



## Appunti del corso "Tecniche della diffrazione"

Corso di Laurea Triennale in Chimica

Anno accademico 2016-17



Francobollo Gran Bretagna - (1969) Royal Institute of Chemistry - Cella elementare di NaCl  
Francobollo Guinea Bissau - (2009) Sir W.H. Bragg e geometria della diffrazione

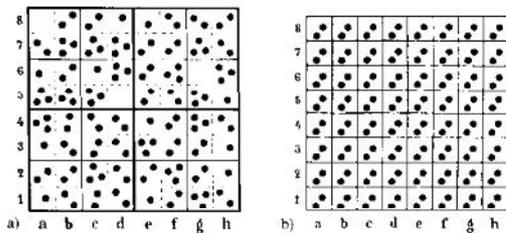
Dipartimento di Scienze Chimiche  
e Farmaceutiche

Prof. Ennio Zangrando  
[ezangrando@units.it](mailto:ezangrando@units.it)  
tel 040 558 3932

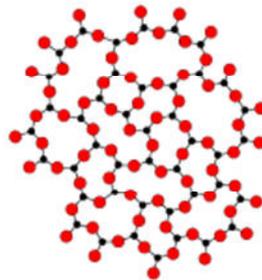
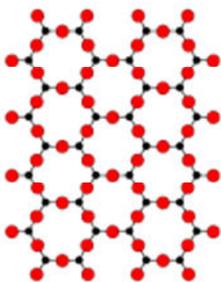
## Cristallografia

in origine, scienza naturale di catalogazione, descrizione e rappresentazione di oggetti naturali, i **cristalli**.

- I cristalli = oggetti elementari la cui ripetizione ordinata nello spazio genera sistemi con regolarità geometrica, facce piane, particolare lucentezza, etc.
- Gli oggetti elementari (*molecole*) di forma e dimensioni più disparate si pongono a contatto secondo leggi geometriche ben precise, come se fossero oggetti impenetrabili che si impaccano nello spazio.
- L'impaccamento degli oggetti in un cristallo lascia spazi vuoti (interstizi), di numero e forma diversi caso per caso.
- Quasi tutte le specie cristalline minimizzano gli interstizi (spazi vuoti), grazie alla natura delle forze intermolecolari.
- I cristalli sono oggetti fisici intrinsecamente anisotropi: alcuni cristalli, grafite, cianite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), sono duri in alcune direzioni e facilmente rigabili in altre. La durezza e la conducibilità termica sono grandezze vettoriali.



Periodicità a) statistica e b) omogenea  
L'omogeneità è di tipo periodico, non statistico.



Solidi cristallini, ordine a lungo raggio      Solidi amorfi, disordine

Una stessa sostanza può presentare più forme cristalline in dipendenza della temperatura e pressione a cui solidifica. Si parla di **polimorfismo** quando le forme cristalline sono riferite a un composto (es.,  $\text{CaCO}_3$ , calcite e aragonite), e di **allotropia** quando sono riferite ad un elemento (es., diamante, grafite, fullereni)

**Isomorfismo** è invece la proprietà di sostanze differenti capaci di dare cristalli con la stessa struttura, anche a livello molecolare. Mostrano una reciproca e completa miscibilità allo stato solido (cristalli misti). Esempio  $\text{MgCO}_3$  (*magnesite*),  $\text{FeCO}_3$  (*siderite*) = minerali isotipi con uguale posizione e rapporto reciproco degli atomi: il Mg(II) ed il Fe(II) si possono sostituire in tutte le proporzioni  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ .

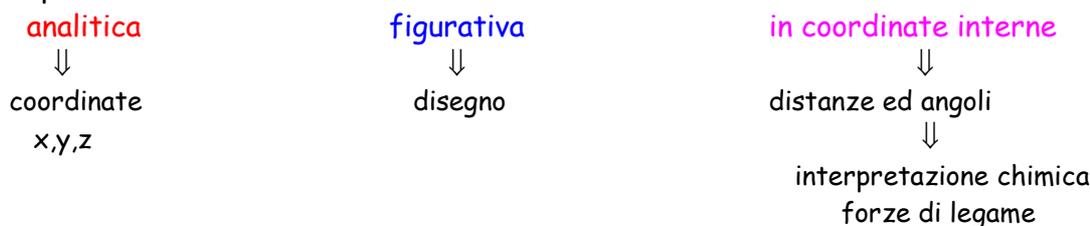
La **cristallografia** è quindi una scienza interdisciplinare che studia la forma, la struttura interna e le proprietà chimiche e fisiche dei cristalli. Come scienza autonoma, distinta dalla

mineralogia fornisce gli strumenti teorici e sperimentali per ricostruire un'immagine analitica, figurativa, tridimensionale del contenuto di una 'cella' cristallina. Questo ramo della chimica è chiamato **strutturistica chimica**.

Se una specie chimica *qualunque* (molecola organica, composto di coordinazione, farmaco, proteina, DNA, etc.) è ottenuta in forma cristallina, le tecniche cristallografiche permettono di determinare la loro **struttura molecolare**.

### Rappresentazioni delle strutture cristalline

si possono avere tre livelli di descrizione:



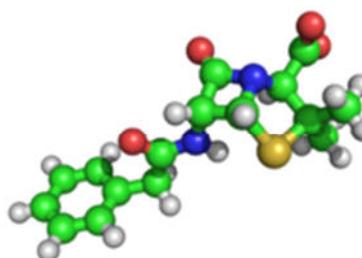
Ad esempio la **penicillina**,  $K[C_{16}H_{17}N_2O_4S]$  (D. **Crowfoot**, Nobel Chimica 1964) può essere descritta da :

#### Descrizione analitica

Coordinate (ortogonali)

Atom	x	y	z
K1	3.29472	3.37610	-0.06070
O1	3.54744	-0.78351	1.69960
O2	3.36024	1.28674	1.76030
...etc.			

#### Descrizione figurativa



#### Coordinate interne

BOND LENGTHS (Å)	BOND ANGLES (°)
O1 C1 1.211	O1 C1 O2 116.8
O2 C1 1.231	O1 C1 C2 119.9
C1 C2 1.497	O2 C1 C2 123.2
C2 C3 1.589	C1 C2 C3 113.5
...etc.	...

### Impaccamenti periodici semplici

Nel piano, gli impaccamenti di sfere esagonale e quadrato sono differenti.



Come si possono costruire impaccamenti di sfere 3D a partire da strati 2D?

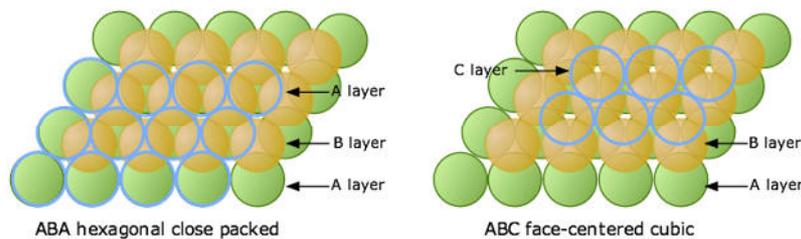
**Impaccamento esagonale semplice:** Se gli strati esagonali compatti sono impilati direttamente uno sopra l'altro (sequenza ...AAAA...) i piani risultano eclissati e la distanza tra piani adiacenti è  $d_{M-M}$ . Non esistono elementi (composti di atomi 'sferici') che danno questo motivo. Ci sono grossi canali paralleli alla direzione di impilamento, e troppo grandi gli spazi vuoti.

**Impaccamenti compatti:** Dallo strato di riferimento con posizionamento A sono possibili altri due posizionamenti B e C.

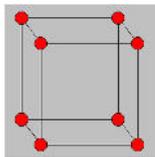
**I Caso.** Se, in proiezione, l'impilamento coincide e si estende con sequenza ...ABABAB..., la struttura è detta esagonale compatta (hcp). La distanza ideale tra piani adiacenti è  $(2/3)^{1/2}d_{M-M}$ .

Non ci sono canali paralleli alla direzione di impilamento, nè catene di interstizi collegati tra di loro. Zn, Mg e Ti (a bassa temperatura,  $\alpha$ -phase) hanno questa struttura cristallina.

**II Caso.** Se, in proiezione, il terzo strato non coincide né con A né con B, la sequenza ...ABCABCABC... viene detta struttura cubica compatta (ccp). Anche qui, la distanza tra piani adiacenti è  $(2/3)^{1/2}d_{M-M}$ . Cu, Al, Ag, Au e Fe (ad alta T) hanno questa struttura cristallina.

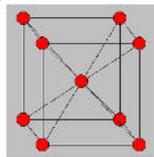


Da uno strato 2D a disposizione quadrata, è invece possibile costruire la sequenza ...AAAA... (cubica semplice, tipica dell' $\alpha$ -Po), rara. I piani sono eclissati. La distanza ideale tra piani adiacenti è  $d_{M-M}$ . Più comune è la sequenza ...ABAB... con gli strati sfalsati, struttura cubica a corpo centrato (bcc). Gli atomi in un piano non sono più a contatto, mentre lo sono quelli tra due piani adiacenti, lungo le diagonali di corpo della cella unitaria cubica. Non è un impaccamento compatto (ad alta densità).



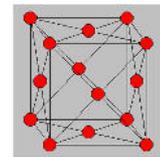
cubico semplice

52%



cubico corpo centrato (bcc )

68.01 %



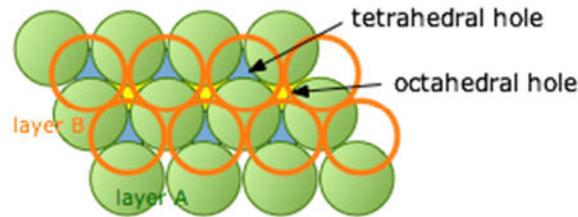
cubico facce centrate (ccp)

74.05 %

Il volume occupato dalle sfere nei tre casi è:

## Strutture di sali ionici

Composti binari del tipo  $X_mA_n$ , si individuano spesso anioni A (grossi) e cationi X (piccoli). La maggior parte delle strutture ioniche di questo tipo sono derivate da impaccamenti semplici, di solito compatti, di anioni a contatto e cationi in cavità o interstizi.

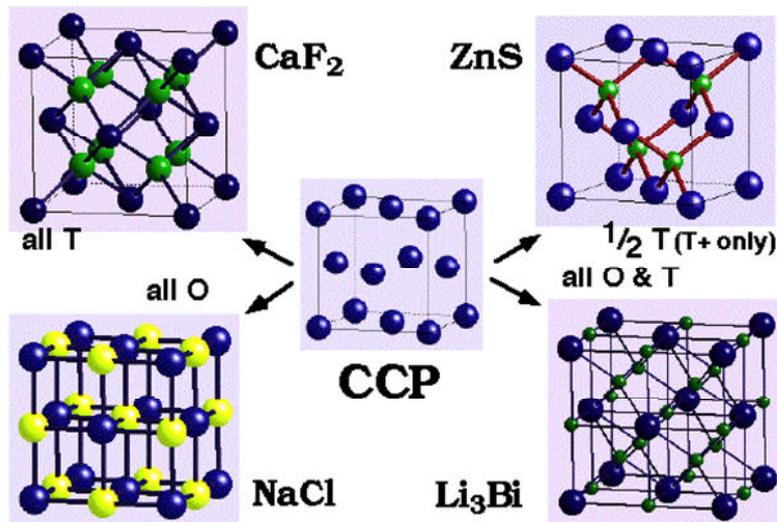


In un impaccamento compatto ad ogni sfera e' associato un sito ottaedrico e due siti tetraedrici.

Sito tetraedrico, coordinazione 4,  $R_X/R_A = 0.225$ .

Sito ottaedrico, coordinazione 6,  $R_X/R_A = 0.414$ .

Esempi di strutture ioniche:



$\text{CaF}_2$

$\text{Ca}^{2+} = \text{ccp}$ ,  $\text{F}^-$  in tutti i siti tetraedrici. In cella  $4\text{Ca}^{2+}, 8\text{F}^-$ .

$\text{ZnS}$

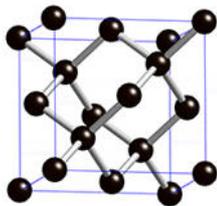
$\text{S}^{2-} = \text{ccp}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in metà siti tetraedrici. In cella  $4\text{S}^{2-}, 4\text{Zn}^{2+}$ .

$\text{NaCl}$

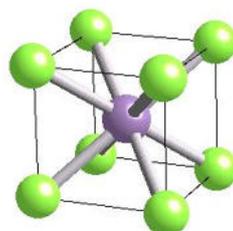
$\text{Cl}^- = \text{ccp}$ ,  $\text{Na}^+$  in tutti i siti ottaedrici. In cella  $4\text{Cl}^-, 4\text{Na}^+$ .

$\text{Li}_3\text{Bi}$

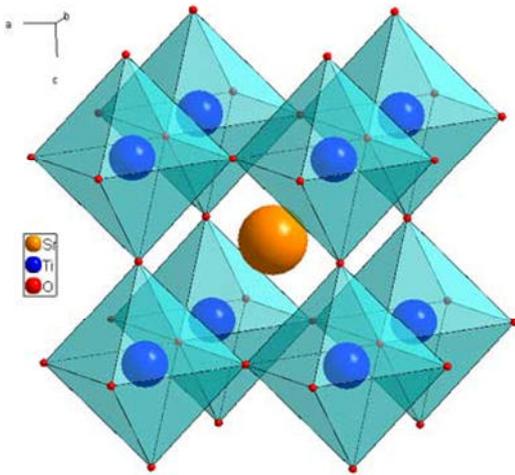
$\text{Bi}^{3-} = \text{ccp}$ ,  $\text{Li}^+$  in tutti i siti ottaedrici e tetraedrici. In cella  $4\text{Bi}^-, 12\text{Li}^+$ .



Cella elementare del diamante, Si, Ge.  
"derivata" da ZnS, sostituendo gli ioni  
 $\text{Zn}^{2+}$  ed  $\text{S}^{2-}$  con atomi di C.



Cella di CsCl



**Perovskiti**, sono composti di stechiometria  $ABO_3$  dove A e B = cationi.

Esempi:  $SrTiO_3$  o  $BaTiO_3$

La struttura è costituita da ottaedri  $BO_6$  posizionati agli spigoli di un cubo, i cationi A occupano ogni interstizio creato dagli ottaedri  $BO_6$ .

