intensidad son principalmente: 1) el nivel de fondo (background), producido por su granulosidad y por el sistema de óptica de rayos X. Y 2) por la intensidad central.

1) Los estudios realizados por P.J. Harget (58) sobre los niveles de fondo típicos para una cámara Kratky, para una Franks y para un monocromador de enfoque lineal (ver II-2-21), se muestran en las figs. 80, 81 y 82. Nótese que el sistema por monocromador tiene un nivel de fondo prácticamente nulo, sin embargo para el estudio preciso de una determinada muestra y para conocer este nivel de fondo, se efectuará en las mismas condiciones que se ha reali-

zado la fotografía con la muestra, otra sin la muestra.

2) Hay que contar también con el efecto de la llamada, intensidad central, producida en este caso por el tamaño y forma de las fibras policristalinas formadas por moléculas en zonas poco espiralizadas o con un paso de hélice tan grande que se comportan prácticamente como estructuras cilíndricas. Se ha demostrado (Puigjamer y Subirana (59)) que la transformada de Fourier de tales estructuras corresponde a una curva continuamente decreciente que se superpone a la zona de fondo continuo y a los máximos de difracción propias de la muestra. Hechas estas correcciones, teniendo en cuenta la forma de la película sensible-plana o cilíndrica- se obtiene la intensidad real difractada.

Esta intensidad es proporcional al módulo del factor de estructura, sin embargo para llegar a la determinación de la distribución de la densidad electrónica $\rho(XYZ)$, ha de solucionarse mediante hipótesis, que luego se comprobaran y midieran su grado de acuerdo con el índice de refinamiento R, el llamado problema de las fases. Para ello pueden tomarse dos líneas de trabajo distintas, con ayuda del computador: La primera es calcular mediante las hipótesis enunciadas en (III-1-41) tomando como base la figura de difracción, y luego efectuar la comparación, o bien suponer una estructura a la cual se le hacen variar sus parámetros hallando al mismo tiempo por computador el espectro de difracción que producirían y luego refinar por comparación la estructura propuesta. De aquí puede deducirse finalmente la composición de la celdilla unitaria el empaquetamiento molecular, plegamiento, etc., y por consiguiente la estructura física de la fibra policristalina.



Fig. 79 Difracción de una muestra de polvos cristalinos de $K_2S_2O_8$

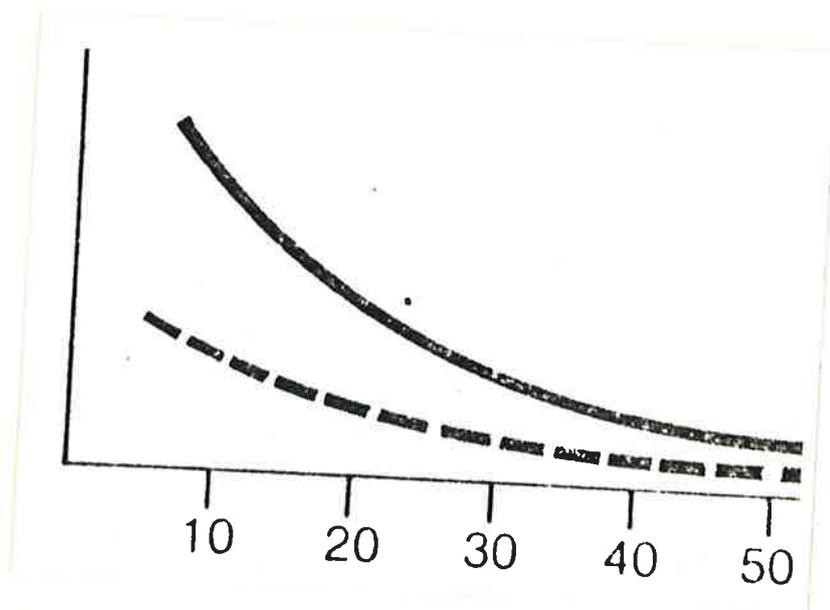


Fig. 80 Nivel de fondo (en trazos) para una cámara kratky.

