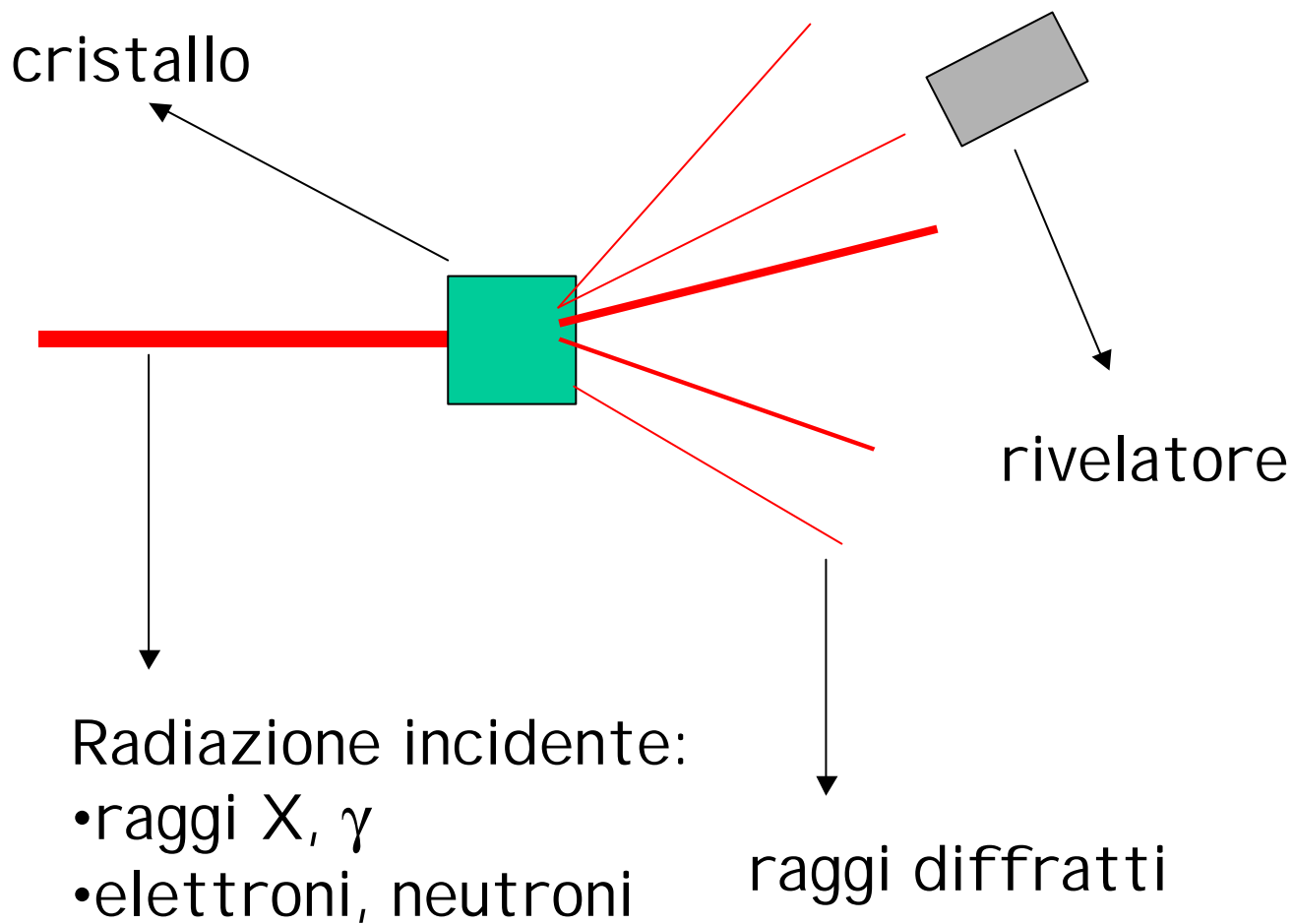
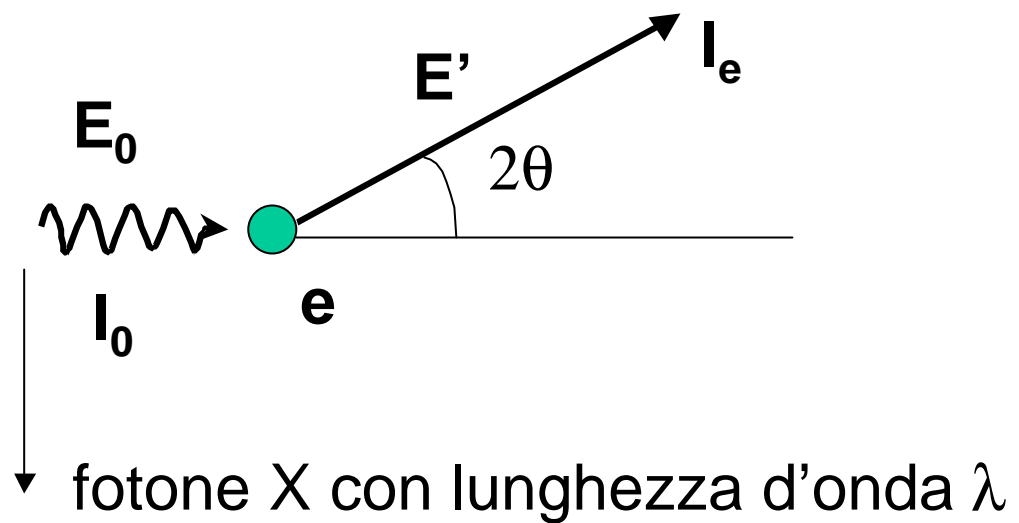


I cristalli se irradiati con un'opportuna lunghezza d'onda danno luogo al fenomeno della **diffrazione**



Diffusione da un elettrone

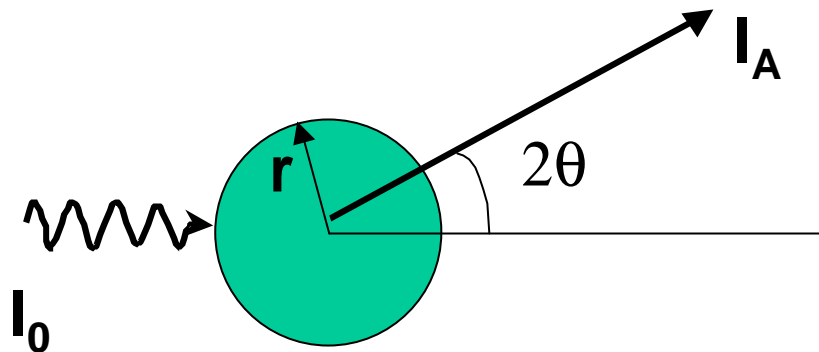


Accadono tre tipi di fenomeni:

- diffusione *coerente* ($E_0 - E' = 0$)
- diffusione *incoerente* ($E_0 - E' \neq 0$)
- *fluorescenza* (assorbimento e ri-emissione)

$$I_e \div \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} I_0$$

Diffusione da un atomo

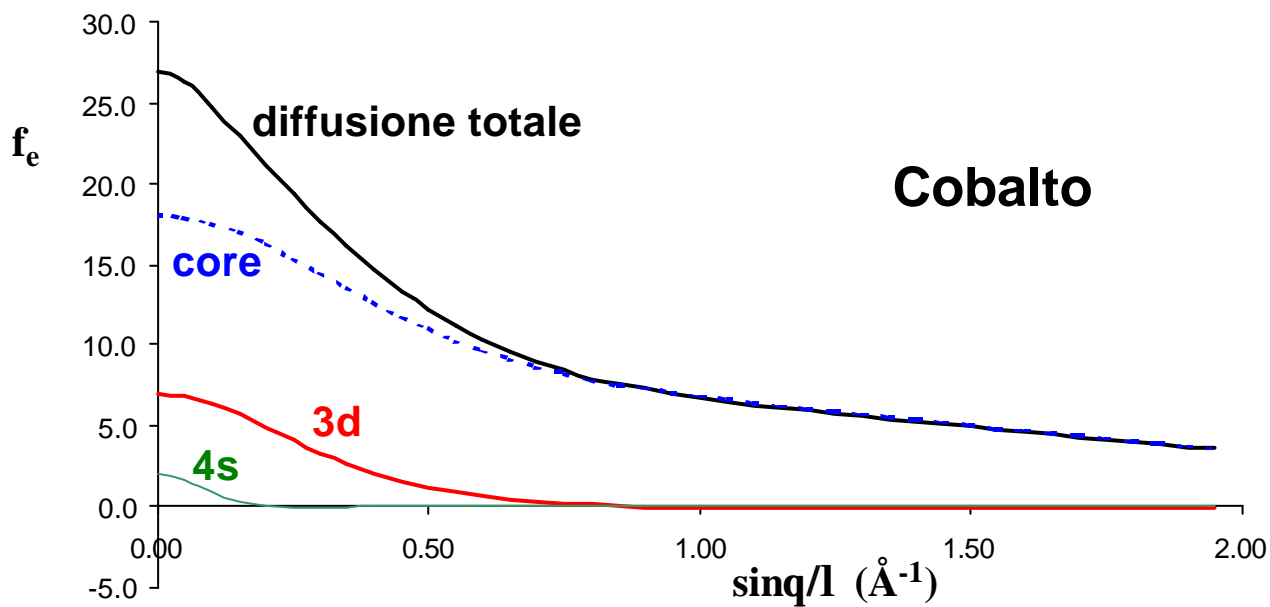
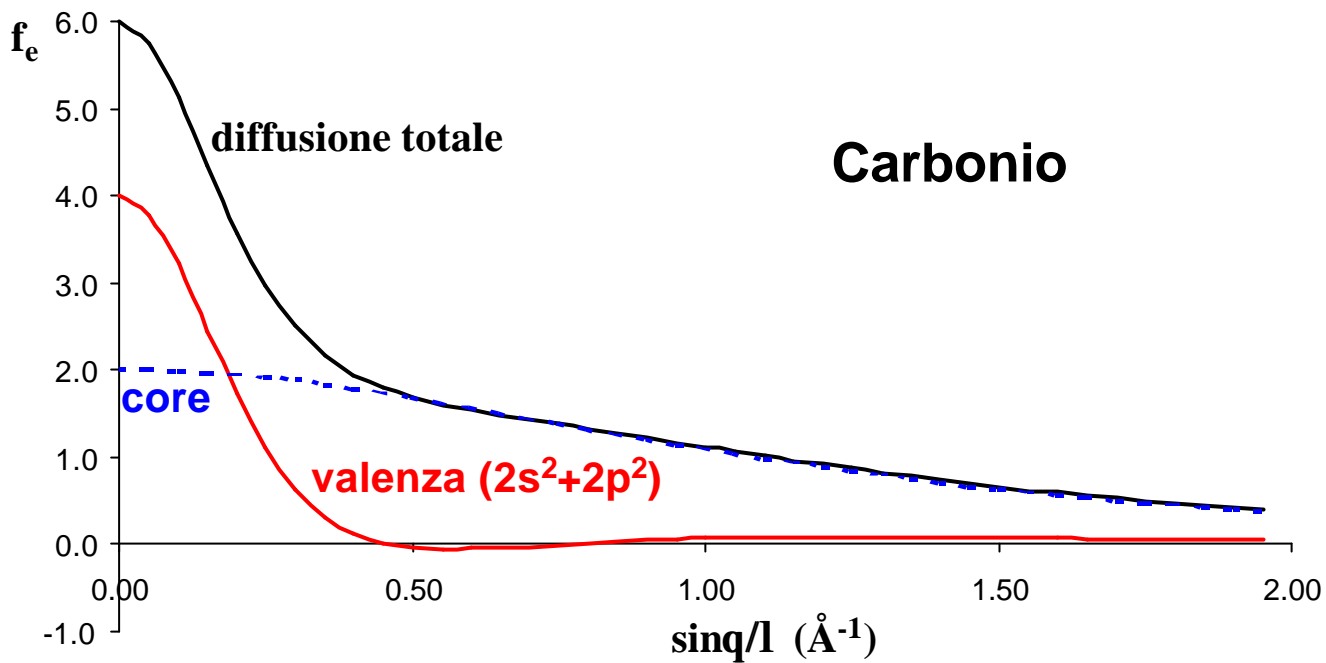


