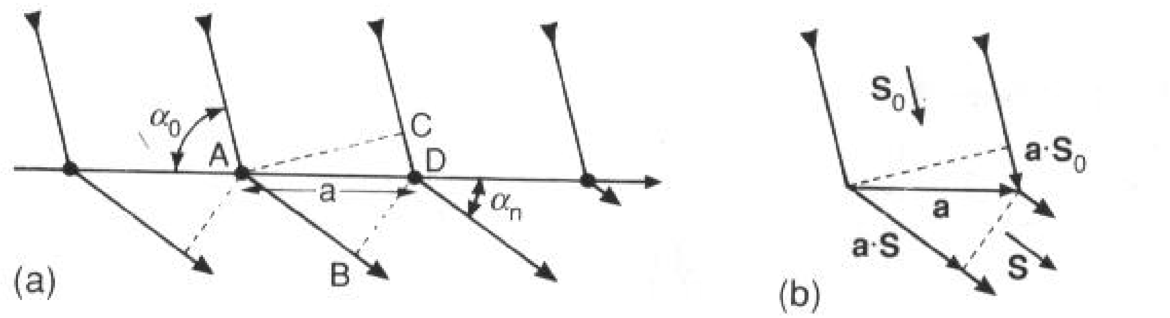
Diffrazione di Raggi X

1. *Laue*, Friedrich, Knipping (Monaco, *1912*):
   diffrazione da reticolo tridimensionale
2. *Ewald* (Tesi di dottorato, Monaco, *1913*):
   costruzione del reticolo reciproco
3. Bragg and Bragg (Leeds, Cambridge, *1915-1935*):
   riflessione da piani atomici

Interpretazione di Laue

- Cristallo monodimensionale costituito da centri '*diffondenti*' tutti uguali ed equispaziati: filare cristallino di periodicità *a*.
  (dalla fisica: diffusione o *scattering* Thomson, *elastica*, da distinguere dalla diffusione Compton, *inelastica*)
- Un cristallo tridimensionale è *idealmente* costituito da filari periodici nelle tre direzioni, di passo *a*, *b* e *c*.



Problema: Qual è la condizione di interferenza costruttiva?

- La differenza di cammino ottico deve essere uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda.

Ovvero:

$$(AB - CD) = a \cos\alpha_n - a \cos\alpha_0 = a\,[\cos\alpha_n - \cos\alpha_0] = n_x \lambda$$

In termini vettoriali:

- **s** e $\mathbf{s_0}$ siano vettori unitari (versori) che stanno sulle direzioni dei raggi *diffratto* ed *incidente*.
- **a** sia il vettore traslazione lungo il filare di periodicità *a*.
- Dalla proprietà del prodotto scalare:

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\theta = ab\cos\theta,\ \text{ove } \theta \text{ è l'angolo compreso tra } \mathbf{a} \text{ e } \mathbf{b}$$

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{s_0} = as_0\cos\alpha_0 = a\cos\alpha_0 \quad \text{e} \quad \mathbf{a}\cdot\mathbf{s} = as\cos\alpha_n = a\cos\alpha_n$$

che, sostituiti in:

$$(AB - CD) = a\cos\alpha_n - a\cos\alpha_0 = a[\cos\alpha_n - \cos\alpha_0] = n_x\lambda$$

danno:

$$\boxed{a[\cos\alpha_n - \cos\alpha_0] = \mathbf{a}\cdot\mathbf{s} - \mathbf{a}\cdot\mathbf{s_0} = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_0}) = n_x\lambda}$$

La differenza di cammino ottico è data dal prodotto scalare $\mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_0})$.

Attenzione: ciò che caratterizza questa condizione di interferenza costruttiva è l'angolo di deflessione del raggio diffratto rispetto alla direzione di incidenza:

I raggi diffratti giacciono tutti su un **cono** di semiapertura α_n,
detto **cono di Laue** di ordine n_x

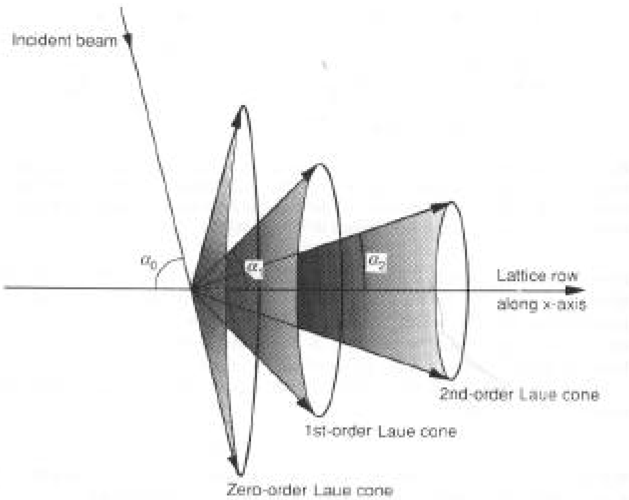


Fig. 8.2. Three Laue cones representing the directions of the diffracted beams from a lattice row along the *x*-axis with 0λ ($n_x = 0$), 1λ ($n_x = 1$) and 2λ ($n_x = 2$) path differences.

