

Cristallografia roengtenografica

A cura di Francesco Abbona

La cristallografia roengtenografica si occupa della interazione dei raggi X con i cristalli ed è una premessa necessaria alla cristallografia strutturale, che si occupa invece in modo esplicito dei principi e dei metodi di determinazione delle strutture cristalline, cioè della disposizione degli atomi (o degli ioni) nella cella elementare.

La struttura di una sostanza cristallina è nota quando

1. sono note le costanti reticolari della cella;
2. è noto il gruppo spaziale;
3. sono note le coordinate degli atomi contenuti nella cella.

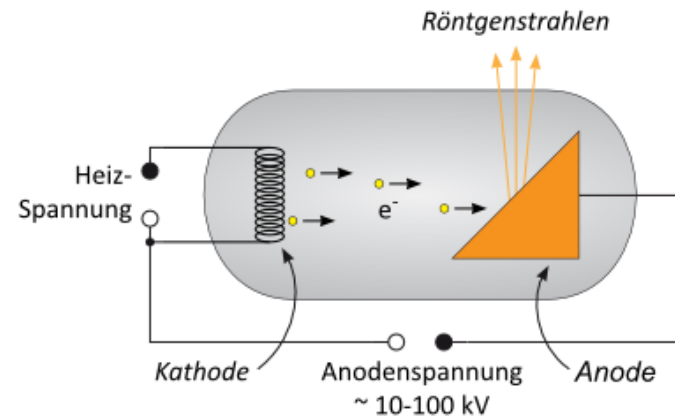
A questi risultati si arriva utilizzando **i raggi X**

ed anche **neutroni** ed **elettroni**

Raggi X

I **raggi X** furono scoperti dal fisico tedesco W.C. **Roengten** nel **1895** studiando l'effetto di scariche elettriche in gas a bassa pressione.

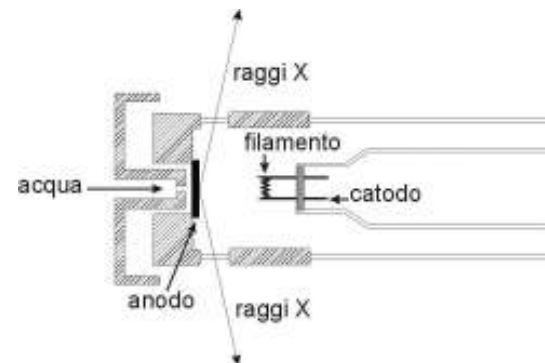
Gli elettroni, emessi da un filamento riscaldato da una corrente elettrica in un'ampolla sotto vuoto (inizialmente gas a bassa pressione), sono accelerati da una forte differenza di potenziale (40-60 kV) e urtando contro l'anticatodo (o anodo) generano i raggi X.



Uno dei primi tubi a raggi X usati da Roengten.

A destra, in alto, lo schema di funzionamento.

In basso, lo schema di un moderno tubo a raggi X.



Proprietà dei raggi X determinate da Roengten

1. Sono assorbiti dalla materia, tanto maggiormente quanto più alto è il peso atomico degli elementi costituenti.
2. Impressionano le lastre fotografiche.
3. Ionizzano l'aria e i gas che attraversano.
4. Sono diffusi dalla materia.

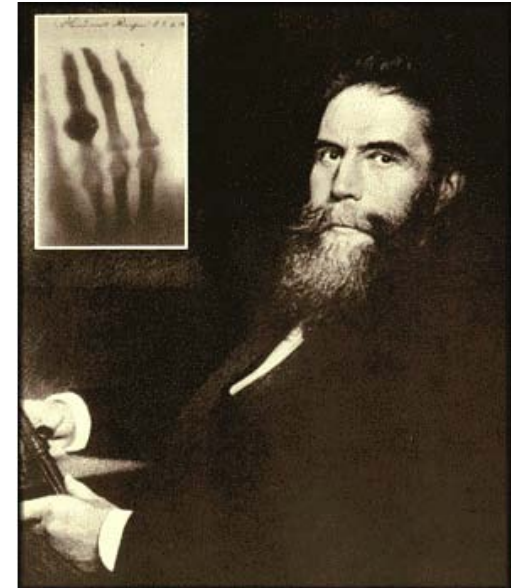
Però Roengten non riuscì a farli né riflettere né diffrangere. Né si possono focalizzare con lenti avendo i solidi indici di rifrazione per i raggi X molto vicino a 1.

Sono onde o corpuscoli ?

Se fossero radiazioni, che tipo di radiazioni ?

Trasversali o longitudinali ?

Per questo Roengten li chiamò **raggi X**: una incognita!



Una delle prime radiografie fu fatta alla mano della moglie di Roengten (qui ritratto). Immediate furono le applicazioni mediche, specie in ortopedia durante la guerra 1915-18.

Ricerche sui raggi X

- I **raggi X** possono essere sottoposti a **diffrazione**?
Se sì → natura ondulatoria
- Per la diffrazione di una radiazione occorre un reticolo che abbia fenditure le cui aperture debbono essere dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) dei raggi usati.

Premessa - Diffrazione della luce

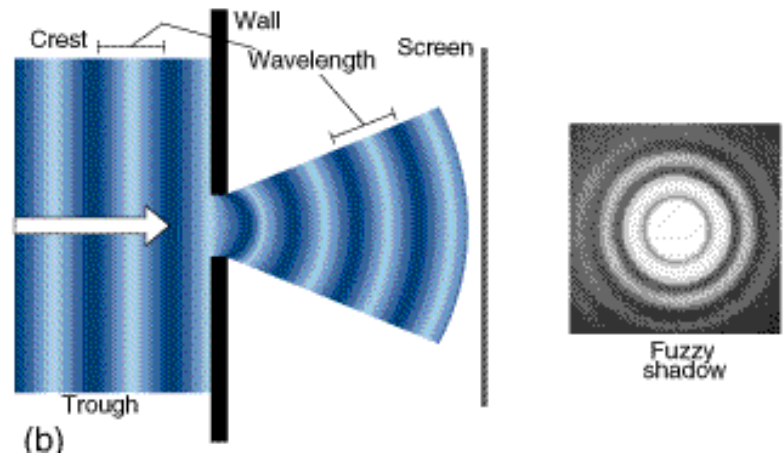
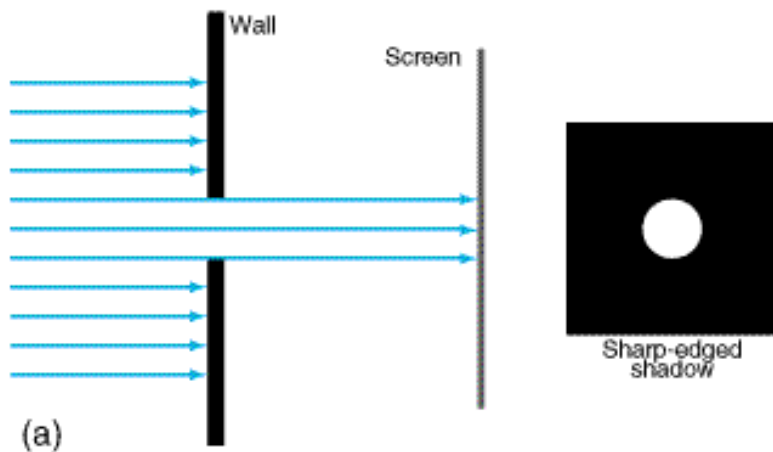
Per diffrangere la **luce** ($\lambda = 4000\text{-}8000 \text{ \AA}$) occorre un reticolo con fenditure di $4000\text{-}8000 \text{ \AA}$, cioè con almeno un migliaio di incisioni per mm, tutte equidistanti, cosa che si può fare meccanicamente.

N.B. I cristallografi usano l' $\text{\AA}$ ($= 10^{-10} \text{ m}$)
i fisici il nm ($= 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$)

1. Passaggio della **luce** attraverso **una fenditura** circolare

(a) Se la fenditura è sufficientemente grande, la luce prosegue senza deviazioni.

(b) Se la fenditura è piccola, si osserva alternanza di anelli luminosi e scuri intorno al foro centrale → è il fenomeno della **diffrazione**

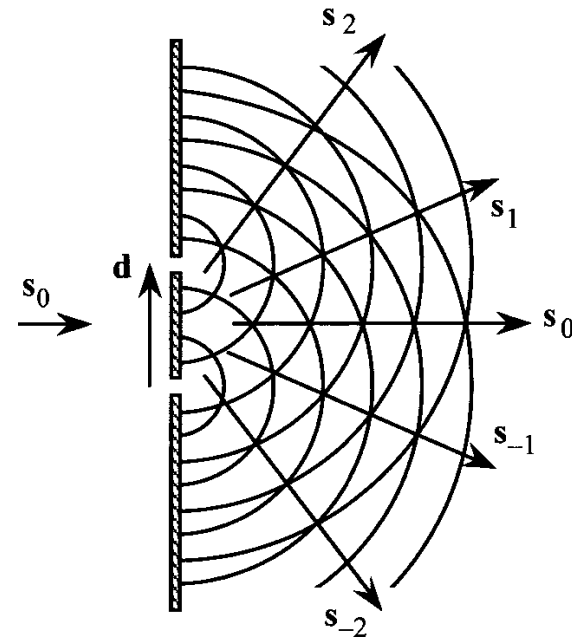


2. Diffrazione della **luce** causata da **due fenditure** puntiformi

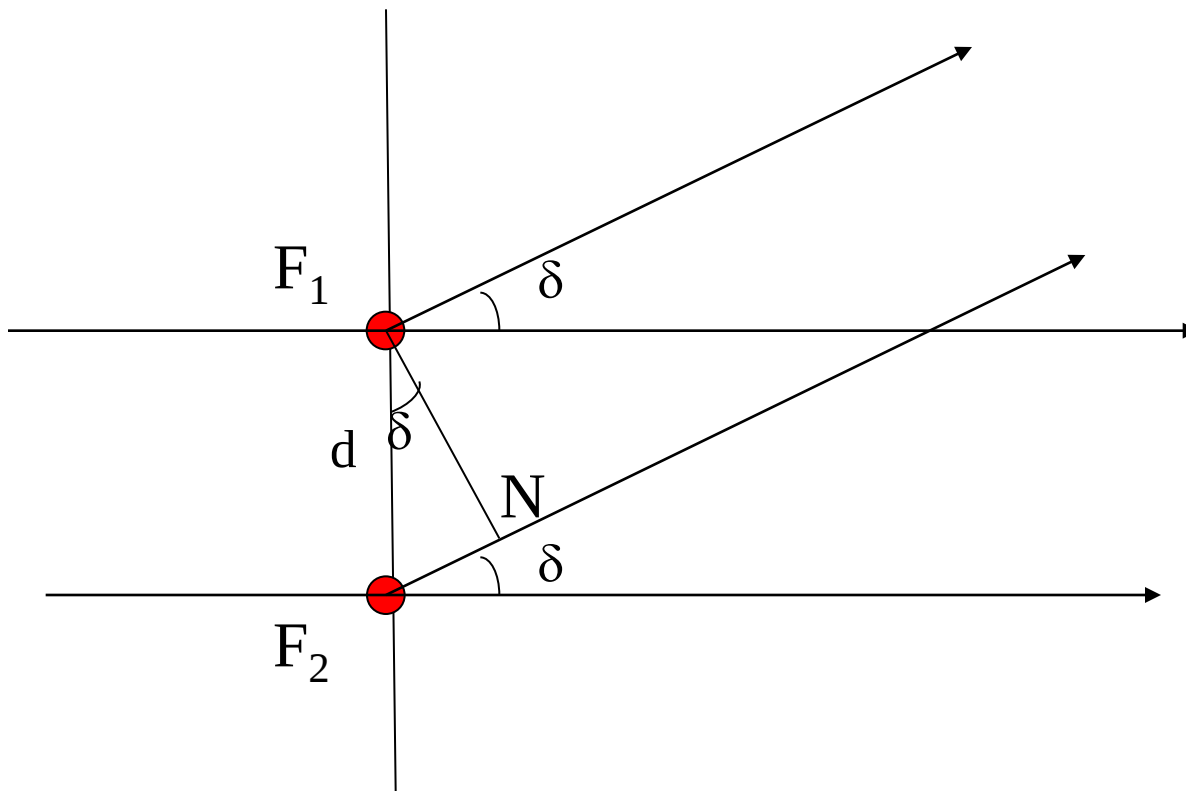
Sullo schermo, in cui sono praticati due forellini a distanza d , incide un fascio di onde piane parallele con lunghezza d'onda λ . I due fori diventano origine di onde secondarie sferiche (principio di Huygens) che al di là dello schermo interferiscono formando onde diffratte in diverse direzioni.

s_0 , onda incidente

s_1, s_2, s_{-1}, s_{-2} direzione dei massimi di diffrazione



Qual è la condizione per l' **interferenza** delle onde?



Condizioni di diffrazione della luce

d , distanza tra le due fenditure

La condizione di diffrazione nella direzione δ è che la **differenza di cammino** F_2N tra le onde diffratte e le onde incidenti sia uguale a un **numero intero** n di lunghezze d'onda: cioè deve essere $\rightarrow F_2N = n \lambda$

Dal triangolo $F_2NF_1 \rightarrow F_2N = d \sin \delta$ ossia $n \lambda = d \sin \delta$, da cui

$$\sin \delta = n \lambda / d$$

$\rightarrow$ Perché ci sia diffrazione nella direzione δ occorre che λ e d siano **dello stesso ordine di grandezza**.