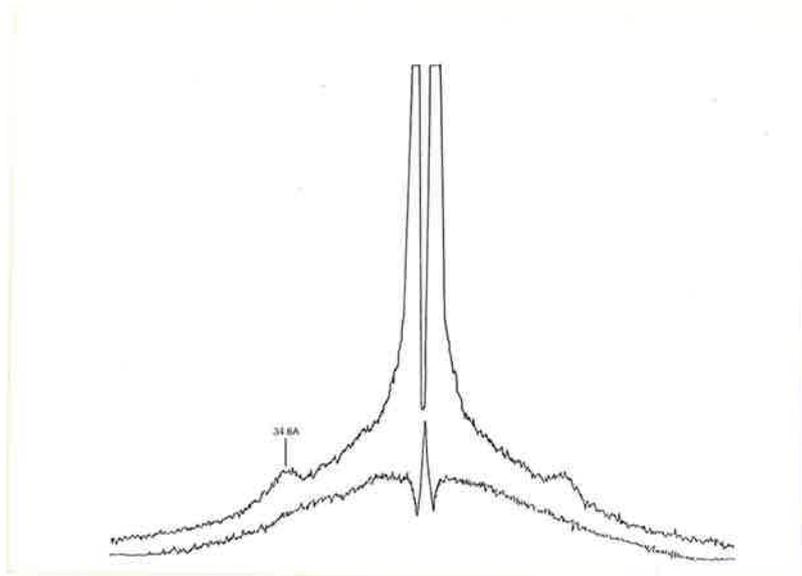


Fig. 81 Nivel de fondo (curva inferior) para una cámara Franks.

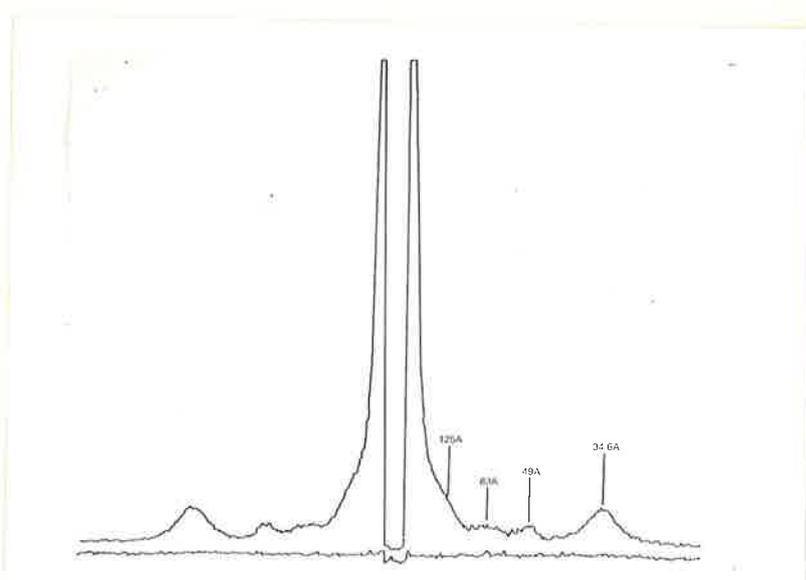


Fig. 82 Nivel de fondo (Curva inferior) para una cámara de Monocromador.



IV BIBLIOGRAFIA. LISTA DE FIRMAS.

LISTA DE PLANOS.