“A” = coordinazione 12 atomi ossigeno

“B” = coordinazione 6 atomi ossigeno

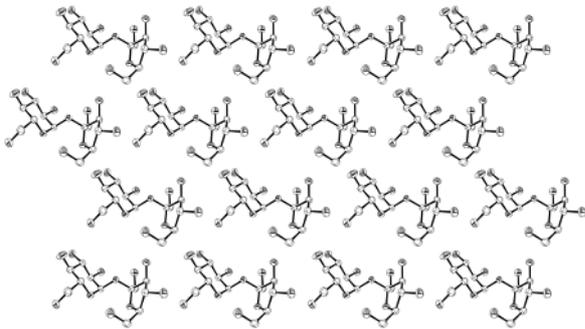
Ogni O ha 2 ioni B come primi vicini, 4 ioni A coplanari (ottaedro distorto)

### I raggi ionici

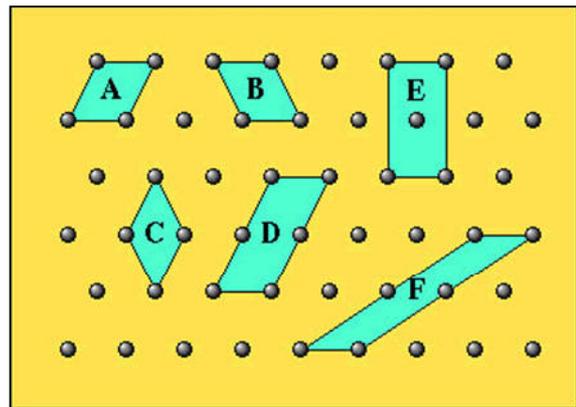
- 1. I raggi ionici aumentano scendendo lungo un gruppo:  
 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
- 2. I raggi degli ioni con uguale carica diminuiscono lungo periodo verso destra:  
 $Ca^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$
- 3. Il raggio di uno ione aumenta con il numero di coordinazione:  
 $4 < 6 < 8 < 10 < 12$
- 4. Se un elemento può esistere in più **stati di ossidazione**, per un dato numero di coordinazione, il suo raggio ionico diminuisce al crescere della carica positiva:  
 $Fe^{2+} > Fe^{3+}$
- 5. Per i metalli di transizione lo stato di spin ha influenza sul raggio ionico  
raggi cristallini di  $Mn^{2+}$ , basso spin 0.81, alto spin 0.97 Å.
- 6. Poiché la carica positiva è significativa di un minor numero di elettroni, e quindi di un'attrazione nucleare maggiore, i cationi sono generalmente più piccoli degli anioni.

## Sistemi cristallini e simmetria

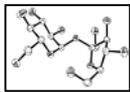
Lo stato cristallino è caratterizzato da un ordine tridimensionale a lungo raggio. Un cristallo può essere riguardato come ottenuto dalla ripetizione lungo le tre direzioni di un motivo strutturale che può comprendere uno o più atomi, una molecola o un complesso di molecole. La periodicità traslazionale nei cristalli può essere studiata soffermandosi sul modo in cui le unità ripetitive sono sistemate le une rispetto le altre, piuttosto che sull'unità ripetitiva stessa. Se il motivo è ripetuto ad intervalli  $a, b, c$  lungo tre direzioni non coplanari la geometria di ripetizione può essere descritta tramite un insieme di punti detti nodi reticolari. Questo insieme di nodi viene chiamato **reticolo cristallino**. Rappresenteremo pertanto schematicamente il cristallo idealizzandolo col suo reticolo senza indicare l'unità fondamentale.



Struttura cristallina bidimensionale



Reticolo cristallino ed esempi di celle elementari



rappresenta il **motivo strutturale** (nell'esempio una molecola di saccarosio)

Come si può ricoprire un piano con poligoni regolari ?

Con **quadrati**, sistema *quadrato*

$$a = b, \gamma = 90^\circ$$

**rettangoli**, sistema *ortogonale*

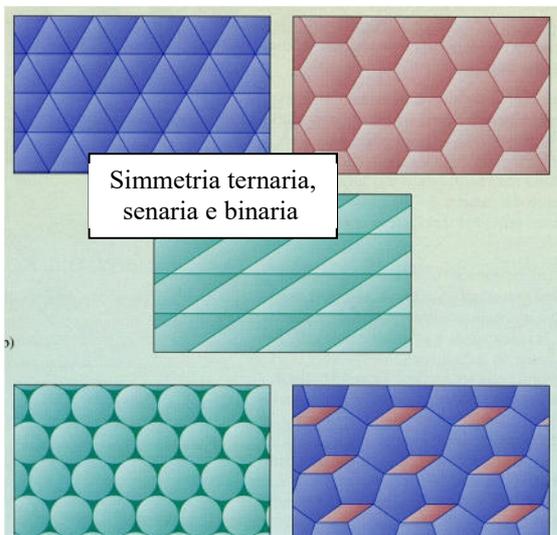
$$a \neq b, \gamma = 90^\circ$$

**parallelogrammi**, sist. *obliquo*

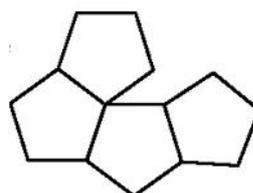
$$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$$

**esagoni**, sistema *esagonale*

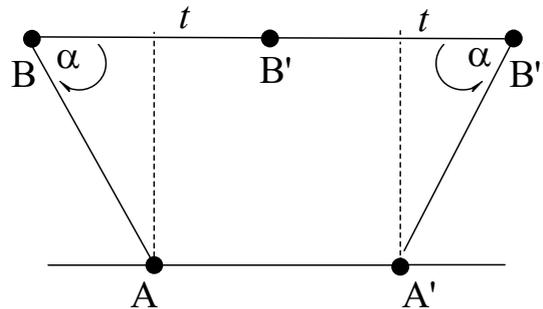
$$a = b, \gamma = 120^\circ \text{ (Triangolo = sistema esagonale)}$$



Il ricoprimento *completo* del piano non può essere effettuato con: pentagoni, eptagoni, ottagoni regolari, etc., o cerchi.



E' impossibile riempire lo spazio con figure a simmetria 5: in cristallografia non esistono assi di ordine 5 ! Dimostrazione:



Se B, B' e B'' sono punti del reticolo 2D, per rotazione di  $360/n = \alpha$  si ottengono i punti A, A'. Affinché essi siano punti del reticolo dovrà essere

$$\begin{aligned}
 B-B'' &= A-A' + 2t \cos \alpha \\
 2t &= mt + 2t \cos \alpha && \text{con } m \text{ intero, zero incluso} \\
 1 &= m/2 + \cos \alpha \\
 \cos \alpha &= 1 - m/2
 \end{aligned}$$

e considerando che  $|\cos \alpha| < 1$ , si ricava:

$m$	0	1	2	3	4
$\cos \alpha$	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1
$\alpha$	$2\pi$	$\pi/3$	$\pi/2$	$2/3\pi$	$\pi$
$n$	1	6	4	3	2

Si può ricoprire completamente ed in modo periodico un piano con oggetti senza simmetria?

Il grafico olandese M.C. Escher ci ha lasciato disegni di ricoprimento del piano con una grande varietà di figure



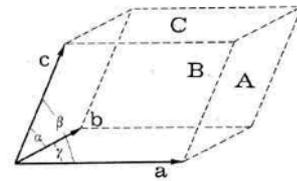
Un reticolo è un insieme di punti (nello spazio) che presentano il medesimo intorno. L'elemento di volume definito dagli spigoli  $a, b, c$  si chiama cella elementare (o cella unitaria). Questa figura regolare ripetuta nello spazio nelle 3 direzioni genera l'intero reticolo. In generale le celle elementari hanno forma di parallelepipedi e vengono caratterizzate tramite l'indicazione della lunghezza degli spigoli  $a, b, c$  (non complanari) e degli angoli tra questi ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Queste costanti reticolari vengono indicati come **parametri di cella**.

Noti i parametri di cella, il volume è calcolato dalla relazione :

$$V = abc (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{\frac{1}{2}}$$

Ovvero considerando  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  come vettori orientati

$$V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a} = \vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b}$$



La misura degli angoli interfacciali e del numero di assi necessari a definire le principali caratteristiche della sua forma permette di classificare le varie forme cristalline in sistemi. In base al set di assi usati e alla simmetria della cella unitaria vengono definiti 7 sistemi cristallini.

Sist. Cristallino	Ret. Bravais	Elem. minimi simmetria	Cella
Triclino	P	-	a,b,c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$
Monoclino	P, C	asse 2 o $\bar{2}$ , parall. $b$	a,b,c, 90, $\beta$ , 90°
Rombico	P, C, I, F	tre assi 2 o $\bar{2}$ perp.	a,b,c, 90, 90, 90°
Tetragonale	P, I	asse 4 o $\bar{4}$ parall. $c$	a,a,c, 90, 90, 90°
Romboedrico/Trigonale	R (P)	asse 3 o $\bar{3}$	a,a,a, $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$
Esagonale	P	asse 6 o $\bar{6}$ parall. $c$	a,a,c, 90, 90, 120°
Cubico	P, F, I	quattro assi 3	a,a,a, 90, 90, 90°

Le celle primitive P contengono un solo nodo; quelle multiple (a basi centrate C, a facce centrate F, a corpo centrato I) contengono 2 o più nodi.

Il numero di nodi presenti in cella si ottiene dalla relazione:

$$N = N_i + 1/2 N_f + 1/8 N_v$$

ove  $N_i$ = indica il numero di nodi all'interno della cella,  $N_f$ = nodi sulle facce (un nodo sulla faccia è associato a due celle e vale 1/2),  $N_v$ = nodi sui vertici (che contano per 1/8).

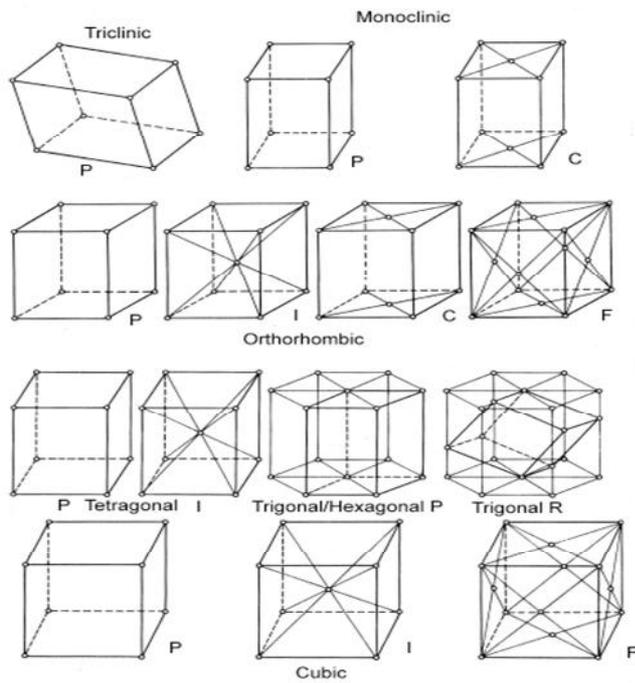
## Reticoli di Bravais

Bravais dimostrò che si possono definire 14 reticoli compatibili con i 7 sistemi cristallini (v. Figura)

Il reticolo di tipo P contiene 1 nodo, C ed I ne contengono 2, F 4.

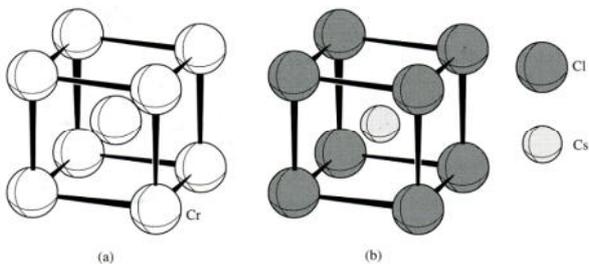
La scelta della cella elementare è del tutto arbitraria ma per definire la simmetria cristallina, si sceglie una cella con il più piccolo volume e con la massima simmetria.

Come si organizzano nello spazio le celle elementari di una data simmetria? Le celle elementari (mattoni) sono uguali, ma è possibile costruire un muro secondo schemi differenti e nei cristalli il problema si pone in tre dimensioni e le celle non sono di forma rettangolare.



I 14 reticoli di Bravais

NOTA:



- Struttura Cr; cella cubica **I**
- Struttura CsCl; cella cubica **P** contenente uno ione  $Cs^+$  e un anione  $Cl^-$

Lo scopo della **strutturistica** è di rispondere alle seguenti domande:

- Qual è la **struttura del motivo strutturale** ?
- Qual è la **natura del reticolo cristallino** ?

La distribuzione ordinata di molecole (atomi) in un cristallo implica l'esistenza di **elementi di simmetria**, cioè delle entità geometriche con le quali si eseguono:

## Operazioni di simmetria.

Si definisce operazione di simmetria un'operazione che trasforma le coordinate dei punti di un oggetto simmetrico in modo tale che questo assuma una configurazione indistinguibile da quella presentata prima di applicare l'operazione. Per comodità si può pensare che un'operazione sia compiuta da un elemento di simmetria.

Un esame dei sistemi cristallini e dei reticoli di Bravais, rivela che gli **assi di simmetria** nei cristalli sono di ordine **1, 2, 3, 4 e 6**. La ragione di ciò sta nel fatto che è impossibile riempire lo spazio con figure a simmetria 5.

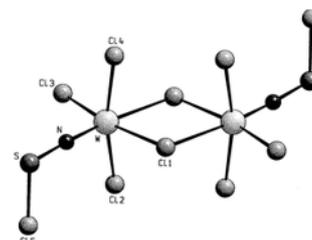
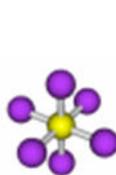
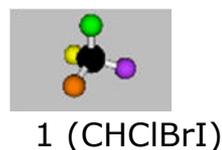
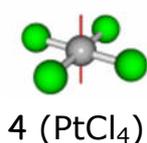
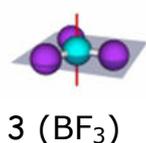
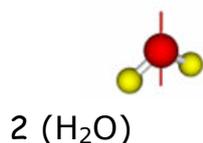
In Cristallografia gli elementi di simmetria vengono indicati con notazioni ideate da Carl Hermann e Charles-Victor Mauguin, "*simboli di Hermann-Mauguin*".

(La simmetria puntuale usa notazioni di Schönflies, v. appunti SIMMETRIA).

Vengono riportati alcuni esempi di elementi di simmetria applicati alle molecole.

NB: nei cristalli le molecole *non* sono necessariamente posizionate su elementi di simmetria)

Assi di rotazione:



Centro d'inversione (SF<sub>6</sub>) e piani di riflessione

Sia il **piano di riflessione** (*m*) che il **centro d'inversione** (*i*) producono un oggetto equivalente ma **enantiomorfo** rispetto al precedente. Il centro d'inversione associa a un oggetto di coordinate *x,y,z* un oggetto a coordinate *-x,-y,-z*.