Ricerche sulla diffrazione dei raggi X

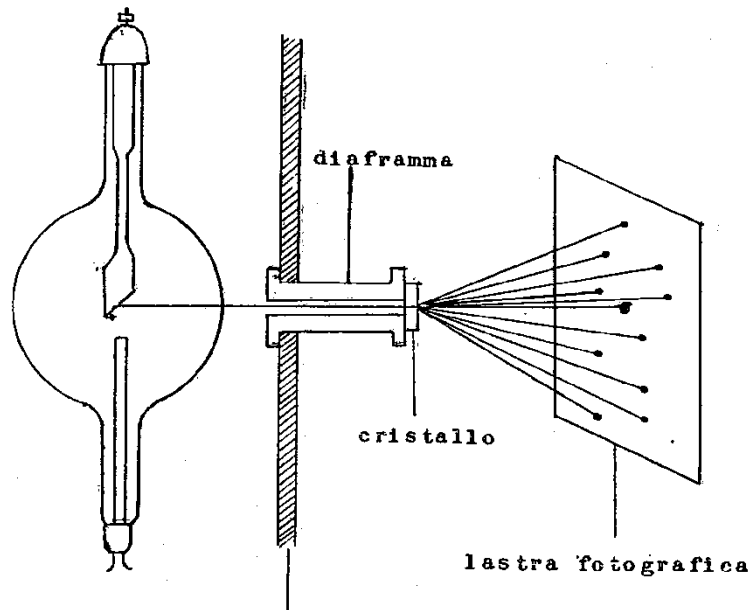
- Da esperimenti condotti in particolari condizioni critiche, si dedusse che se i raggi X sono onde (come inducevano a supporre detti esperimenti), allora la lunghezza d'onda: $\lambda = \sim 1/1000$ di quella della luce, e quindi anche d . Se così è, impossibile preparare un reticolo del genere per via meccanica. Come risolvere il problema ?
- **Nel 1912 a Monaco** un giovane studente, Ewald, stava studiando il passaggio delle onde elettromagnetiche nei reticoli cristallini. Si rivolse a **Max von Laue** (1869-1960), fisico teorico, per discutere l'argomento.
- Dal colloquio con Ewald Laue ebbe una **intuizione**: se le distanze d tra i nodi dei reticoli sono dello stesso ordine della lunghezza d'onda λ dei raggi X, allora si possono usare **i cristalli come reticolo di diffrazione dei raggi X**.
- Era noto, infatti, da calcoli effettuati su NaCl che la distanza d tra gli atomi doveva essere di circa 10^{-8} cm, mentre λ dei raggi X di circa 10^{-9} cm.

L'esperimento di Laue (1912)

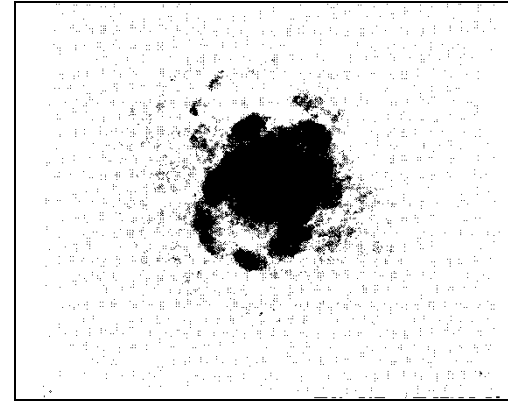
Laue suggerì a due fisici sperimentali, Friedrich e Knipping, di indirizzare un fascio di raggi X perpendicolarmente a una lamina cristallina e porre una lastra fotografica dietro la lamina. Fu scelta la calcantite, solfato di rame triclinico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).



Max von Laue
(1869-1960)



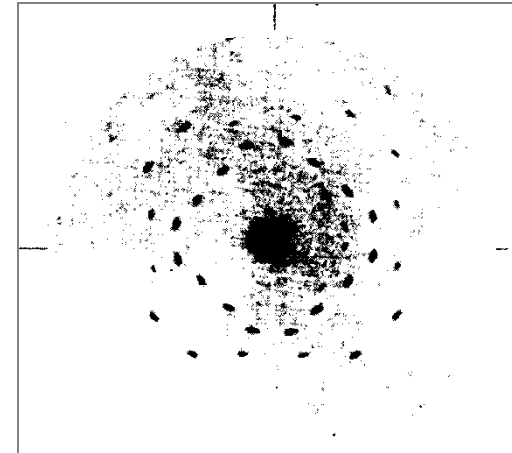
Il primo risultato fu incerto.
Intorno a una grossa macchia centrale,
c'erano sparse macchie, alcune diffuse.



**Primo spettro di diffrazione –
dato dalla calcantite**

Ma sostituita la lamina di calcantite
con una di sfalerite, ZnS , minerale
cubico, apparvero chiare delle
macchie disposte intorno alla
macchia centrale, generata dai raggi
diretti → **effetti di diffrazione.**

Successo!



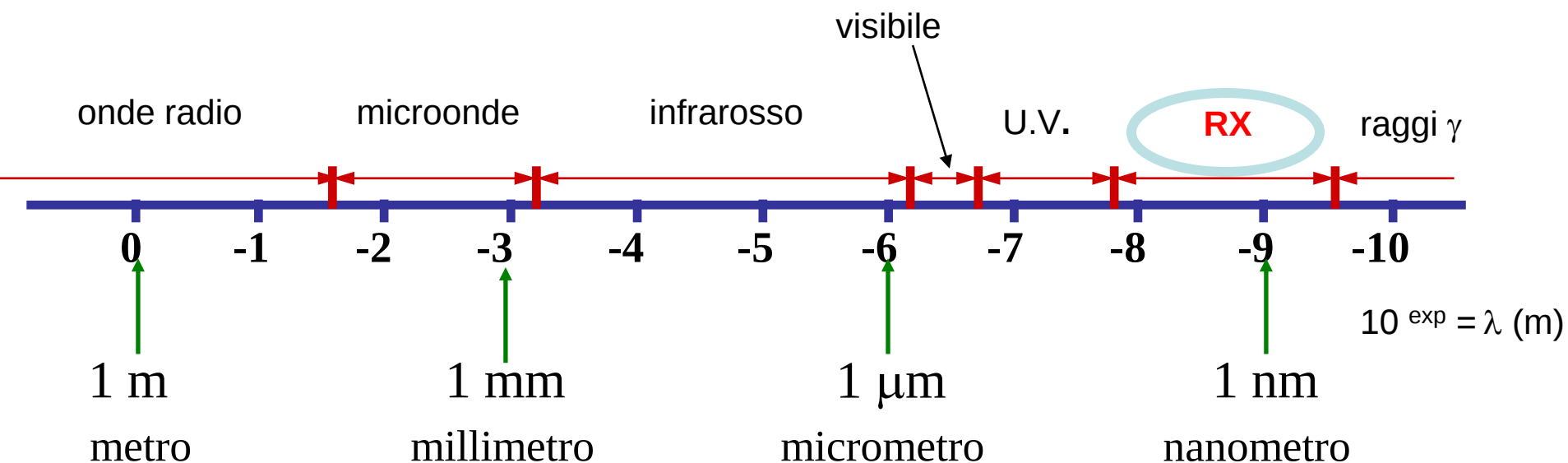
**Spettro di diffrazione - dato da
una lamina (100) di sfalerite**

Conseguenze dell'esperimento di Laue – (premio Nobel per la fisica nel 1914)

- I raggi X sono **radiazioni trasversali** con λ dell'ordine dell'Å
(1 Å = 10^{-8} cm)
- I cristalli hanno **struttura reticolare** come intuito e descritto da Bravais, con distanze interplanari anch'esse dell'ordine dell'Å

Ebbe così inizio una serie crescente e feconda di ricerche, che aprì la strada verso la conoscenza della struttura della materia a livello atomico, che era stata la meta ambita e il sogno degli studiosi da tempo immemorabile.

I raggi X non sono che una porzione dello spettro elettromagnetico delle radiazioni.



Raggi X:

$$0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA} \quad (0.01 - 10 \text{ nm})$$

Energia tra $100 > E > 0.1 \text{ keV}$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Le equazioni di Laue (1912)

Come interpretare i risultati sperimentali ottenuti ?

Una difficoltà derivava dal fatto che i reticoli ottici sono unidimensionali, mentre quelli cristallini sono tridimensionali.

Fu lo stesso Laue che cercò la soluzione considerando la **diffrazione** dei raggi X **da parte del reticolo**:

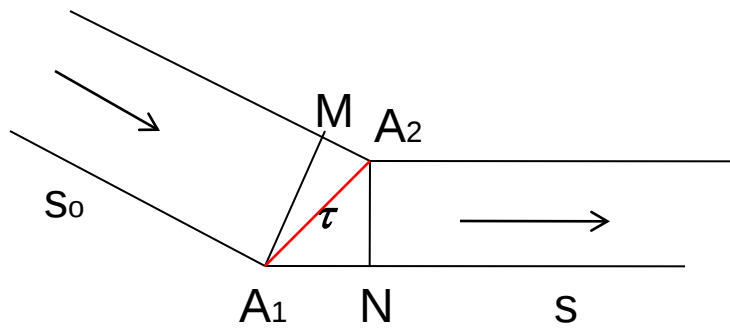
Siano A_1 , A_2 due nodi di un filare di un reticolo **primitivo**, collegati dal vettore τ

$$\vec{\tau} = u \vec{\tau}_1 + v \vec{\tau}_2 + w \vec{\tau}_3$$

dove $\tau_1 \tau_2 \tau_3$ sono i vettori di traslazione del reticolo; u, v, w numeri interi

Su questo filare incidono raggi X paralleli, con fronte d'onda A_1M , individuati dal vettore s_0 ($|s_0| = 1$):

Condizione di diffrazione: la differenza di cammino tra i raggi diffratti (fronte d'onda NA₂) e i raggi incidenti deve esse uguale a un numero intero di lunghezze d'onda, cioè:



$$A_1N - MA_2 = n\lambda$$

A₁N è la proiezione di A₁A₂ su s: $\vec{\tau} \times \vec{s}$
A₂M è la proiezione di A₁A₂ su s₀: $\vec{\tau} \times \vec{s}_0$

cioè

$$A_1N - MA_2 = \vec{\tau} \times \vec{s} - \vec{\tau} \times \vec{s}_0 = n\lambda$$

da cui

$$\vec{\tau} \times (\vec{s} - \vec{s}_0) = n\lambda$$

Ponendo $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$

si ottiene

$$\vec{\tau} \times \vec{S} = n\lambda \tag{1}$$

Ricordando

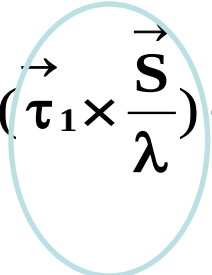
$$\vec{\tau} = \mathbf{u} \vec{\tau}_1 + \mathbf{v} \vec{\tau}_2 + \mathbf{w} \vec{\tau}_3$$

Sostituendo τ in (1) si ha

$$(u \vec{\tau}_1 + v \vec{\tau}_2 + w \vec{\tau}_3) \times \vec{S} = n\lambda$$

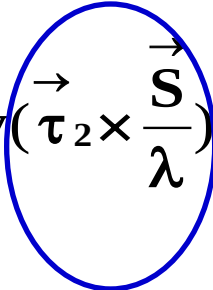
Dividendo ambo i membri per λ

$$\mathbf{u} \left(\vec{\tau}_1 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} \right) + \mathbf{v} \left(\vec{\tau}_2 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} \right) + \mathbf{w} \left(\vec{\tau}_3 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} \right) = \mathbf{n}$$



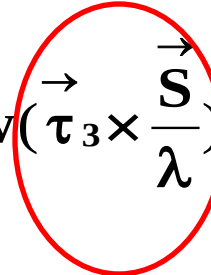
 $\downarrow$

 $\mathbf{h}$



 $\downarrow$

 $\mathbf{k}$



 $\downarrow$

 $\mathbf{l}$

Poiché n, u, v, w sono numeri interi, e poiché tutto il reticolo deve diffrangere in direzione $\mathbf{s}$, i termini tra parentesi debbono essere anch'essi uguali a numeri interi.

Si ricavano così le

Equazioni di Laue

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\tau}_1 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} = \mathbf{h} \\ \vec{\tau}_2 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} = \mathbf{k} \\ \vec{\tau}_3 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} = \mathbf{l} \end{array} \right.$$

Cosa significano queste equazioni?

Interpretazione geometrica delle equazioni di Laue

Si parte dalle equazioni di Laue

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\tau}_1 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} = \mathbf{h} \\ \vec{\tau}_2 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} = \mathbf{k} \\ \vec{\tau}_3 \times \frac{\vec{S}}{\lambda} = \mathbf{l} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{si porta } \lambda \text{ a 2}^\circ \text{ membro}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{\tau}_1 \times \vec{S} = h\lambda \\ \vec{\tau}_2 \times \vec{S} = k\lambda \\ \vec{\tau}_3 \times \vec{S} = l\lambda \end{array} \right. \xrightarrow[\text{con } (\vec{S} - \vec{S}_0)]{\text{si sostituisce } \vec{S}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{\tau}_1 \times (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda \\ \vec{\tau}_2 \times (\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda \\ \vec{\tau}_3 \times (\vec{S} - \vec{S}_0) = l\lambda \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\tau}_1 \times (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda \\ \vec{\tau}_2 \times (\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda \\ \vec{\tau}_3 \times (\vec{S} - \vec{S}_0) = l\lambda \end{array} \right. \xrightarrow{\text{ossia}} \left\{ \begin{array}{l} \left(\vec{\tau}_1 \times \vec{S} - \vec{\tau}_1 \times \vec{S}_0 \right) = h\lambda \\ \left(\vec{\tau}_2 \times \vec{S} - \vec{\tau}_2 \times \vec{S}_0 \right) = k\lambda \\ \left(\vec{\tau}_3 \times \vec{S} - \vec{\tau}_3 \times \vec{S}_0 \right) = l\lambda \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} \left(\vec{\tau}_1 \times \vec{s} - \vec{\tau}_1 \times \vec{s}_0 \right) = h\lambda \\ \left(\vec{\tau}_2 \times \vec{s} - \vec{\tau}_2 \times \vec{s}_0 \right) = k\lambda \\ \left(\vec{\tau}_3 \times \vec{s} - \vec{\tau}_3 \times \vec{s}_0 \right) = l\lambda \end{cases}$$

Eseguiamo i prodotti scalari $\tau \times S$

Siano $\mu_1 \mu_2 \mu_3$ gli angoli formati da $\tau_1 \tau_2 \tau_3$ con s_0

Siano $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ gli angoli formati da $\tau_1 \tau_2 \tau_3$ con s

Ricordando che $|\tau_1|=a, |\tau_2|=b, |\tau_3|=c, |s|=1, |s_0|=1$
dalla prima equazione si ottiene:

$$\tau_1 \times s = |\tau_1| \cdot |s| \cdot \cos \nu_1 = a \cos \nu_1 \quad \tau_1 \times s_0 = |\tau_1| \cdot |s_0| \cdot \cos \mu_1 = a \cos \mu_1$$

per cui $a \cos \nu_1 - a \cos \mu_1 = h\lambda$ e quindi $a(\cos \nu_1 - \cos \mu_1) = h\lambda$

Operando in modo analogo per τ_2 e τ_3 , le equazioni di Laue diventano:

$$\begin{cases} a (\cos \nu_1 - \cos \mu_1) = h \lambda \\ b (\cos \nu_2 - \cos \mu_2) = k \lambda \\ c (\cos \nu_3 - \cos \mu_3) = l \lambda \end{cases}$$

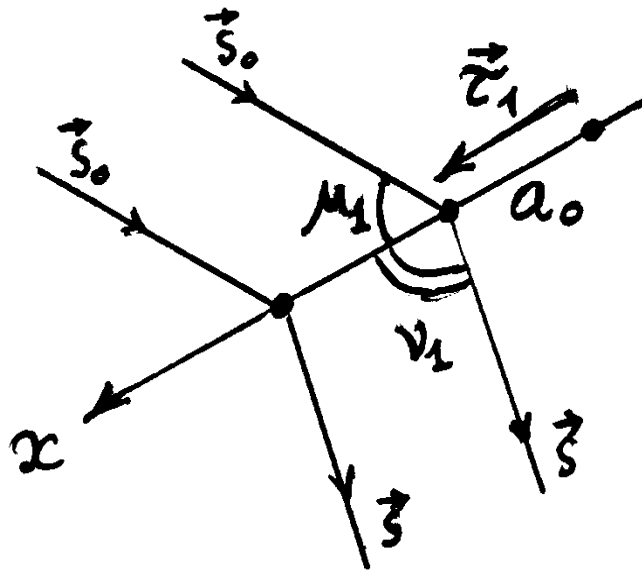
Cosa indicano queste equazioni ?