IV BIBLIOGRAPHIA

- (1) OTT, H. (1963). Prot. Biol. Fluids 10, 305.
- (2) DAVIS, B.J. (1964). Annals N.Y. Acad. Sci. 121, 404.
- (3) RICHARDS, E.G., COLL, J.A. and GRATZER, W.B. (1965). Anal. Biochem 12,452.
- (4) ORNSTEIN, L. (1964). Annals N.Y. Acad. Sci. 121,321.
- (5) ORNSTEIN, L. and DAVIS, B.J. (1967). Canalco Newsletter No 9, p8.
- (6) MAURER, H.R. (1971). "Disc. Electrophoresis and Related Techniques of Polyacrylamide Gel Electrophoresis". W de Gruyter, p 24.
- (7) RAYMOND, S. (1964). Annals N.Y. Acad. Sci. 121,350.
- (8) HJERTEN, S. , JERSTEDT, S. and TISELIUS, A. (1965). Anal. Biochem 11, 219.
- (9) FUN, J.Y. and LOMBROZO, I. (1964). Anal Biochem 9, 9.
- (10) GROSSBACH, U. (1965). Biochem. Biophys. Acta 107, 180.
- (11) HYDEN, H., BJURSTAM, K. and Mc. EWEN, B.(1966). Anal. Biochem 17, 1.
- (12) KOENIG, E. and BRATTGARD, S.O. (1963). Anal. Biochem 6, 424.

- (13) NEUHOFF, V. (1968). Arzneimittel-Forschg (Drug.Res) 18, 35.
- (14) MATIOLI, G.T. and NIEWISCH, H.B. (1965). Science 150, 1824.
- (15) GAINER, H. (1971). Anal. Biochem 44, 589-605.
- (16) MAURER, H.R. and DATI, F.A. (1972). Anal. Biochem 46, 19-32.
- (17) SHAPIRO, A.L., VITUOLA, E. and MAIZEL, J.V. (1967). Jr. Biochem Biophys. Res. Commun 28, 815.
- (18) PANYIM and CHALKLEY. (1969). Archives Biochem. Biophys. 130, 337-346.
- (19) GUNTHER, BRETZEL. (1972). Hop. Sey. Zeitsch. fur Physiol. - Chem., 353, 209.
- (20) GONZALEZ, R. (1972). Tesis Universidad Barcelona.
- (21) HUANG, P.C. y MORA, C. (comunicación privada).
- (22) BARKLA, C.G. (1906). Proc. Roy. Soc., A77, 247.
- (23) LAUE, H. von. (1912). Sitz. Math. Phys. Klasse Bayer. Akad. - Wiss., p. 303.
- (24) FRIEDRICH, W., KNIPPING. (1912). Sitzg. math. phys. Klasse - bayer. Akad. Wiss. Munchen, p. 303.

- (25) PAULING, L. and COREY, R.B. (1951). Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 37.
- (26) HENDREW, J.C. et al. (1958). Nature 181, 662.
- (27) WATSON, J.D. and Crick, F.H. (1953). Nature, 171.
- (28) WILKINS, M.H.F., SHERDS, W.E., STOKES, A.R. and WILSON, H. R. (1953). Nature 172, 759.
- (29) TILL, P.H. (1957). J. Polymer Sci. 24, 301.
- (30) BRAGG, W.L. (1913). Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43.
- (31) WILSON, A.J.C. (1942). Nature 150, 152.
- (32) PATTERSON, A.L. (1934). Phys. Rev. 46, 372.
- (33) HODGKIN, D.C. et al. (1957). Proc. Roy. Soc. A. 242, 228.
- (34) ROBERTSON, J.M. (1936). J. Chem. Soc. 225, 1195.
- (35) THOMSON, J.J. (1897). "Cathode Rays", Philosophical Magazine 44, 293.
- (36) COMPTON, A.H. (1923). Phys. Rev. 21, 715; 22, 409.
- (37) SCHRODINGER, E. (1925). Ann. d. Phys. 79, 361-489; 80. - (1926). 437; 81. (1926). 109.