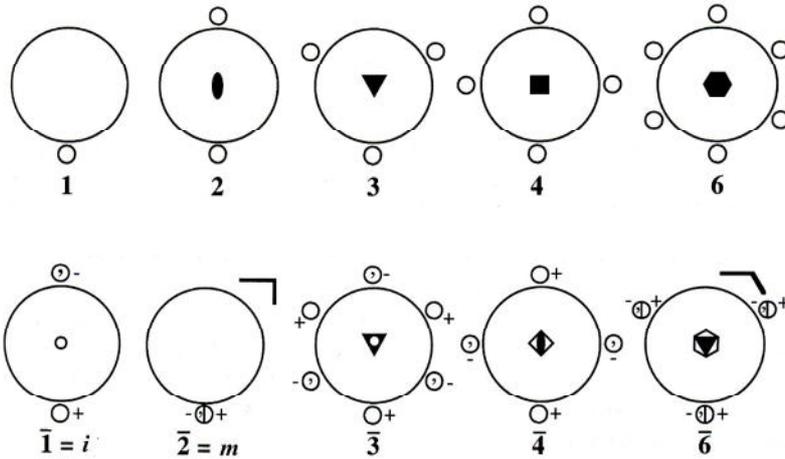
Gli **assi di rotoinversione** corrispondono a una operazione di rotazione di un angolo di  $360^\circ/n$ , seguita dall'inversione attraverso un centro di simmetria giacente sull'asse.

Vengono indicati dai simboli  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$ . E' facile verificare che:

$\bar{1}$  = centro di inversione,  $\bar{2}$  = piano di riflessione (*m*),  $\bar{3}$  =  $3 + i$ ,  $\bar{6}$  =  $3/m$

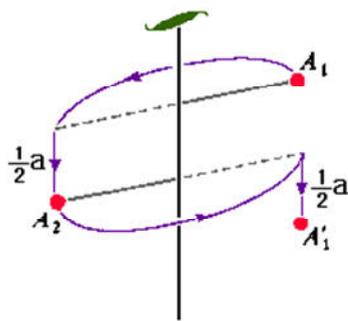
Quando il piano è normale a un asse di rotazione di ordine 2, 3, 4, o 6, l' indicazione è:  $2/m$ ,  $3/m$ ,  $4/m$ ,  $6/m$ .

**Notazione cristallografica per assi semplici e di rotoinversione normali al piano del foglio** le palline indicano l'oggetto su cui opera l'elemento di simmetria. La virgola indica l'inversione della configurazione (chiralità)

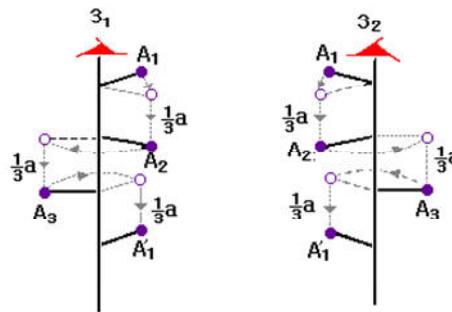


### Elementi di simmetria traslazionale

La simmetria traslazionale (piani "glide" e assi "screw") studia la simmetria di oggetti ordinati in disposizioni infinite atte a riempire lo spazio.

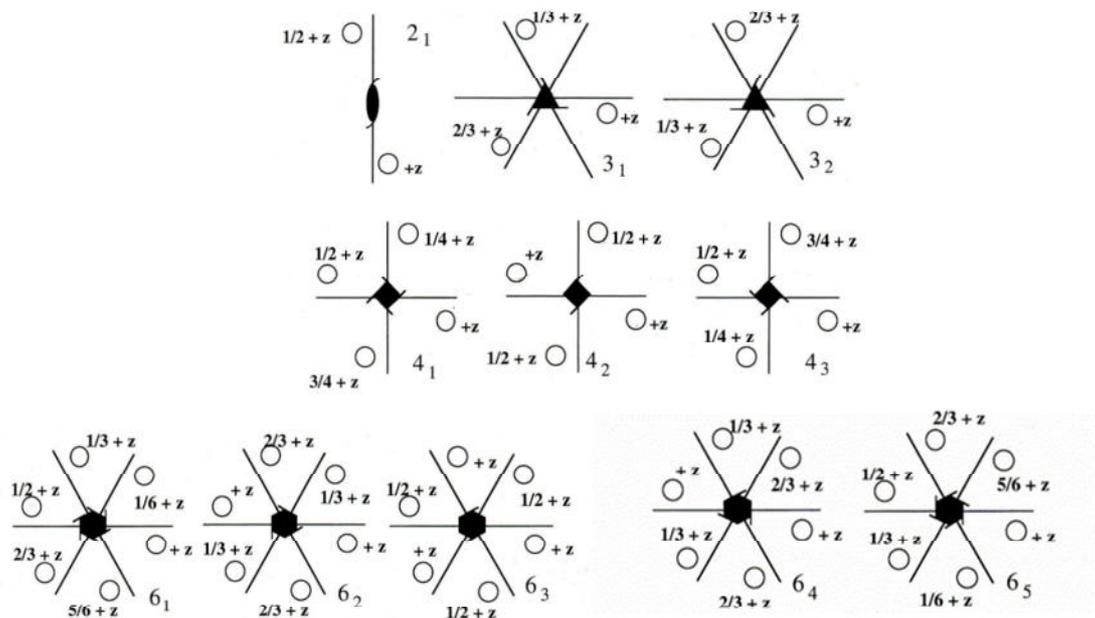


The operation of a  $2_1$  axis.



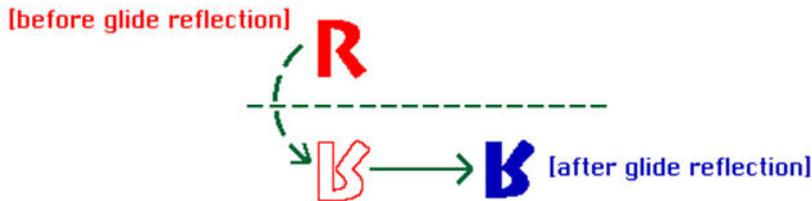
The operation of  $3_1$  and  $3_2$  axes.

Notazione assi screw normali al foglio:



Assi  $3_1$  e  $3_2$  sono mutuamente enantiomorfi, così pure le coppie  $4_1/4_3$ ;  $6_1/6_5$ ;  $6_2/6_4$

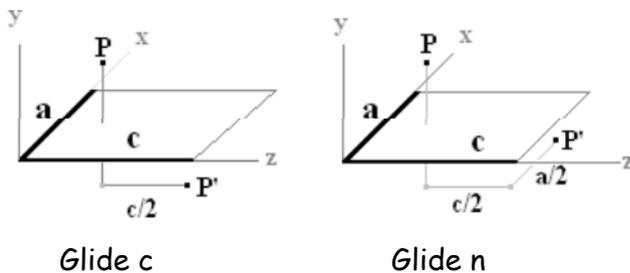
piano glide



Piano glide di tipo **a** ( $b, c$ ) : riflessione normale a un piano con traslazione di  $a/2$  (o  $b/2, c/2$ )

Piano glide di tipo **n**: (diagonale), riflessione normale a un piano con traslazione di  $(a+b)/2$ .

Piano glide di tipo **d**: (diamond, raro), riflessione normale a un piano con traslazione di  $(a+b)/4, (b+c)/4, o (a+c)/4$ , ma anche  $(a+b+c)/4$ .



Le operazioni di simmetria possono essere espresse da una rappresentazione matriciale 3x3

Esempio, alla classe  $2/m$  appartengono 4 posizioni equivalenti:

<i>identità</i>	<i>asse binario</i>	<i>piano mirror</i>	<i>centro di simm.</i>
$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$

L'applicazione di ciascuna matrice a una posizione arbitraria  $r = (x,y,z)$  genera la corrispondente posizione equivalente.

La presenza di un elemento traslazionale è espressa da

$$B = S + t$$

L'operazione su una posizione arbitraria,  $r = (x,y,z)$  matriciale è:

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -x \\ y+1/2 \\ z \end{vmatrix}$$

La sola combinazione delle operazioni di simmetria rotazionale

**1, 2, 3, 4, 6, e -1** (centro di inversione), **-2** (piano m), **-3, -4, -6** dà origine a

**32 gruppi puntuali** cristallografici o **classi di simmetria cristalline**

Sistema	32 gruppi puntuali	11 gruppi Laue
Triclino:	1 // -1	-1
Monoclino:	2, m // 2/m	2/m
Rombico:	222, 2mm // mmm	mmm
Tetragonale:	4, -4 // 4/m	4/m
	422, 4mm, -42m // 4/mmm	4/mmm
Trigonale:	3 // -3	-3
	32, 3m // -3m	-3m
Esagonale:	6, -6 // 6/m	6/m
	622, 6mm, -6m2 // 6/mmm	6/mmm
Cubico:	23 // m-3	m-3
	432, -43m // m-3m	m-3m

Il simbolo // separa i gruppi non-centrosimmetrici dai centrosimmetrici

### Quanto sono comuni queste classi cristalline?

- Non esistono casi reali di cristalli delle classi 432 e -6
- 50% dei composti inorganici = m e 2/m
- 30-40% dei composti organici = classe 2/m
- composti biologici chirali = spesso classe 2

### Classi di simmetria e proprietà fisiche

Molte proprietà non sono influenzate dalla direzione nel cristallo (come la densità = massa/volume), sono cioè **isotrope**. Altre grandezze, come la polarizzazione, dipendono dalla direzione di applicazione, sono **anisotrope**.

Principio di Neumann: "gli elementi di simmetria di ogni proprietà fisica devono includere gli elementi di simmetria del gruppo puntuale del cristallo". In accordo con questo principio, le proprietà fisiche possono presentare una simmetria maggiore del gruppo puntuale, ma mai minore.

Molte esperienze fisiche, compresa la diffrazione RX, **non** rivelano normalmente la vera simmetria del cristallo, ma presentano una simmetria (maggiore) che si otterrebbe aggiungendo un centro d'inversione agli elementi di simmetria presenti.

Ciò succede quando le grandezze misurabili dipendono dai vettori interatomici piuttosto che dalle posizioni atomiche (infatti i vettori interatomici formano un insieme centrosimmetrico). Potranno pertanto apparire indistinguibili gruppi puntuali che differiscono per la presenza di un centro di inversione.

Questi gruppi formano le **11 classi di Laue**. Attraverso la diffrazione dei RX appaiono indistinguibili gruppi puntuali che differiscono per la presenza di un **centro d'inversione**.

## Gruppi spaziali

La combinazione di **assi** (semplici e di inversione), **piani**, **centri** (che costituiscono la simmetria puntuale) con **assi elicogiri e piani di scorrimento** (simmetria traslazionale, tipica dei cristalli) dà origine a **230 gruppi spaziali** idonei a rendere conto della simmetria di tutti i possibili cristalli (dai gruppi triclini a bassa simmetria fino ai cubici a più alta simmetria). La presenza di alcuni elementi di simmetria condiziona quella di altri.

I 230 gruppi spaziali rappresentano i 230 modi nei quali degli oggetti (atomi, molecole) possono essere organizzati in 3 dimensioni.

Le operazioni di simmetria del gruppo spaziale agendo sull' **unità asimmetrica** generano l'intero cristallo. Il gruppo spaziale funziona come un caleidoscopio cristallografico: se una unità è introdotta nel cristallo, le operazioni di simmetria del gruppo spaziale agendo sull'unità molecolare, generano l'intero cristallo. I gruppi spaziali, determinati verso la fine del 1800, sono veri gruppi matematici che contengono simmetrie puntuali, traslazionali e composte (assi screw e piani glide).

I 230 gruppi spaziali sono elencati e descritti nelle **Table Internazionali**.

Quindi, riassumendo la combinazione degli elementi di simmetria porta a

<p><b>asse di rotazione</b> = 1, 2, 3, 4, 6 (1 = identità) rotazione di 360/n</p> <p><b>asse di roto-inversione</b> = <math>\bar{1}</math>, <math>\bar{2}</math>, <math>\bar{3}</math>, <math>\bar{4}</math>, <math>\bar{6}</math> rotazione di 360/n + inversione (<math>\bar{1}</math> = centro di inversione; <math>\bar{2}</math> = piano mirror, m)</p> <p><b>assi screw</b> = 2<sub>1</sub>, 3<sub>1</sub>, 3<sub>2</sub>, 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>, 4<sub>3</sub>, 6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 6<sub>3</sub>, 6<sub>4</sub>, 6<sub>5</sub></p> <p><b>piani glide</b> = a, b, c, n (diagonale), d (diamond)</p>	<p style="font-size: 3em;">}</p>	<p><b>32 gruppi puntuali</b></p> <p style="font-size: 3em;">}</p> <p><b>230 gruppi spaziali</b></p>
---	----------------------------------	---

**I gruppi spaziali** sono indicati con la **notazione di Hermann-Mauguin**, che riporta il simbolo del reticolo di Bravais, seguito da:

- a) nei gruppi monoclini, il simbolo dell'asse di simmetria *e*, se presente, dopo una barra appare il simbolo del piano o piano con scorrimento (glide) normale ad esso;  
*P 2/m, P 2<sub>1</sub>, P 2<sub>1</sub>/c, ...*
- b) nei gruppi rombici, i simboli degli elementi di simmetria si riferiscono alle direzioni *a*, *b*, *c* nell'ordine (gli elementi sono paralleli ad essi se assi propri, perpendicolari se piani) *P 222, P bca, C mm2, ...*
- c) nei gruppi tetragonali, il simbolo dell'asse quaternario *e*, quando presente, dopo una barra appare il simbolo del piano o slittopiano normale ad esso + .....  
*P 4, P 4/m, ...*
- d) nei gruppi trigonali ed esagonali, il simbolo dell'asse ternario o senario + .....  
*P 3, P 6/mmm, ...*

e) nei gruppi cubici, i simboli degli elementi di simmetria si riferiscono nell'ordine ad  $a$  (e quindi a  $b$  e a  $c$ ), alle diagonali principali della cella (asse ternario), alle diagonali delle facce della cella. Es:  $F 23$ ,  $F m3m$

Comunque, a fronte di 230 gruppi spaziali, le molecole organiche cristallizzano in pochi di questi, in modo da garantire un impiccamento compatto.

Una analisi di oltre 21000 strutture di composti organici (Mitchell e Rodgers, 1980) mostrò che circa il 95% delle strutture cade in gruppi spaziali con simmetria rombica o inferiore:

5%	$P 2_1/c$
13.3%	$P -1$
12.4%	$P 2_12_12_1$
7.6%	$P 2_1$
6.9%	$C 2/c$ ...etc.