Il contributo totale sarà la somma dei contributi di ciascun elettrone
Si deve considerare un'importante variabile: la **localizzazione** degli elettroni (elettroni più distanti dal nucleo hanno minore diffusione)

$I_A \div f_A$ (fattore di diffusione *atomico*)
dipende dalla distribuzione di densità elettronica atomica $\rho_A(\mathbf{r})$

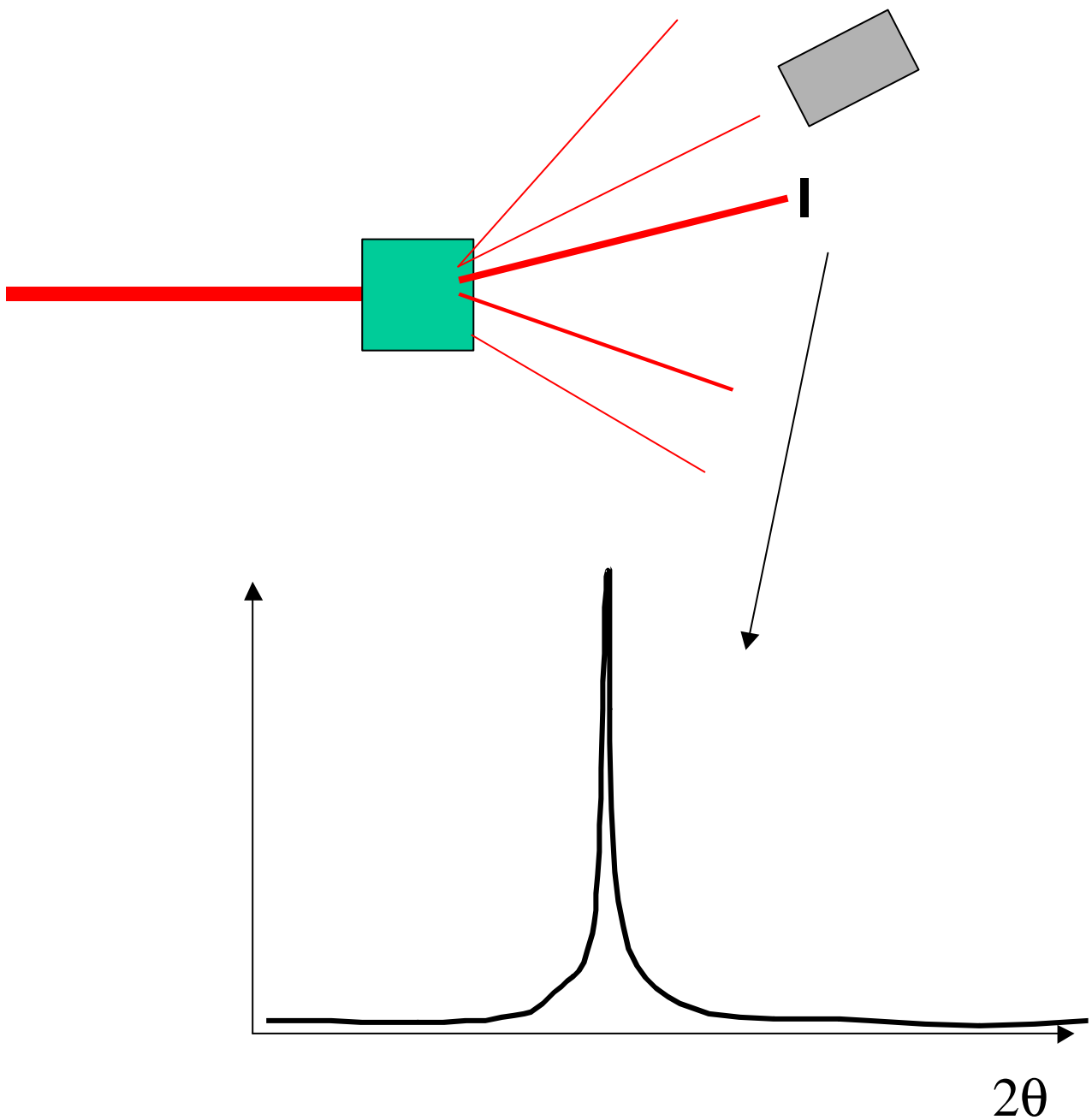
$$f_A(S) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \frac{\sin(2Sr)}{2Sr} dr$$

$$S = \frac{2p \sin J}{l}$$

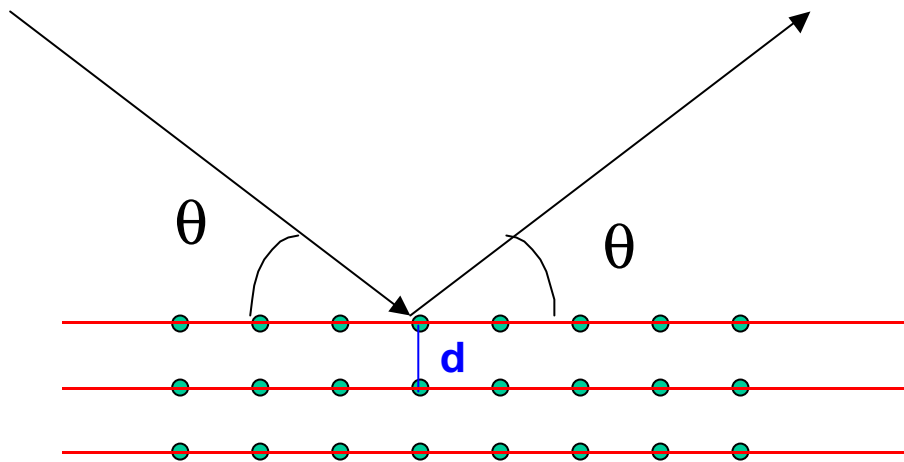


Diffrazione di cristalli

diffusione di tutti gli atomi di un cristallo con una certa relazione di fase tra le onde diffuse



Legge di Bragg



$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

angolo di
diffrazione

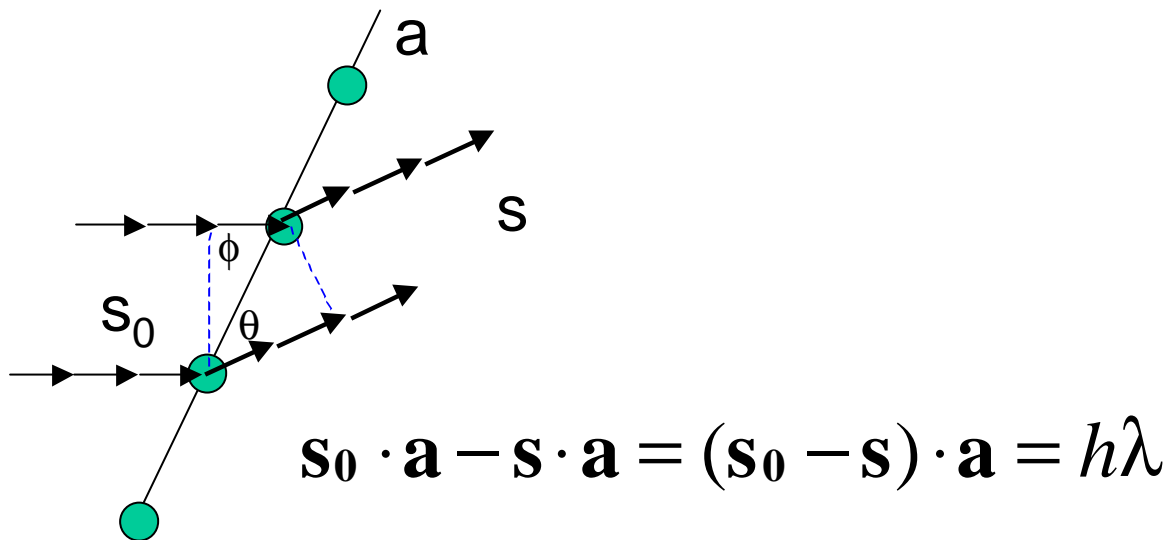
distanza interplanare
lunghezza d'onda

numero intero

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

se λ cresce, 2θ aumenta

se d cresce, 2θ decresce



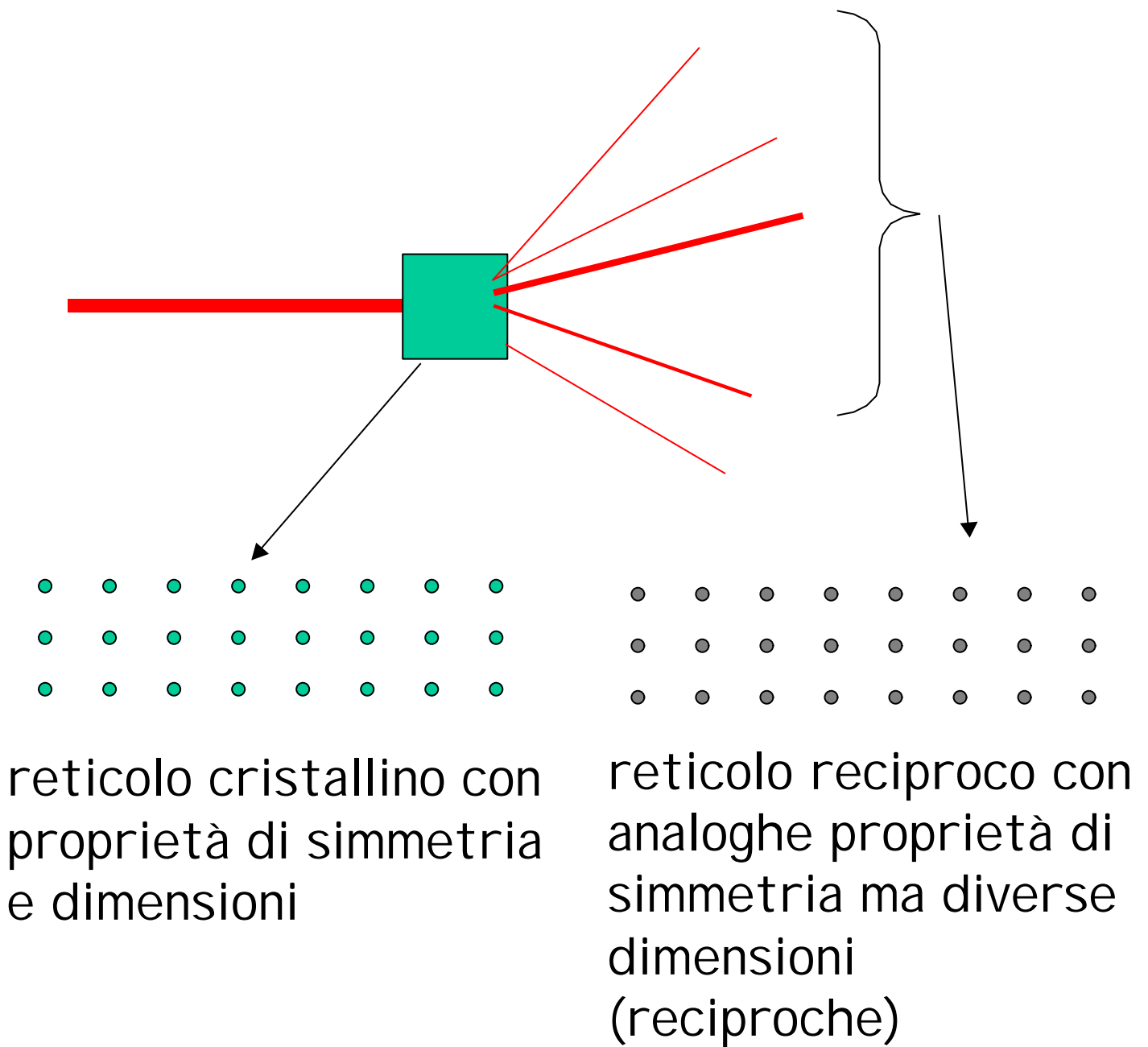
Per una maglia bidimensionale o un reticolo tridimensionale si aggiungono condizioni anche sui vettori **b** e **c**

$$\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{b} - \mathbf{s} \cdot \mathbf{b} = (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{b} = k\lambda$$

