

La diffrazione di raggi X è imputabile alla interazione radiazione-materia tra i raggi X e gli elettroni in un cristallo.

1. Diffusione elastica: interazione tra onda e particella (Thomson)
2. Diffusione inelastica: interazione tra due particelle (Compton)

- Raggi X  $\leftrightarrow$  Densità elettronica  $\rho(\mathbf{r})$
- Elettroni  $\leftrightarrow$  Potenziale elettrostatico  $F(\rho(\mathbf{r}))$
- Neutroni  $\leftrightarrow$  Densità nucleare  $\rho'(\mathbf{r})$

**Problema:** Quant'è l'ampiezza diffusa da un singolo elettrone?

Qualunque essa sia (calcolabile e/o misurabile), la prendiamo come unità di riferimento.

**Problema:** Quant'è l'ampiezza diffusa da un gruppo di elettroni?

E' la somma su tutti gli elettroni, tenendo conto che le onde diffuse hanno ampiezza e fase, e quindi differenze di cammino ottico e fasi.

Per N elettroni in un atomo, questo valore è il *fattore di scattering atomico*

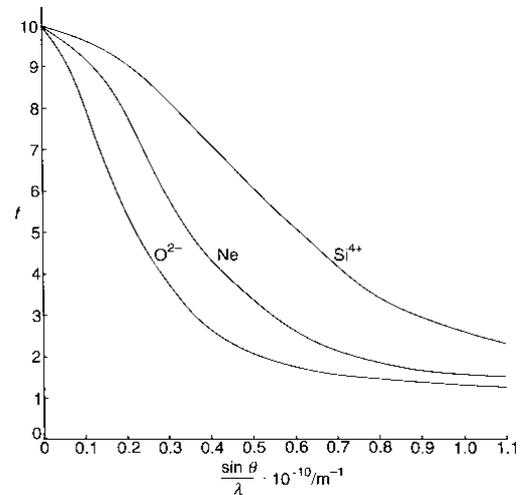
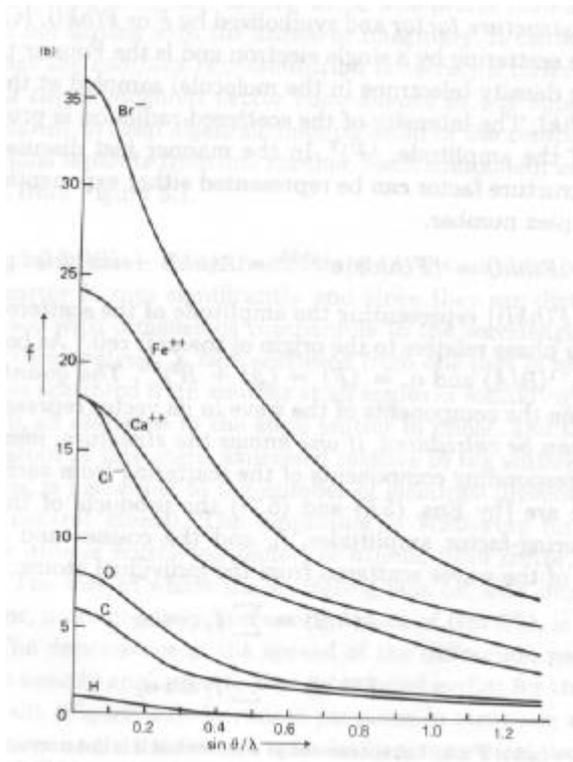
fattore di scattering atomico  $f = \frac{\text{ampiezza diffusa da un atomo}}{\text{ampiezza diffusa da un singolo elettrone}}$

Ad angolo di diffrazione nullo ( $\theta = 0$ ), tutte le onde diffuse sono in fase, ed il valore di  $f$  è uguale al numero di elettroni nell'atomo neutro  $f = Z$

Ad angoli di diffrazione diversi da zero, ci saranno alcune interazioni fuori fase tra onde con cammino ottico diverso e  $f$  sarà minore di  $Z$ .

$f$  dipende da  $\theta$  (o  $\sin\theta/\lambda = d^*/2$ ), in modo **scalare** da  $d^*$  (nel reciproco)

Tipicamente, i fattori  $f$  sono calcolabili e tabulati per incrementi successivi in  $\sin\theta/\lambda$ , o messi in grafico.



Per  $O^{2-}$ ,  $Ne$ ,  $Si^{4+}$  (tutti con 10 elettroni totali), le curve mostrano che:

- Atomi o ioni grossi hanno grossa dipendenza angolare di  $f$
- Atomi o ioni piccoli hanno minor dipendenza angolare di  $f$

**Problema:** quant'è l'ampiezza diffusa da una collezione di atomi (molecola, cella unitaria, etc..)

Basta sommare i diversi contributi atomici tenendo conto delle differenze di cammino ottico (fasi diverse).

Per una cella unitaria,  $F$  è il **fattore di struttura**:

**fattore di struttura**  $F_{hkl} = \frac{\text{ampiezza diffusa da tutti gli atomi in cella}}{\text{ampiezza diffusa da un singolo elettrone}}$

I pedici  $hkl$  indicano l'ampiezza della radiazione diffusa per un certo piano reticolare con indici di Laue  $hkl$  (e quindi  $F_{hkl}$  dipendono **vettorialmente** nello spazio reciproco)

$F_{hkl}$  = numero complesso, che contiene un'ampiezza ed una fase!

La determinazione di una struttura cristallina per diffrazione di raggi X consiste in una serie di passaggi, tra i quali:

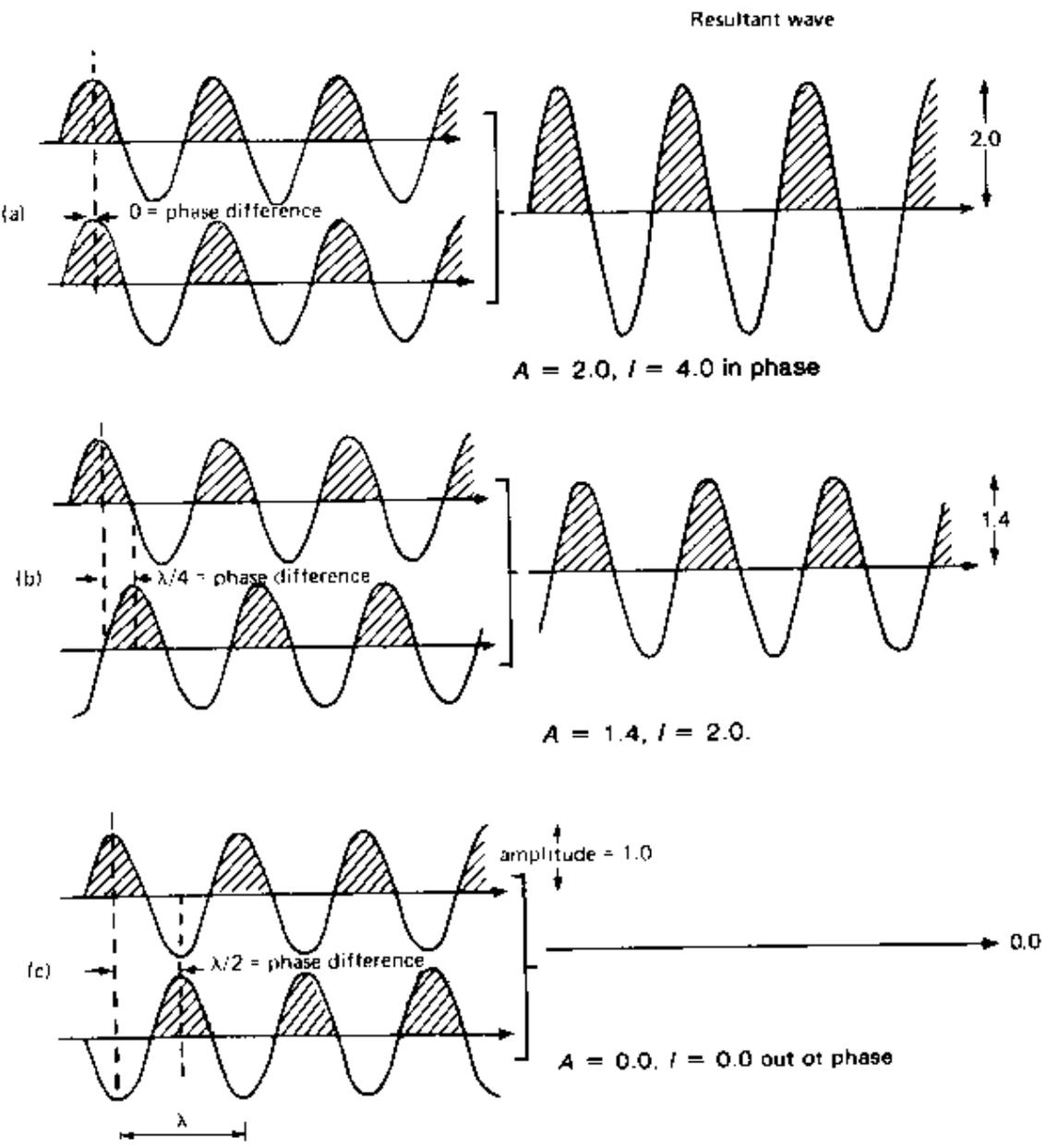
1. Misura della posizione angolare e dell'intensità diffratta nello spazio.
2. La determinazione della forma e delle dimensioni della cella cristallina (dedotta dalle posizioni dei picchi di diffrazione nello spazio reciproco)
3. La determinazione della posizione degli atomi nella cella a partire dalla misura delle intensità  $I_{hkl}$  di tutti i riflessi.

Le parti 1 e 2 sono generalmente **sperimentalmente e matematicamente** accessibili, mentre la 3, tenuto conto che  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$  (ove si perdono informazioni sulle *fasi*), richiede la *ricostruzione* della **fase** per ciascun riflesso, tramite una serie di ipotesi, calcoli, statistiche, intuizione matematica e conoscenza cristallografica e chimica.

Sovrapposizione di onde

Rappresentazione grafica

Utile per la comprensione di base, ma praticamente impossibile da trattare in sistemi complessi in più dimensioni.



## Rappresentazione algebrica

Una qualsiasi onda può essere rappresentata da funzioni trigonometriche:

Onda #1:  $x_1 = c_1 \cos(\phi + \alpha_1)$

Onda #2:  $x_2 = c_2 \cos(\phi + \alpha_2)$

$c_i$  sono le ampiezze di ciascun'onda;  $x_i$  i valori 'spostamento' punto per punto,  $\alpha_i$  le fasi relative e  $\phi$  (uguale per ogni onda), è un valore proporzionale al tempo (per un'onda che si propaga).

*Assunzione:* le onde hanno la stessa lunghezza d'onda  $\lambda$  (radiazione monocromatica e diffusione elastica).

La sovrapposizione di onde genera un'onda (risultante) caratterizzata da spostamento  $x_r = x_1 + x_2$

Quindi:  $x_r = x_1 + x_2 = c_1 \cos(\phi + \alpha_1) + c_2 \cos(\phi + \alpha_2)$

Ovvero:  $x_r = c_1 \cos\phi \cos\alpha_1 - c_1 \sin\phi \sin\alpha_1 + c_2 \cos\phi \cos\alpha_2 - c_2 \sin\phi \sin\alpha_2$

$$x_r = \cos\phi (c_1 \cos\alpha_1 + c_2 \cos\alpha_2) - \sin\phi (c_1 \sin\alpha_1 + c_2 \sin\alpha_2)$$

Se definiamo, per l'onda risultante,  $c_r$  ed  $\alpha_r$  in modo che:

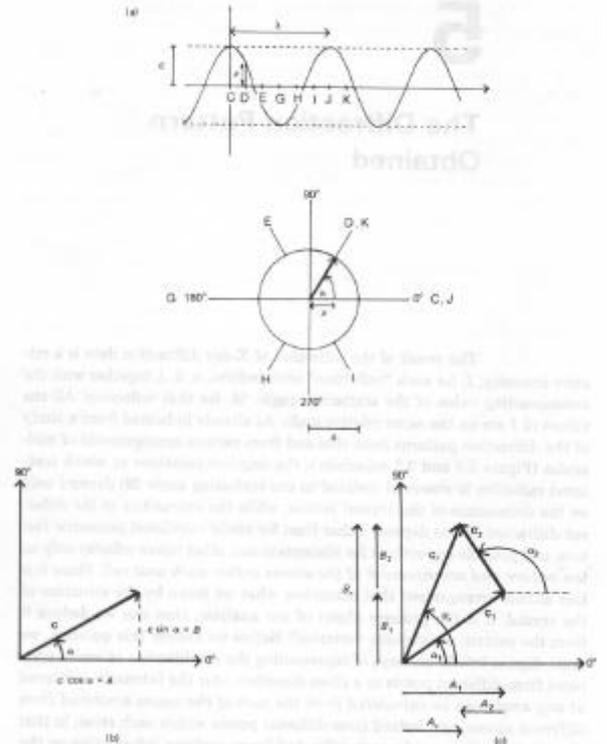
- $c_r \cos\alpha_r = c_1 \cos\alpha_1 + c_2 \cos\alpha_2 = \sum_j c_j \cos\alpha_j$
- $c_r \sin\alpha_r = c_1 \sin\alpha_1 + c_2 \sin\alpha_2 = \sum_j c_j \sin\alpha_j$

$$x_r = \cos\phi (c_r \cos\alpha_r) + \sin\phi (c_r \sin\alpha_r) = c_r \cos(\phi + \alpha_r)$$