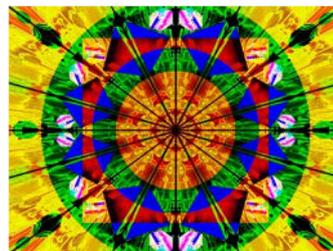
**NOTA:** Le molecole biologiche sono otticamente attive (enantiomeri) e cristallizzano in gruppi spaziali privi di centri o piani di simmetria !

L' **unità asimmetrica** rappresenta la molecola (o parte di essa, ma anche 2 o più molecole) sulla quale agiscono le operazioni di simmetria per generare l'intera struttura cristallina.

All'interno dell'unità asimmetrica **NON** esiste alcuna coppia di punti correlata da un'operazione di simmetria del gruppo.

L'unità asimmetrica contiene **TUTTA** l'informazione necessaria per la descrizione della struttura cristallina, una volta noti il gruppo spaziale e la cella.

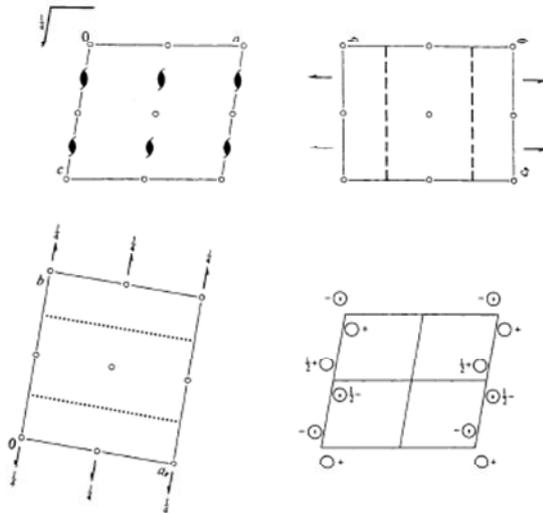
Il gruppo spaziale (attraverso le operazioni di simmetria) agisce come un *caleidoscopio* sul motivo strutturale (unità asimmetrica) per creare l'intero cristallo.



Esempio : rappresentazione del gruppo spaziale  $P2_1/c$

$P2_1/c$        $C_{2h}^5$        $2/m$       Monoclinic  
 No. 14       $P12_1/c1$       Patterson symmetry  $P12/m1$

UNIQUE AXIS  $b$ , CELL CHOICE 1



Origin at 1

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1      (2)  $2(0, \frac{1}{2}, 0) 0, y, \frac{1}{2}$       (3)  $1 0, 0, 0$       (4)  $c x, \frac{1}{2}, z$

CONTINUED

No. 14

$P2_1/c$

Generators selected (1);  $t(1, 0, 0)$ ;  $t(0, 1, 0)$ ;  $t(0, 0, 1)$ ; (2); (3)

Positions

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 e 1 (1)  $x, y, z$  (2)  $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$  (3)  $x, y, z$  (4)  $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

$h0l : l = 2n$

$0k0 : k = 2n$

$00l : l = 2n$

Special: as above, plus

$hkl : k + l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001]  $p2gm$

$a' = a, b' = b$

Origin at  $0, 0, z$

Along [100]  $p2gs$

$a' = b, b' = c, c' = a$

Origin at  $x, 0, 0$

Along [010]  $p2$

$a' = \frac{1}{2}c, b' = a$

Origin at  $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

- I [2]  $P1c1 (Pc, 7)$  1; 4  
 [2]  $P12_1 (P2_1, 4)$  1; 2  
 [2]  $P1 (2)$  1; 3

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

- IIc [2]  $P12_1/c1 (a' = 2a \text{ or } a' = 2a, c' = 2a + c) (P2_1/c, 14)$ ; [3]  $P12_1/c1 (b' = 3b) (P2_1/c, 14)$

Minimal non-isomorphic supergroups

- I [2]  $Pnna (52)$ ; [2]  $Pmna (53)$ ; [2]  $Pcca (54)$ ; [2]  $Pbam (55)$ ; [2]  $Pccn (56)$ ; [2]  $Pbcm (57)$ ; [2]  $Pnmm (58)$ ; [2]  $Pbcn (60)$ ;  
 [2]  $Pbca (61)$ ; [2]  $Pnma (62)$ ; [2]  $Cmce (64)$

- II [2]  $A12/m1 (C2/m, 12)$ ; [2]  $C12/c1 (C2/c, 15)$ ; [2]  $I12/c1 (C2/c, 15)$ ; [2]  $P12_1/m1 (c' = \frac{1}{2}c) (P2_1/m, 11)$ ;  
 [2]  $P12/c1 (b' = \frac{1}{2}b) (P2/c, 13)$

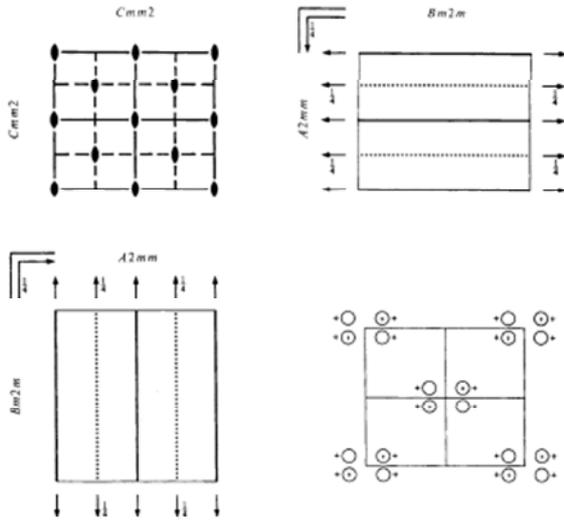
Assenze sistematiche (dati dagli spettri di diffrazione per assegnare il gruppo spaziale)

Posizioni equivalenti: un atomo a  $(x, y, z)$  è ripetuto nelle altre posizioni equivalenti

Posizioni speciali (su elementi di simmetria)

Esempio : rappresentazione del gruppo spaziale  $Cmm2$

$Cmm2$   $C_{2v}^{11}$   $mm2$  Orthorhombic  
 No. 35  $Cmm2$  Patterson symmetry  $Cmmm$



Origin on  $mm2$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

For  $(0,0,0)+$  set

(1) 1 (2)  $2\ 0,0,z$  (3)  $m\ x,0,z$  (4)  $m\ 0,y,z$

For  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$  set

(1)  $r(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$  (2)  $2\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},z$  (3)  $a\ x,\frac{1}{2},z$  (4)  $b\ \frac{1}{2},y,z$

CONTINUED

No. 35

$Cmm2$

Generators selected (1):  $r(1,0,0); r(0,1,0); r(0,0,1); r(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ ; (2): (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates
8 f 1	(1) $x,y,z$ (2) $\bar{x},\bar{y},z$ (3) $x,\bar{y},z$ (4) $\bar{x},y,z$

Reflection conditions

General:

$hkl: h+k=2n$   
 $0kl: k=2n$   
 $h0l: h=2n$   
 $hko: h+k=2n$   
 $h00: h=2n$   
 $0k0: k=2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

no extra conditions

$hkl: h=2n$

no extra conditions

no extra conditions

4 e m . .  $0,y,z$   $0,\bar{y},z$

4 d . m .  $x,0,z$   $\bar{x},0,z$

4 c . . 2  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$   $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$

2 b m m 2  $0,\frac{1}{2},z$

2 a m m 2  $0,0,z$

Symmetry of special projections

Along  $[001]$   $c2mm$

$a' = a$   $b' = b$

Origin at  $0,0,z$

Along  $[100]$   $p1m1$

$a' = \frac{1}{2}b$   $b' = c$

Origin at  $x,0,0$

Along  $[010]$   $p11m$

$a' = c$   $b' = \frac{1}{2}a$

Origin at  $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]  $C1m1$  ( $Cm$ , 8) (1): 3)+  
 [2]  $Cm11$  ( $Cm$ , 8) (1): 4)+  
 [2]  $C112$  ( $P2$ , 3) (1): 2)+

IIa [2]  $Pba2$  (32) 1: 2; (3): 4) +  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$   
 [2]  $Pbm2$  ( $Pma2$ , 28) 1: 3; (2): 4) +  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$   
 [2]  $Pma2$  (28) 1: 4; (2): 3) +  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$   
 [2]  $Pmm2$  (28) 1: 2; 3; 4

IIb [2]  $Ima2$  ( $c' = 2c$ ) (46); [2]  $Ibm2$  ( $c' = 2c$ ) ( $Ima2$ , 46); [2]  $Iba2$  ( $c' = 2c$ ) (45); [2]  $Imm2$  ( $c' = 2c$ ) (44); [2]  $Ccc2$  ( $c' = 2c$ ) (37); [2]  $Cmc2$ , ( $c' = 2c$ ) (36); [2]  $Ccm2$ , ( $c' = 2c$ ) ( $Cmc2$ , 36)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2]  $Cmm2$  ( $c' = 2c$ ) (35); [3]  $Cmm2$  ( $a' = 3a$  or  $b' = 3b$ ) (35)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]  $Cmmm$  (65); [2]  $Cmce$  (67); [2]  $P4mm$  (99); [2]  $P4bm$  (100); [2]  $P4_1cm$  (101); [2]  $P4_1nm$  (102); [2]  $P\bar{4}2m$  (111); [2]  $P\bar{4}2_1m$  (113); [3]  $P6mm$  (183)

II [2]  $Fmm2$  (42); [2]  $Pmm2$  ( $a' = \frac{1}{2}a, b' = \frac{1}{2}b$ ) (25)

Assenze sistematiche (dati dagli spettri di diffrazione per assegnare il gruppo spaziale)

Posizioni equivalenti: un atomo a  $(x,y,z)$  è ripetuto nelle altre posizioni equivalenti

Posizioni speciali (su elementi di simmetria)

Il set completo delle operazioni del gruppo possono essere descritte dalle **posizioni equivalenti**. Tali posizioni sono indicate come *coordinate frazionarie rispetto alla lunghezza degli assi* della cella elementare,

$$X = X/a, y = Y/b, z = Z/c.$$

Ad esempio se  $x = 0.5, y = 0.5, z = 0.5$ , le coordinate corrispondono ad un atomo posizionato al centro della cella.

### Come si leggono le Tabelle Internazionali ?

(1) 1a riga: Simbolo gruppo Spaziale (H-M), simbolo Schönflies, simmetria puntuale, sistema cristallino

2a riga: numero d'ordine, simbolo esteso H-M, simmetria Patterson.

(2) Proiezione degli elementi di simmetria sui piani xy yz e xz

(3) Proiezione di una posizione generale sul piano xy, con indicazione della coordinata z e della chiralità (indicata da una "virgola");

(4) Scelta dell'origine della cella rispetto agli elementi di simmetria;

(5) posizioni equivalenti generali x,y,z etc..

(6) posizioni speciali, molteplicità della posizione, 'posizione di Wyckoff' (ordine antalfabetico), la simmetria di sito (gruppo puntuale), coordinate dei punti equivalenti.

Alla destra le condizioni di riflessione (assenze sistematiche) che verranno discusse successivamente.

- Il numero di punti equivalenti nella cella unitaria è chiamata **molteplicità**. Essa equivale al numero di operazioni di simmetria del gruppo.
- Una **posizione generale** è un gruppo di punti equivalenti con simmetria puntuale (simmetria di sito) 1. Ovvero nessuna !
- Una **posizione speciale** è un gruppo di punti equivalenti con simmetria puntuale (simmetria di sito) maggiore di 1.

L'**unità asimmetrica** di un gruppo spaziale è la più piccola parte della cella che, attraverso le operazioni di simmetria di gruppo, riempie completamente la cella stessa.

## Piani cristallografici

Sono i piani costituiti dai punti del reticolo a dar luogo alla disposizione responsabile della diffrazione. Si può pensare che la materia diffrangente (atomi o ioni) sia distribuita su un numero più o meno grande di superfici piane che attraversano il cristallo.

L'orientazione di un piano cristallografico è definita dagli **indici di Miller** (hkl).

hkl = tripletta di numeri interi positivi o negativi

Tre nodi individuano un piano cristallografico. Se un piano incontra i tre assi cristallografici nei tre nodi  $(m_1, 0, 0)$ ,  $(0, m_2, 0)$  e  $(0, 0, m_3)$ , gli indici  $(m_1, m_2, m_3)$  forniscono l'orientazione del piano.

Si preferiscono usare però gli indici di Miller del piano, che sono numeri interi e primi fra loro, inversamente proporzionali alle intercette del piano con gli assi, cioè

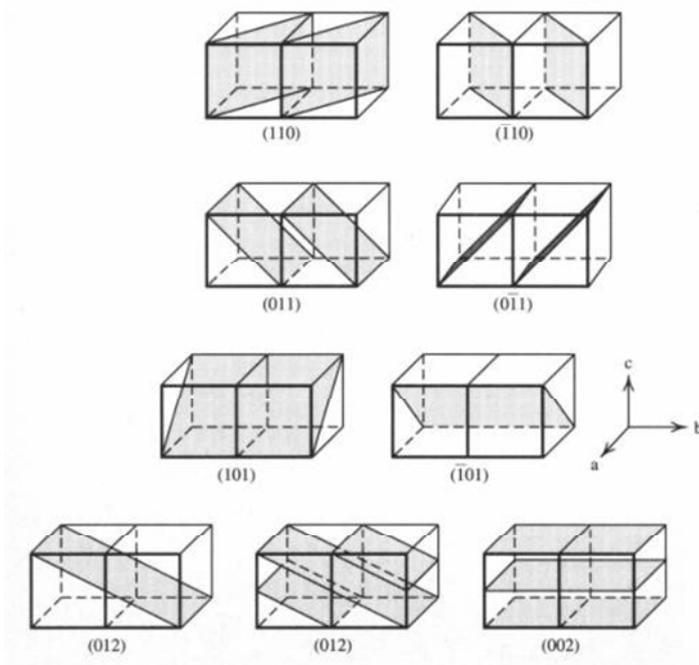
$$h : k : l = (m_1)^{-1} : (m_2)^{-1} : (m_3)^{-1}$$

Se  $m = \infty$  il corrispondente indice di Miller è 0. Un simbolo (hkl) viene usato per definire un numero infinito (una famiglia) di piani paralleli equidistanti.