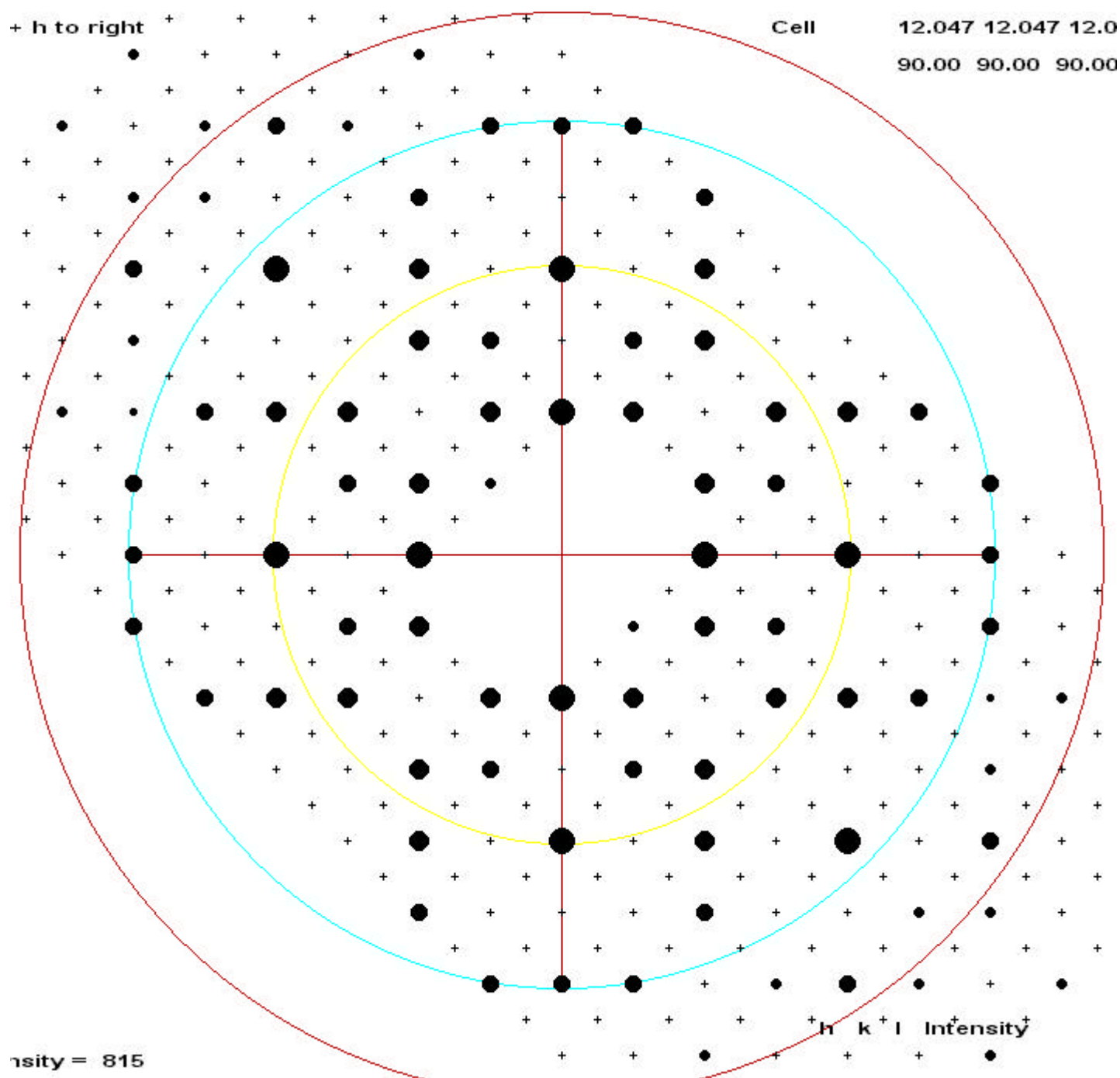
$$\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{c} - \mathbf{s} \cdot \mathbf{c} = (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{c} = l\lambda$$

CONDIZIONI DI LAUE PER LA
DIFFRAZIONE DI MONOCRISTALLI

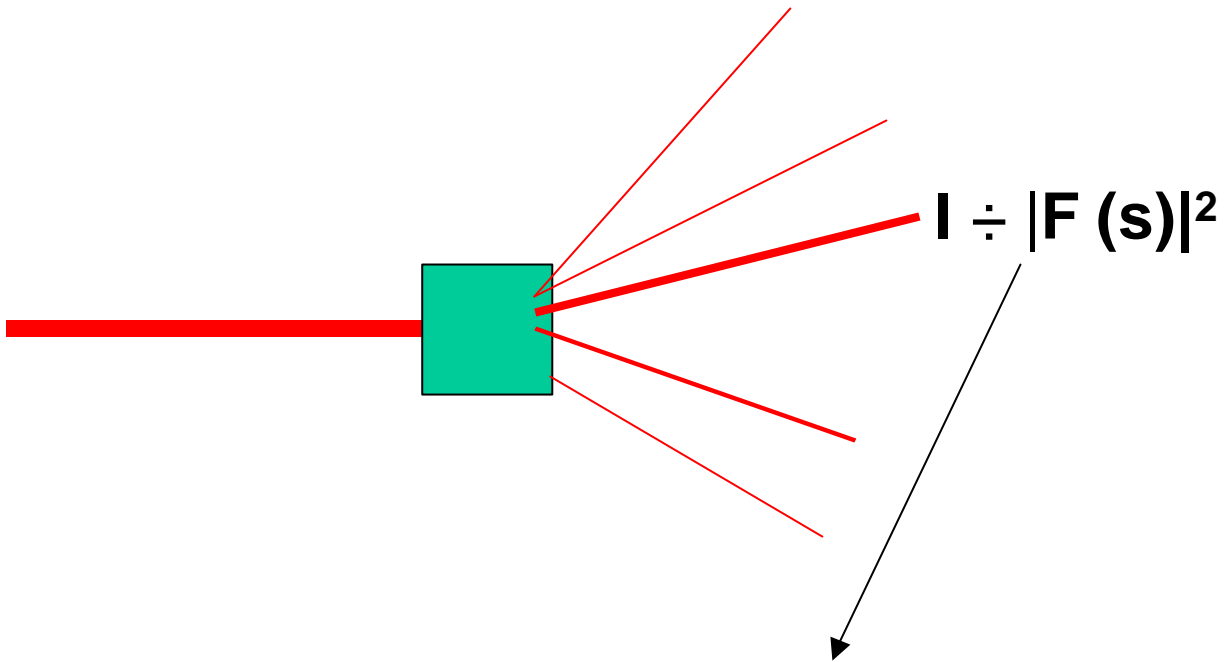
reticolo diretto e reticolo reciproco



Diffrazione di un cristallo di andradite, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, con reticolo cubico e lato di cella 12.05 Å



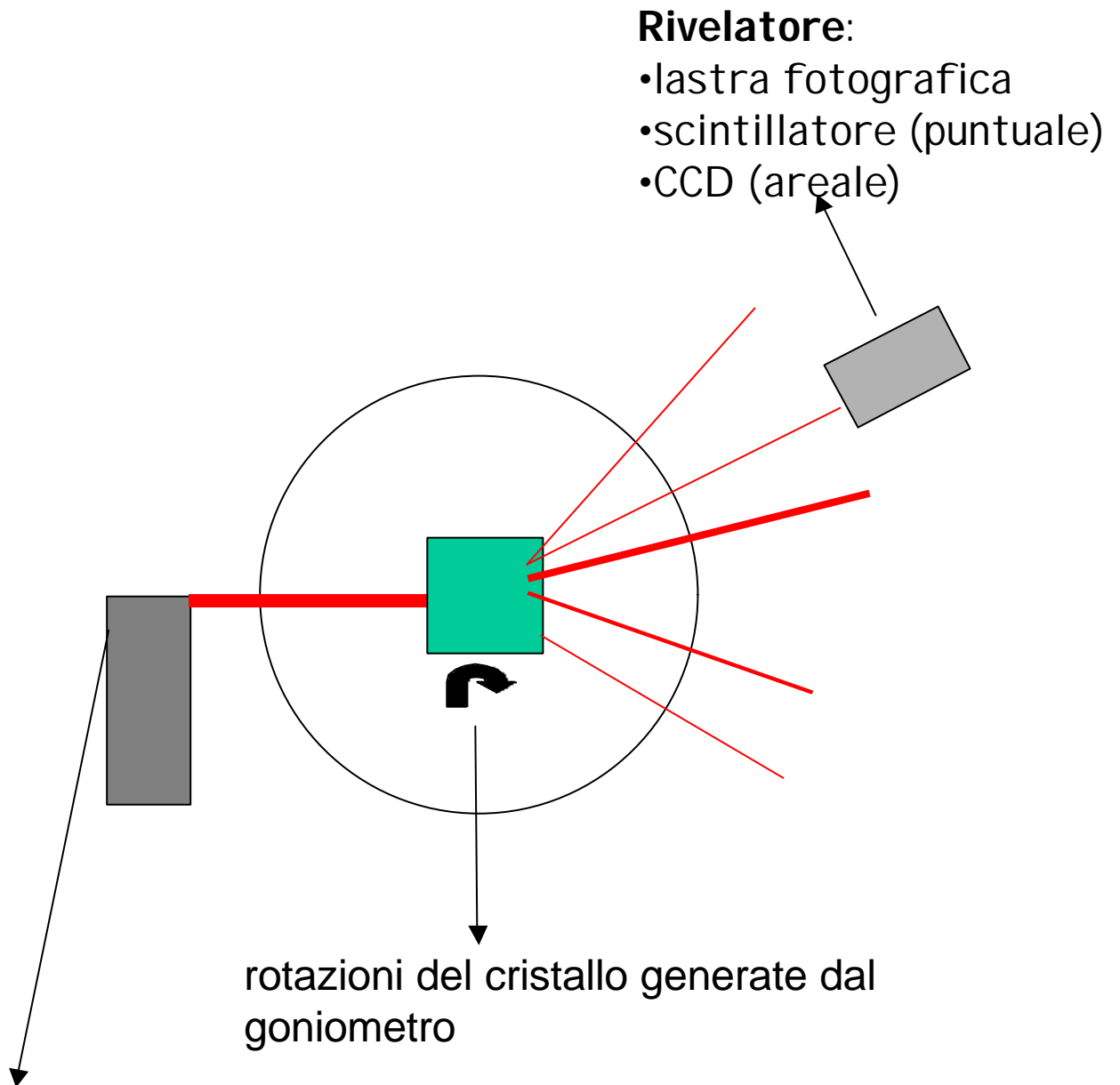
il fattore di struttura



$$F(\mathbf{s}) = \sum_j^{cella} f_j(s) e^{[2i\mathbf{p} / \lambda (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \mathbf{r}_j]}$$