Consideriamo la prima equazione $a (\cos \nu_1 - \cos \mu_1) = h \lambda$ relativa all'asse x.

Risoliamo rispetto a $\cos \nu_1$. Si ha:

$$\cos \nu_1 = \cos \mu_1 + \frac{h \lambda}{a}$$

Cioè, i raggi che incidono sul filare τ_1 con angolo μ_1 sono diffratti dal filare stesso e formano un angolo ν_1 con τ_1 . Pertanto i raggi diffratti costituiscono le generatrici di un cono di apertura angolare $2 \nu_1$. Cioè si ha un fascio conico di raggi diffratti intorno all'asse x (v. diapositiva seguente). Questo ci dice la prima equazione.



Caso particolare di incidenza ortogonale ($\cos \mu_1 = 90^\circ$) dei raggi X sul filare parallelo all'asse x .

L'espressione

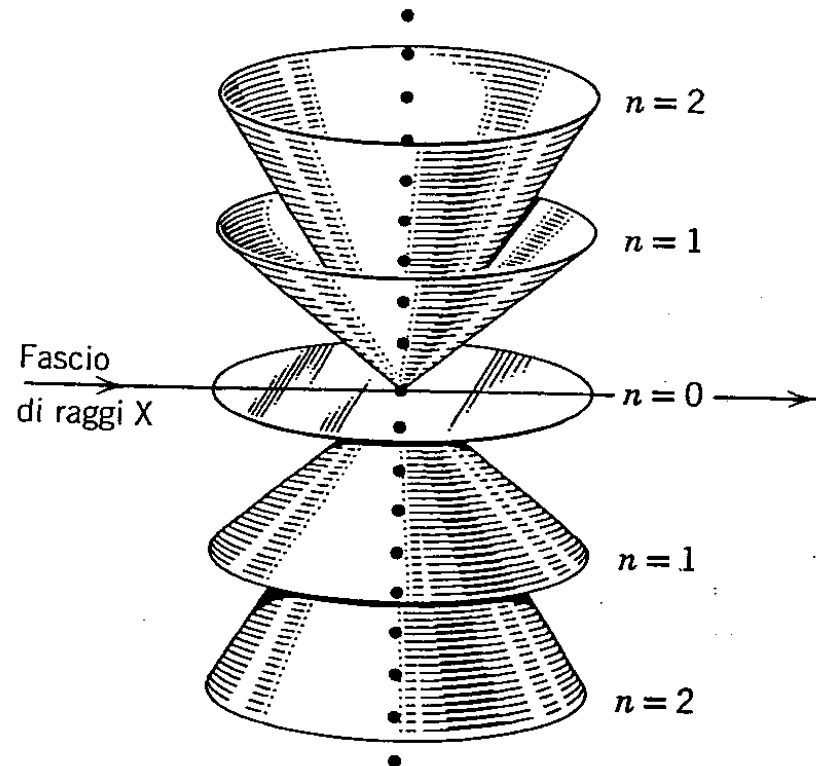
$a (\cos v_1 - \cos \mu_1) = h \lambda$
per incidenza normale ($\mu_1 = 90^\circ$) si
riduce a

$$a \cos v_1 = h \lambda$$

da cui

$$\cos v_1 = h \lambda / a$$

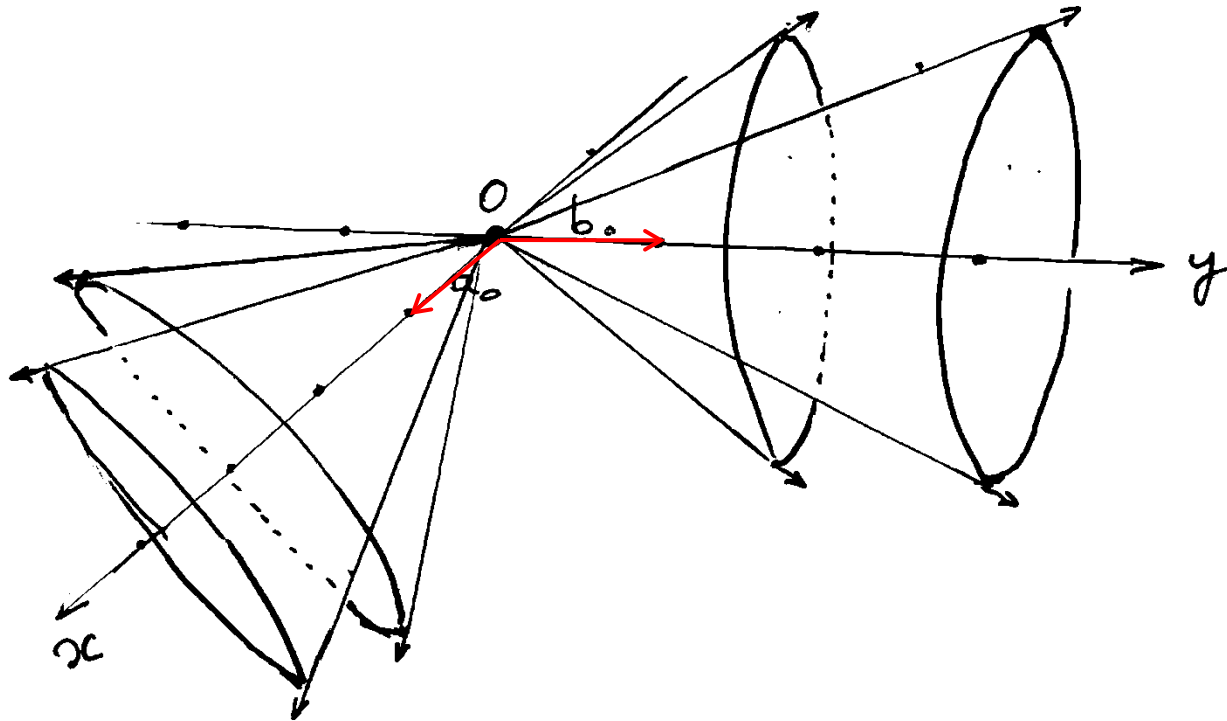
dove h è l'ordine della riflessione.



Coni analoghi si formano intorno agli altri due filari y e z, di apertura angolare diversa

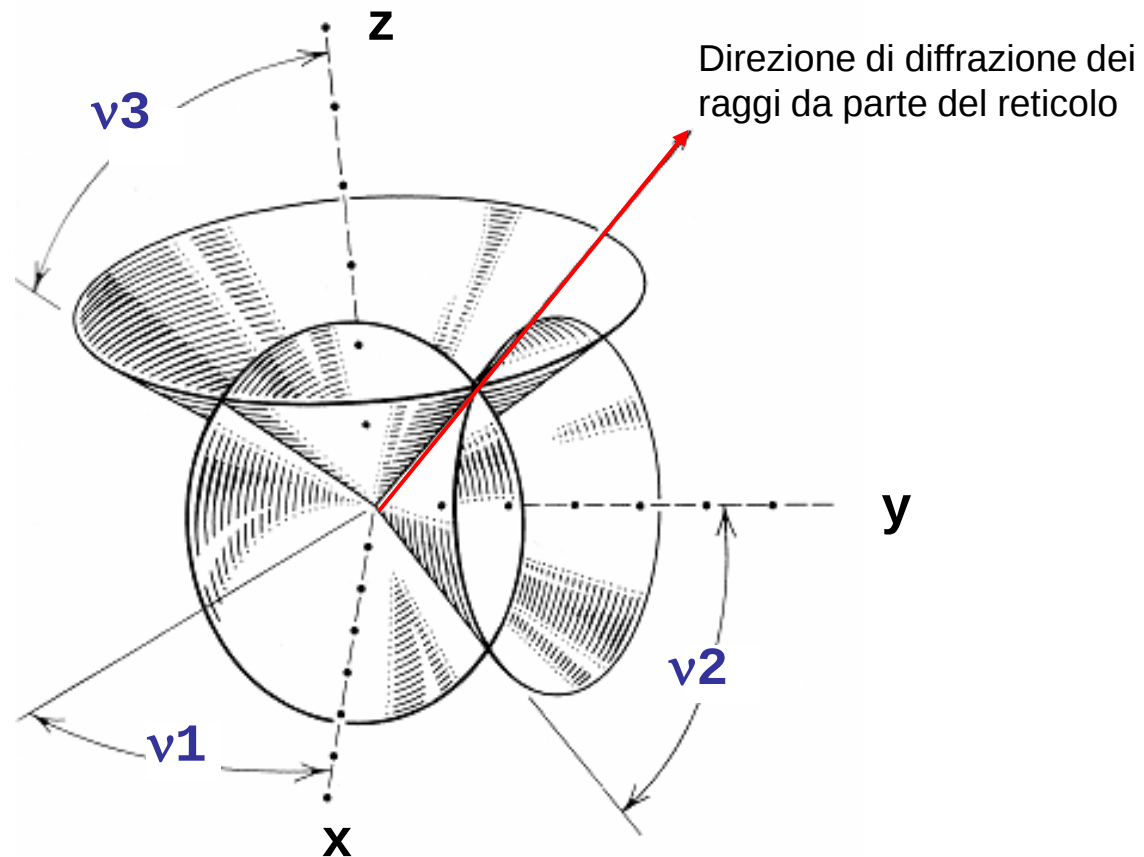
$$\cos \nu_2 = \cos \mu_2 + \frac{k\lambda}{b} \qquad \cos \nu_3 = \cos \mu_3 + \frac{l\lambda}{c}$$

Nel disegno qui sotto sono raffigurati due serie di coni intorno agli assi x e y.



Si hanno dunque **tre serie di coni**, una coassiale con l'asse x, una con l'asse y e una con l'asse z.

Il reticolo diffrange **solo** se gli angoli v_1 , v_2 , v_3 individuano la stessa direzione, cioè se questa corrisponde all'**intersezione comune** di tre coni per quella determinata lunghezza d'onda.



N.B. I raggi generati da un tubo a raggi X sono in genere costituiti da più lunghezze d'onda λ , formano cioè uno **spettro continuo**, indipendentemente dal metallo che forma l'anodo. Per questo motivo, per analogia con la luce, sono anche detti **policromatici** – anche se privi di colore. Essi si generano in seguito all'urto violento degli elettroni contro l'anodo che li frena bruscamente (di qui il termine tedesco di *Bremsstrahlung* dato a questo fenomeno).

Lo spettro continuo fu quello utilizzato nell'esperimento di Laue.

Nel grafico l'intensità relativa dei raggi X è portata in funzione della lunghezza d'onda λ per diversi valori della tensione (in kV) applicata.