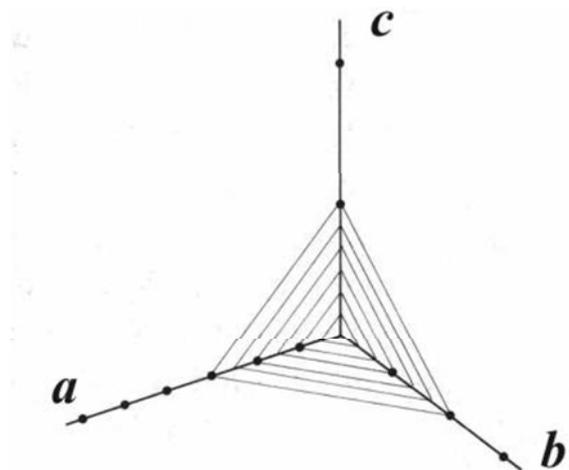
Nella figura sono riportati alcuni piani con i loro indici di Miller di un reticolo cubico primitivo.

L'equazione della famiglia di piani è  $h(X/a) + k(Y/b) + l(Z/c) = n$ .

Gli indici di Miller (hkl) specificano l'orientazione del piano ed n la sua posizione rispetto all'origine (n=1 indica il piano più vicino all'origine).



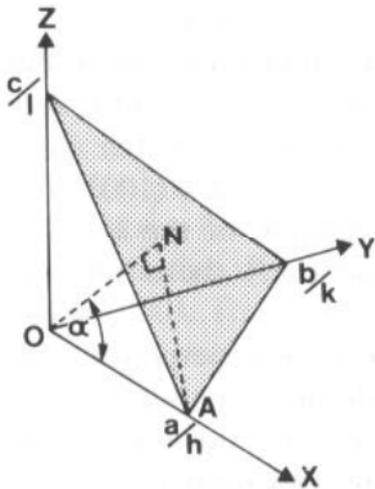
Rilevanti sono i piani con indici  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 1)$  e  $(1\ 1\ 1)$



I piani della famiglia (h k l) dividono i lati della cella elementare: a in h parti uguali, b in k parti uguali e c in l parti uguali.

Figura: famiglia di piani con indici di Miller (236)

**Distanze interplanari.** La distanza che separa due piani contigui (misurata lungo la normale ad essi) si può calcolare sapendo che, per un piano di indici (hkl), essa coincide con la sua distanza dall'origine (dove passa un altro piano!):



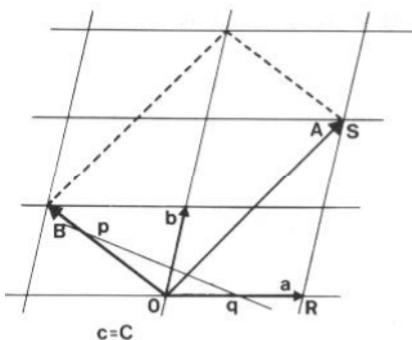
- Distanza da O =  $|ON|$ ;
- Angolo AON =  $\alpha$ ;
- Angolo ONA =  $90^\circ$  per costruzione
- $|OA| \cos \alpha = |ON|$
- $(a/h) \cos \alpha = d_{hkl}$
- $\cos \alpha = (h/a)d_{hkl}$
- Analogamente:  $\cos \beta = (k/b)d_{hkl}$ , e  $\cos \gamma = (l/c)d_{hkl}$

Per assi ortogonali:  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$  (Pitagora)

$$(h/a)^2 d_{hkl}^2 + (k/b)^2 d_{hkl}^2 + (l/c)^2 d_{hkl}^2 = 1$$

Per un cristallo cubico:  $1/d_{hkl}^2 = 1/a^2 * (h^2+k^2+l^2)$

### Trasformazioni di cella e di indici di Miller



I cella:  $a, b, c$

II cella:  $A, B, C$

$c = C$

Per costruzione:  $A = a + 2b$

$B = -a + b$

Ovvero:

$A = 1a + 2b + 0c$

$B = -1a + 1b + 0c$

$C = 0a + 0b + 1c$

Per VETTORI COLONNA:

Matrice M

$$|A| = |1 \ 2 \ 0| |a|$$

$$|B| = |-1 \ 1 \ 0| |b|$$

$$|C| = |0 \ 0 \ 1| |c|$$

Per VETTORI RIGA:

Matrice  $M^T$

$$|A \ B \ C| = |a \ b \ c| |1 \ -1 \ 0|$$

$$|2 \ 1 \ 0|$$

$$|0 \ 0 \ 1|$$

Corrispondentemente alla cella, cambiano gli indici di Miller dei piani cristallografici, ma...gli indici di Miller si trasformano in modo **UGUALE** agli assi di cella.

Si usano i VETTORI-RIGA per i piani con indici di Miller (HKL nuovi indici, hkl vecchi indici))

$$(HKL) = (hkl) |1 \ -1 \ 0|$$

$$|2 \ 1 \ 0|$$

$$|0 \ 0 \ 1|$$

## RAGGI X

Per "vedere" gli atomi, dobbiamo usare una radiazione con una lunghezza d'onda dell' ordine di  $1 \times 10^{-8}$  cm. lunghezza legame C-C =  $1.54 \text{ \AA}$  ( $1.54 \times 10^{-8}$  cm)

Nello spettro elettromagnetico :

$\lambda$  luce visibile = 400 - 700 nm

$\lambda$  raggi X = 0.1 - 100  $\text{ \AA}$

I raggi X usati nella diffrazione hanno lunghezza d'onda confrontabile alle lunghezze di legame nelle molecole e allo spacing degli atomi nei cristalli (ca. 1-2  $\text{ \AA}$ )

La  $\lambda$  dei RX negli esperimenti di diffrazione è compresa tra 0.5 - 1.8  $\text{ \AA}$ .

I raggi X sono scoperti da [W. C. Roentgen](#) nel novembre del 1895, e pochi anni dopo [Max von Laue](#) suggerisce che un cristallo è un reticolo naturale per i raggi X (1911). I RX escono diffratti dal cristallo secondo direzioni ben definite.

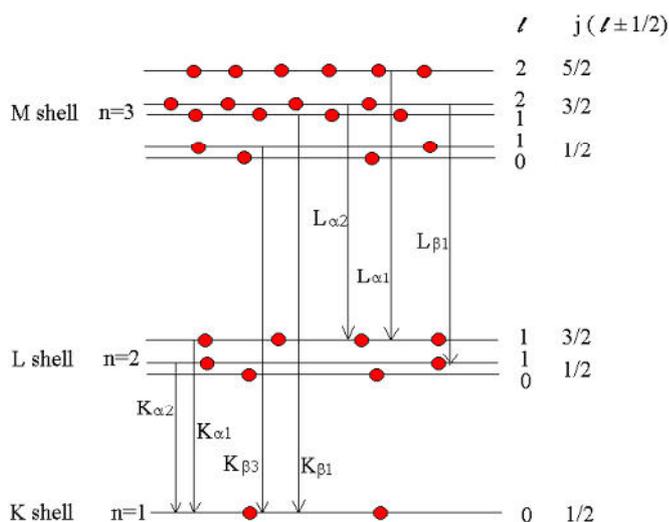
Ciò indica che i) Il cristallo ha una struttura periodica regolare; ii) La distanza fra atomi o ioni è paragonabile alla  $\lambda$  dei RX.

Nel 1913 Sir [W. H. Bragg](#) determina la struttura di NaCl usando una radiazione monocromatica. Tutti questi scienziati sono stati insigniti del premio Nobel.

## Sorgenti di raggi X

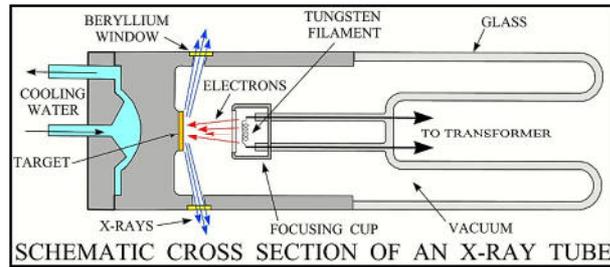
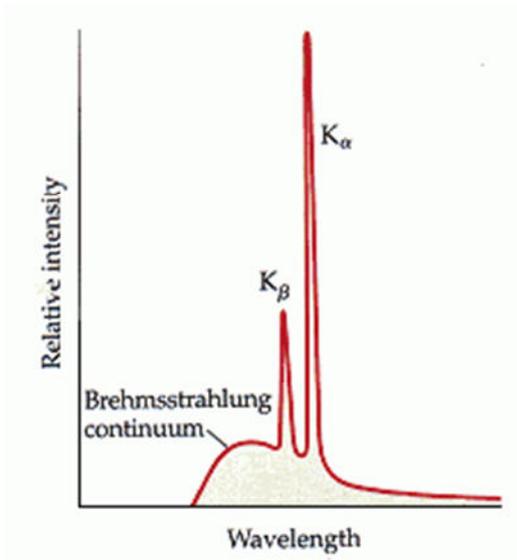
Se in un tubo ad alto vuoto si bombarda un metallo (anodo) con elettroni ( $e^-$ ) dotati di energia cinetica sufficiente a rimuovere un  $e^-$  dagli strati interni, il processo è accompagnato dall'emissione di una radiazione (onda) elettromagnetica a lunghezza d'onda molto breve (0.5-2.5  $\text{ \AA}$ ) ed elevata energia. La radiazione emessa dall'anodo consta di uno spettro continuo dovuto alla decelerazione degli  $e^-$  (radiazione bianca) sul quale è sovrapposto uno spettro a righe ad alta intensità (caratteristico del metallo usato quale anodo).

$$\lambda (\text{Mo-K}\alpha) = 0.71, \text{Cu} = 1.54, \text{Co} = 1.79 \text{ \AA}$$



Transizioni che danno origine ai RX

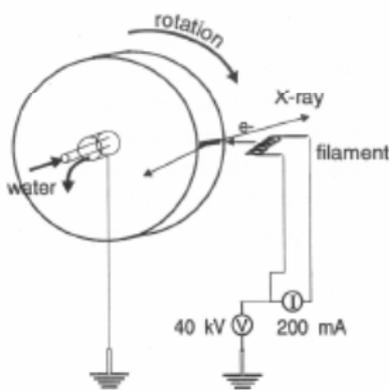
I RX sono quindi delle onde elettromagnetiche il cui campo elettrico (E) e magnetico (H) si propagano in fase, su piani perpendicolari, alla velocità della luce ( $\sim 300.000$  km/sec).



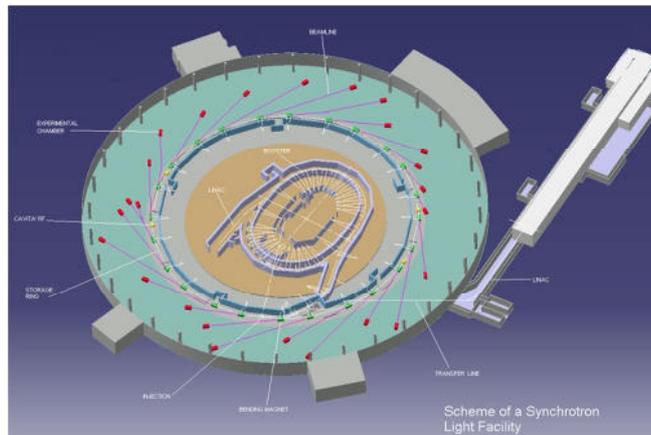
Spettro di emissione RX da una sorgente convenzionale

Ricordiamo che un' onda è caratterizzata da ampiezza  $A$ , intensità ( $= kA^2$ ), lunghezza d'onda  $\lambda$  (distanza tra due creste), frequenza ( $\nu = c/\lambda$ ) ed energia ( $E = hc/\lambda$ ).

### Altre sorgenti di raggi X



Anodo rotante



Anello del sincrotrone

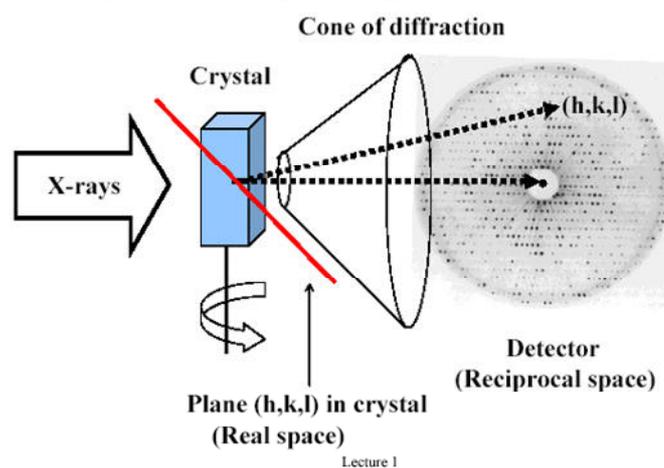
L' anodo rotante ha un funzionamento analogo a quello ad anodo fisso. La differenza sta nel fatto che gli elettroni emessi colpiscono un anodo che ruota grazie ad un motore elettrico. Essendo colpito in punti diversi grazie alla rotazione, l'anodo si riscalda meno permettendo l'utilizzo di potenze più elevate.

L'uso della luce di sincrotrone negli studi di diffrazione presenta notevoli vantaggi per l'alta intensità di questa radiazione (molti ordini di grandezza superiore a quella prodotta da comuni tubi a RX), la migliore convergenza e monocromaticità e la flessibilità della lunghezza d'onda prodotta.

## Apparecchiature per esperimenti su monocristallo

L'esperimento di diffrazione su cristallo singolo viene effettuato con un diffrattometro, composto da una sorgente di RX, (anodo rotante o tubo a raggi X), la quale viene monocromatizzata e collimata; da un goniometro atto a posizionare cristallo e rivelatore in condizioni particolari che consentano la diffrazione; da un rivelatore di radiazione X, che consente la misurazione delle intensità diffratte. Il cristallo viene posto al centro del goniometro in modo da essere colpito dalla radiazione incidente. Esso viene posizionato su una testina goniometrica, che consente di muovere il cristallo in modo che risulti essere immerso nel fascio incidente. La collimazione del raggio incidente avviene attraverso opportuni strumenti che mediante riflessioni multiple concentrano l'intensità fuoriuscita dal tubo verso il centro del goniometro. La diffrazione dei RX da parte dei cristalli è usata per ottenere una descrizione dettagliata del contenuto del cristallo a livello atomico, come se uno lo vedesse attraverso un potente microscopio. Essa permette di individuare le posizioni relative degli atomi nel solido e quindi la struttura molecolare.