$F \neq 0$ solo se $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda$ soddisfa le condizioni di Laue e se le relazioni di simmetria all'interno di una cella non rendono nulla la sommatoria

Esperimento di diffrazione di raggi X su monocristallo



Sorgenti:

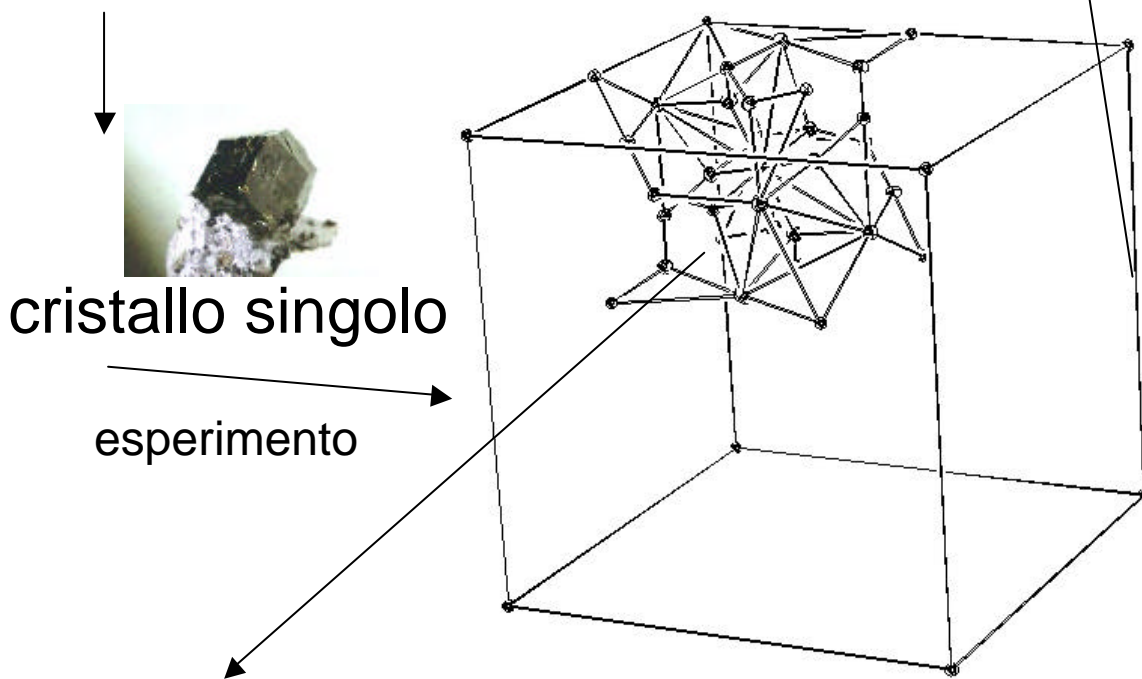
- tubo a raggi X (elettroni accelerati su un anodo metallico (Cu, Mo, Cr, Co, Ag ecc.) da cui dipende λ)
- radiazione da sincrotrone (prodotta dall'accelerazione di elettroni in un anello)

Risultati di un esperimento di diffrazione di raggi X su monocristallo

minerale



Dall'analisi delle posizioni dei picchi di diffrazione posso ricostruire il reticolo reciproco e di conseguenza il reticolo cristallino (ossia ottengo le dimensioni della cella unitaria)

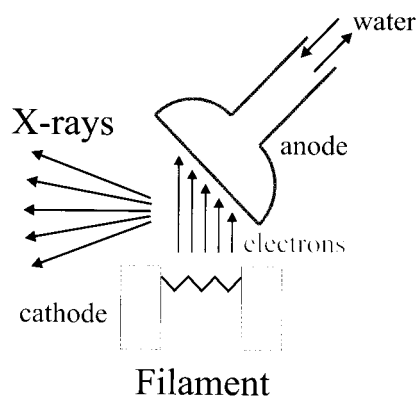


Dall'analisi delle intensità diffratte posso ricostruire la fase con cui ciascun contributo atomico si somma agli altri e quindi risalire alla **posizione di ciascun atomo** diffusore all'interno della cella. Inoltre, poiché ogni atomo diffonde in maniera differente posso identificare la **specie chimica** dell'elemento diffusore

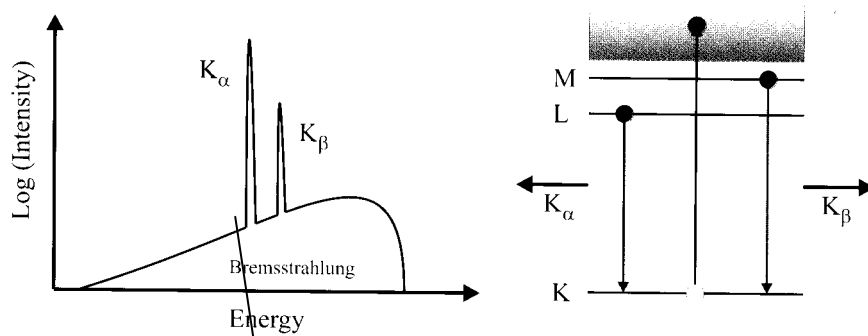
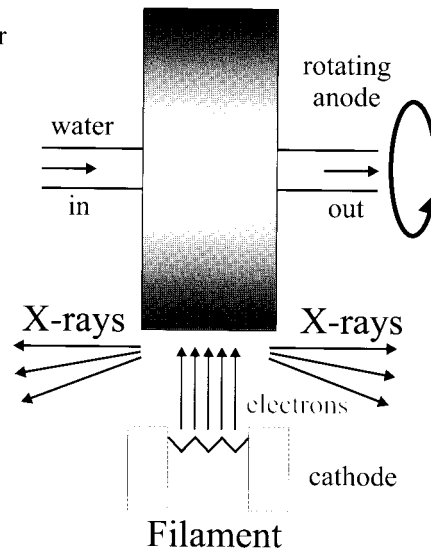
produzione di raggi X

Tubi a raggi X

Coolidge Tube



Rotating Anode



Linee caratteristiche
(dipendono dall'anticatodo)

Applicazione della di diffrazione su monocristallo

- **mineralogia:**

- determinazioni strutturali
- riconoscimento di fasi
- determinazioni di composizione chimica

- **chimica inorganica e dei materiali**

- determinazioni strutturali
- studi di transizioni di fase

- **chimica organica e organometallica:**

- determinazione di strutture molecolari
- studio della dinamica in stato solido
- analisi del legame chimico
- studi di transizioni di fase