Ordine zero per $n_x = 0$;

Ordine 1 per $n_x = 1$; etc.

Problema: Quanti sono questi possibili coni?

Dato che : $a/\lambda\,[\cos\alpha_n - \cos\alpha_0] = n_x$
il massimo valore che $[\cos\alpha_n - \cos\alpha_0]$ può avere è $2 = [1 - (-1)]$,
per $\alpha_n = 0$ e $\alpha_0 = 180°$, ovvero saranno possibili tutti quegli n_x tali per cui:

$$\boxed{n_x \leq 2a/\lambda}$$

- Al diminuire del valore della lunghezza d'onda usata, sono possibili più condizioni di interferenza costruttiva.
- All'aumentare della periodicità del reticolo sono possibili più condizioni di interferenza costruttiva.

Estendendo la:

$$a\,[\cos\alpha_n - \cos\alpha_0] = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_0}) = n_x\,\lambda$$

alle altre due dimensioni (assi y e z), si ottiene:

$$b\,[\cos\beta_n - \cos\beta_0] = = \mathbf{b}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_0}) = n_y\,\lambda$$
$$c\,[\cos\gamma_n - \cos\gamma_0] = \mathbf{c}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_0}) = n_z\,\lambda$$

Equazioni di Laue

- Perché da un cristallo (reticolo tridimensionale!) si abbia radiazione diffratta non-nulla, le tre equazioni di Laue devono essere contemporaneamente soddisfatte, ovvero:

- Si ha diffrazione solo per quelle direzioni determinate dai punti di intersezione comuni a TRE coni, centrati lungo x, y e z!

- Ogni raggio diffratto sarà caratterizzato da una direzione e da una terna di numeri interi (n_x, n_y e n_z) che indicano l'ordine del cono di diffrazione di Laue interessato.

Interpretazione di Bragg

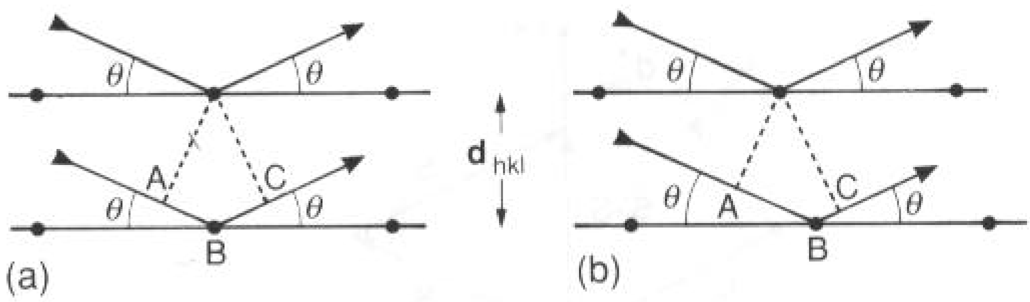
- La trattazione di Laue, *elegante*, necessita la conoscenza di 6 angoli (α_0, α_n, β_0, β_n, γ_0, γ_n), tre vettori di base (di lunghezza *a*, *b* e *c*) e degli indici di Laue (n_x, n_y e n_z).
- La trattazione di Bragg, in termini di piani riflettenti, porta ad una equazione visibilmente più semplice:

$$\boxed{n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\sin\theta}$$

Problema: Come si deriva quest'equazione?

Qual è la condizione di interferenza costruttiva?

- Analogamente alla trattazione di Laue: *La differenza di cammino ottico deve essere uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda*.