Experimental setup for X-ray diffraction data collection:



## Raccolta dei dati di diffrazione

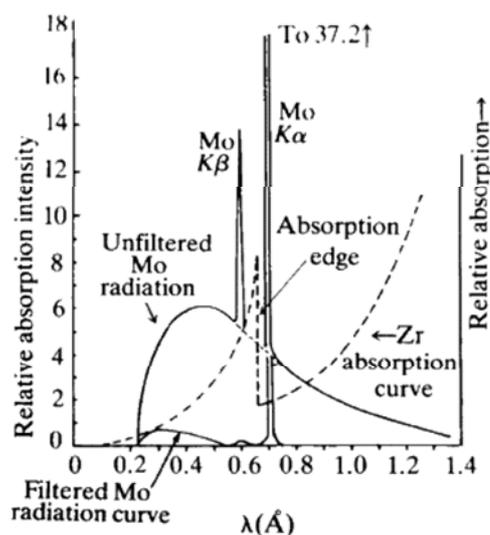
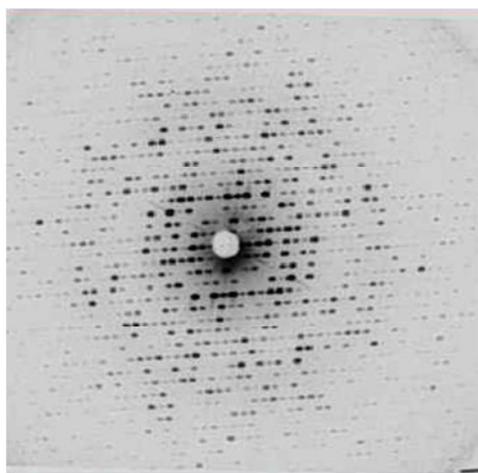
Il rivelatore è una parte essenziale in quanto l'esperimento di diffrazione necessita di accurata misura dell'intensità diffratta dal cristallo.

Storicamente si sono impiegate lastre fotografiche per la misura delle intensità diffratte. Questa tecnica possiede elevate accuratezza risolutiva, ma scarsa accuratezza nella misura dell'intensità.

In tempi più moderni (a partire dagli anni 70) si sono impiegati diffrattometri automatici dotati di rivelatori a scintillazione, ossia strumenti in grado di rivelare un'intensità prodotta da radiazione X, misurando il potere ionizzante. Questi strumenti forniscono accurata misura delle intensità ed anche delle posizioni, ma hanno il difetto di poter misurare una sola intensità diffratta alla volta (in pratica la misura è di tipo seriale, mentre quella di una lastra è di tipo simultaneo o parallelo). Per questo motivo questi strumenti sono particolarmente lenti.

Da alcuni anni sono impiegati strumenti che rappresentano l'evoluzione "fotografica" delle lastre, ossia camere **Image Plate e CCD (Charged Couple Device)**. Questi strumenti garantiscono la stessa "simultaneità" di una lastra, con una migliore misura delle intensità diffratte. I primi hanno una larga superficie attiva, sufficiente risoluzione spaziale, ma la lettura risulta lenta, per cui l'utilizzo presso le linee di diffrazione dei sincrotroni non risulta efficace. I detectors **CCD** sono invece molto veloci, una piccola superficie attiva, ma costosi. Essi soffrono di "time-dependent noise".

La radiazione X viene assorbita prima da uno schermo di fosfori, che "traduce" il segnale X in segnale di luce visibile e poi immagazzinata sul rivelatore a CCD, da cui è possibile leggere l'immagine (fotografia) digitalizzata della diffrazione (Fig. sotto a dx).



**Monocromatori.** Gli esperimenti di diffrazione fanno uso di luce monocromatica. Nelle vecchie sorgenti convenzionali il monocromatore era costituito da un filtro di un elemento in cui  $Z_{\text{Filtro}} = Z_{\text{Target}} - 1$ . Ad esempio il Ni è usato per eliminare la radiazione Cu-K $\beta$  e lo Zr per la Mo-K $\beta$ . Oggigiorno si usano cristalli di grafite o di silicio.

Nella figura (sopra a sin), lo spigolo di assorbimento da parte dello Zr è usato per rendere monocromatica la radiazione X prodotta dal Mo.

**Montaggio del cristallo.** Per un normale esperimento di diffrazione da RX il cristallo deve avere una **forma** più **isotropa** possibile (teoricamente una sfera), per minimizzare gli effetti dell'assorbimento) ed avere dimensione lineare massima di ca. 0.5 mm (poiché il fascio collimato ha spesso questa sezione).

Dal momento che la brillantezza delle sorgenti usualmente impiegate (tubi a RX) non sono elevatissime, dimensioni lineari inferiori a 0.1 mm sono consigliabili sono in presenza di ottima qualità (cioè ottima diffrazione) della specie cristallina prescelta.

La crescita del cristallo avviene spesso da una soluzione, con metodi diversi, quali diffusione di un secondo solvente, applicazione di un qualche gradiente termico, lenta evaporazione del

solvente, etc., processi atti a diminuire la solubilità della specie chimica desiderata, che quindi precipita in forma solida e, se le condizioni sono opportune, cristallina.



cristallo singolo in un loop  
per raccolte a bassa T e su  
testina goniometrica (a dx)

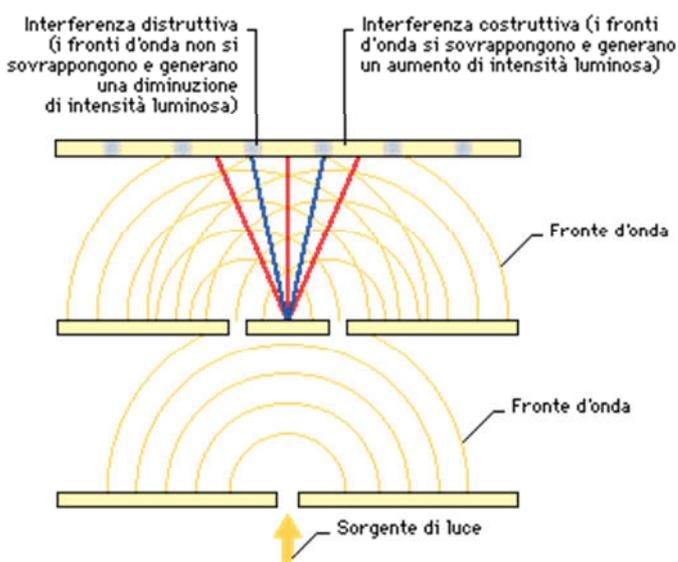


La qualità del cristallo deve essere controllata prima di iniziare l'esperimento di diffrazione. Spesso si impiega l'analisi al microscopio, e a volte con microscopio a luce polarizzata, che può evidenziare la presenza di difetti estesi, geminazioni ecc.

## DIFFRAZIONE

La **diffrazione** è il fenomeno generato dalla diffusione delle onde luminose ad opera di una disposizione regolare di punti (o di linee) e la si osserva quando la  $\lambda$  della luce adoperata è comparabile con le distanze che separano i punti (o le linee).

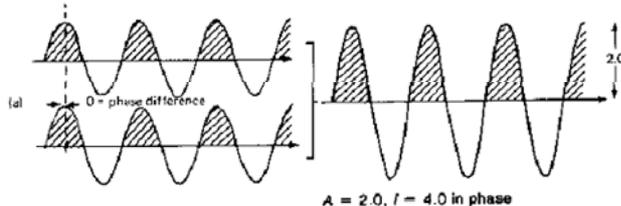
- I RX escono diffratti dal cristallo secondo direzioni ben definite, tanto che raccolte su una lastra fotografica, danno luogo a macchie nette, dette riflessioni. Ciò indica due fatti:
  - Il cristallo ha una struttura periodica regolare, cioè è costituito da una unità fondamentale che si ripete molte volte nelle tre direzioni dello spazio.
  - La distanza fra atomi o ioni è dello stesso ordine di grandezza della  $\lambda$  dei RX.



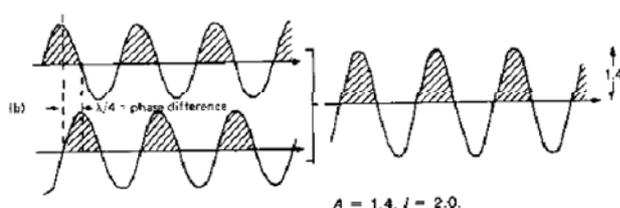
Le fenditure diventano sorgenti di onde elementari, generando complessivamente un fronte d'onda sferico

## Interferenza

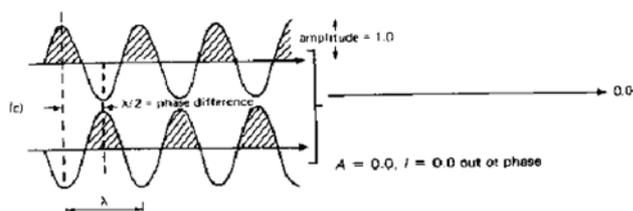
onde in fase (differenza di fase = 0)



onde non in fase (differenza di fase  $\neq 0$ )



onde in antifase (differenza di fase =  $\lambda/2$ )



L'interpretazione ondulatoria della diffrazione si basa sulla interferenza positiva (costruttiva) o negativa (distruttiva) che si verifica sovrapponendo le onde.

Quindi per avere interferenza *distruttiva* si deve avere una sfasatura di  $\lambda/2$  tra onde con stessa stessa direzione e stessa lunghezza d'onda.

## Diffrazione dei RX

La teoria della diffrazione di raggi X da cristallo singolo si è sviluppata pochi anni dopo la scoperta delle radiazioni (Roentgen, 1895), al fine di spiegare le figure di diffrazione generate da reticoli cristallini irradiati da RX.

La teoria è principalmente dovuta a Laue (1912), Ewald (1913) e padre e figlio Bragg (1915-1935), ciascuno dei quali partì da un differente approccio per spiegare il fenomeno.

La fisica della diffrazione dei RX si fonda in parte sulla fisica della diffrazione di onde luminose da reticoli di fenditure e sulla teoria della riflessione "semplice".

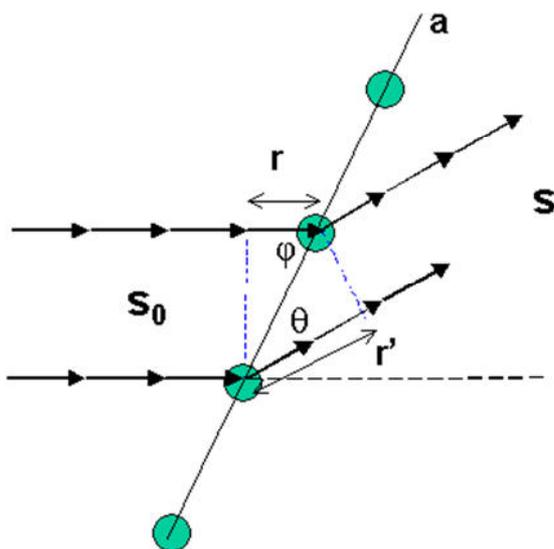
Chiaramente un reticolo cristallino presenta analogie con un reticolo di fenditure (ad esempio la periodicità traslazionale dei suoi "costituenti").

Tuttavia, l'analogia tra un atomo e una fenditura può apparire non ovvia. Bisogna però ricordare che una fenditura che riceve una certa onda incidente, diviene (in ogni suo punto), sorgente secondaria di radiazione.

## Interpretazione di Laue

L'interpretazione data da von Laue al fenomeno si basa su un modello cristallino come una rete tridimensionale di filari atomici, cioè una ripetizione in tre dimensioni di un ipotetico cristallo monodimensionale (con un certo periodo), fatto di centri diffusori (atomi).

Supponiamo che una radiazione incidente ( $S_0$ ) colpisca il filare (di periodo  $a$ ) con un angolo di incidenza  $\varphi$ . Affinché l'onda diffratta in direzione  $S$  (che forma un angolo  $\theta$  con il filare  $a$ ) sia una risultante di interferenza costruttiva è necessario che la differenza di cammino ottico tra onde emesse da centri diffusori sia uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda (qui rappresentate da vettori).



Bisogna considerare sia la differenza di cammino ottico sull'onda incidente ( $r$ ), che non necessariamente è perpendicolare al filare, sia la differenza di cammino ottico dell'onda diffratta ( $r'$ ).

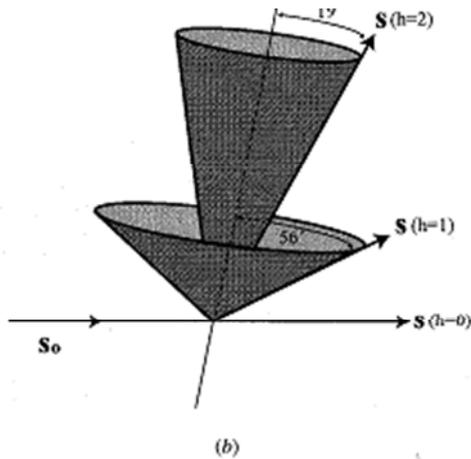
Applicando la trigonometria avremo interferenza costruttiva se:

$$r' - r = a \cos(\theta) - a \cos(\varphi) = h \lambda$$

dove  $h$  è un numero intero. In termini vettoriali possiamo scrivere:

$$r' - r = a \cdot (S - S_0) = h \lambda$$

In sostanza, 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 **coni**, detti di **Laue**, ciascuno di essi associati a un preciso indice  $h$ .

Il numero massimo di coni osservabili dipende dalla lunghezza dell'onda incidente e dal periodo del filare.

Poiché

$$(\cos(\theta) - \cos(\varphi)) = h \lambda, \text{ e}$$

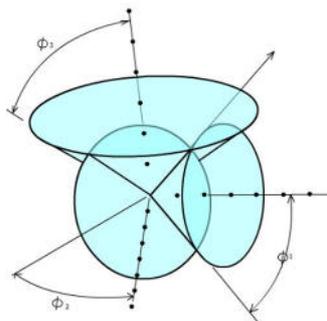
$\cos(\theta) - \cos(\varphi)$  al massimo vale 2,

si ottiene  $2a = h_{\max} \lambda$ , e quindi:

$$h = 2a / \lambda$$

- 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.

Se consideriamo filari nelle altre due direzioni, possiamo scrivere analoghe equazioni, derivando quelle che si chiamano condizioni di Laue per la diffrazione:



$$a \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h \lambda$$

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

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

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  $a$ ,  $b$  e  $c$  (e

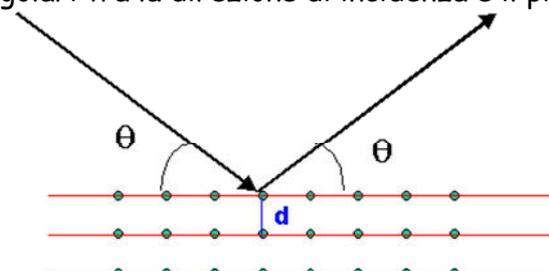
quindi l'immagine di diffrazione di un cristallo è fatta di punti);

Ogni raggio diffratto sarà caratterizzato da una direzione e da una terna di numeri interi ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) che indicano l'ordine del cono di diffrazione di Laue interessato.