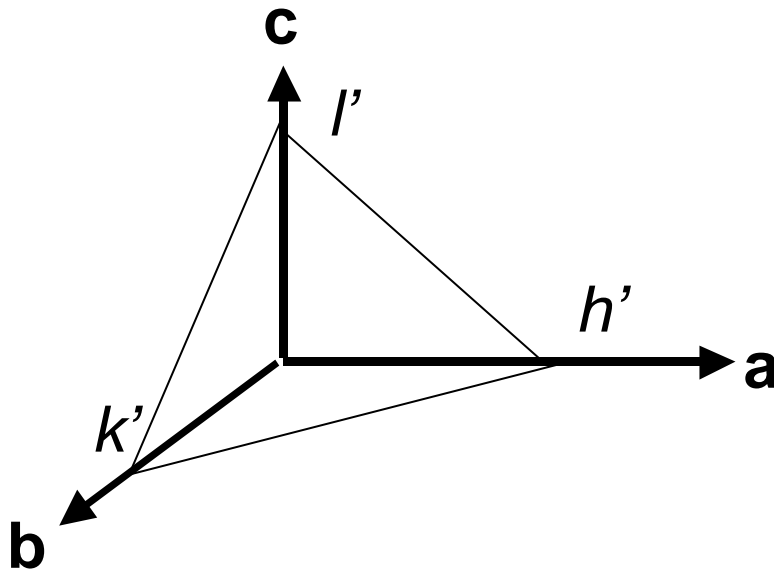
- **bio-cristallografia:**

- determinazione di strutture di proteine

Procedure nell'esperimento di diffrazione su cristallo singolo

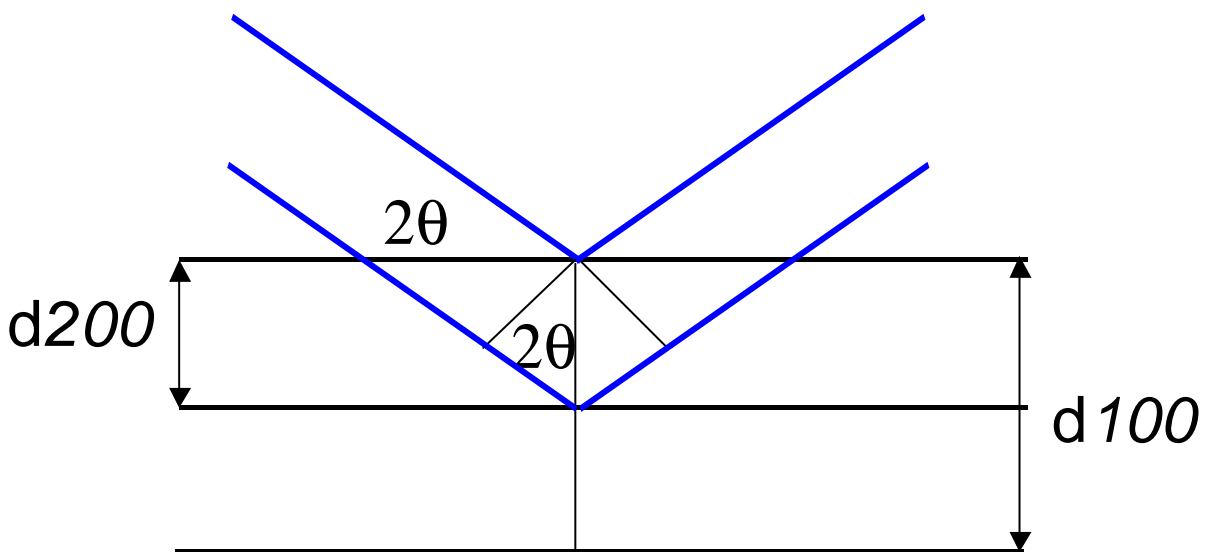
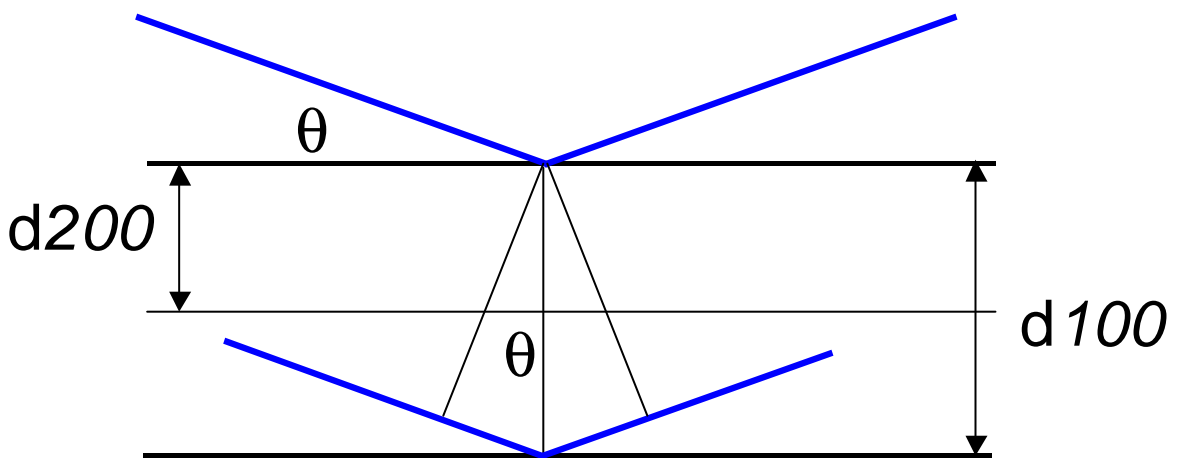
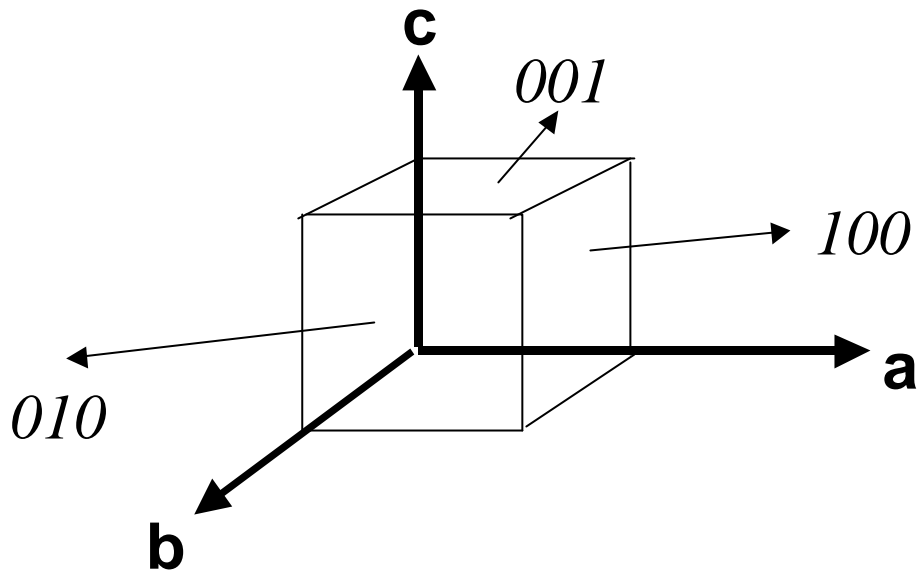
- **Selezione del cristallo**
 - dimensioni opportune
 - qualità (regolarità delle facce, colore, presenza di geminazioni ecc.)
- **Collocazione del cristallo in diffrazione**
 - disposizione su testina goniometrica
 - centratura
- **Determinazione della cella unitaria**
 - analisi della posizione dei picchi
 - determinazione del reticolo reciproco
- **Misura delle intensità diffratte**
- **Analisi delle intensità**
 - correzione dei dati
 - estrazione dei fattori di struttura
- **Risoluzione della struttura**
 - metodi diretti (statistici)
 - metodi "indiretti" (riconoscimento di "distanze")
- **Affinamento del modello strutturale**

PIANI e DIREZIONI in un monocristallo

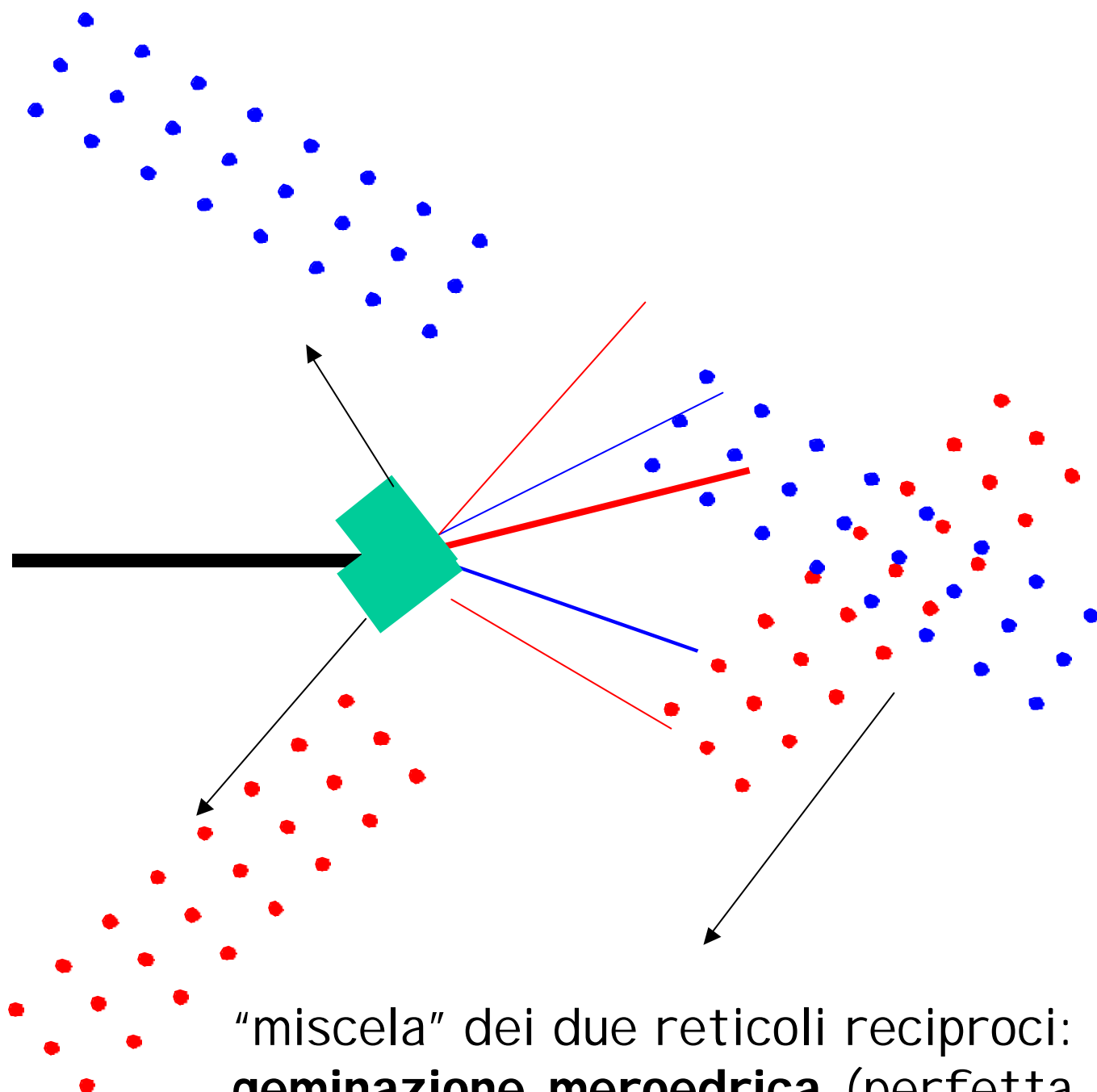


Indici di Miller:

- si esprima h' , k' e l' in funzione delle lunghezze degli assi a , b , c : h'/a , k'/b , l'/c ;
- si consideri il reciproco: $h = a/h'$; $k = b/k'$; $l = c/l'$;
- il piano considerato avrà indici (hkl) (dopo aver ridotto ad interi le frazioni precedenti)



Diffrazione in caso di cristallo geminato



"miscela" dei due reticoli reciproci:
geminazione meroedrica (perfetta
coincidenza dei nodi reticolari)

geminazione non-meroedrica
(assenza di coincidenza dei nodi
reticolari)

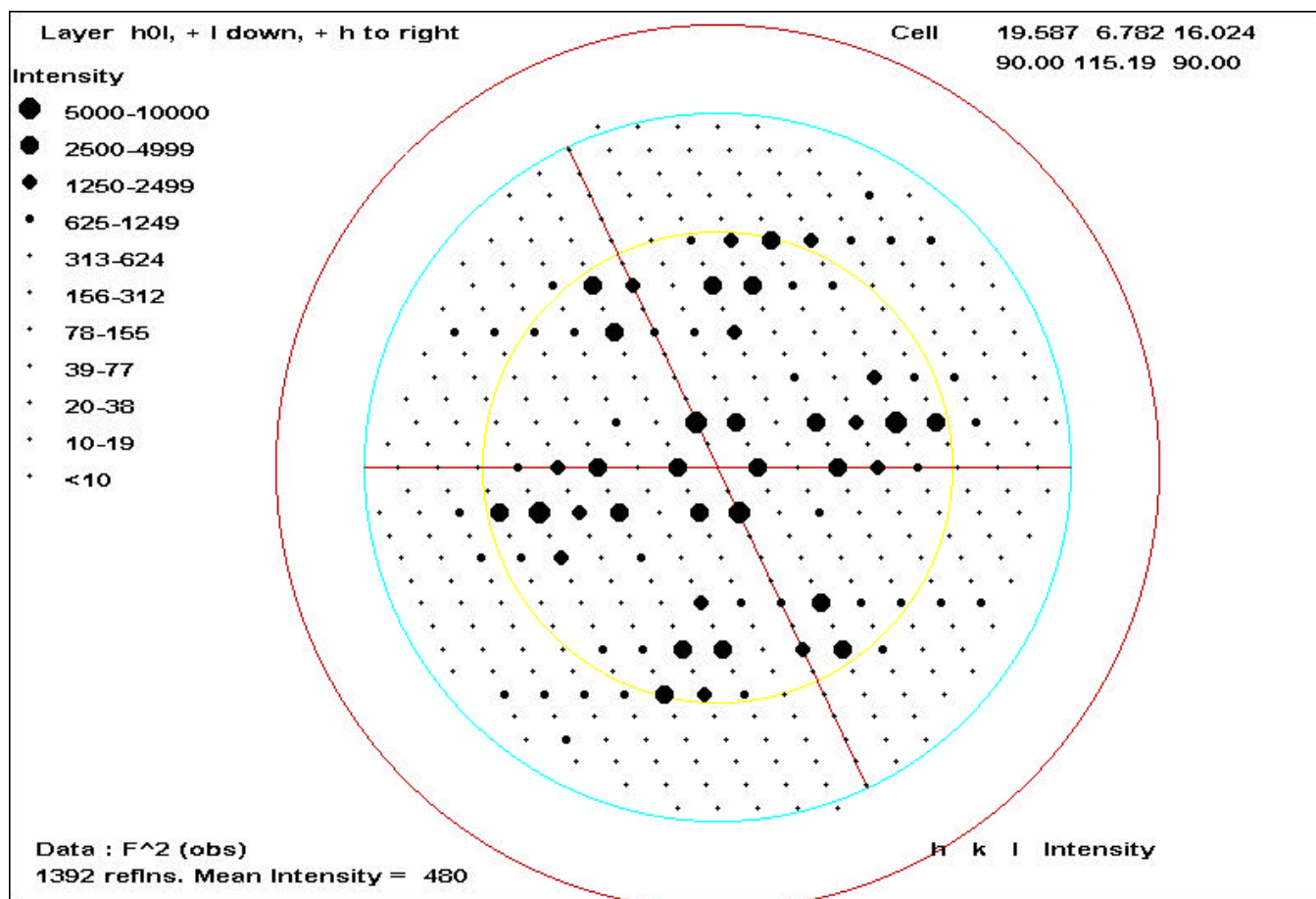
Diffrazione da polveri e da materiali poli-cristallini