L'onda risultante dalla somma di due (o più onde) dalla stessa frequenza e di ampiezze  $c_i$  e fasi  $\alpha_i$ , possiede ampiezza  $c_r$  e fase  $\alpha_r$  date da:

$$\tan \alpha_r = c_r \sin\alpha_r / c_r \cos\alpha_r = \sum_j c_j \sin\alpha_j / \sum_j c_j \cos\alpha_j \quad \text{e:}$$

$$c_r = [(c_r \cos\alpha_r)^2 + (c_r \sin\alpha_r)^2]^{1/2} = [(\sum_j c_j \cos\alpha_j)^2 + (\sum_j c_j \sin\alpha_j)^2]^{1/2}$$



## Rappresentazione vettoriale

Lavorando, p.es. nel piano  $xy$ , è possibile sommare onde come se fossero **vettori** di *lunghezza*  $c_i$  e *fase* (angolo con l'asse  $x$ )  $\alpha_i$ :

Le componenti  $x$  ed  $y$  sono, rispettivamente,  $A_i = c_i \cos\alpha_i$  e  $B_i = c_i \sin\alpha_i$

L'onda risultante è caratterizzata dalla **somma di vettori** ed è *equivalente* alla descrizione algebrica precedente.

## Rappresentazione esponenziale con numeri complessi

Nel piano complesso (di Gauss-Argand) un vettore di componenti  $A$  (sull'asse reale) e  $B$  (sull'asse immaginario) è descritto da un punto  $P$  (**numero complesso  $P$** ) del tipo:

$P = (A, B)$  coppia ordinata di numeri reali o:

$$P = A + iB$$

- Il complesso coniugato  $P^*$  è il numero  $P^* = A - iB$
- Il modulo di  $P$ ,  $|P|$  è un valore reale dato da  
 $|P| = [PP^*]^{1/2} = [(A + iB)(A - iB)]^{1/2} = [A^2 - i^2B^2]^{1/2} = [A^2 + B^2]^{1/2}$

Esprimendo  $P = A + iB$  in notazione *esponenziale*:

- $P = |P|e^{i\phi}$ , dove  $\phi$  è l'angolo di fase dato da  $\tan\phi = B/A$   
derivata dalla relazione:  $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$

Siano ora:

$$A = c_r \cos\alpha_r = \sum_j c_j \cos\alpha_j$$
$$B = c_r \sin\alpha_r = \sum_j c_j \sin\alpha_j$$
$$c_r = (A^2 + B^2)^{1/2}$$

Per l'onda risultante,  $A + iB = c_r \cos\alpha_r + ic_r \sin\alpha_r = c_r e^{i\alpha_r}$

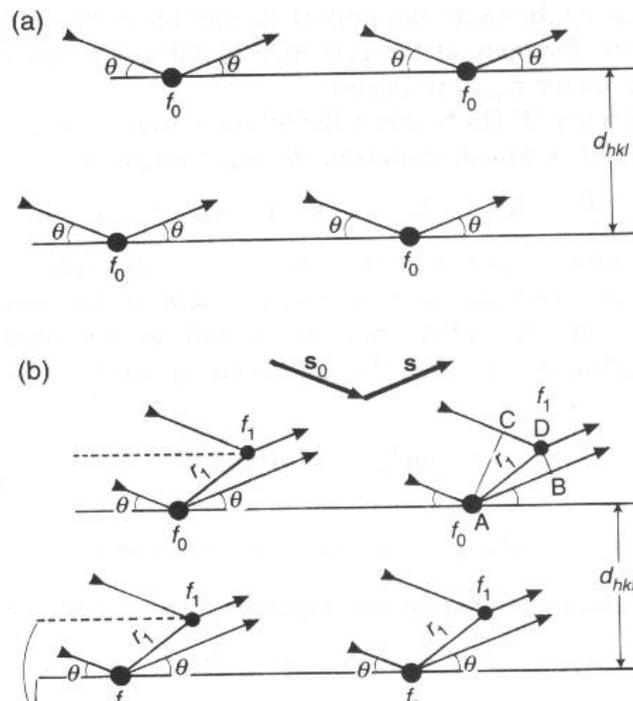
La somma di diverse onde di tipo  $c_j e^{i\alpha_j}$   
 $c_r e^{i\alpha_r} = \sum_j c_j e^{i\alpha_j}$

non è altro che una somma di numeri complessi!

## Intensità dei raggi X diffratti

### I caso:

- Si prenda un cristallo bidimensionale caratterizzato da una ripetizione ordinata di atomi ‘singoli’ (ciascuno di fattore di scattering  $f_0$ ), ciascuno localizzato all’origine della ‘cella’.
- Sia il cristallo in condizioni di diffrazione, tale per cui  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$



- Per gli atomi che giacciono nello stesso piano, la differenza di cammino ottico tra i raggi diffratti è nulla, e gli atomi diffrangono *in fase*.
- Per gli atomi che giacciono in piani separati di  $d_{hkl}$ ,  $2d_{hkl}$ , etc., **per costruzione** (dato che vale la legge di Bragg!), la differenza di cammino ottico è  $\lambda$ ,  $2\lambda$ , etc., ed ancora gli atomi diffrangono *in fase*.
- In ambedue questi casi, l’ampiezza diffusa totale è  $F_{TOT} = \Sigma f_0$
- Per ogni cella, c’è un unico atomo (all’origine) e l’ampiezza diffusa per cella,  $F_{hkl}$  è  $F_{hkl} = f_0$

Il caso:

- Il cristallo non contiene solo un atomo per cella, ma un ‘motivo molecolare’ costituito da 2 atomi uguali (p.es. cristallo di  $I_2$ , etc.)
- Per costruzione, mettiamone uno all’origine e l’altro in posizione  $\mathbf{r}_1$ .
- $\mathbf{r}_1$  può essere descritto da *coordinate frazionarie* ( $u_1, v_1, w_1$ ) tali per cui:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{uvw} = u_1\mathbf{a} + v_1\mathbf{b} + w_1\mathbf{c}$$

- La differenza di cammino ottico tra le onde diffuse da questi atomi è:  
 $\Delta C.O. = AB - CD = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$

Ricordandoci che:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{uvw} = u_1\mathbf{a} + v_1\mathbf{b} + w_1\mathbf{c}$$

e che, essendo soddisfatta la legge di Bragg:

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda \mathbf{d}_{hkl}^* = \lambda (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

$$\Delta C.O. = \lambda (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (u_1\mathbf{a} + v_1\mathbf{b} + w_1\mathbf{c})$$

Moltiplicando e semplificando ( $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1$ ,  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0$ , etc.):

$$\Delta C.O. = \lambda (hu_1 + kv_1 + lw_1)$$

- Il numero  $(hu_1 + kv_1 + lw_1)$ , che rappresenta la componente di  $\mathbf{r}_1$  perpendicolare ai piani  $d_{hkl}$  in ‘**frazioni di  $d_{hkl}$** ’, è il parametro fondamentale che caratterizza le condizioni di interferenza costruttiva / distruttiva.
- Se  $(hu_1 + kv_1 + lw_1) = 0$  [gli atomi giacciono nello stesso piano di indici  $hkl$ ], si ha interferenza *costruttiva*.
- Se  $(hu_1 + kv_1 + lw_1) = 0.5$  [gli atomi giacciono uno nel piano di indici  $hkl$  e l’altro esattamente a metà tra i piani], si ha interferenza *distruttiva*.