## Interpretazione di Bragg

I Bragg fornirono una interpretazione del fenomeno diffrazione da un reticolo cristallino più semplice, sostanzialmente basata su una semplice riflessione.

Nel reticolo cristallino vi sono svariate famiglie di piani, ognuna delle quali può essere interessata dalla "riflessione" delle onde incidenti. Tuttavia, data la natura dell'onda e le caratteristiche di periodicità del reticolo, la riflessione non è sempre possibile, ma limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza e il piano di questione.

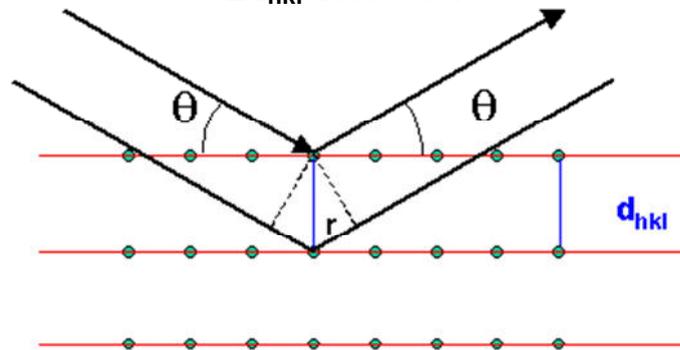


Le condizioni per cui si genera interferenza costruttiva sono tali per cui i due vettori  $r$  (differenza di cammino ottico incidente e diffratto, si veda la figura in basso) sono pari ad un numero intero di lunghezze d'onda:

$$r + r = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

che consente di derivare la [legge di Bragg](#)

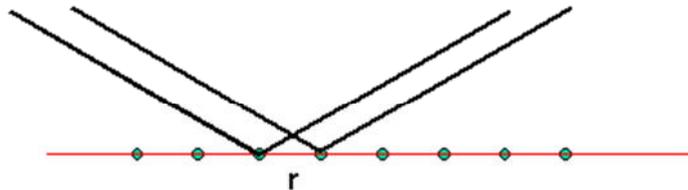
$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$



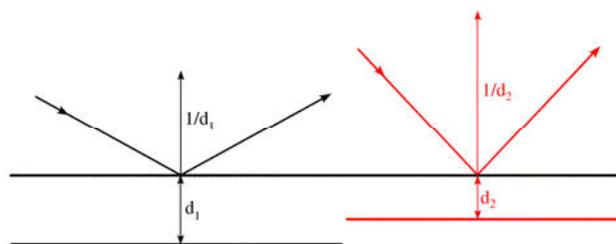
Includendo  $n$  con gli indici dei piani si può scrivere la legge in modo da rendere più evidente la sua generica equivalenza con le [equazioni di Laue](#):

$$2d_{nh \ nk \ nl} \sin\theta = \lambda$$

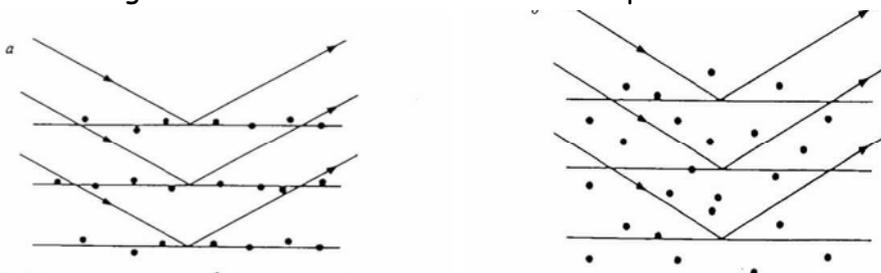
Si noti che le onde diffuse dai nodi appartenenti ad un piano sono necessariamente tutte in fase e quindi interagiscono sempre costruttivamente poiché onda incidente e diffratta sono sfasate di  $+r$  e  $-r$  rispetto ad un nodo vicino, e quindi complessivamente due nodi vicini producono un'onda "in fase".



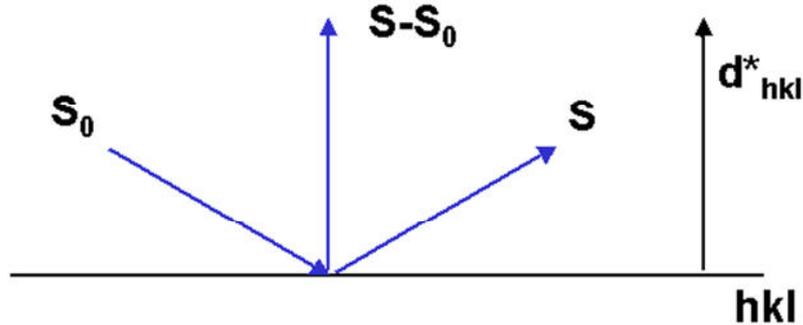
Più grande l'angolo  $\theta$ , minore la spaziatura tra i piani



L'intensità della radiazione diffratta è grande quando gli atomi giacciono sui piani o vicino a questi, piccola se gli atomi sono distribuiti lontano dai piani



Possiamo vedere una interpretazione in termini vettoriali, ricordando le proprietà dei vettori direzione del reticolo reciproco. La direzione della normale al fronte d'onda incidente sia definita dal versore  $\mathbf{S}_0$  e sia  $\mathbf{S}$  il versore della normale al fronte d'onda delle radiazioni diffuse. Il vettore differenza  $(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)$  tra l'onda incidente ( $\mathbf{S}_0$ ) e quella diffratta ( $\mathbf{S}$ ) è parallelo al vettore del reticolo reciproco  $d_{hkl}^*$ .



Se  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{S}_0$  sono vettori unitari, allora  $|\mathbf{S}-\mathbf{S}_0|= 2 \sin\theta$ . Si ricordi inoltre che  $|d_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$ , quindi:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta = |\mathbf{S}-\mathbf{S}_0| / d_{hkl}^*$$

$$\lambda d_{hkl}^* = |\mathbf{S}-\mathbf{S}_0|$$

Da cui si può descrivere la legge di Bragg come:

$$|\mathbf{S}-\mathbf{S}_0| / \lambda = d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

pertanto le condizioni  $hkl$ , per le quali la relazione di Bragg è soddisfatta ci indicano anche quale piano (di indici di Miller  $hkl$ ) è in diffrazione.

## Reticolo reciproco

Il concetto di reticolo reciproco (e quello di spazio reciproco) è ampiamente usato nello stato solido, e gioca un ruolo fondamentale nella maggior parte degli studi analitici delle strutture periodiche. Esso fu introdotto per la prima volta da P. Ewald (1912, tesi di laurea) ed è uno strumento molto utile nei calcoli metrici e nella geometria della diffrazione, permettendo di interpretare quantitativamente i pattern di diffrazione di RX, elettroni, neutroni (da cui si ottengono le strutture cristalline e molecolari).

Definiremo il reticolo reciproco attraverso un approccio assiomatico, una costruzione geometrica astratta, basata sull'algebra vettoriale.

Se  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  sono i vettori elementari di un reticolo cristallino che chiameremo diretto o reale.

Un secondo reticolo, definito dai vettori elementari  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , è detto **reciproco** del primo se soddisfa i seguenti prodotti scalari:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

La prima serie di condizioni indica che  $\mathbf{a}^*$  è perpendicolare a  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ ,

$\mathbf{b}^*$  è perpendicolare ad  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{c}$ ,

$\mathbf{c}^*$  è perpendicolare ad  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ .

La seconda riga fissa in modulo e verso i tre vettori reciproci fondamentali  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ .

Il volume reciproco  $V^*$  è l'inverso del volume reale ( $V^* = 1/V$ ).

Le definizioni suggeriscono che i ruoli dei reticoli diretto e reciproco sono intercambiabili, nel senso che il reciproco del reticolo reciproco è il reticolo reale.

Si può facilmente verificare che i reciproci dei reticoli triclini, monoclini, etc. sono anch'essi triclini, monoclini, etc. ma il reciproco di un reticolo F è un reticolo I e viceversa.

Solo per sistemi retti (cubico, ortorombico e tetragonale) gli angoli si mantengono retti e le direzioni  $a/a^*$  (e  $b/b^*$ ;  $c/c^*$ ) coincidono !

Qualsiasi vettore nello spazio reciproco sarà una combinazione lineare dei vettori di base  $a^*$ ,  $b^*$  e  $c^*$ , secondo:

$$\mathbf{S} = d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*.$$

*La terna di indici di Miller (hkl), che nello spazio diretto associa una famiglia di piani paralleli, nello spazio reciproco indica le componenti del vettore  $\mathbf{S}$  ( $d_{hkl}^*$ ). Questo vettore è normale alla famiglia di piani (hkl).*

Se h, k, l sono interi primi fra loro vale la relazione:  $|\mathbf{S}| = d_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$  ove  $d_{hkl}$  è la distanza interplanare della famiglia di piani (hkl).

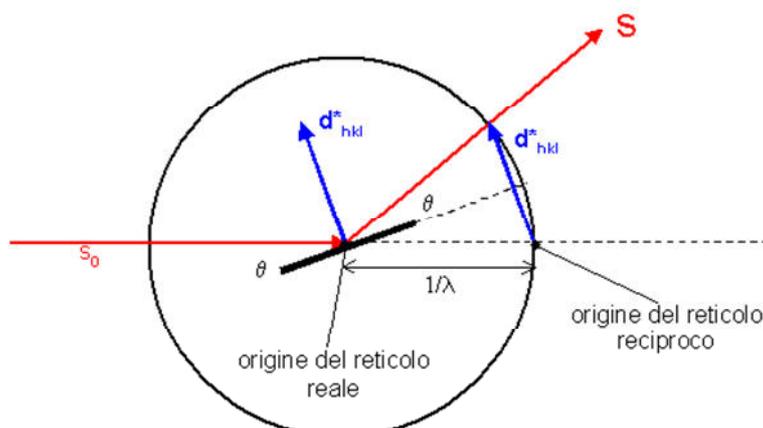
I pattern di diffrazione (v. avanti) forniscono una fotografia genuina del reticolo reciproco. Lo spazio reciproco *non* è una costruzione di fantasia o una cosa irreali.

### Interpretazione di Ewald

Come per l'ideazione del reticolo reciproco, si deve a Ewald una sintesi "geometrica" delle condizioni di diffrazione, enunciate dalle interpretazioni di Bragg e Laue.

Si consideri una certa famiglia di piani (hkl) in diffrazione con una radiazione incidente di lunghezza d'onda  $\lambda$  per un dato angolo  $\theta$ . Dalla legge di Bragg, sappiamo che il vettore reciproco  $d_{hkl}^*$  sarà parallelo al vettore differenza  $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$  e che per i loro moduli vale la relazione  $\lambda |d_{hkl}^*| = |\mathbf{S}-\mathbf{S}_0|$

Ewald suggerì di costruire una sfera (detta infatti "sfera di Ewald") di raggio  $1/\lambda$  centrata al centro del cristallo (origine del reticolo diretto o reale). Nell'intersezione tra la sfera ed il proseguimento della direzione di incidenza ( $\mathbf{S}_0$ ) è invece fissata l'origine del reticolo reciproco. Come si vede dal disegno, tracciando un vettore dall'origine del reticolo reciproco all'intersezione tra la sfera e il vettore diffrazione ( $\mathbf{S}$ ) si costruisce un vettore  $d_{hkl}^*$  (infatti è facilmente dimostrabile che il suo modulo vale  $2\sin\theta/\lambda$  e la sua direzione è perpendicolare al piano hkl). La semplicità della costruzione di Ewald si manifesta quando si vogliono definire le condizioni di diffrazione:



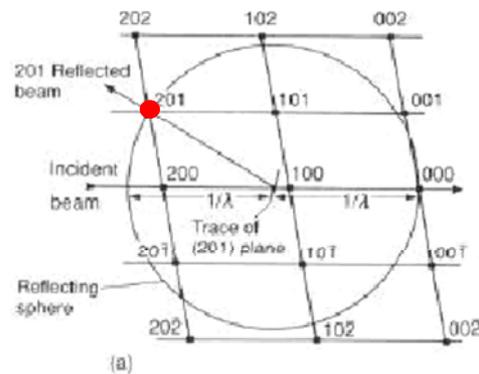
un piano hkl si trova in condizioni di diffrazione se il corrispondente vettore del reticolo reciproco giace sulla **superficie della sfera di Ewald**

La sfera di raggio  $2/\lambda$  è detta **sfera limite** e solo i nodi all'interno di tale sfera possono dar luogo a diffrazione.

E' interessante notare le seguenti conseguenze:

- Il punto di indici 000 (l'origine del reticolo reciproco) giace sempre sulla sfera (infatti la diffusione avviene sempre in condizioni di interferenza costruttiva).
- Altri punti (nel caso riportato in basso è quello di indici 201) possono giacere sulla sfera. Questo significa che un raggio diffratto si propaga dal cristallo nella direzione individuata dal vettore

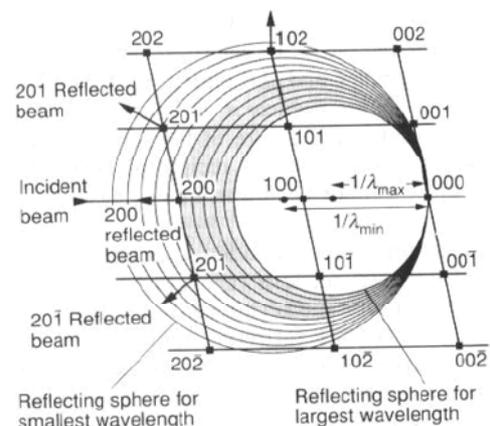
$$\mathbf{d}^*_{201} = 2 \mathbf{a}^* + 0 \mathbf{b}^* + 1 \mathbf{c}^*$$



**Come possono essere osservate le diffrazioni da altri piani, i cui vettori reciproci non giacciono sulla sfera d Ewald ?**

Si può operare con uno dei seguenti "metodi":

- ruotare il reticolo reale (quindi il cristallo) in modo che altri nodi del reticolo reciproco possano attraversare la sfera di Ewald (metodo di Bragg) mantenendo costante la lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- modificare il raggio della sfera di Ewald e quindi la  $\lambda$  incidente (radiazione bianca) in modo che altri nodi siano toccati dalla sfera (metodo di Laue). Il cristallo non viene mosso:
- utilizzo di polvere microcristallina. Qualunque sia la direzione del raggio monocromatico incidente, statisticamente ci sarà un cristallino orientato in modo da soddisfare la legge di Bragg.