Un campione che sia nella forma di *polvere cristallina* è costituito dall'insieme di più cristalli singoli, che idealmente hanno una distribuzione uniforme nello spazio (ossia tutte le possibili orientazioni devono avere la stessa probabilità)

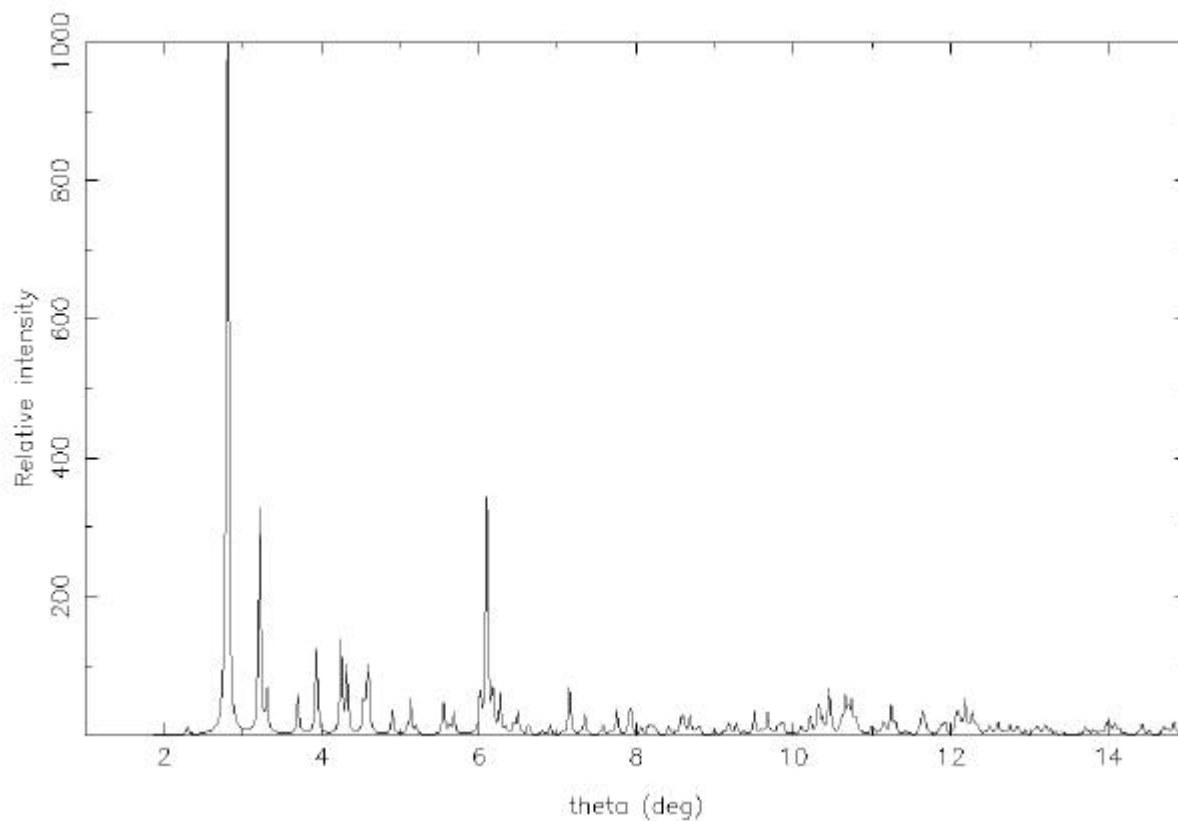
CONSEGUENZE:

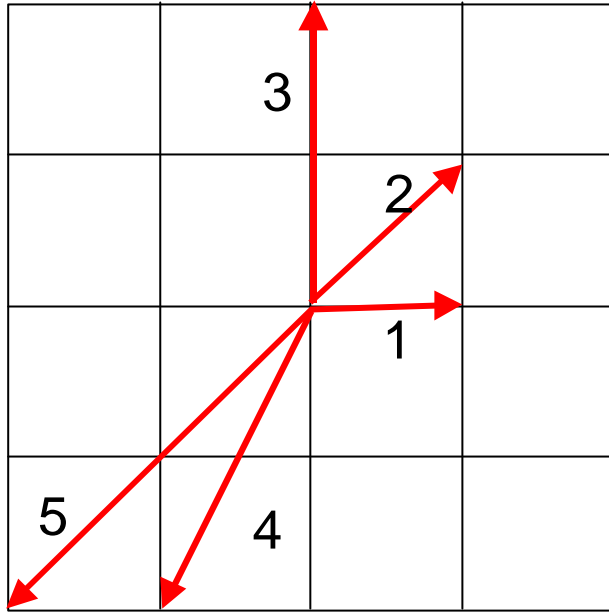
- l'intensità riflessa da un dato piano non è più localizzata in un singolo punto, bensì forma la superficie di un cono (con angolo θ che contiene tutte le intensità diffratte simultaneamente da ciascun corpuscolo)
- riflessi "equivalenti" per simmetria avranno coni che si sovrappongono e quindi intensità che si sommano (*molteplicità*).

Dal cristallo singolo alle polveri

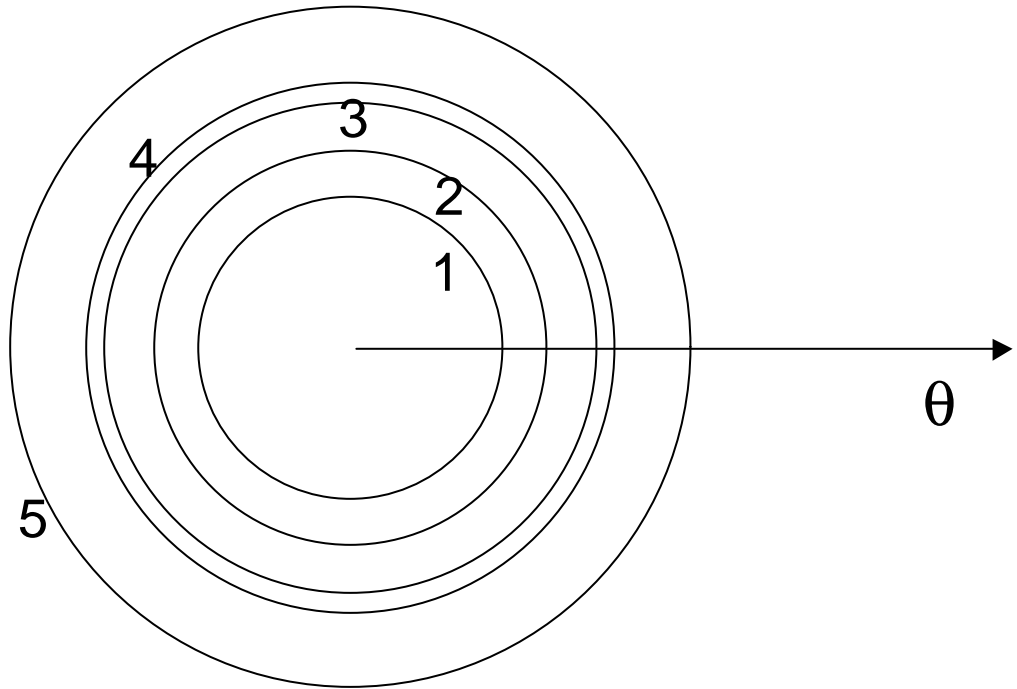


Calculated powder pattern for test_A

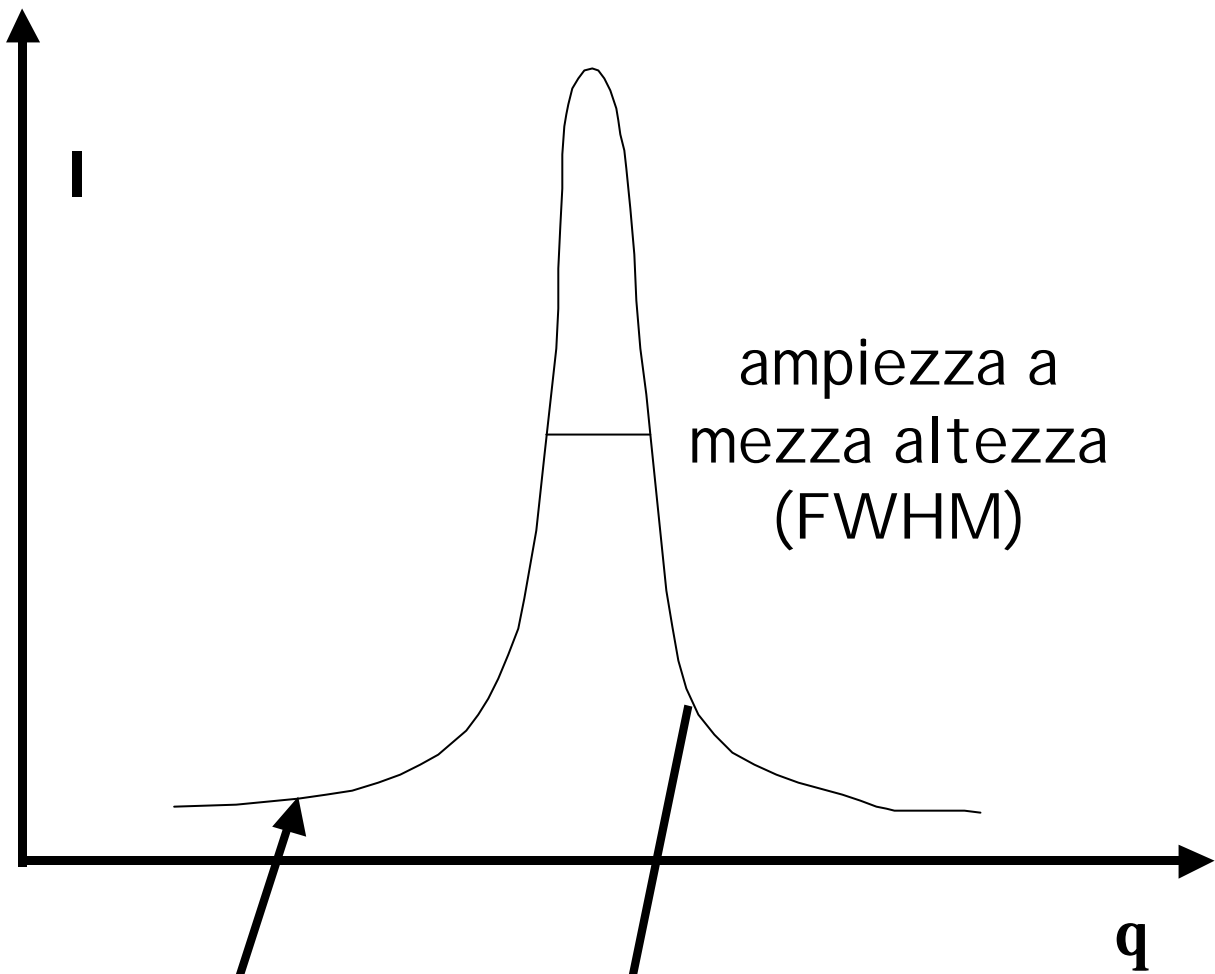




$(hkl) \longrightarrow \theta_{hkl}$



Forma del picco diffratto



fondo

Forma del picco
(Lorenziana, Gaussiana)

Fattori che influenzano l'ampiezza del picco

FATTORI STRUMENTALI

- Se si allargano le slitte che introducono il raggio incidente l'ampiezza del picco aumenta (a causa della maggiore divergenza del raggio primario)
- migliore è la risoluzione del detector, più stretta è la forma del picco
- dimensioni del campione