Nel caso generale, in cui ci siano più atomi, ciascuno di fattore di scattering atomico  $f_i$ , in posizioni caratterizzate da  $\mathbf{r}_i$ , basta usare un diagramma **vettoriale**, da cui si ricava che:

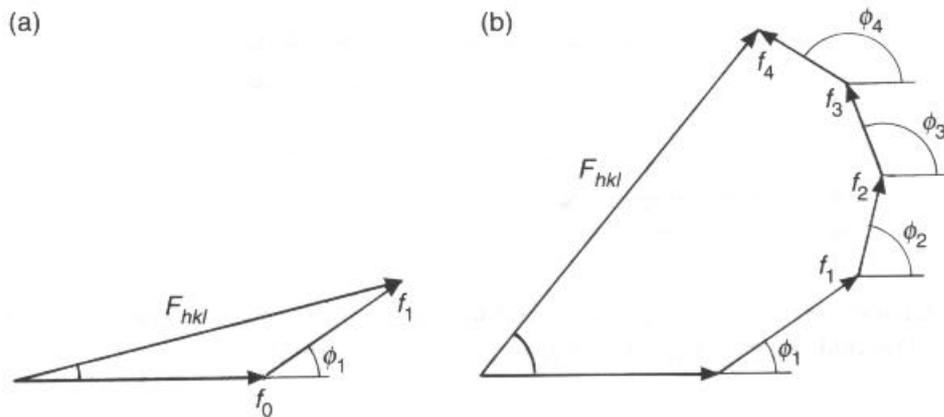
$$\text{definendo } \phi_i = 2\pi/\lambda \Delta C.O. = 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i)$$

l'onda risultante è caratterizzata da:

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp [2\pi i (hu_i + kv_i + lw_i)]$$

Con:

- $(u_i, v_i, w_i)$  coordinate frazionarie (*POSIZIONI*) degli atomi in cella
- $2\pi(hu_i + kv_i + lw_i)$  angolo di fase  $\phi_i$  dell'atomo  $i$ -esimo
- $F_{hkl}$  = fattore di struttura (complesso) del riflesso di indici di Laue  $hkl$  (che determina l'intensità del raggio diffratto)



In pratica, esiste una relazione matematica tale per cui,

- nota la metrica della cella reale (da cui si ricava quella reciproca)
- nota la posizione di tutti gli atomi in cella  $(u_i, v_i, w_i)$

Si può calcolare la grandezza  $F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\phi}$  e, noto  $|F_{hkl}|$ , calcolare  $|F_{hkl}|^2$ , che è proporzionale all'intensità diffratta del 'riflesso' di indici  $hkl$ .

Per la notazione:

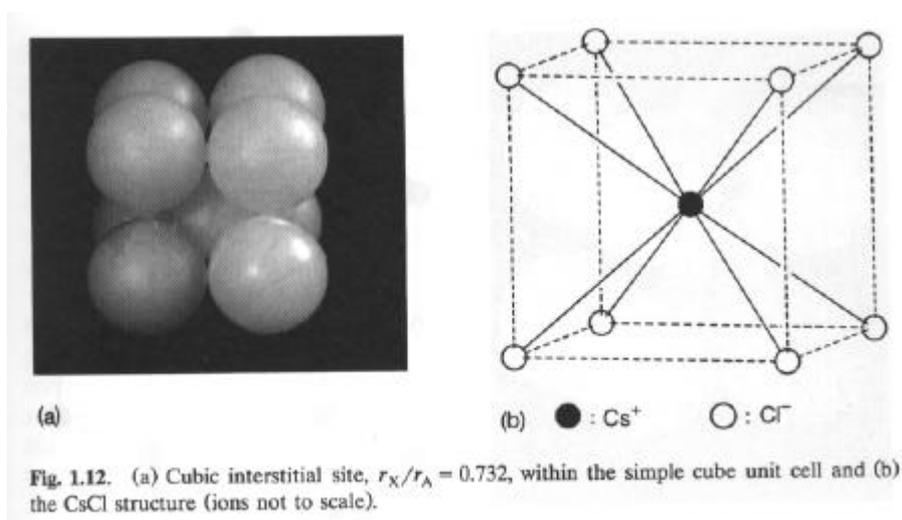
$$F_{hkl} = A + iB$$

$$A = \sum f_i \cos [2\pi (hu_i + kv_i + lw_i)]$$

$$B = \sum f_i \sin [2\pi (hu_i + kv_i + lw_i)]$$

$$\phi = \tan^{-1} B/A$$

## Esempio #1: Struttura del CsCl



Le posizioni atomiche sono  $(u_{Cl}, v_{Cl}, w_{Cl}) = (0, 0, 0)$   
 $(u_{Cs}, v_{Cs}, w_{Cs}) = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

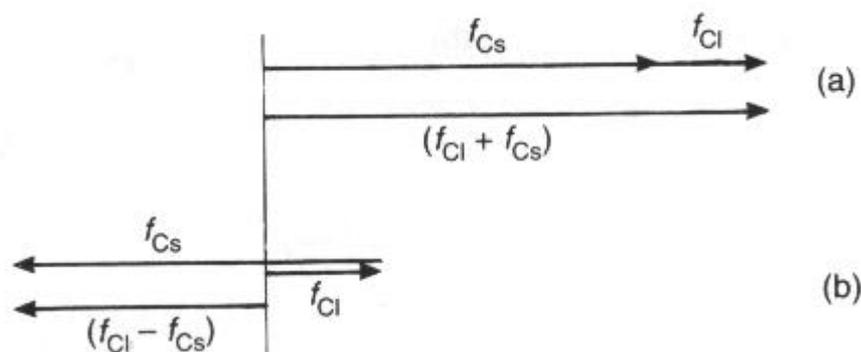
da cui:

$$F_{hkl} = f_{Cl} \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] + f_{Cs} \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})] =$$

$$= f_{Cl} + f_{Cs} \exp[\pi i(h+k+l)]$$

I caso:  $(h+k+l) = \text{intero pari} = 2n$ ;  $\exp[2n\pi i] = 1$ ;  $F_{hkl} = f_{Cl} + f_{Cs}$

II caso:  $(h+k+l) = \text{intero dispari} = 2n+1$ ;  $\exp[(2n+1)\pi i] = -1$ ;  $F_{hkl} = f_{Cl} - f_{Cs}$



In ambedue i casi i valori  $F_{hkl}$  sono valori **reali** (componente immaginaria nulla): questo è valido ogniqualvolta la struttura ha un centro di simmetria all'origine della cella!