- (38) EWALD, P.P. (1916). Ann. der Phys., 49, 1 y 117; (1917), 519.
- (39) COCHRAN, W., CRICK, F.H.C. and VAND, V. (1952). Acta Cryst. 5, 581.
- (40) CRICK, F.H.C. (1953). Acta Cryst. 6, 685.
- (41) LANG, A.R. (1956). Acta Cryst. 9, 436.
- (42) RAMACHANDRAN, G.N. (1960). Proc. Indian Acad. Sci. 52, 240.
- (43) KRATKY, O. (1954). Z. Electrochem. 58, 49.
- (44) FRANKS, A. (1955). Proc. Phys. Soc. (London) B 68, 1054.
- (45) ELLIOTT, G.F. and WORTHINGTON, C.R. (1963). J. Ultrastructure Research 9, 166-170.
- (46) ELLIOTT, A.J. (1965). Sci. Inst. 42, 312.
- (47) BONSE, V. and HART, H. (1965). Applied Phys. Letters 7, 238.
- (48) WITZ, J. (1969). Acta Cryst. A 25, 30.
- (49) HOLMES, K. (comunicación privada).

- (50) GUINIER, A. (1964). "Theorie et Technique de la Radiocristallographie". Dunod. Paris.
- (51) JOHANN, H.H. (1931). Z. Phys. 69, 185.
- (52) CAUCHOIS, Y. (1933). J. Phys. et Rad. 4, 61.
- (53) JOHANSSON, T. (1933). Z. Phys. 82, 507.
- (54) DE WOLFF, P.M. (1948). Acta Cryst. 1, 207.
- (55) GUINIER, A. (1939). Ann. de Phys. 12, 161.
- (56) International Tables for X-Ray Crystallography. Kynoch Press. (Birmingham). England.
- (57) Kodak data Sheet. SC-15.
- (58) MARGET, P.J. (1971). Norelco Reporter 18, 1.
- (59) PUIGJANER, L.C. y SUBIRANA, J.A., J. Applied Crystal., en prensa.

LISTA DE FIRMAS

- (F1) GRI-CEL. Roca y Batllé, E. y D. Barcelona-6.
- (F2) E. MERCK AG, Darmstadt, Germany.
- (F3) DRUMOND Scientific Company. Five Hundred-Parkwat 19008.
Broomall, Pennsylvania, USA.
- (F4) METTLER. CH-8606 Greifeusee. Zurich-Suiza.
- (F5) HAMILTON. Bonaduz AG-7402, Bonaduz, Switzerland.
- (F6) AMERICAN can Company. Marathon Products, Neenah, Wisconsin. USA.
- (F7) PHILIPPS. Eindhoven, Holanda.
- (F8) JOYCE LOEBL and Co. Ltd. Electron House, Princesway, Team Valley, Gateshead-on-Tyne, II, England.
- (F9) BECTON DIVISION, CLAY ADAMS. Dickinson and Company, Parsippany, N.J. 07054, USA.
- (F10) COLORA. Messtechni K, GHBH, Lorch/Württ, West Germany.
- (F11) BEAUDOUIN. 1 y 3 Rue Rataud, Paris V, Francia.
- (F12) ENRAF-MONTEUS. Delft, Röntgenweg 1-Delft-Holland-P.O. Box 483.

- (F13) ADVANCED METALS RESEARCH Corp. 149 Middlesex, Turnpike Burlington, Mass. 01803, USA.
- (F14) NIKON. Nippon Kogaku K.K., Tokio, JAPAN.
- (F15) AIRMEC limited. High Wycombe, Bucks, England.
- (F16) KODAK. Industrial/Professional Sales Division of Kodak Limited, Kingsway, London W.C.2., England.

LISTA DE PLANOS

- Plano nº 1 Pie del Monocromador.
- Plano nº 2 Módulo común de deslizamientos.
- Plano nº 3 Soporte para la muestra.
- Plano nº 4 Soporte para el tubo de hidrógeno.
- Plano nº 5 Soporte para la placa fotográfica.
- Plano nº 6 Soporte para el microscopio posicionador.

Esta Tesis fue leída el día 11 de Marzo de 1974
y fue calificada en sobresaliente "cum laude"

A. Ruiz

F. Gómez
E. Galambos
Subirana y Casanova

F. Alvarez