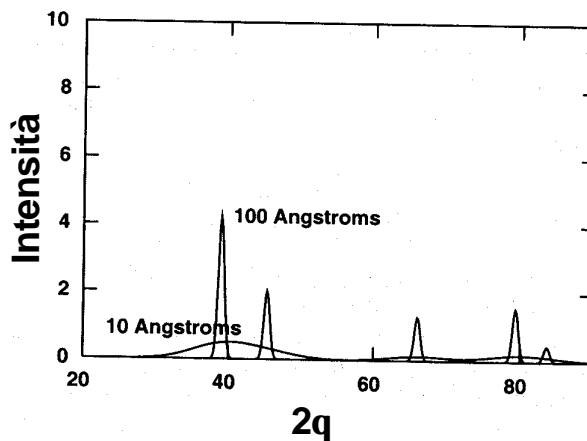
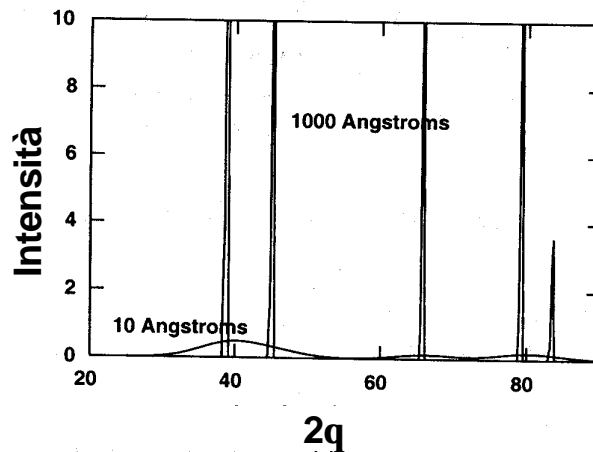
la forma del picco osservata è la *convoluzione* del picco di intensità con la funzione "aberrazione" strumentale

EFFETTI DOVUTI AL CAMPIONE

- mosaicità del campione (bordi-grano dei cristalliti)
- dimensioni delle particelle

equazione di Debye-Scherrer

$$W_{FWHM} = \frac{Kl}{D \cos J} \frac{180}{p}$$



omogeneità del campione cristallino e deformazioni (stress ecc.) inducono cambiamenti della spaziatura interplanare (d_{hkl}) e quindi influiscono sulle posizioni (θ) dei picchi

Errori

- disallineamento del campione (induce spostamenti dell'angolo θ)
- scarsa macinatura (può indurre disomogeneità e quindi *orientazione preferenziale*)
- incorretta posizione della pellicola (induce non corretta valutazione degli angoli di diffrazione)

Effetto della vibrazione termica

$$F(\mathbf{s}) = \sum_j^{cella} f_j(s) e^{[2i\mathbf{p}/l(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_j]}$$

Fattore di struttura: dipende dalla posizione dei centri diffusori, dalla loro posizione all'interno della cella, dalla radiazione incidente e dall'angolo di diffrazione

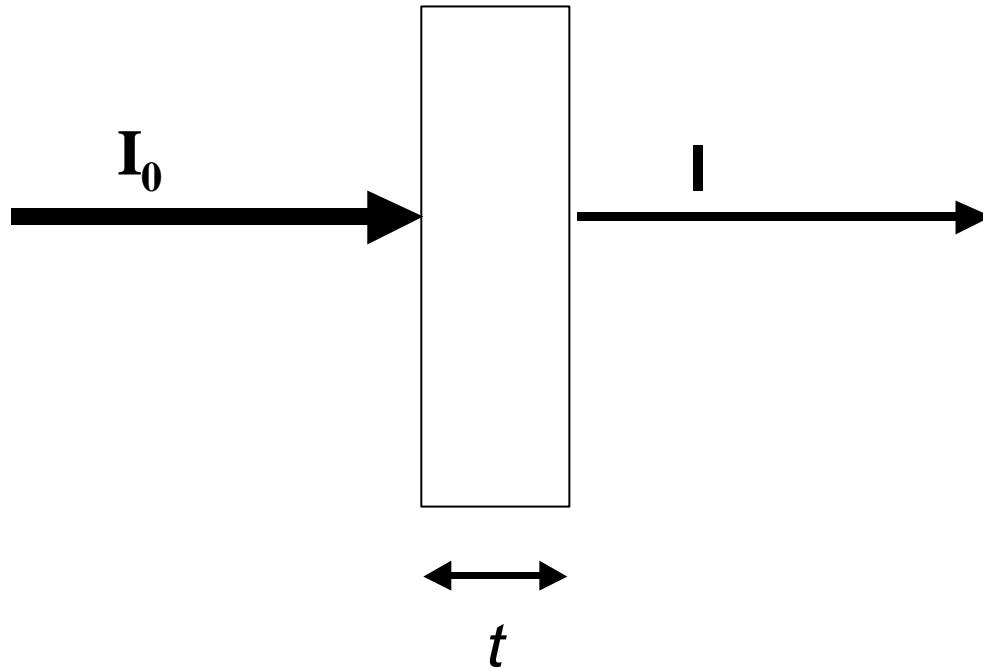
Il fattore di struttura dipende anche dalle oscillazioni dei centri diffusori attorno alla loro posizione di equilibrio

Il fattore di vibrazione atomica è quindi una variabile aggiunta (oltre a quelle posizionali) e dipende dalla temperatura (Fattore Termico o di Debye-Waller).

Il suo effetto è quello di ridurre l'intensità diffratta; inoltre i riflessi ad elevato angolo di diffrazione vengono ridotti più significativamente

$$F(\mathbf{s}) = \sum_j^{cella} f_j(s) e^{-(\sin J/l)^2 B_j} e^{[2i\mathbf{p}/l(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\mathbf{r}_j]}$$

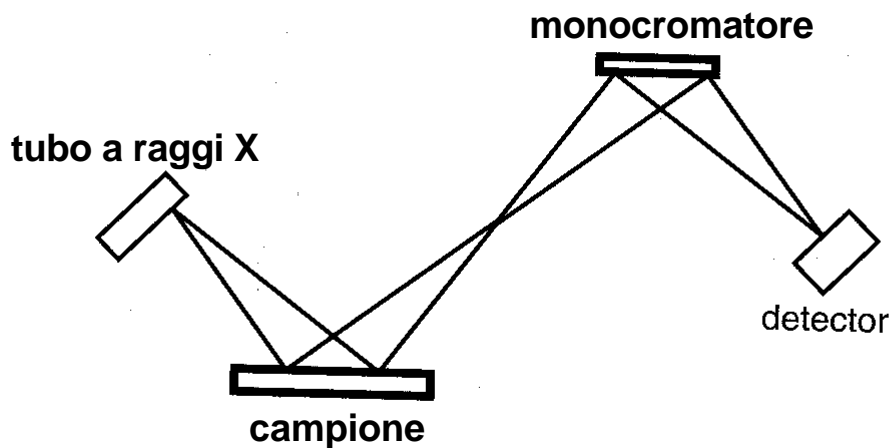
Effetto dell'assorbimento



$$I = I_0 e^{-\mu_l t}$$

Il fattore μ_l , **coefficiente di assorbimento lineare**, dipende dal tipo di materiale, dal tipo di radiazione e dalla sua lunghezza d'onda

Monocromatori in diffrattometri per policristalli

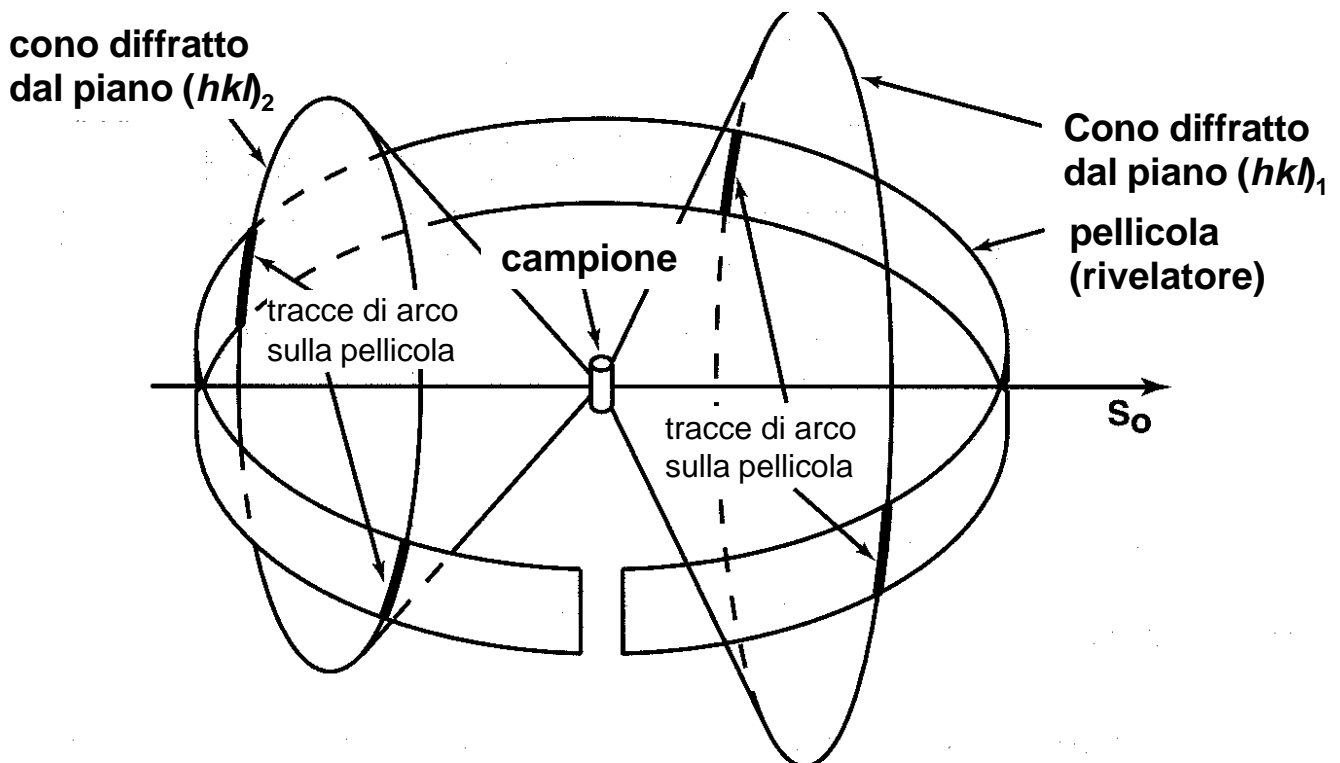


monocromatore sul raggio incidente per selezionare la lunghezza d'onda
monocromatore sul raggio diffratto per rimuovere radiazione non coerente, fluorescenza ecc.