## Esempio #2: Struttura di un metallo hcp (cella primitiva esagonale)

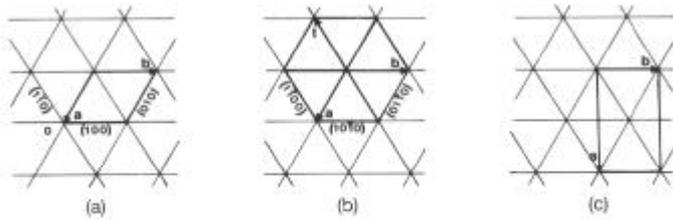


Fig. 5.8. Hexagonal net of the hexagonal  $P$  lattice showing (a) primitive hexagonal unit cell with the traces of the six prism faces indexed  $\{hkl\}$ , (b) hexagonal (four-index) unit cell with the traces of the six prism faces indexed  $\{hkil\}$ , (c) orthohexagonal (Base or C-centred) unit cell.

Le posizioni atomiche sono:

$$(u_A, v_A, w_A) = (0, 0, 0)$$

$$(u_B, v_B, w_B) = (1/3, 2/3, 1/2)$$

$$F_{hkl} = f \exp[2\pi i(h0+k0+l0)] + f \exp[2\pi i(h1/3+k2/3+l1/2)] = f [1 + \exp[2\pi i(h1/3+k2/3+l1/2)]]$$

Qualche esempio:

- Piano (002)

$$F_{002} = f [1 + \exp(2\pi i)] = 2f$$

- Piano (100)

$$F_{100} = f [1 + \exp[2\pi i(1/3)]] = f [1 + \cos(2/3\pi) + i \sin(2/3\pi)] = f(0.5 + i0.866)$$

- Piano (101)

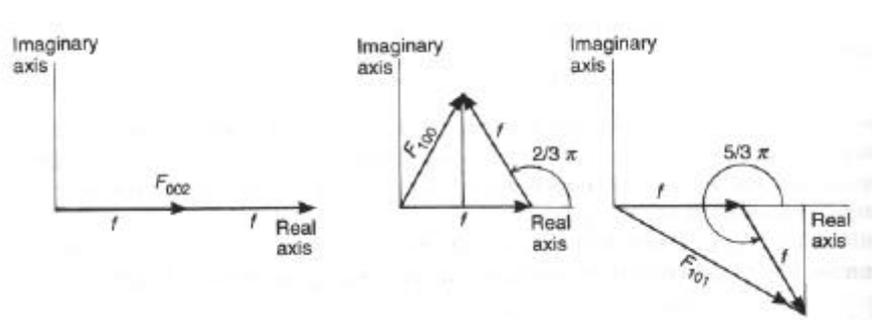
$$F_{101} = f [1 + \exp[2\pi i(1/3 + 1/2)]] = f [1 + \cos(5/3\pi) + i \sin(5/3\pi)] = f(1.5 - i0.866)$$

Le intensità, proporzionali a  $|F_{hkl}|^2$ , saranno date da:

$$I_{002} = 2f2f = 4f^2$$

$$I_{100} = [f(0.5 + i0.866)][f(0.5 - i0.866)] = f^2$$

$$I_{101} = [f(1.5 - i0.866)][f(1.5 + i0.866)] = 3f^2$$



N.B. Le intensità sono **numeri reali** anche se  $F_{hkl}$  sono **complessi**. La misura sperimentale delle intensità **non permette** la determinazione della **fase** associata ad ogni riflesso.

**Esempio #3: Realtà dei fattori di struttura di cristalli centrosimmetrici  
(con l'origine sul centro di simmetria)**

- Per ogni atomo di coordinate frazionarie  $(u_A, v_A, w_A)$  ce n'è uno di coordinate frazionarie  $(-u_A, -v_A, -w_A)$
- Per ogni atomo con angolo di fase  $+\phi$ , ce n'è uno con angolo di fase  $-\phi$
- Per ogni coppia di atomi centrosimmetrici,

$$F_{hkl} = f \exp [2\pi i (hu_A + kv_A + lw_A)] + f \exp [2\pi i (-hu_A - kv_A - lw_A)] =$$

$$= f \exp [2\pi i (hu_A + kv_A + lw_A)] + f \exp [-2\pi i (hu_A + kv_A + lw_A)] =$$

somma di un complesso col suo coniugato: i termini in seno spariscono:

$$F_{hkl} = 2f \cos [2\pi (hu_A + kv_A + lw_A)] \quad \text{numero reale}$$

- Sommando su ogni coppia di atomi si sommano numeri reali

$$F_{hkl} = \sum_{N/2} f_i \cos [2\pi (hu_i + kv_i + lw_i)]$$

**Corollario:** la distribuzione delle intensità diffratte da un cristallo centrosimmetrico è anch'essa *centrosimmetrica*.

**Problema:** come è la distribuzione delle intensità di un cristallo acentrico?

*Per un solo atomo in cella, calcoliamo separatamente  $I_{(+h+k+l)}$  e  $I_{(-h-k-l)}$*

$$I_{(+h+k+l)} = F_{(+h+k+l)} F_{(+h+k+l)}^* = f \exp[2\pi i(hu+kv+lw)] f \exp[-2\pi i(hu+kv+lw)] =$$

$$= f \exp[2\pi i(hu+kv+lw)] f \exp[2\pi i(-hu-kv-lw)]$$

$$I_{(-h-k-l)} = F_{(-h-k-l)} F_{(-h-k-l)}^* = f \exp[2\pi i(-hu-kv-lw)] f \exp[-2\pi i(-hu-kv-lw)] =$$

$$= f \exp[2\pi i(-hu-kv-lw)] f \exp[2\pi i(hu+kv+lw)]$$

Ovvero:  $F_{(+h+k+l)} = F_{(-h-k-l)}^*$  e  $F_{(+h+k+l)}^* = F_{(-h-k-l)}$ , da cui:  $I_{(+h+k+l)} = I_{(-h-k-l)}$

*Legge di Friedel:* La distribuzione delle intensità diffratte da un cristallo, **centrico od anche acentrico**, è sempre *centrosimmetrica*