Si vede che con l'aumentare del potenziale aumenta l'intensità dei raggi X e diminuisce la lunghezza d'onda

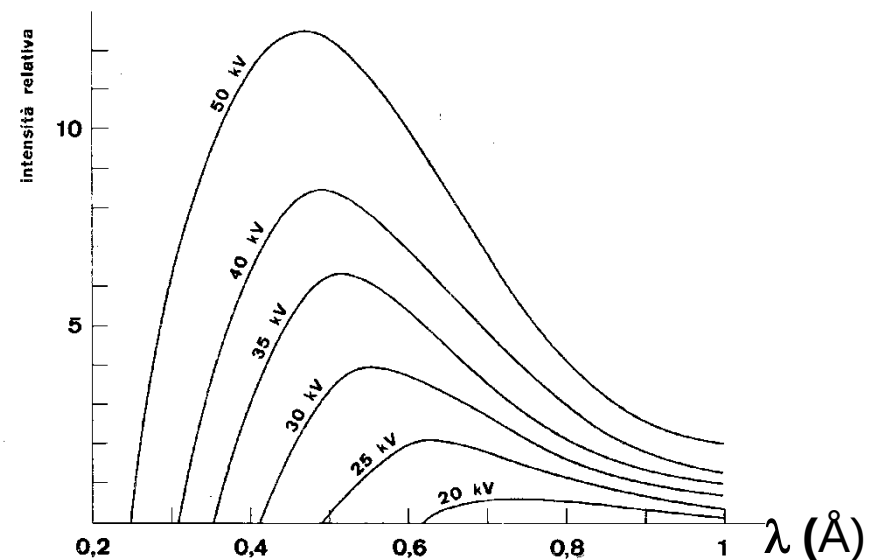
Il valore minimo della λ è legato al potenziale V. Quando eV, energia cinetica dell'elettrone, si trasforma in un solo fotone, allora

$$eV = h\nu(\max) = hc/\lambda(\min)$$

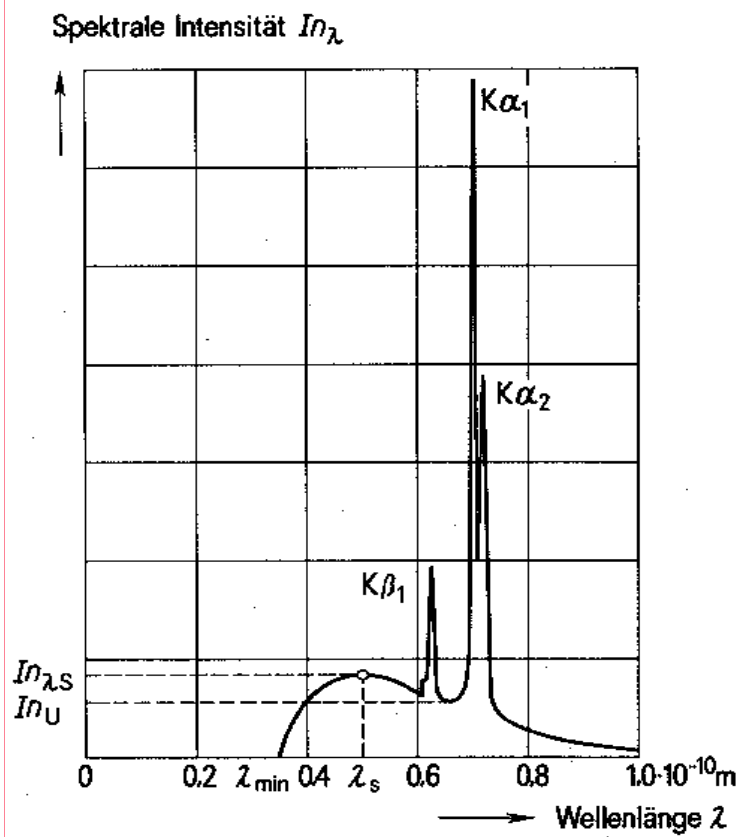
dove: e, carica dell'elettrone; ν , frequenza; h, costante di Planck; λ , lunghezza d'onda.

Quindi

$$\lambda(\min) = 12398 / \text{Volt}$$



Se si supera un potenziale critico, proprio di ogni metallo, compaiono raggi molto intensi di una ben precisa λ . Sono raggi detti **monocromatici**, caratteristici dell'elemento di cui è fatto il catodo.



Spettro di emissione caratteristico di un tubo al molibdeno.
Le radiazioni monocromatiche si sovrappongono allo spettro continuo.

Elemento	N° atomico	λK_{β_1}	λK_{α_1}	λK_{α_2}
Cr	24	2,08480	2,28962	2,29351
Fe	26	1,75653	1,93597	1,93991
Co	27	1,62075	1,78892	1,79278
Ni	28	1,50010	1,65784	1,66169
Cu	29	1,39217	1,54051	1,54433
Mo	42	0,63225	0,70926	0,71354
Ag	47	0,49701	0,55936	0,56377

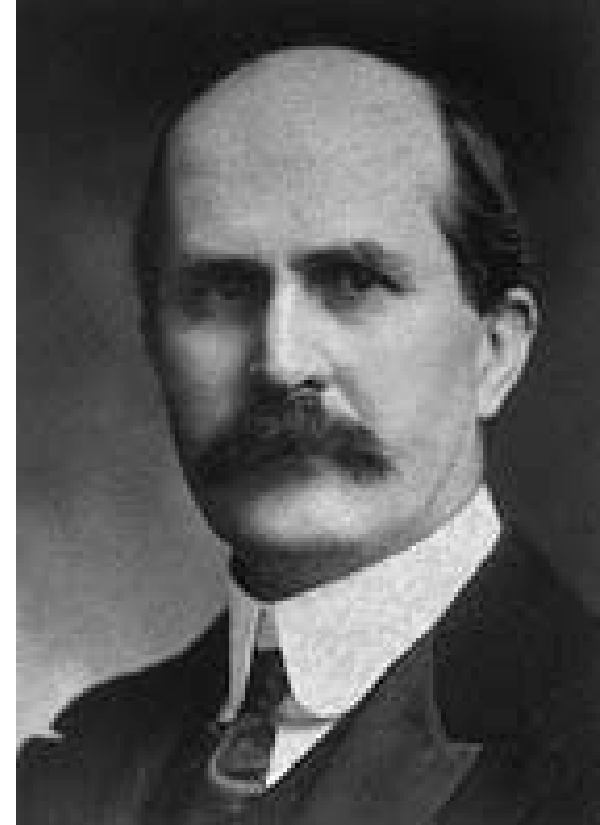
Lunghezze d'onda in Å delle righe K degli elementi solitamente usati come antikatodi nelle ricerche strutturali

L'interazione dei raggi X con i cristalli fu concepita in modo diverso dai Bragg (padre e figlio). Essi la interpretarono come **riflessione selettiva** dei raggi X da parte dei piani reticolari.



i **BRAGG**

Premi Nobel 1915

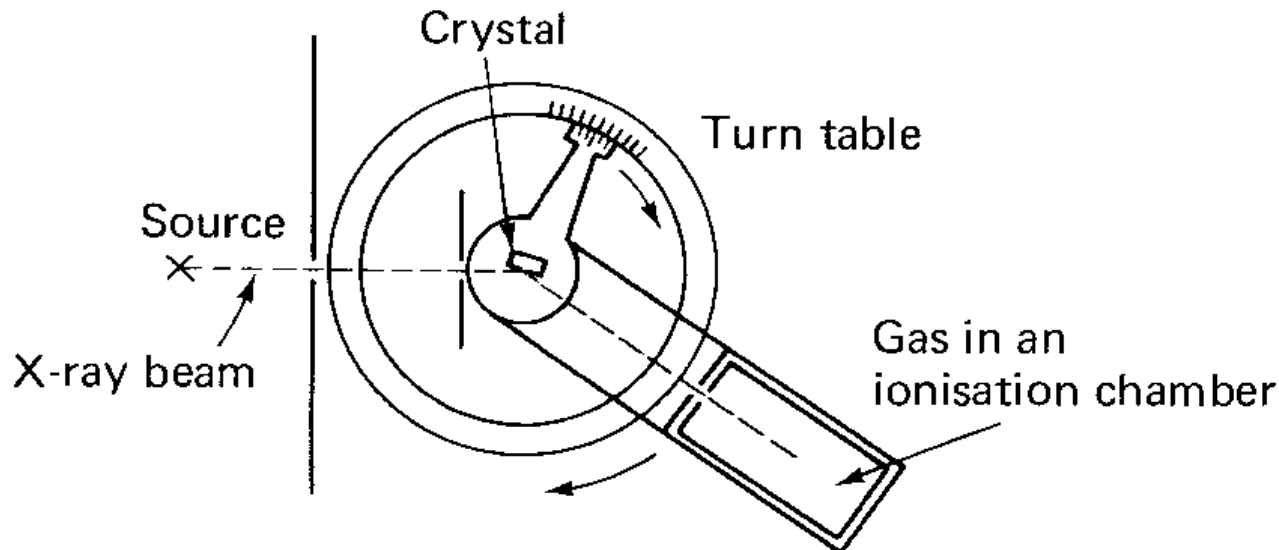


W. Henry Bragg (1862-1942)

W. Laurence Bragg (1890-1971)

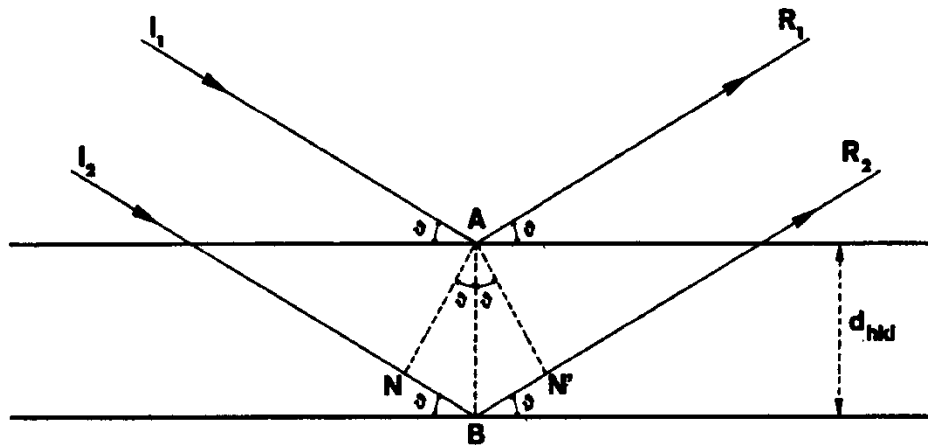
Il procedimento adottato dai Bragg fu diverso da quello di Laue.

Fu scelta una lamina di mica, su cui fu indirizzato un fascio di raggi X monocromatici. Il campione ruotava rispetto ai raggi X e con esso il rivelatore, che era una camera di ionizzazione. Avviene il passaggio di corrente nel rivelatore solo quando penetrano nella camera i raggi X che ionizzano il gas. Questo capita solo per determinati valori dell'angolo di incidenza dei raggi X sulla lamina cristallina. Questa sembra dunque comportarsi come uno specchio



Questa fu l'ipotesi dei Bragg: i **piani reticolari** dei cristalli si comportano **come piani riflettenti**.

Sia θ l'angolo di incidenza di un fascio di raggi X monocromatici su una famiglia di piani con distanza $AB = d_{hkl}$. Si ha interferenza positiva nella direzione θ **solo se** le onde sono in concordanza di fase, il che equivale a dire che la differenza di cammino Δ dei raggi X riflessi rispetto a quelli incidenti deve essere uguale ad un **numero intero di lunghezze d'onda**, ossia $\Delta = NB + BN' = n \lambda$.



Dalla figura si ha $NB = BN' = AB \sin \theta$, per cui $NB + BN' = 2 AB \sin \theta$, ossia

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

Equazione di Bragg

1. I piani reticolari riflettono i raggi X non per qualunque valore dell'angolo di incidenza, ma solo quando l'angolo soddisfa la relazione di Bragg, cioè **la riflessione è selettiva**, e l'angolo θ è detto **angolo di Bragg**

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

2. I piani reticolari riflettono i raggi X di una determinata λ solo se $d_{hkl} \geq \lambda/2$ che si ricava dall'equazione di Bragg tenendo presente che $|\sin \theta| \leq 1$
3. Si può dimostrare che le equazioni di Laue sono equivalenti all'equazione di Bragg: questa si può derivare geometricamente da quelle.
4. Nell'equazione di Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, **n** rappresenta **l'ordine della riflessione**. Ora, i riflessi di ordine n dai piani hkl si possono considerare riflessi del 1° ordine da parte dei piani (fittizi) $nh\ nk\ nl$:

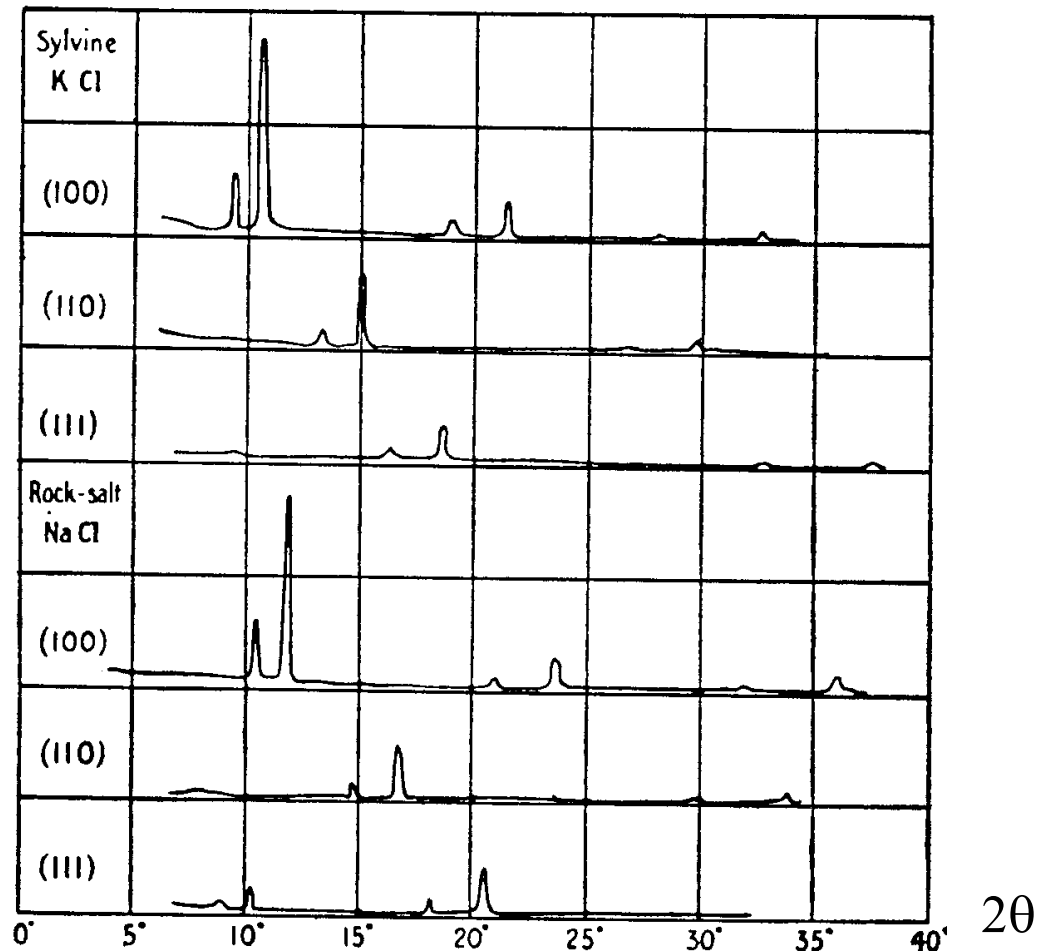
Si parte da $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, si porta n a 1° membro $\rightarrow 2(d_{hkl}/n) \sin \theta = 1\lambda$

poiché $d_{hkl}/n = d_{nh\ nk\ nl}$ risulta **$2d_{nh\ nk\ nl} \sin \theta = 1\lambda$** più semplicemente

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

sottintendendo che gli indici del piano hkl possono essere anche non primi tra di loro.