Per piani atomici paralleli (di *indici* hkl) separati di spaziatura d_{hkl} :

$$(AB + BC) = (d_{hkl}\sin\theta + d_{hkl}\sin\theta) = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad \text{ovvero}$$

$$\boxed{n\,\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \textit{Equazione di Bragg}}$$

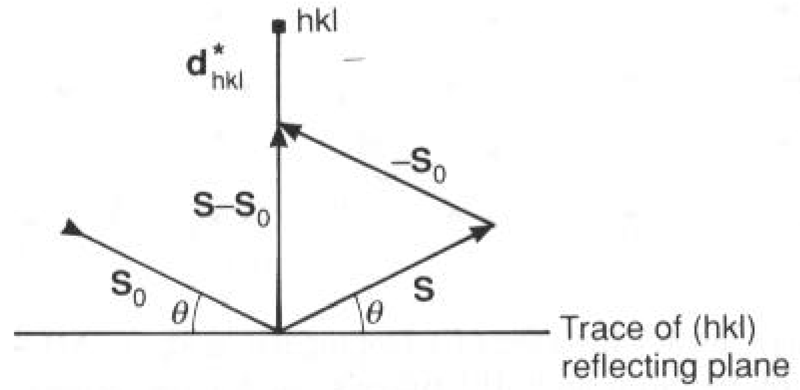
Spesso n viene incluso nel simbolo di piani hkl, in modo che:

$$\lambda = 2\,(d_{hkl}/n)\sin\theta = 2\,d_{nh,nk,nl}\sin\theta, \text{ ove:}$$

nh,*nk*,*nl* sono gli indici di Laue dei piani caratterizzati da (d_{hkl}/n)

- **Nota:** L'equazione di Bragg vale per qualunque spostamento relativo dei piani riflettenti, che mantengano distanza interplanare d_{hkl}.
- **Corollario**: la differenza di cammino ottico per onde diffuse da atomi nello stesso piano (d_{hkl} = 0) è nulla e, per *qualsiasi* lunghezza d'onda, le onde diffuse interferiscono in fase costruttivamente.

In termini vettoriali:



- **s** e $\mathbf{s_0}$ siano vettori unitari (versori) che stanno sulle direzioni dei raggi *diffratto* ed *incidente*.
- Per costruzione, ($\mathbf{s}$-$\mathbf{s_0}$) è parallelo a $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$, il vettore del reticolo reciproco normale ai piani (reali) riflettenti.
- Ma: $|\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}| = d^*_{hkl} = 1/d_{hkl}$ e: $|\mathbf{s}-\mathbf{s_0}| = 2 \sin\theta$
- $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta = |\mathbf{s}-\mathbf{s_0}|/|\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}|$
- $(\mathbf{s}-\mathbf{s_0}) = \lambda\, \mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$

Da cui la legge di Bragg diventa:

$$(\mathbf{s}-\mathbf{s_0})/\lambda = \mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

Ovvero:

- Si ha interferenza costruttiva (e la legge di Bragg è soddisfatta) quando il vettore $(\mathbf{s}-\mathbf{s_0})/\lambda$ **coincide** con il vettore reciproco $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$ associato ai piani (reali) riflettenti *hkl*.

Combinando le equazioni di Bragg e di Laue:

p.es.: $\mathbf{a}\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s_0}) = n_x \lambda = \mathbf{a}\cdot\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}} \lambda = \mathbf{a}\cdot(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \lambda$;

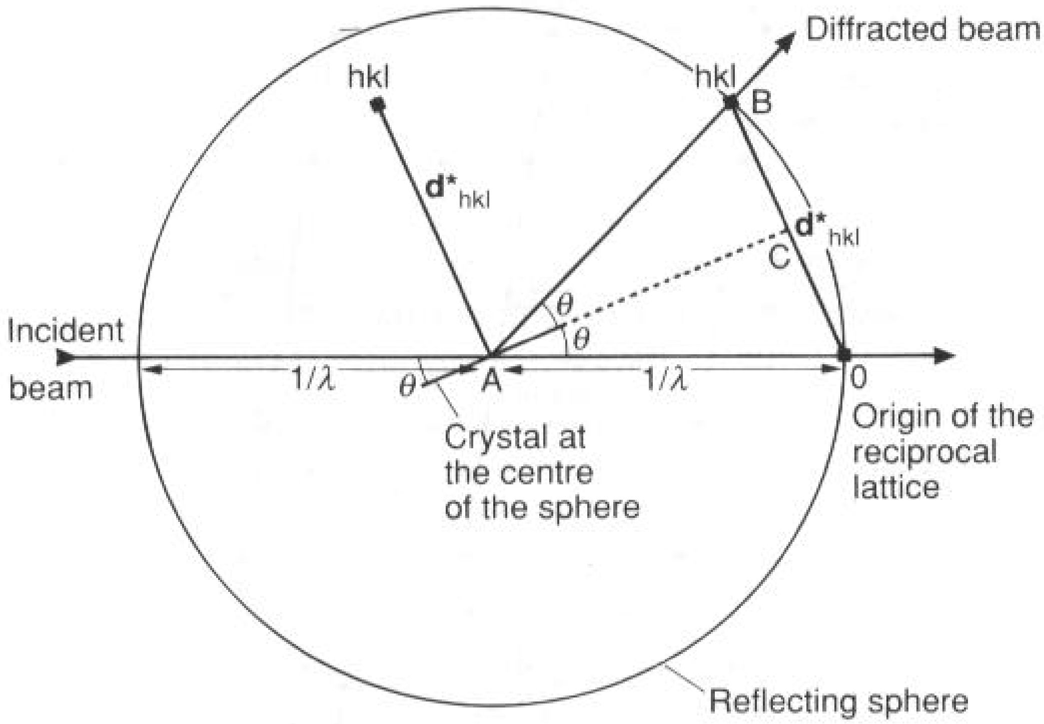
e tenendo conto che: $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^* = 1$, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^* = 0$, etc.,