- N.B. **Se e solo se  $f$  è reale** (in assenza di assorbimento..)
- In presenza di assorbimento,  $f = f_0 + f' + if''$  ( $f$  è complesso, ma  $f''$  è di solito piccolo..): la legge di Friedel è (quasi) vera..
- Le correzioni  $f'$  ed  $f''$  sono i fattori di diffusione **anomala**: **non** dipendono da  $\sin\theta/\lambda$ , ma dall'*energia* della radiazione incidente.
- La presenza di un centro di simmetria nella distribuzione delle intensità, qualsiasi sia la simmetria reale del cristallo, implica che gruppi puntuali non centrosimmetrici non possono essere distinti da quelli centrici
- Dei 32 gruppi puntuali cristallografici, solo 11 contengono un centro di simmetria: sono i cosiddetti gruppi Laue

Crystal system	Laue point group and centrosymmetric point group	Non-centrosymmetric point groups belonging to the Laue point group
Cubic (two Laue point groups)	$m\bar{3}m$ $m\bar{3}$	432 $\bar{4}3m$ 23
Tetragonal (two Laue point groups)	$4/m\bar{m}m$ $4/m$	422 $4mm$ $\bar{4}2m$ 4 $\bar{4}$
Orthorhombic	$m\bar{m}m$	222 $mm2$
Trigonal (two Laue point groups)	$3m$ 3	32 $3m$ 3
Hexagonal (two Laue point groups)	$6/m\bar{m}m$ $6/m$	622 $6mm$ $\bar{6}m2$ 6 $\bar{6}$
Monoclinic	$2/m$	2 $m$
Triclinic	$\bar{1}$	1

- Esistono comunque tecniche più raffinate (scattering anomalo) o di analisi statistica delle intensità che permettono 'ipotesi' di simmetria centrica od acentrica.

In pratica:

- La misura delle  $I_{hkl}$  permette di calcolare  $|F_{hkl}|$ , ma non la sua fase.
- Nota la struttura, è possibile calcolare  $|F_{hkl}|$ , la sua fase, ed  $I_{hkl}$
- Determinare la struttura ... vuol dire **assegnare la fase** a ciascun riflesso per cui si è misurata  $I_{hkl}$
- Tipicamente, si raccoglie un numero alto di  $I_{hkl}$  (1000-100000), per poi risolvere la struttura (risolvendo **il problema della fase**) per molecole di 10 – 200 atomi circa.

In prima approssimazione:

$$I_{hkl} = k |F_{hkl}|^2$$

In realtà:

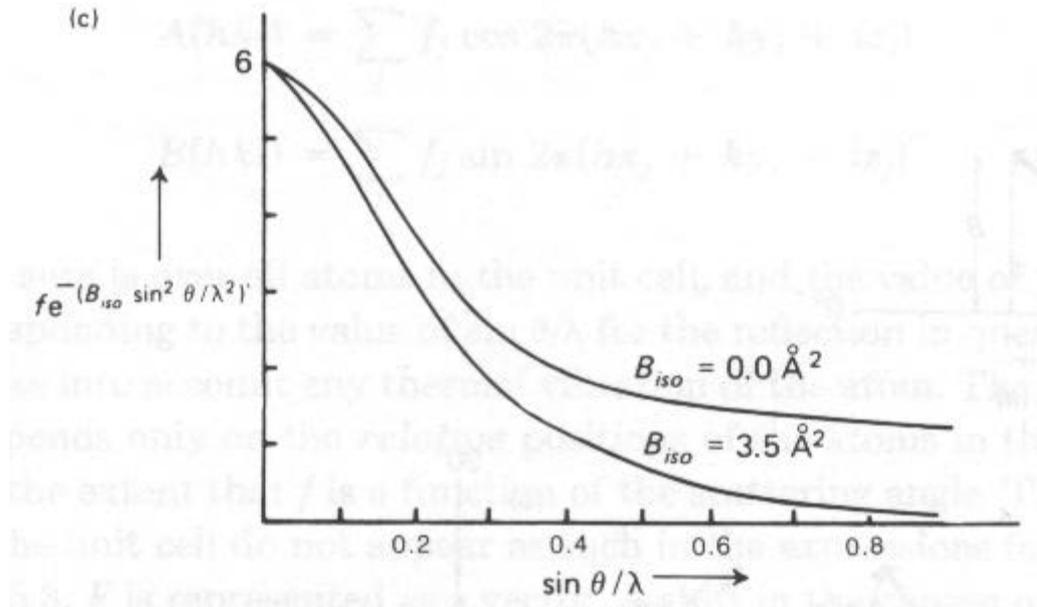
$$I_{hkl} = k |F_{hkl}|^2 (Lp)(Abs)$$

Dove:

- (Lp) è un fattore trigonometrico conosciuto (e che dipende dal tipo di strumento), che tiene conto della velocità (angolare) di scansione  $\omega$  (detto *fattore di Lotentz L* o *fattore cinetico*) e della polarizzazione indotta da un eventuale monocromatore (p). (Lp) è *indipendente* dalla struttura cristallina.
- (Abs) è un fattore di attenuazione dei raggi primario e diffratto dovuto all'assorbimento (tipo Lambert-Beer  $I = I_0 \exp^{-\mu x}$  che va integrato su tutto il *volume* del cristallo per tutti i differenti cammini ottici). (Abs) *dipende fortemente* dalla **forma** e dalle **dimensioni** del cristallo e dalla sua **composizione** chimica. Solo per cristalli *sferici* la correzione dipende solo da  $\theta$  (ovvero da  $d^*_{hkl}$ , e non è vettoriale..).
- $|F_{hkl}|$  in realtà è il fattore di struttura per atomi *a riposo*,  $|F_{novib}|$ . Dato che *ad ogni temperatura*, tutti gli atomi si muovono, se  $\langle u^2 \rangle$  è lo spostamento quadratico medio per un moto armonico **isotropo** intorno alla posizione di equilibrio (in  $\text{\AA}^2$ ):

$$|F_{hkl}| = |F_{novib}| \exp(-B_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad \text{e} \quad B_{iso} = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (\text{in } \text{\AA}^2)$$

- Tipicamente, a T ambiente cristalli ionici hanno  $0.5 < B_{iso} < 2.0$
- Tipicamente, a T ambiente cristalli molecolari hanno  $3.0 < B_{iso} < 6.0$   
 $B_{iso} = 3.5$  significa  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  di  $0.21 \text{ \AA}$  (10-15% di  $d_{(A-A)}$  1-2.5  $\text{\AA}$ )
- Ovvero, ad alto  $\theta$  ( $>25^\circ$  con tipica radiazione Mo- $K_\alpha$ ), cristalli ionici mostrano intensità diffratta e cristalli molecolari no!