Spettri ottenuti dai Bragg usando cristalli cubici di KCl e NaCl.
Sulle ordinate: intensità dei riflessi; sulle ascisse: l'angolo 2θ .



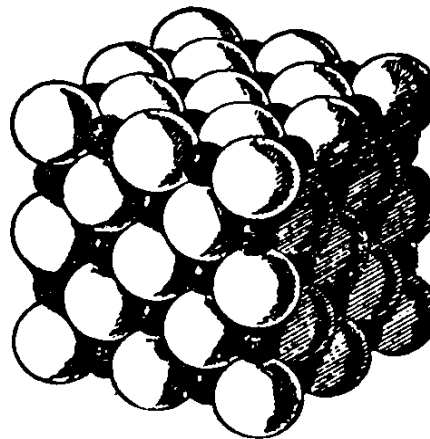
Dallo spettro si possono ricavare i valori degli angoli θ di Bragg, **ma ...**

si presentò subito una difficoltà: non si conosceva né il valore di λ , né quello di d_{hkl} . La relazione di Bragg sembrava inapplicabile.

La difficoltà fu superata accogliendo l'ipotesi di Barlow (1896) sulla struttura di NaCl, dedotta dalle conoscenze chimiche e cristallografiche dell'epoca.

Avendo NaCl simmetria cubica, il reticolo deve essere cubico e contenere tanti atomi di Na quanti di Cl. Poiché il legame Na-Cl è ionico, è plausibile pensare che ogni ione Na sia circondato da sei ioni Cl, e viceversa. Quindi il reticolo deve essere a facce centrate, e la cella elementare contenere 4 molecole.

Ecco il modello di struttura di NaCl secondo Barlow:



Partendo da questo modello, si può calcolare il lato **a** della cella elementare.

Il volume della cella elementare è dato da

$$V = a^3 = m/\rho \quad \text{dove } m, \text{ massa; } \rho, \text{ densità}$$

Sapendo che:

$$\rho = 2.16 \text{ g/cm}^3;$$

$$\text{peso molecolare (M) di NaCl} = (23+35.5) = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$\text{numero di Avogadro (A)} = 6.025 \times 10^{23};$$

$$\text{numero di molecole nella cella (Z): } 4$$

si ricava:

$$V = a^3 = ZM / \rho A = 4 \times 58.5 / (2.16 \times 6.025 \times 10^{23}) \text{ cm}^3 = 1.798 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

da cui
$$a = 5.64 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5.64 \text{ \AA}$$

Da questo valore di a , si ricavò, applicando l'equazione di Bragg, la lunghezza d'onda λ della radiazione del Pd usato come antiscattero: **$\lambda = 0.59 \text{ \AA}$**

(valore attuale 0.587). Fu la prima lunghezza d'onda λ conosciuta.

N.B. La relazione $V = ZM / \rho A$ può essere utilizzata per ricavare il numero **Z** delle molecole nella cella
$$Z = V \rho A / M$$

Il reticolo reciproco trova utile applicazione nell'interpretazione geometrica della equazione di Bragg.

Sul piano reticolare A'A'' di simbolo hkl ed equidistanza d_{hkl} incidano raggi X monocromatici di lunghezza d'onda λ sotto l'angolo θ di Bragg. Sia A l'origine del reticolo reciproco e P il punto dello stesso reticolo reciproco corrispondente alla famiglia di piani hkl.

E' dunque $AP = d^* = 1/ d_{hkl}$

Si faccia passare per i punti P e A un cerchio di raggio $R = 1/\lambda$ con centro in O, punto sulla direzione dei raggi X.

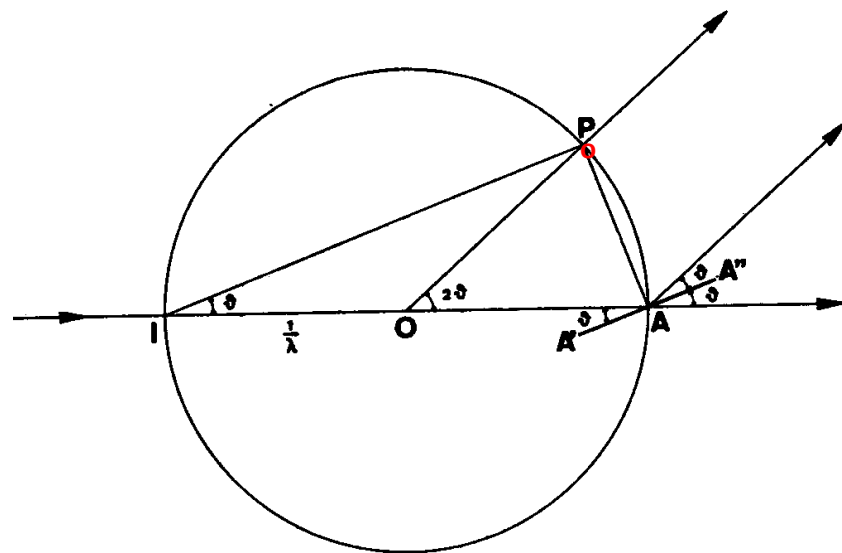
Dal triangolo API, rettangolo in P, si ricava che: l'angolo AIP = θ (complementari di IAP);

$AP = IA \sin \theta$, da cui essendo $IA = 2/\lambda$, risulta

$$1/d_{hkl} = 2/\lambda \sin \theta$$

cioè $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$

che è l'equazione di Bragg.



Consegue: una famiglia di piani reticolari è in grado di riflettere i raggi X se il suo punto del reticolo reciproco si trova sulla sfera di centro O e raggio $1/\lambda$: questa sfera viene detta **sfera di riflessione o sfera di Ewald** (dal nome di chi la propose). La direzione dei raggi X riflessi è data dalla congiungente il centro O della sfera con il punto P.

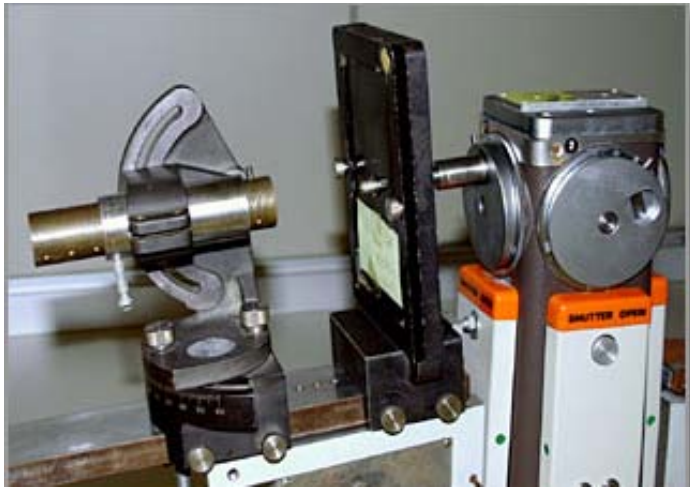
La sfera di riflessione trova utilissima applicazione nella interpretazione degli spettri di diffrazione ottenuti con i vari metodi sperimentali.

Metodi sperimentali

1. metodo di Laue

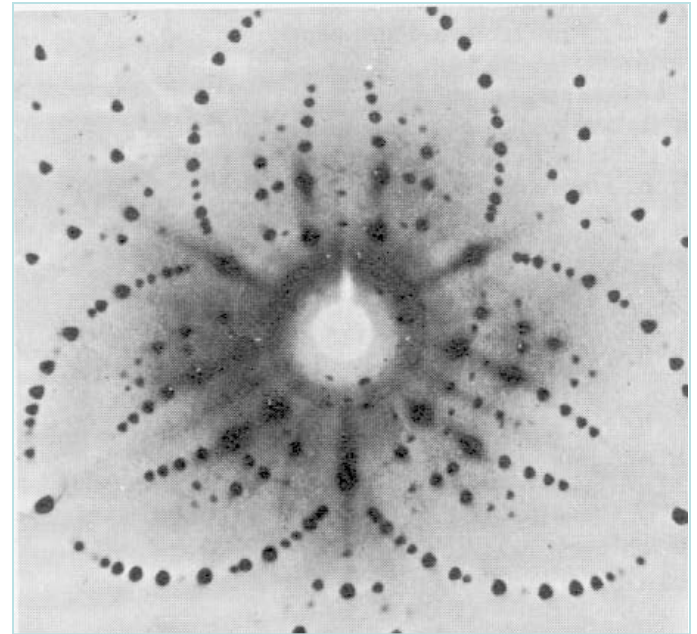
- Un fascio di raggi X policromatici viene inviato con incidenza di 90° su una lamina cristallina, il fascio di raggi X diffratti è raccolto su una lastra fotografica.
- Intorno alla macchia centrale si dispongono gli effetti di diffrazione che rivelano la simmetria della faccia attraversata dai raggi X.
- Si può determinare la simmetria di un cristallo mediante lauediagrammi delle facce dei cristalli ? cioè dalla simmetria delle singole facce si può risalire alla simmetria del cristallo ?
- **Sì**, con una riserva: nella diffrazione dei raggi X i cristalli si comportano **come se** avessero tutti un centro di inversione.
- Conseguenza: non si possono distinguere due classi che differiscono solo per il centro di inversione. Es. i lauediagrammi dei cristalli delle classi 2, m, 2/m presentano la stessa simmetria.
- Su questa base le 32 classi cristalline si riducono a 11 (**gruppi di Laue**)

Il metodo di Laue viene oggi usato per stabilire l'orientazione di lamine cristalline.



Una camera attuale di Laue.
A destra, il tubo verticale a raggi X

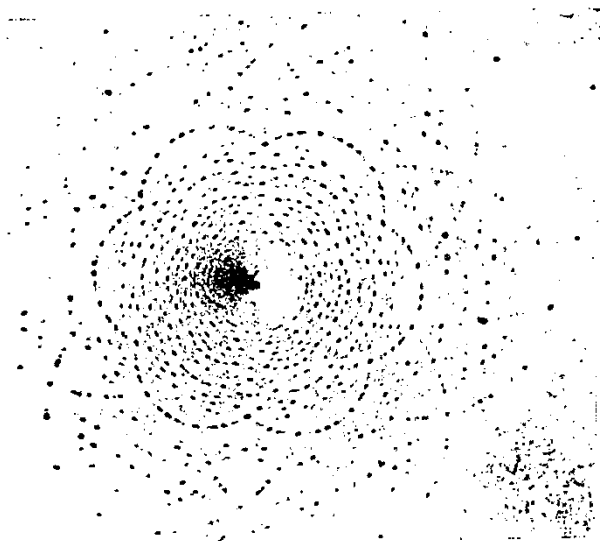
Lauediagramma di una lamina di cristallo trigonale tagliata perpendicolarmente alla trigira. Sono evidenti anche i piani di riflessione passanti per la trigira.



Seguono lauediagrammi di altri cristalli di diversa simmetria. Sono indicati i simboli delle facce sui cui hanno inciso i raggi X. Appare evidente la relazione tra simmetria della faccia e simmetria delle macchie.

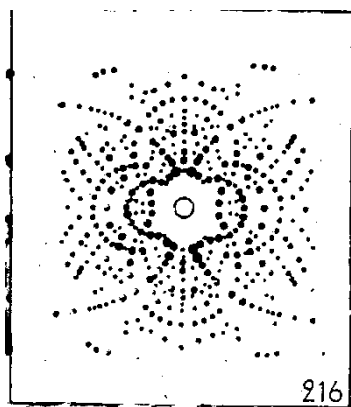
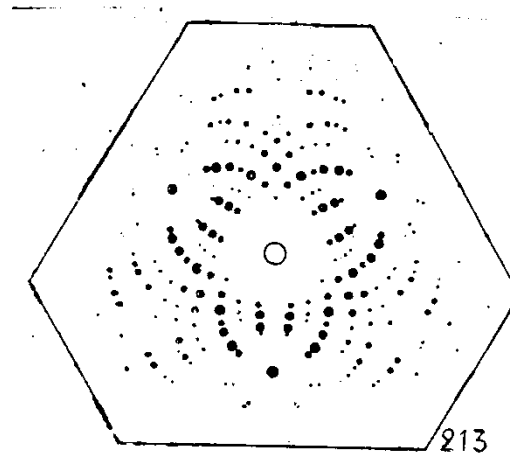
(0001)

berillo
6/mmm



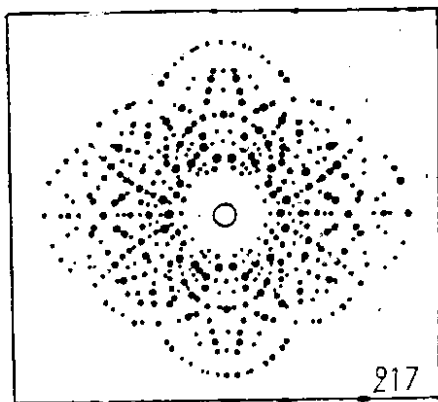
(111)

fluorite
m3m

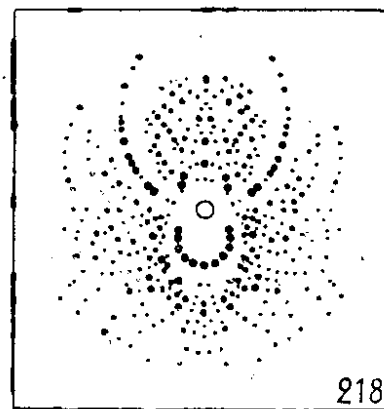


(010)

aragonite mmm

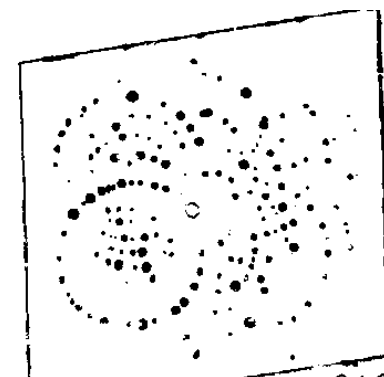


(001)



(001)