Monocromatore usati: monocristalli di quarzo, LiF, Si, C_{grafite}

Geometrie dei diffrattometri a polveri

Geometria di Debye-Scherrer



sorgente fissa, campione rotante

pregio: rapidità; difetto: bassa risoluzione

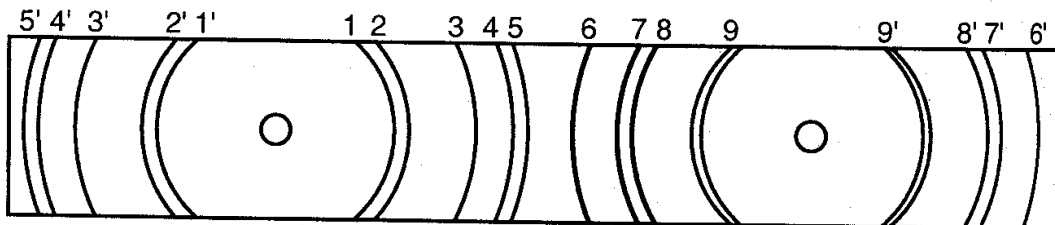
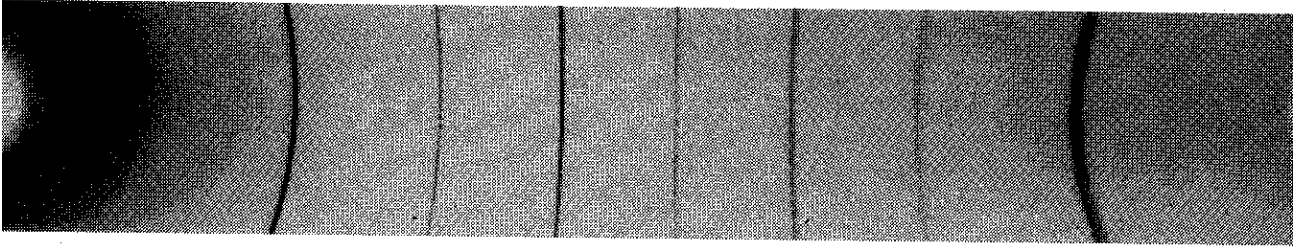
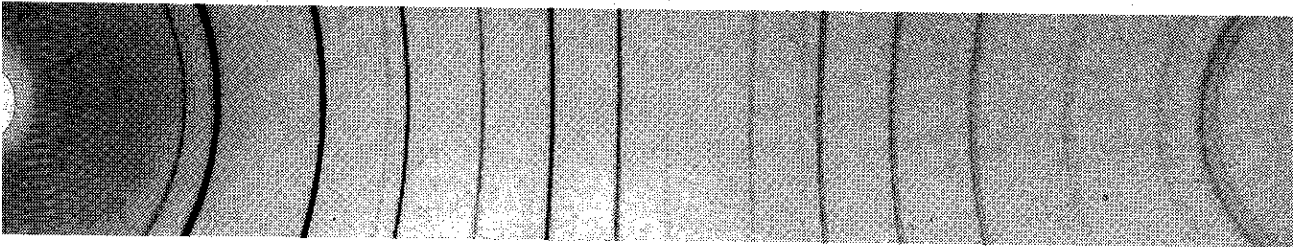


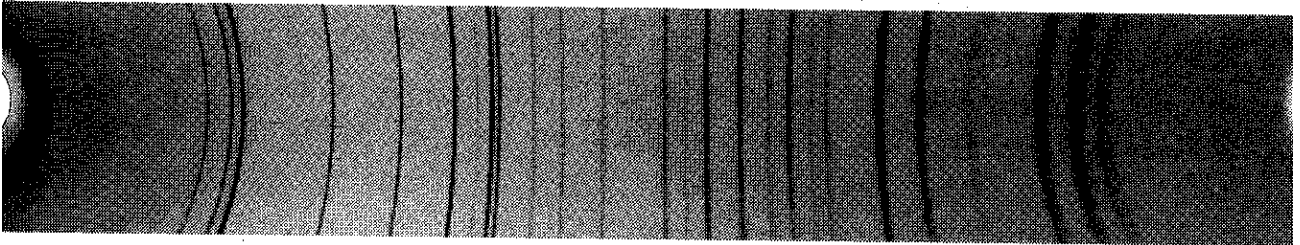
FIGURE E7.1. Schematic Debye-Scherrer powder film of an FCC cell with $a_0 = 4.0 \text{ \AA}$. The image was "taken" with Cu $K\alpha$ radiation.



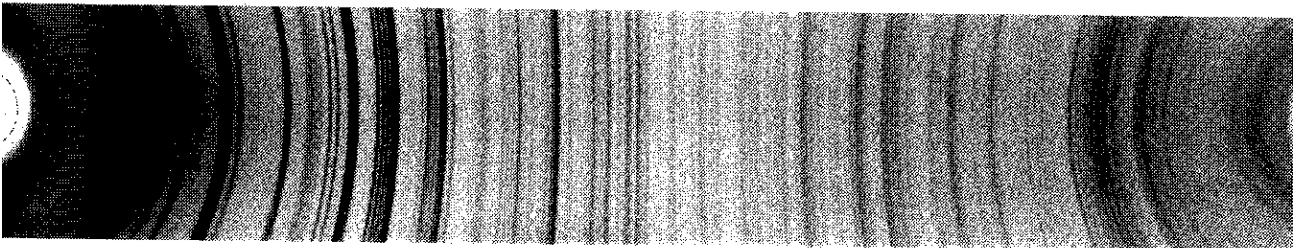
Vanadio



NaCl



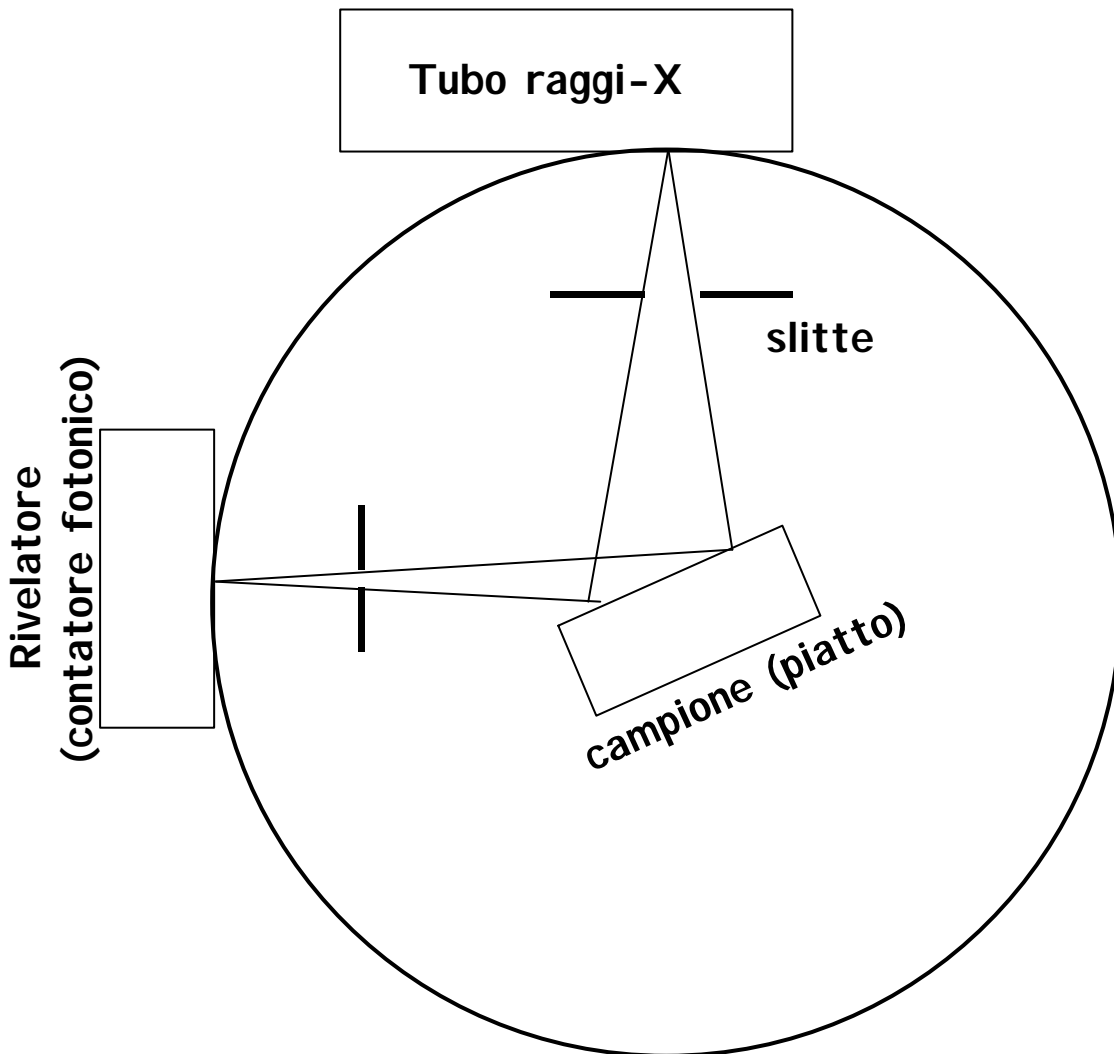
Hafnio



WO₃

Geometria di Bragg-Brentano

geometria focalizzante



Geometria di tipo θ - θ (sorgente mobile),
 ω - 2θ (detector e campione si muovono)

Altro tipo di camera per diffrazione di polveri:
camera di Gandolfi, più posizioni del campione
sono disponibili

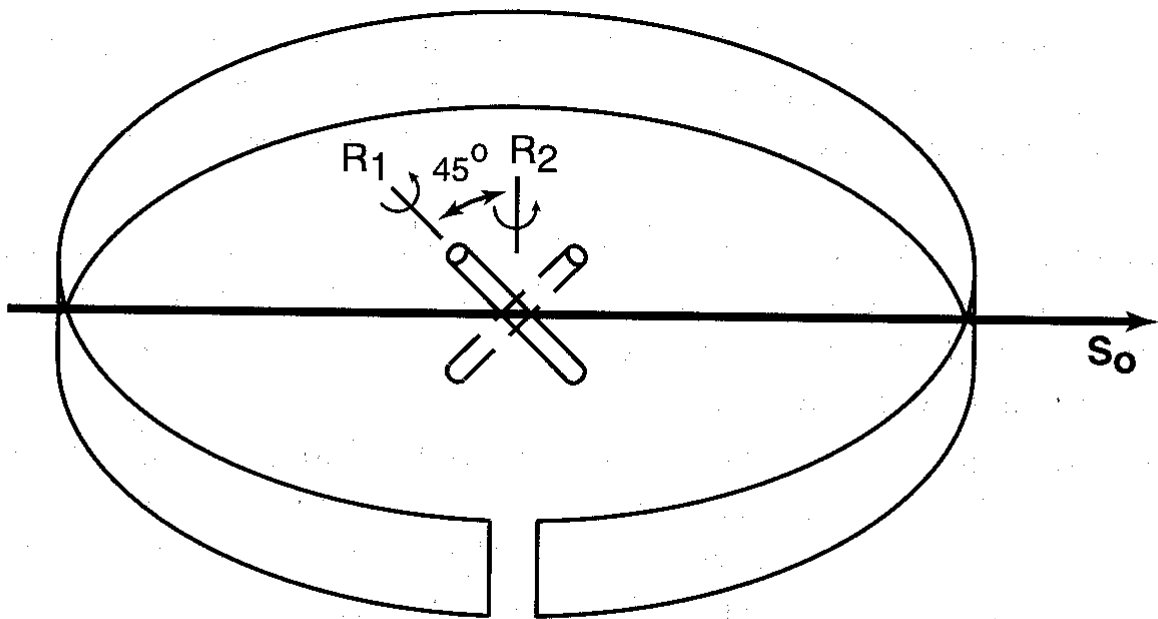


FIGURE 7.4. Schematic of the sample motion for a Gandolfi camera. The sample is tilted at 45° to the axis of the camera and rotates around its own axis while it precesses at 45° to the camera axis.

Esperimento di diffrazione da polveri

- selezione del campione (microcristallinità)
- macinatura per migliorare l'omogeneità riducendo le dimensioni delle particelle (ma non troppo per evitare l'allargamento dei picchi)
- deposizione del campione su supporto
- centratura del supporto nel goniometro
- scansione (selezionando il tipo di scansione, la velocità ecc.)