Quindi, il valore ‘corretto’ di  $I_{hkl}$  che dipende **solo dalla struttura e dal movimento degli atomi**, ma **non** dall’esperimento e dalla forma e dimensioni del campione è:

$$I_{\text{corr}} = I_{\text{hkl}} / (\text{Abs})(Lp) = k |F_{\text{hkl}}|^2$$

- Se riusciamo a stimare  $k$  (Metodo di Wilson o Wilson Plot, che stima anche un  $\langle B \rangle$  medio), possiamo *misurare*:

$$|F_{\text{hkl}}| = (I_{\text{corr}}/k)^{1/2} \quad \text{in scala assoluta (elettroni!),}$$

che è uno degli ingredienti fondamentali per *tentare* di assegnare le fasi e risolvere la struttura.

Dalle formule viste, in ogni nodo del reticolo reciproco, esiste un’intensità diffratta che contiene il contributo di tutti gli atomi in cella, in termini di specie atomica ( $f_j$ ), coordinate ( $u_j, v_j, w_j$ ) e moto termico ( $\langle B \rangle$  o  $B_j$ ).

## Cristalli reali

1. Diversamente dai cristalli ideali, hanno dimensioni **finite**
2. Il numero di celle contigue è 'limitato'

Dalla teoria della diffrazione ottica:

- La larghezza dei picchi principali dipende da quanto è grande  $N$  (numero di righe in un reticolo, o numero di fenditure)
- Se  $N$  non è particolarmente grande, compaiono minimi e massimi secondari, tanto più importanti quanto è basso  $N$

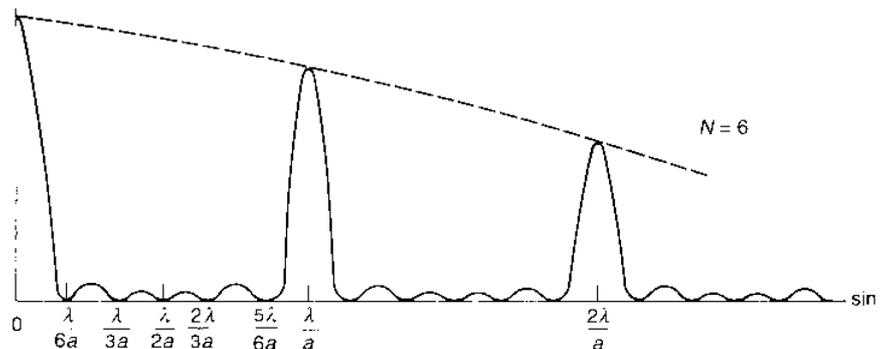
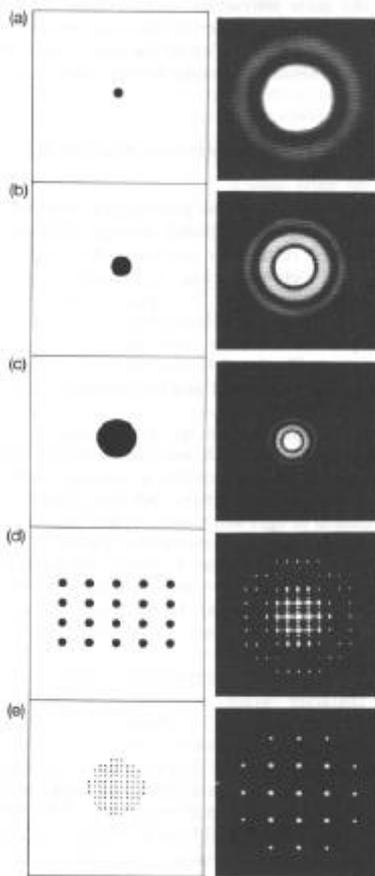


Fig. 7.9. Diagram of the diffraction pattern from a grating (drawn on one side of the direct beam) consisting of  $N$  narrow slits of spacing  $a$ . Between the principal maxima there are  $(N - 2)$  subsidiary maxima or fringes. The diagram is drawn for  $N = 6$  (modified from *Optics* by E. Hecht and A. Zajac, Addison-Wesley, 1980).

- Per la diffrazione di raggi X, se  $N$  è piccolo, i punti reticolari in cui si ha diffrazione non-nulla sono dei '*nodi con dimensione*'; pertanto, essi attraversano la sfera di Ewald non 'istantaneamente' (all'angolo  $\theta$ ), ma a anche a valori angolari leggermente diversi ( $\theta + d\theta$ )
- Cristalli piccoli (tipicamente  $<1 \mu\text{m}$ ) hanno picchi *allargati*. Rispetto alla risoluzione strumentale ( $d\theta_S$ ), il picco ha una larghezza effettiva (sperimentale)  $d\theta_E = d\theta_S + d\theta_C$  [ $d\theta_C = d\theta_C(\text{Campione})$ ] o, in qualche caso,  $d\theta_E^2 = d\theta_S^2 + d\theta_C^2$ .

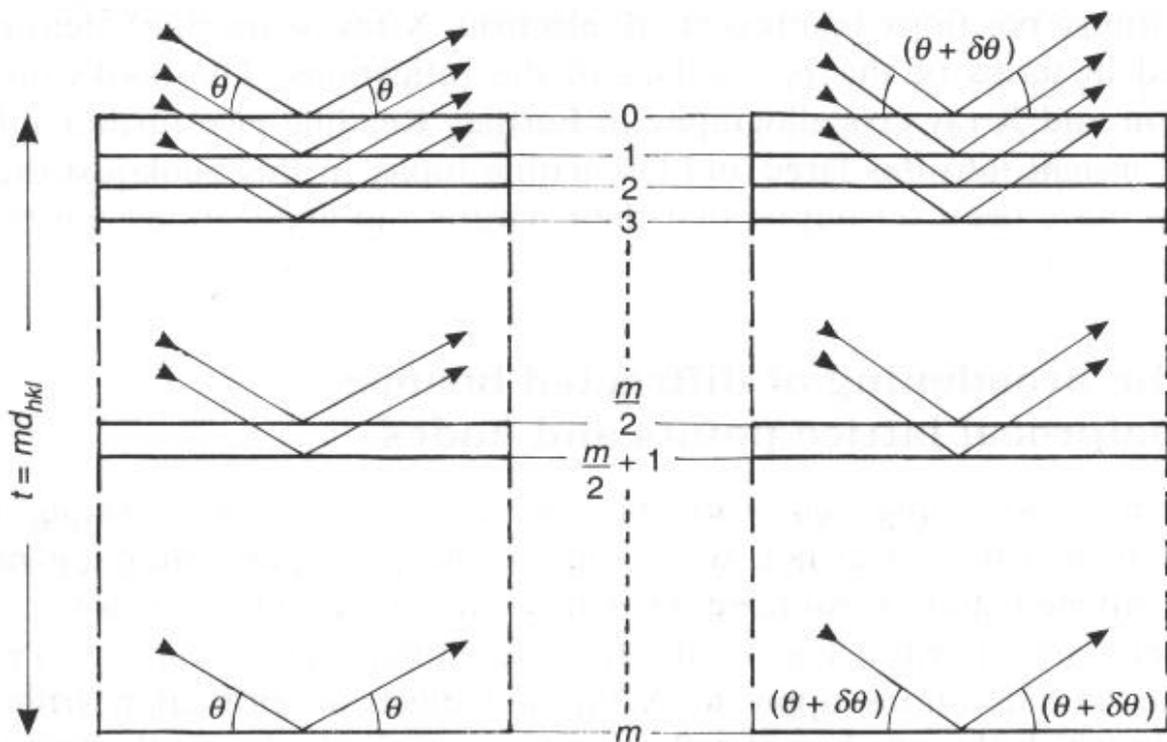
**Problema:** come si può quantificare l'allargamento  $d\theta_c$  e valutare  $N$ ?