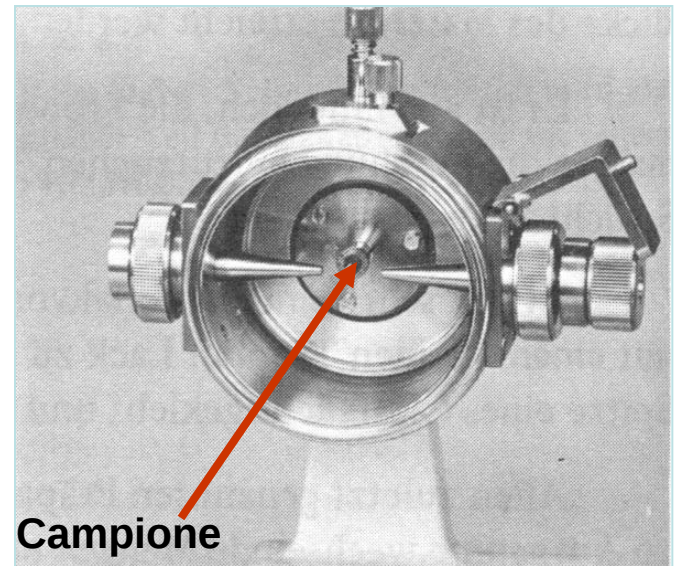
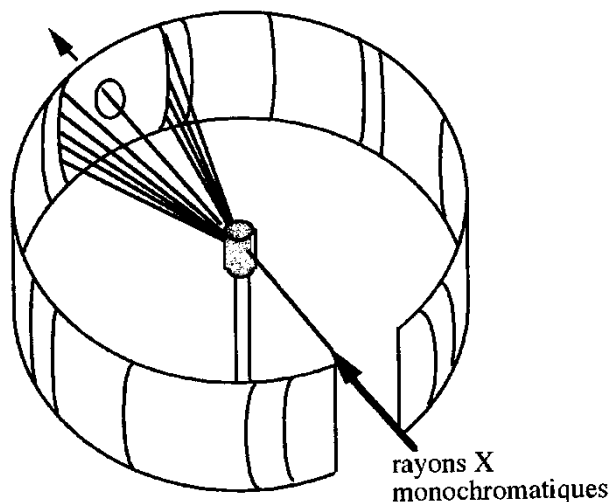
sanidino 2/m



(100)

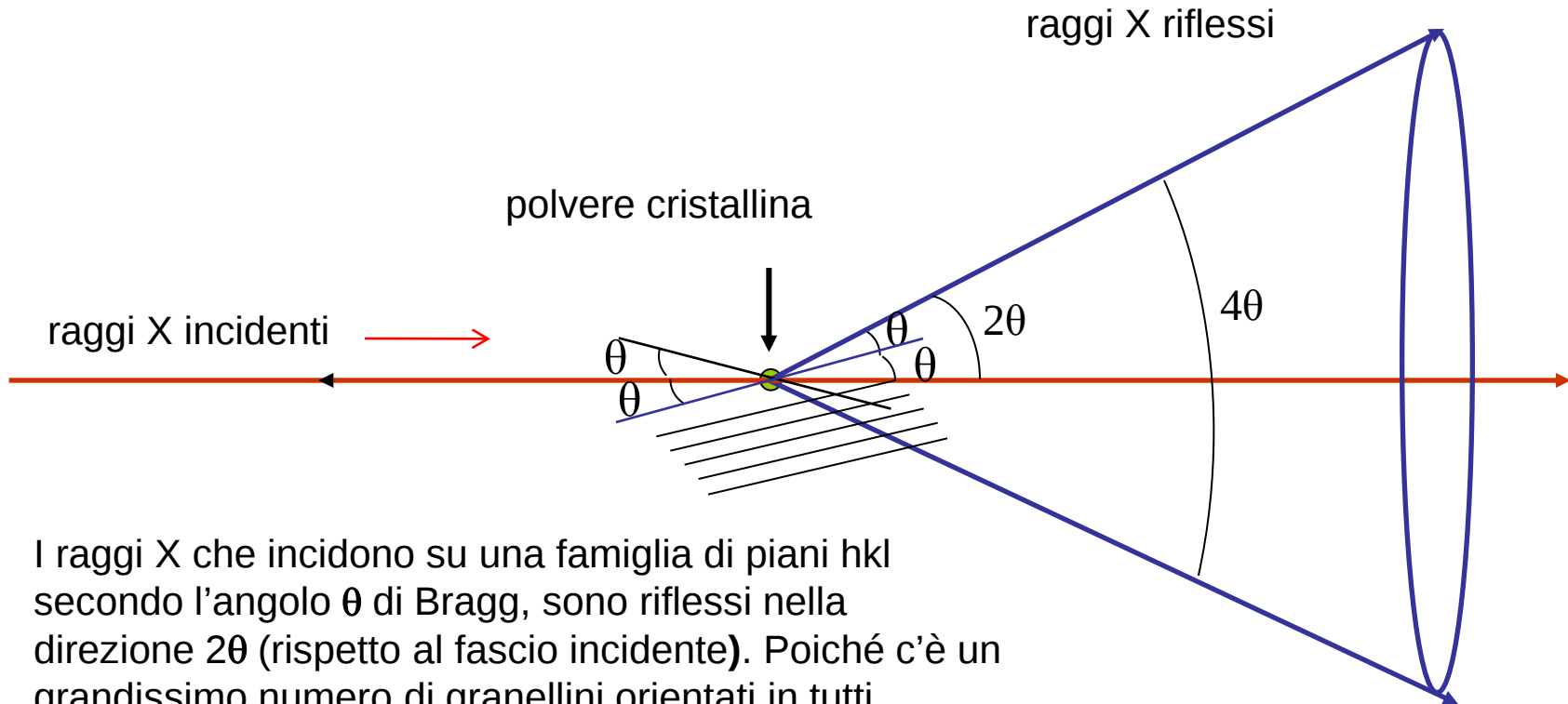
cianite -1

2. Metodo delle polveri o di Debye-Sherrer (1916)



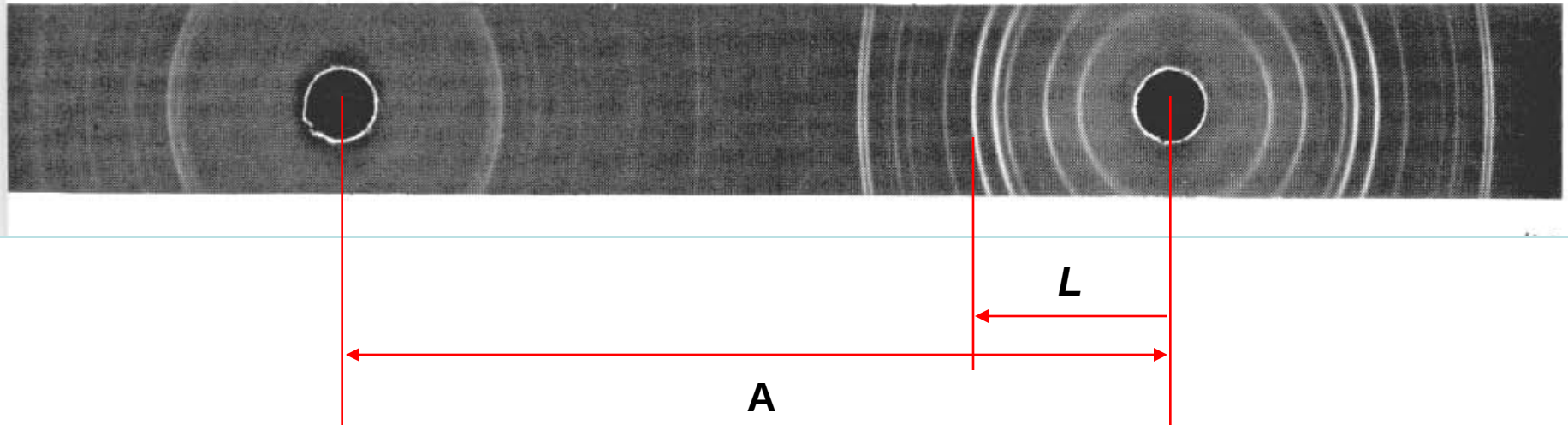
- Il materiale ridotto in polvere (circa 0.01 mm) è sistemato in un capillare di vetro al boro (trasparente ai raggi X), che viene posto al centro di una camera cilindrica.
- La pellicola fotografica, usata come rivelatore, è montata ad anello attorno al capillare.
- Si invia un fascio di raggi X monocromatici sul capillare. I raggi X riflessi impressionano il film.
- Sviluppato il film, esso appare costituito da archi di curva concentrici rispetto ai fori di ingresso e di uscita del fascio di raggi X diretti.

Come si formano gli archi di curva?



I raggi X che incidono su una famiglia di piani hkl secondo l'angolo θ di Bragg, sono riflessi nella direzione 2θ (rispetto al fascio incidente). Poiché c'è un grandissimo numero di granellini orientati in tutti i modi possibili, i piani hkl dei granellini che formano l'angolo θ con i raggi X riflettono i raggi in direzioni che sono le generatrici di un cono di apertura 4θ . I coni intersecano la pellicola secondo archi di curva (non sono cerchi).

Dallo spettro di polveri si può ricavare l'**angolo θ di Bragg** che inserito nella relazione di Bragg consente di ricavare d_{hkl}



A, distanza tra i punti di ingresso e di uscita dei raggi X, essa corrisponde ad un valore angolare in 2θ pari a 180° ; **L**, distanza tra il punto di uscita dei raggi X diretti e la tangente all'arco di fascio conico di raggi X riflessi.

Si ha quindi : $A : 180^\circ = L : 2\theta$

da cui

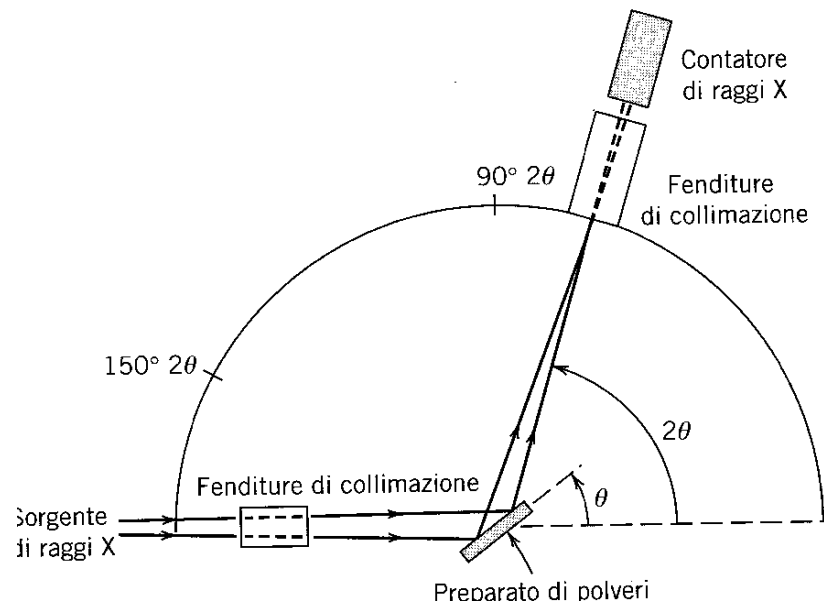
$$2\theta = L \cdot 180^\circ / A$$

Come si può vedere, si ha un numero limitato di coni di riflessioni, cui corrispondono altrettanti valori di d_{hkl} .

3. Diffrattogramma di polveri

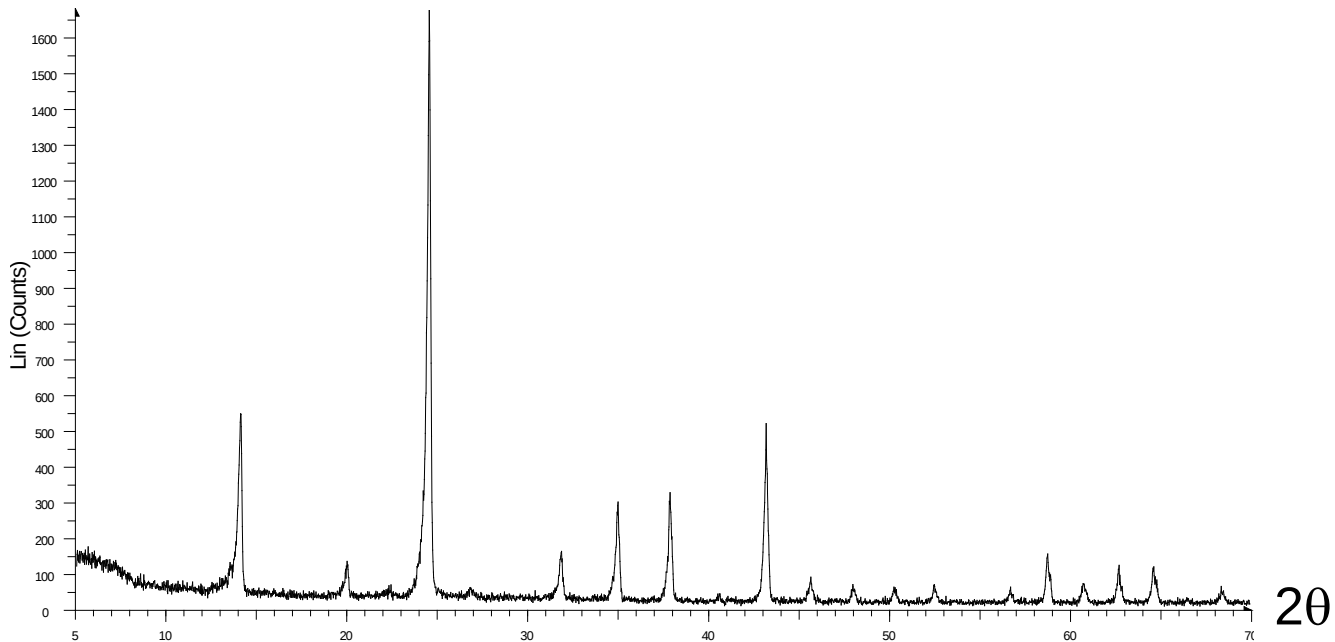
E' il metodo classico per il riconoscimento delle sostanze cristalline che ha ormai soppiantato il metodo di Debye.