$n_x = h$; ed anche: $n_y = k$; e $n_z = l$;

Quindi gli indici (n_x, n_y e n_z) sono gli indici di Laue.

La sintesi di Ewald: **la sfera di riflessione**.

La costruzione di Ewald è una *formulazione geometrica* della legge di Bragg che coinvolge il concetto di reticolo reciproco e quello di sfera di riflessione. Essa permette di esprimere geometricamente quali sono le condizioni necessarie affinché di abbia diffrazione non nulla.

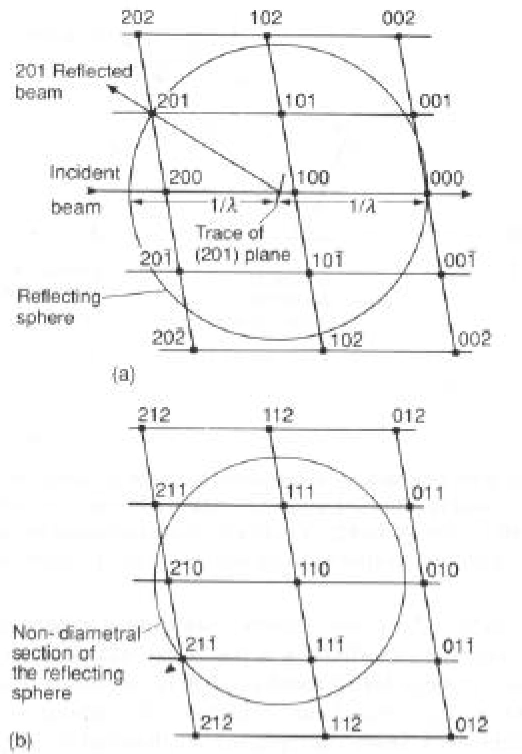


- Un cristallo sia in condizioni di riflessone (alla Bragg!) con i suoi piani *hkl* al corretto angolo θ.
- Il vettore $\mathbf{(s\text{-}s_0)}/\lambda$ = $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$, normale ai piani *hkl* esce dal cristallo (e biseca l'angolo formato dai raggi incidente e diffratto).
- Si disegni una sfera di raggio 1/λ con l'origine sul cristallo.
- Sia O il punto in cui il raggio incidente esce dalla sfera.
- Sia B il punto in cui il raggio diffratto esce dalla sfera.
- Il triangolo OAB è isoscele (di lati 1/λ) ed apertura θ + θ = 2θ.
- Il vettore OB è parallelo a $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$
- Il modulo di OB è $|OB| = 2\,(1/\lambda)\,\sin\theta = 1/d_{hkl} = d^*_{hkl}$
- Quindi:
  il vettore OB, *parallelo* a $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$ e con modulo $|\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}|$ è *identico* a $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$

Se mettiamo l'origine del reticolo reciproco NON in A (sul cristallo), ma in O (laddove il raggio diretto esce dalla sfera), **OB** = $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$, e la legge di Bragg diventa:

- Si ha diffrazione per interferenza costruttiva di onde diffuse quando un nodo del reticolo reciproco cade sulla sfera, detta **sfera di Ewald**.
- La direzione del raggio diffratto è data dal vettore AB.
- Se un nodo del reticolo reciproco *non* giace sulla sfera, non si ha condizione di diffrazione.