- Si prenda un cristallo finito, di dimensione  $t$  nella direzione normale ai piani  $d_{hkl}$
- Se ci sono  $m$  piani,  $md_{hkl} = t$

I caso

- Immaginiamo che il cristallo sia in condizioni di riflessione (del 1° ordine) di Bragg, per cui:  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$
- Tra i piani 0 ed 1, il  $\Delta C.O.$  è  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$
- Tra i piani 0 e 2, il  $\Delta C.O.$  è  $4d_{hkl}\sin\theta = 2\lambda$
- Tra i piani 0 e  $k$ , il  $\Delta C.O.$  è multiplo di  $2d_{hkl}\sin\theta =$  multiplo di  $\lambda$

Ovvero: tutti i piani sono in condizioni di interferenza **costruttiva**



## II caso

- Immaginiamo che il cristallo sia **QUASI** in condizioni di riflessione (del 1° ordine) di Bragg, per cui:  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$
- Tra i piani 0 ed 1, il  $\Delta C.O.$  è **QUASI**  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$   
(Interferenza costruttiva)
- Tra i piani 0 e 2, il  $\Delta C.O.$  è **QUASI**  $4d_{hkl}\sin\theta = 2\lambda$   
(Interferenza **un po' meno** costruttiva)
- Tra i piani 0 e k, il  $\Delta C.O.$  finisce per non essere più **QUASI** multiplo di  $2d_{hkl}\sin\theta = \text{QUASI}$  multiplo di  $\lambda$ , ma, più k si allontana da 0, si rischia che ci siano piani con  $\Delta C.O.$  **semiintero!**

**Problema:** per che valore di k ciò succede?

- Accoppiamo i raggi diffratti dal piano 0 e dal piano m/2:
- All'angolo di Bragg:  $(m/2)\lambda = (m/2)2d_{hkl}\sin\theta$   
(Interferenza costruttiva)
- Si ha interferenza distruttiva all'angolo  $(\theta + d\theta)$  quando invece:  
 $(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2)2d_{hkl}\sin(\theta + d\theta)$
- Questo è anche l'angolo per cui interferiscono fuori fase i piani (1 e m/2+1); (2 e m/2+2), etc.
- In pratica,  $(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2)2d_{hkl}\sin(\theta + d\theta)$  ci dà la condizione angolare per cui i raggi diffratti danno interferenza distruttiva su *tutto il cristallo*.

$$(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2)2d_{hkl}\sin(\theta + d\theta) = (m/2)2d_{hkl}(\sin\theta\cos d\theta + \cos\theta\sin d\theta)$$

Per piccoli angoli  $d\theta$ ,  $\cos d\theta \approx 1$  e  $\sin d\theta \approx d\theta$

$$(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2)2d_{hkl}\sin\theta + (m/2)2d_{hkl}\cos\theta d\theta \quad \text{ovvero:}$$

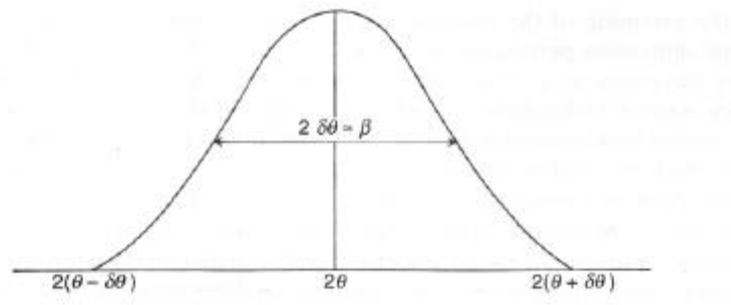
$$\lambda/2 = (m/2)2d_{hkl}\cos\theta d\theta \quad \lambda = (m)2d_{hkl}\cos\theta d\theta = 2t\cos\theta d\theta$$

da cui:  $2d\theta = \lambda/t\cos\theta$

**Equazione di Scherrer**

spesso modificata in  $2d\theta = k\lambda/t\cos\theta$  e  $k \approx 0.9$  (o meno).

Spesso si associa alla larghezza di un picco la FWHM o  $\beta \approx 2d\theta$



$$2d\theta = \beta = \lambda/t\cos\theta, \quad \text{or:} \quad t_{hkl} = \lambda/\beta\cos\theta_{hkl}$$

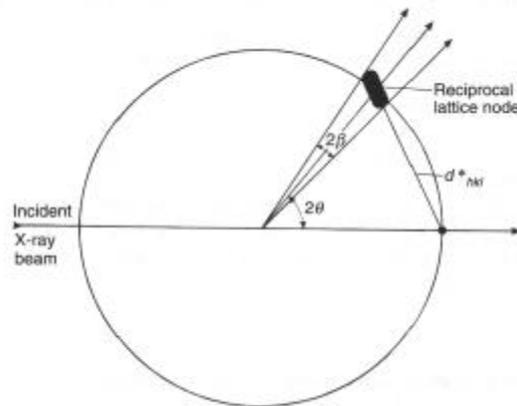
Nella costruzione di Ewald, per un nodo di dimensioni NON puntiformi, ma spesso  $t$  (nella direzione  $\mathbf{d}^*_{hkl}$ ):

Dato che  $|\mathbf{d}^*_{hkl}| = d^*_{hkl} = 2\sin\theta/\lambda$

$$\delta(d^*_{hkl}) = \delta(2\sin\theta/\lambda) = 2\cos\theta/\lambda \, d\theta$$

Ovvero:

$$\delta(d^*_{hkl}) = 2\cos\theta/\lambda \, \lambda/2t\cos\theta = 1/t = t^{-1}$$



- Le dimensioni del nodo lungo (hkl) sono il reciproco dello spessore del cristallo in (hkl)
- Corollario: **la forma tridimensionale del nodo è determinata dalla forma tridimensionale del cristallo!**
- Cristalli 3D infiniti                      i nodi sono puntiformi
- Cristalli 2D infiniti                      i 'nodi' sono linee                      strutture a **strati**
- Cristalli 1D infiniti                      i 'nodi' sono piani                      polimeri *stirati*
- Oggetti 0D (amorfi, gas)                      non ci sono nodi!