Il campione polverizzato viene sistemato su un porta-campioni piatto, su cui sono fatti incidere raggi X monocromatici. I raggi X riflessi sono raccolti da un contatore a scintillazione. Porta-campione e contatore ruotano, il primo a velocità θ , il secondo a 2θ in modo da poter raccogliere i raggi X riflessi.



Ecco il risultato alla fine di una rotazione completa da $2\theta \sim 0^\circ$ a $2\theta < 180^\circ$:
una serie di picchi emergenti su un fondo di intensità quasi nulla o molto bassa.

conteggio



La posizione (angolo 2θ) dei picchi dipende da d_{hkl} , cioè dai parametri della cella elementare (a , b , c , α , β , γ), e dagli indici hkl .

L'intensità (altezza) relativa dei picchi dipende dalla natura chimica e dalla posizione degli atomi nella cella elementare.

Il diffrattometro delle polveri trova estesa applicazione nella caratterizzazione e nel riconoscimento delle sostanze cristalline di qualunque materiale. Ciascuna di queste infatti ha un proprio spettro, una specie di impronta digitale, per cui è riconoscibile anche in una miscela a più componenti.

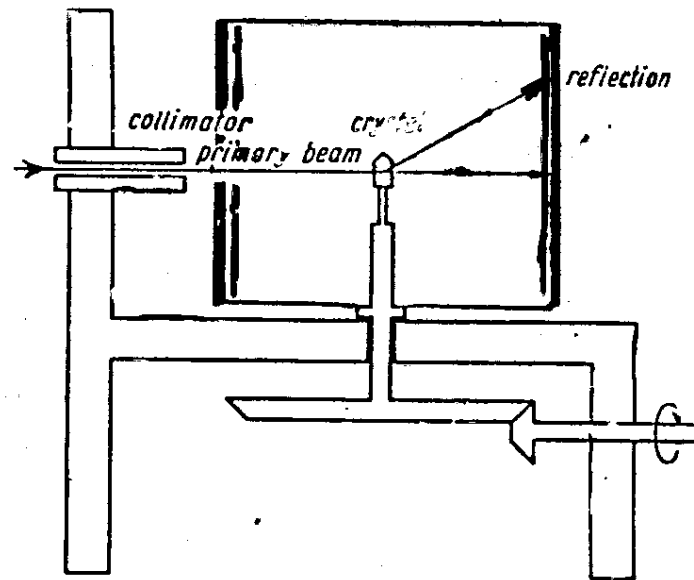
Il metodo ha il vantaggio, rispetto ad altre tecniche analitiche, di essere rapido, non distruttivo, di facile preparazione e applicazione. Anni fa il riconoscimento era fatto manualmente, confrontando i valori di d_{hkl} e delle intensità dei riflessi con quelli standard riportati in uno schedario. Oggi, grazie al collegamento dei diffrattometri con i calcolatori e programmi ad hoc, il confronto avviene in modo quasi automatico ed è enormemente facilitato dalla disponibilità di database, come, ad esempio, il Powder Diffraction File Database, ricco di 550.000 spettri (nel 2006).

Metodi con cristallo singolo

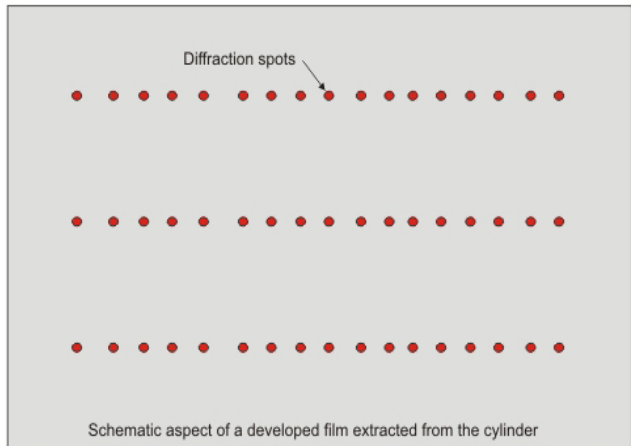
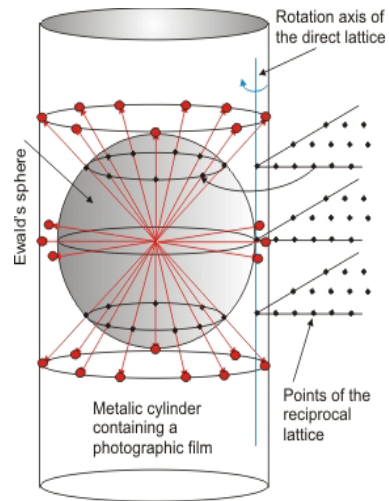
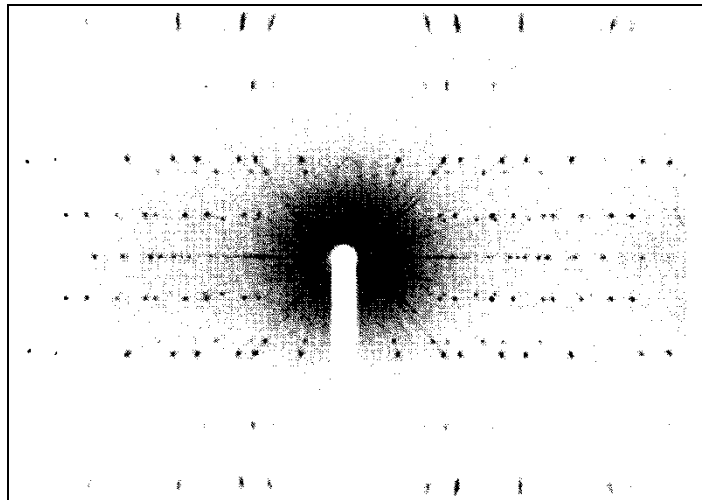
1. Metodo del cristallo rotante

Questo metodo consente di ricavare **le costanti reticolari** di un cristallo, purché si disponga di un cristallo singolo.

I raggi X monocromatici sono fatti incidere ortogonalmente sul cristallo che ruota, ad es., intorno all'asse z. I raggi X riflessi finiscono su una pellicola fotografica avvolta sulla parete cilindrica.



La pellicola sviluppata mostra una serie di macchie più o meno intense disposte su linee parallele disposte simmetricamente rispetto alla macchia centrale (dette → strato-linee).



Noti la λ dei raggi X, il raggio della camera cilindrica e la distanza delle strato-linee da quella equatoriale, si può risalire al periodo di identità dell'asse di rotazione (nel nostro caso è il lato c_0 della cella elementare).

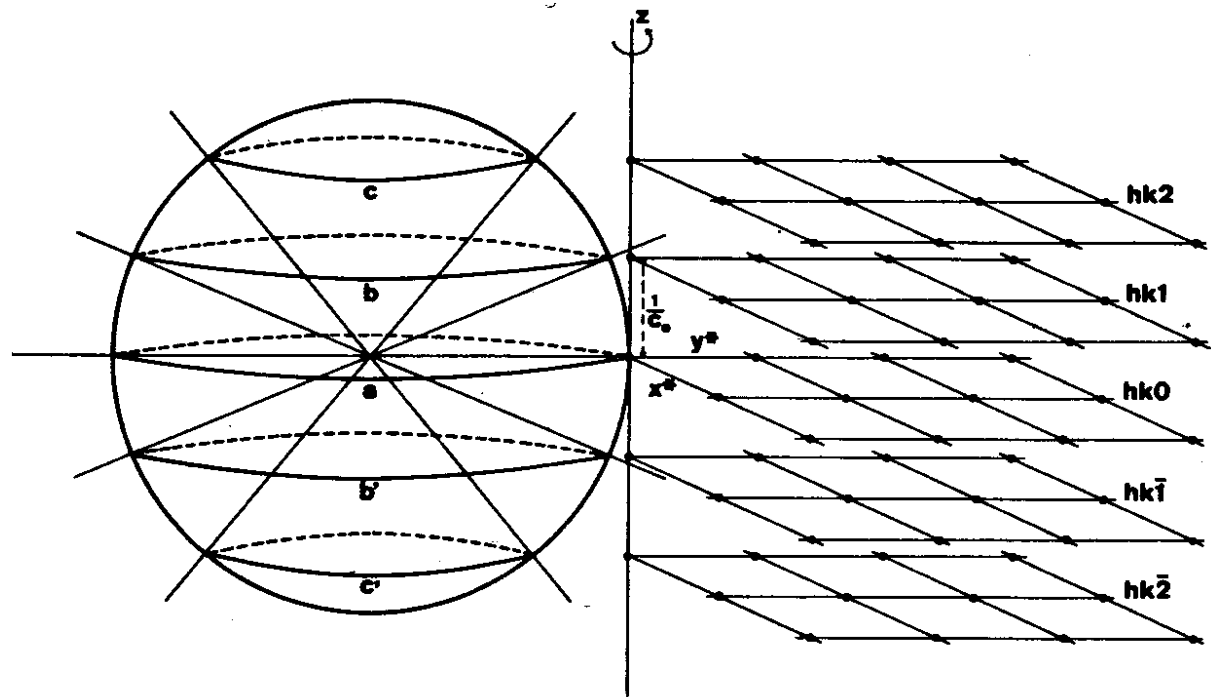
Con rotazioni intorno agli altri assi x e y , si possono ricavare i valori delle altre costanti, a_0 e b_0 . Da questi, noti per altra via (ad es. al goniometro) gli angoli α , β , γ , si risale al volume V_0 della cella elementare. E se è nota ρ , la densità, si può ricavare anche Z , il numero delle molecole nella cella elementare.

Lo spettro di cristallo rotante può essere facilmente interpretato ricorrendo al reticolo reciproco e alla sfera di riflessione. Sia z l'asse di rotazione. Lungo l'asse z si succedono i piani $hk0$, $hk1$, $hk2$, ... hkn (e $hk-1$, $hk-2$, ...) del reticolo reciproco. Con la rotazione del cristallo, ruota anche il reticolo reciproco. Durante la rotazione i piani del reticolo reciproco intersecano la sfera di riflessione secondo cerchi orizzontali:

appena un punto del reticolo reciproco tocca la sfera, parte un raggio riflesso nella direzione centro della sfera-punto di tangenza.

I raggi riflessi si troveranno sulla superficie dei vari coni, come illustrato in figura, e impressioneranno la pellicola fotografica originando, quando sarà sviluppata e distesa, le strato-linee.

E' possibile ricavare da questo spettro il periodo di identità dell'asse di rotazione, che nel nostro caso è $1/c$, e quindi c , periodo di identità del reticolo diretto.



2. Metodo di Weissenberg

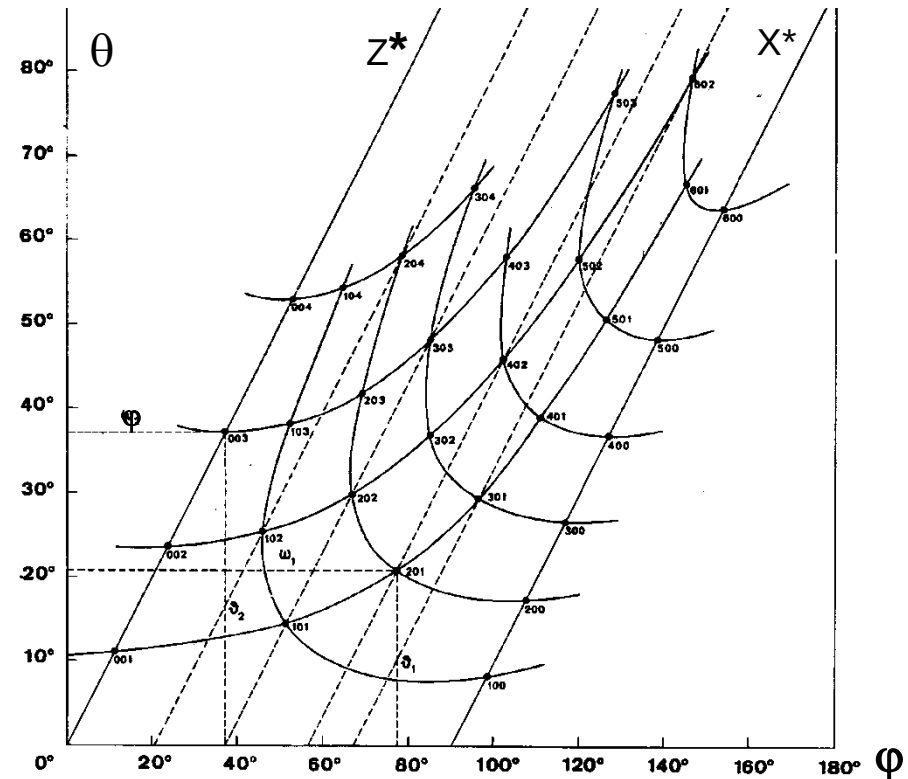
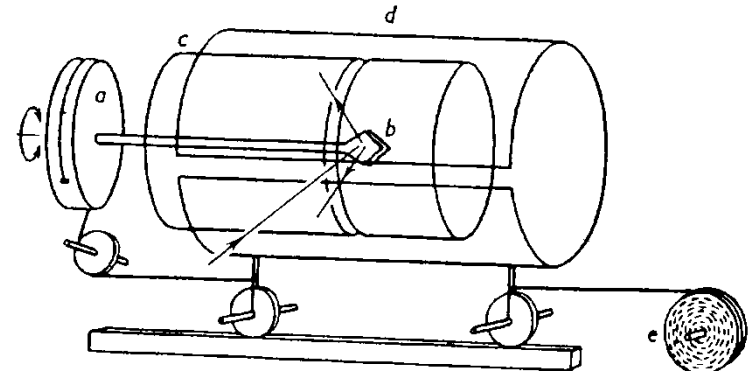
Il metodo del cristallo rotante ha degli svantaggi:
occorre sistemare ogni volta il cristallo intorno a ciascuno dei tre assi x, y, z ;
non si possono determinare gli angoli α, β, γ ;
la stessa macchia può essere dovuta a più piani.

Con il metodo di Weissenberg questi inconvenienti sono superati.

Infatti, mentre il cristallo ruota (angolo φ), la camera cilindrica si muove oscillando per traslazione in modo sincrono lungo l'asse di rotazione del cristallo. Tra camera e cristallo sta interposto uno schermo cilindrico dotato di una stretta fenditura circolare che permette il passaggio di una sola strato-linea.