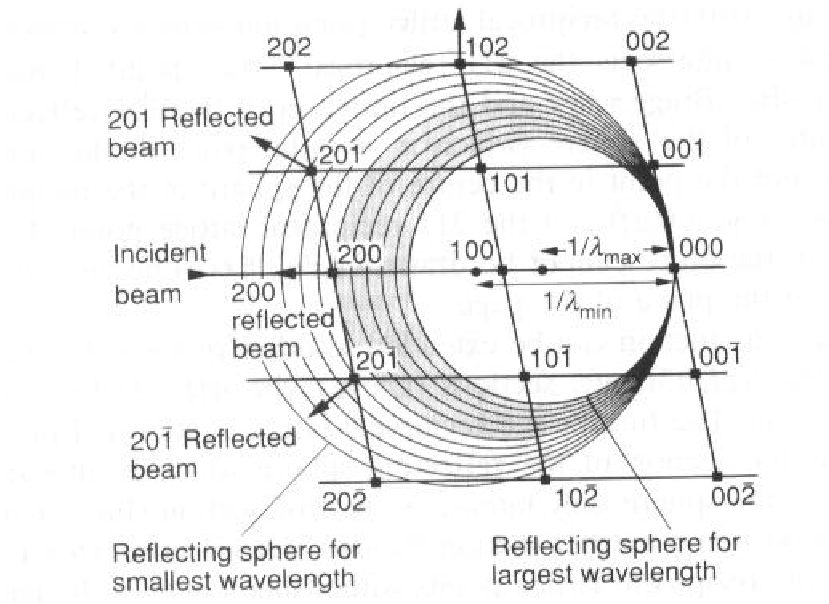
Allargando la visuale non ad un solo vettore $\mathbf{d}^*_{\mathbf{hkl}}$ del reticolo reciproco, ma a tutto l'insieme dei suoi nodi, o punti reticolari, per un cristallo monoclino e piano di indici *h0l* (sezione normale a **b***, o asse y):



- Il punto di indici 000 (l'origine O) giace sempre sulla sfera.
- Altri punti (in questo caso quello di indici 201) giace sulla sfera. Ci sarà un raggio diffratto che si propaga dal cristallo nella direzione individuata dal vettore $\mathbf{d}^*_{\mathbf{201}} = 2\mathbf{a}^* + 0\mathbf{b}^* + 1\mathbf{c}^*$
- Per il piano superiore di indici *h1l* (sezione normale a **b***, o asse y), solo il punto di indici (2, 1, -1) giace sulla sfera (che ha una traccia più piccola..). Anche in questo caso la legge di Bragg è soddisfatta e si genera un raggio diffratto (uscente dalla pagina!) dal cristallo verso $\mathbf{d}^*_{\mathbf{21\text{-}1}} = 2\mathbf{a}^* + 1\mathbf{b}^* - 1\mathbf{c}^*$
- **Nota:** la sfera di Ewald *non passa* per 010, il punto reticolare sopra 000.
- *Identicamente* posso estendere il ragionamento per piani superiori (*hkl*, con $k>1$) od inferiori (*hkl*, con $k<0$), ma più mi allontano dall'origine ($|k|$ alto), più la traccia della sfera diminuisce di dimensioni, fino a scomparire…; se però utilizzassi una lunghezza d'onda più corta (λ piccola), aumenterei le dimensioni della sfera di Ewald ed avrei accesso (teorico) ad una porzione di spazio reciproco maggiore..

Tecniche sperimentali: Metodo di Laue

- Radiazione **bianca**, continua, policromatica: la radiazione incidente contiene tutte le lunghezze d'onda nell'intervallo $\lambda_{min} < \lambda < \lambda_{max}$.
- Cristallo *stazionario* (non viene mosso). Al suo reticolo reale stazionario è associato un ben preciso reticolo reciproco, *solidale* col reticolo reale, e quindi anch'esso *stazionario*.



- Per ogni radiazione, ci sarà una sfera di Ewald, con un raggio $1/\lambda$.
- Dato che ci sono diverse lunghezze d'onda, ci saranno tante sfere di Ewald con origine in O (punto di indici 000), dalla più piccola (di raggio $1/\lambda_{max}$) alla più grossa (di raggio $1/\lambda_{min}$).
- Saranno in condizione di riflessione solo quei piani i cui punti reticolari reciproci giacciono nella *lunula* compresa fra le sfere piccola e grande (che non sono concentriche!)

- **Quasi tutte** le altre tecniche di diffrazione utilizzano radiazione *monocromatica* (λ unica) e *muovono* il cristallo, che, a seconda dei metodi, viene fatto oscillare, ruotare, precedere, traslare, etc.
- In pratica, si cerca di mettere in diffrazione, muovendo il reticolo reciproco rispetto alla direzione del fascio incidente, i diversi piani reticolari reali (punti di indice *hkl* nel reticolo reciproco, per misurare l'intensità della radiazione diffratta).