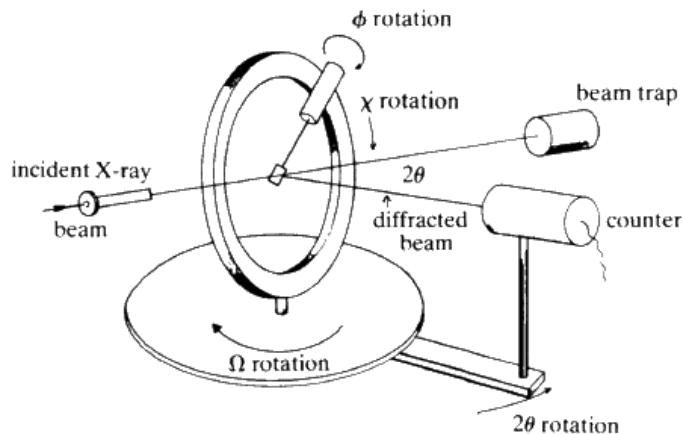
Se l'asse di rotazione è y , come nel caso in figura, i punti del reticolo reciproco di simbolo $100, 200, 300, \dots$ si dispongono su una semiretta, e i punti $001, 002, 003, \dots$ su un'altra semiretta parallela. In questo caso si ricava, dalle ascisse, che l'angolo β^* vale 90° .

Oltre al valore delle costanti reticolari, si può risalire anche al gruppo spaziale del cristallo.



3. Diffrattometro a quattro cerchi

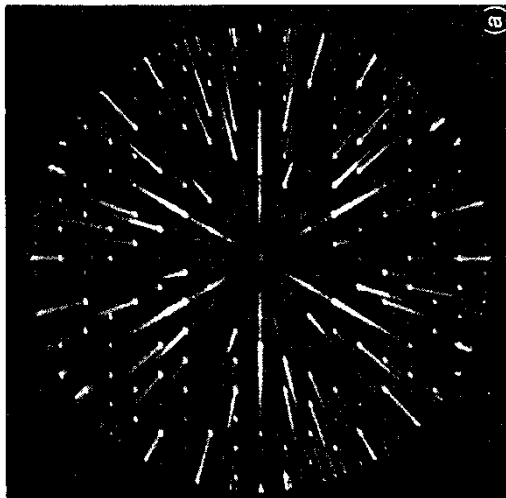
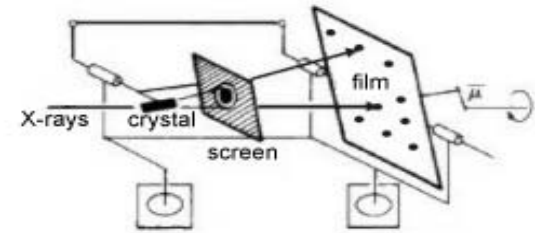
Si può considerare un miglioramento del diffrattogramma per polveri e del cristallo rotante. E' lo strumento attualmente più usato per le determinazioni strutturali. Consta di 4 cerchi che orientano il cristallo in modo da portare i piani reticolari via via in riflessione. Le operazioni sono guidate da un calcolatore mediante opportuni programmi. L'intensità dei raggi X riflessi viene rivelata e misurata da contatori elettronici, del tipo a scintillazione.



Schema di un diffrattometro a 4 cerchi

4. Camera di precessione o di Buerger

Lo spettrogramma di Weissenberg dà un'immagine distorta del reticolo reciproco. Con la camera di precessione (così detta perché il cristallo esegue un moto di precessione intorno ai raggi X) o di Buerger se ne ottiene invece, grazie a un ingegnoso meccanismo, un'immagine non deformata su una pellicola quadrata piana. Dai fotogrammi si possono ricavare i parametri reciproci, la simmetria della diffrazione e assegnare un indice ai riflessi.



cristallo di fluorapatite
piano 0001 – simmetria esagonale



Luce di sincrotrone

Non si tratta di un nuovo metodo di analisi dei raggi X, ma del modo di produzione.

Infatti sono raggi X generati nei sincrotroni, che sono acceleratori di particelle cariche (nel nostro caso elettroni) che viaggiano a velocità prossime a quella della luce e vengono costrette da un campo magnetico a muoversi lungo una traiettoria curva. In queste condizioni gli elettroni emettono radiazioni molto intense con lunghezza d'onda compresa tra 0.4 e 10 Å, da cui si possono isolare con opportuni monocromatori radiazioni della lunghezza d'onda desiderata. Per l'elevata intensità i raggi X possono essere focalizzati su piccole aree e per tempi di esposizione molto ridotti. Di qui l'uso nello studio, ad es., delle proteine e di molecole complesse, oltre che di altri materiali, e delle superfici.

Con il sincrotrone si può generare, oltre i raggi X, un'ampia gamma di radiazioni dalle caratteristiche ben determinate, adatte a molti campi di ricerca e a diverse applicazioni, tra cui anche quelle mediche per diagnosi e terapie tumorali.



Sincrotrone di Trieste



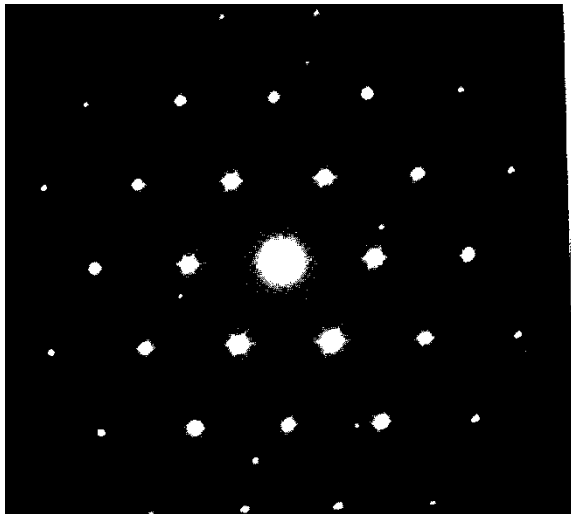
Sincrotrone Soleil , Francia

Altre diffrazioni (cenni) — non solo i raggi X, ma anche elettroni e neutroni possono essere diffratti dai cristalli. Infatti, secondo De Broglie (1924), ad ogni particella di massa m in moto con velocità v è associata un'onda di lunghezza d'onda $\lambda = h/mv$, dove h è la costante di Plank (6.626×10^{-34} Js).

1. Diffrazione degli elettroni

La velocità degli elettroni è determinata dalla differenza di potenziale V con cui sono accelerati. Per $V = 100$ Volt, risulta $\lambda = 1.23$ Å, per cui possono essere diffratti dai cristalli.

Vantaggi: grande intensità, superiore a quella dei raggi X (di un fattore 10^6), quindi rapidità di registrazione. Indispensabili nello studio dei fenomeni riguardanti le superfici. Inconveniente: facile assorbimento degli elettroni da parte dell'aria e del campione.



Diffrazione elettronica di uno spinello lungo la trigira

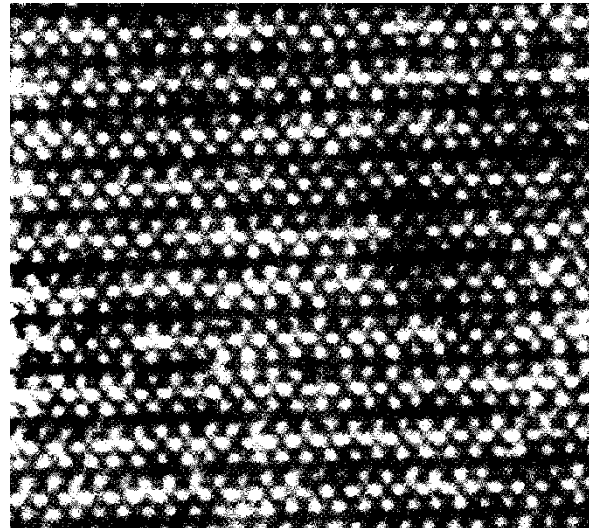
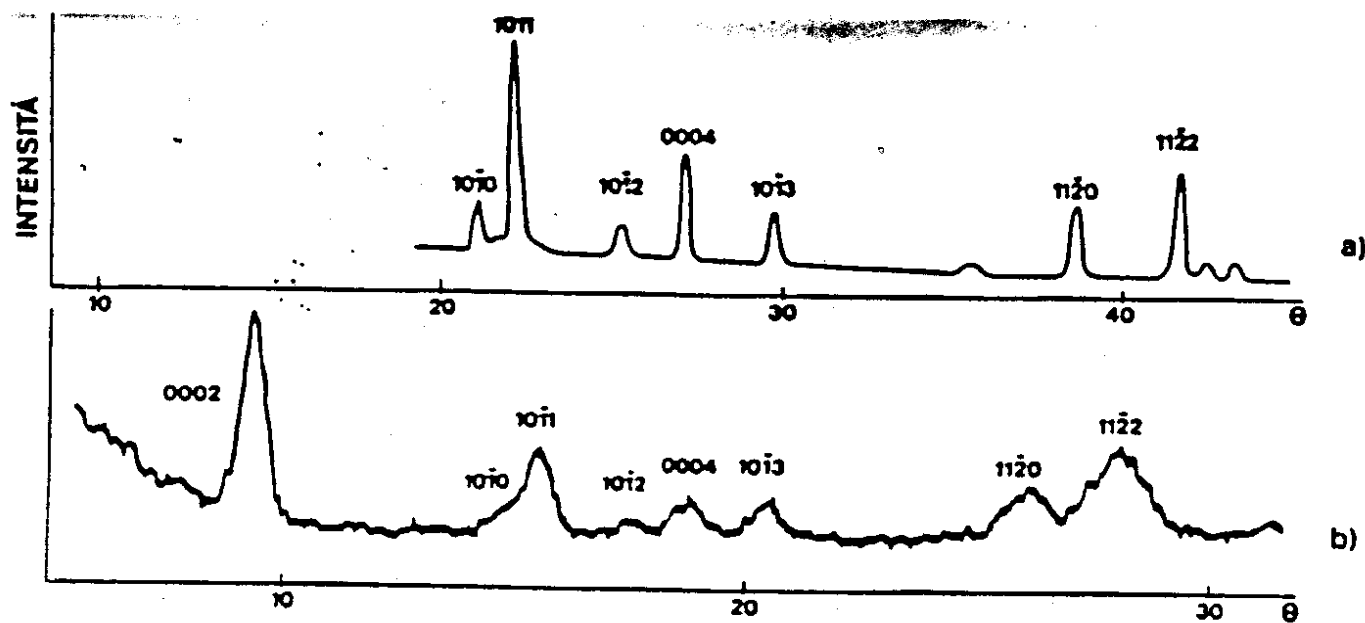


Immagine di una biotite al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione, HRTEM. E' rappresentata la densità elettronica: macchie nere, atomi pesanti (Mg, Fe); aree bianche, atomi più leggeri.
Ingrandimento: $\times 10^6$

2. Diffrazione dei neutroni

La velocità dei neutroni è determinata dalla temperatura assoluta, per cui a 25°C si calcola che $\lambda = 1.46 \text{ \AA}$. Essendo privi di carica, possono raggiungere il nucleo dell'atomo ed esserne diffusi con potere di diffusione che non dipende dal numero atomico. E' molto utile nello studio della struttura di composti contenenti H (che ha alto potere di diffusione), di sostanze ferromagnetiche, di leghe di metalli di transizione.



Spettri di diffrazione di grafite in polvere

- a) al diffrattometro a raggi X con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$
- b) con neutroni di $\lambda = 1.08 \text{ \AA}$

Sono indicati i simboli dei piani reticolari riflettenti. Come si può notare, l'intensità dei riflessi cambia con la natura della radiazione usata.

E la struttura cristallina ?

Finora è stata presa in considerazione quasi esclusivamente la posizione degli effetti di diffrazione (picchi o macchie), da cui si ricavano i valori di d_{hkl} e delle costanti reticolari ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

C'è un altro parametro molto importante, anzi essenziale, per risolvere il grosso problema che è la determinazione della struttura cristallina, cioè della posizione degli atomi nella cella elementare, ossia le coordinate atomiche. Sta qui il risultato più importante dell'analisi con raggi X.

Questo parametro è l'**intensità** I_{hkl} degli effetti della diffrazione. Essa è data dalla relazione

$$I_{hkl} = k |F_{hkl}|^2 \quad \text{dove} \quad F_{hkl} \text{ è il } \mathbf{fattore di struttura}.$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Il **fattore di struttura** F_{hkl} rappresenta in modulo e fase l'onda diffratta da tutti gli atomi della cella elementare per il piano hkl . Il suo valore dipende dagli indici hkl del piano e dalla posizione degli N atomi nella cella elementare (cioè le coordinate x, y, z).

Il termine f_j è il **fattore di diffusione atomico** dell'atomo j^{mo} , che è legato al suo numero atomico. Esso rappresenta l'ampiezza dell'onda diffusa dall'atomo j^{mo} .

Qui si presenta la difficoltà più grossa, perché le coordinate sono contenute nel fattore di struttura, ma le grandezze che si misurano sono le intensità. Ora, queste sono proporzionali al quadrato del fattore di struttura, il che comporta la perdita delle informazioni circa la fase.

Quindi si tratta di risalire dalle intensità I alle coordinate x, y, z .

Questo compito viene affrontato e risolto in **cristallografia strutturale o strutturistica**, la cui storia è la storia dei tentativi fatti per superare questa difficoltà.

La strutturistica si è venuta configurando con il tempo come una nuova disciplina, le cui acquisizioni hanno dato impulso e sviluppi impensabili a tutte le discipline scientifiche, dalla chimica alla fisica, dalle scienze della Terra alla biologia, e quindi alla medicina – si pensi, ad es., alla determinazione della struttura del DNA e delle proteine – senza contare le ricadute nella tecnica e nell'industria.

Poiché la trattazione della cristallografia strutturale richiede conoscenze approfondite di fisica e matematica, l'argomento non viene svolto, ma si rimanda a testi specializzati, tra cui si può ricordare, in italiano:

C. Giacovazzo (a cura di), Introduzione alla cristallografia moderna. Laterza
Una trattazione semplificata, ma rigorosa e accessibile si trova in:

G. Rigault, Simmetrie e cristalli. Loescher, Torino, 1979.