### Ricordare:

- La terna (hkl), che nello spazio **diretto** è associata ad una famiglia di piani paralleli, nello spazio **reciproco** indica le componenti del vettore  **$d^*_{hkl}$**  ad essi associato.
- Nello spazio diretto,  $r_{uvw} = ua + vb + wc$ , i simboli [uvw] di una direzione sono le componenti di un vettore **reale**
- Nello spazio reciproco,  $d^*_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$ , gli indici di Miller (hkl) sono le componenti di un vettore **reciproco**.

**Numero di riflessioni** di Bragg che può essere misurato sperimentalmente si ottiene dividendo il volume della sfera limite di raggio  $2/\lambda$  per il volume della cella reciproca  $V^*$ . Ricordando che  $V = 1/V^*$ , si ottiene la relazione:

$$N = \frac{4\pi}{3} \frac{8}{\lambda^3} \frac{V}{n}$$

nella quale n, numero di nodi in cella, = 1 (cella primitiva P), = 2 (I, C), = 4 (F)

Secondo la legge di Bragg,  $d_{\min} = \lambda / 2 \sin \theta_{\max}$  definisce la **risoluzione** del pattern di diffrazione e non può essere minore di  $\lambda / 2$ .

La relazione indica che minore è la lunghezza d'onda dei raggi X usata, maggiore è numero di riflessioni e ad alta risoluzione che può essere raccolto (ammesso che il cristallo sia di una buona qualità).

## Interazione RX-elettroni

Finora abbiamo introdotto la diffrazione di raggi X come un caso speciale di diffrazione di luce da un reticolo di "fenditure".

Dobbiamo però capire che tipo di interazione avviene tra una certa radiazione e i costituenti della materia.

Ciascun tipo di radiazione interagisce con una diversa particella della materia.

Ad esempio, i RX interagiscono con gli elettroni, i neutroni interagiscono con i nuclei atomici, mentre i fasci di elettroni interagiscono con il potenziale elettrico totale di un cristallo (NB: neutroni ed elettroni sono usati per studiare fenomeni di diffrazione).

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

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

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

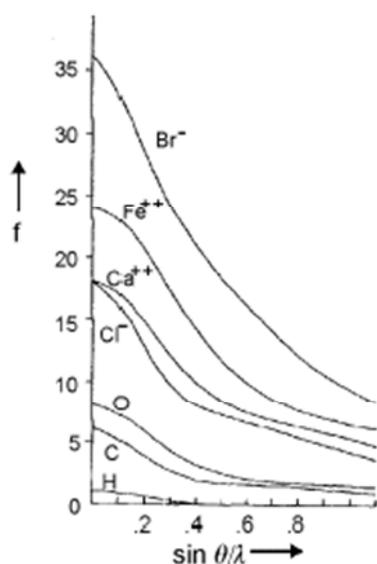
**Problema:** Quant'è l'ampiezza diffusa da un gruppo di elettroni?

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.

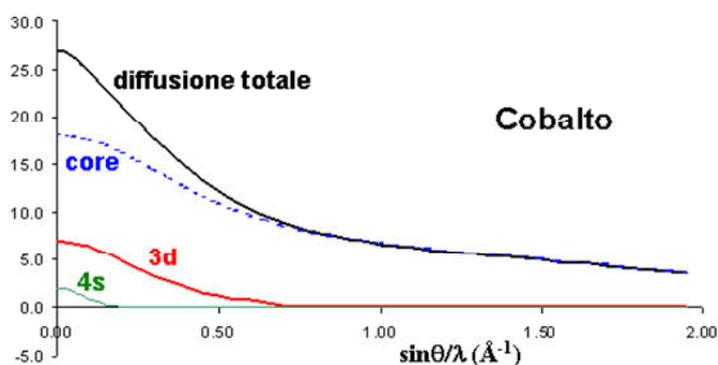
Per N elettroni in un atomo, questo valore è il *fattore di scattering atomico*

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

Ad angolo di diffrazione nullo ( $\theta = 0$ ), tutte le onde diffuse sono in fase, e il valore di  $f$  è uguale al numero di elettroni nell'atomo neutro  $f = Z$ . Questo spiega la cruciale dipendenza del fattore di diffusione dal tipo di atomo e la quasi "trasparenza" ai raggi X degli atomi leggeri (es. H,  $Z=1$ ). Tipicamente, i fattori  $f$  sono calcolabili e tabulati per incrementi successivi in  $\sin\theta/\lambda$ . I grafici mostrano l'andamento di  $f$  in funzione di  $\sin\theta/\lambda$ .



Fattori di scattering di alcuni atomi e ioni in funzione di  $\sin\theta/\lambda$



Contributo degli elettroni di core e di quelli più esterni al fattore atomico di scattering del cobalto.

**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**:

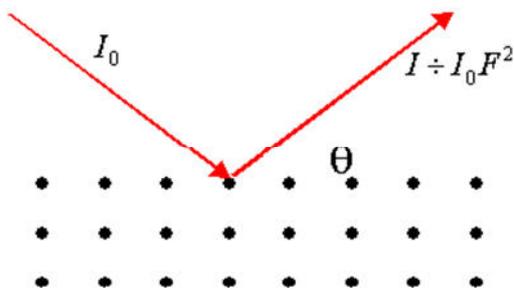
**fattore di struttura**  $F_{hkl} = \frac{\text{ampiezza diffusa da tutti gli atomi in cella}}{\text{ampiezza diffusa da un singolo elettrone}}$

I pedici  $hkl$  indicano l'ampiezza della radiazione diffusa da un certo piano reticolare con indici di Miller  $hkl$ .

Il **fattore di struttura**  $F_{hkl}$  è un numero complesso, caratterizzato da un'ampiezza ed una fase !

### Fattore di struttura - Significato dell'intensità diffratta

Se consideriamo un reticolo tridimensionale composto da un solo atomo che si ripete periodicamente, possiamo facilmente intuire che l'intensità diffratta misurata sarà proporzionale alla somma delle intensità diffuse da ciascun atomo per i soli angoli di diffrazione che soddisfano la relazione di Bragg.

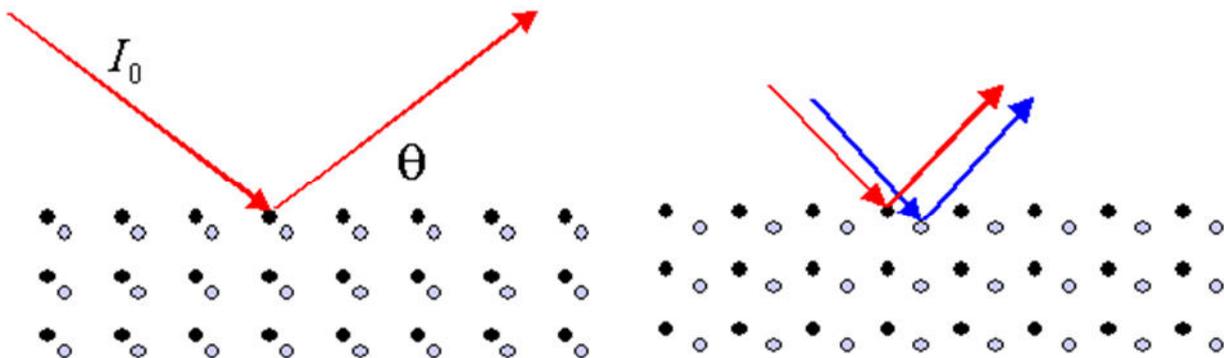


Tutti gli atomi, infatti, diffondono coerentemente e per ciascuna riflessione **del piano** possiamo calcolare:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i(\theta) = n f(\theta)$$

dove  $f(\theta)$  è la funzione di diffusione atomica dell'atomo che compone il cristallo.

Se al contrario, il cristallo fosse composto da più atomi, l'intensità diffratta misurata conterrebbe l'informazione sulla diffusione di ciascun atomo, ma non necessariamente tale diffusione è avvenuta coerentemente.



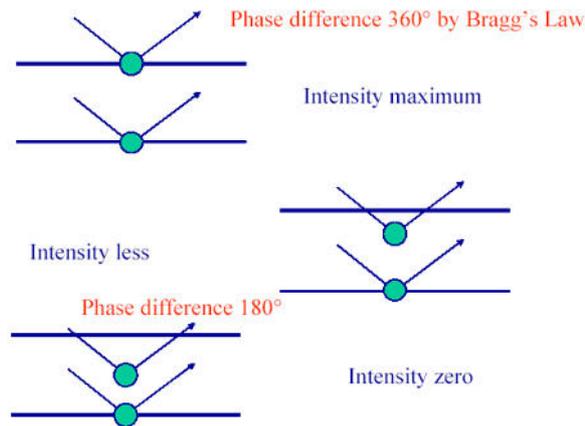
Pertanto dobbiamo attenderci una certa interferenza dovuta a parziale ritardo di fase tra un diffusore ed un altro (ad esso non equivalente per traslazione periodica, e possibilmente anche per specie atomica).

La differenza di cammino ottico tra le onde diffuse da ciascun atomo dipende dalla posizione relativa dei due atomi e dalla direzione di incidenza e diffrazione (quindi da quale piano è in diffrazione). In particolare si può verificare che:

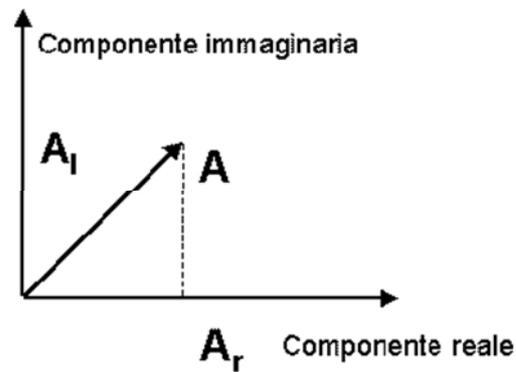
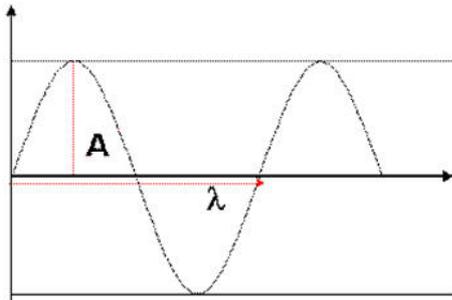
$$\Delta \mathbf{r} = \lambda (h \Delta \mathbf{x} + k \Delta \mathbf{y} + l \Delta \mathbf{z})$$

La differenza di fase delle onde associate sarà:

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \mathbf{r} = 2\pi(h \Delta \mathbf{x} + k \Delta \mathbf{y} + l \Delta \mathbf{z})$$



Dobbiamo ora ricordare la generica rappresentazione di un'onda elettromagnetica.



Rappresentazione algebrica ( $x = A \cos(\phi + \alpha)$ ) e rappresentazione vettoriale di un'onda.

Nel primo caso essa può essere rappresentata descrivendo l'oscillazione del campo lungo la direzione di propagazione, oppure con un vettore d'onda.

In questo secondo caso per descrivere il moto si impiega un'equazione complessa:

$$A = A_0 e^{i\varphi}$$

Per descrivere le onde diffuse da atomi irradiati con RX è conveniente usare questa forma, in cui  $A_0$  è l'ampiezza (definita dall'ampiezza di diffusione dell'atomo in questione ad un dato angolo) e  $\varphi$  è la fase.

Per costruire l'ampiezza totale diffusa da un cristallo, è possibile riferirsi sempre ai nodi del reticolo cristallino e costruire l'ampiezza totale di diffrazione come somma di contributi dai

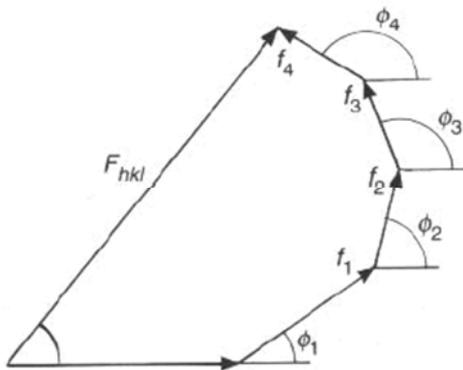
vari atomi, che possiedono una certa differenza di fase rispetto all'origine (non necessariamente deve esistere un atomo all'origine):

$$F_{(h,k,l)} = \sum_{j=1}^{\text{atoms}} f_{(j)} \exp[2\pi \cdot i(hx_{(j)} + ky_{(j)} + lz_{(j)})]$$

La funzione che descrive la fase contiene termini reali e termini complessi.

Poiché il contributo di ciascuna cella elementare sarà identicamente ripetuto, possiamo considerare  $F_{hkl}$  come riferito ai soli atomi all'interno di una cella.

Tale **ampiezza totale** è chiamata **fattore di struttura** (per costruzione, il fattore di struttura è complesso).



Esiste un modo grafico per rappresentare il fattore di struttura (caratterizzato da un certo modulo ed una certa fase) come la combinazione di onde diffuse da ciascun atomo (somma dei contributi dei vari atomi).

Il fattore di struttura avrà dunque una componente reale ed una immaginaria:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi} = |F_{hkl}| \cos \varphi + i |F_{hkl}| \sin \varphi = A_{hkl} + i B_{hkl}$$

Ciascuna delle due componenti può essere costruita a partire dalle coordinate atomiche e dai fattori di forma (fattori di scattering) di ciascun atomo:

$$A_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \cos [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$B_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \sin [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

La fase di un dato fattore di struttura si ottiene:  $\varphi = \arctan \frac{A_{hkl}}{B_{hkl}}$

Per **strutture centrosimmetriche**  $\varphi = 0$  o  $\varphi = \pi$ ,

e il problema della fase si riduce all'ambiguità sul **segno del fattore**, +1 o -1.

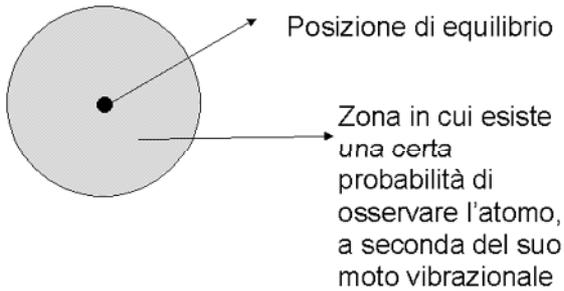
### Trattamento del moto termico

Fino ad ora abbiamo considerato gli atomi come centri diffusori "statici" ossia fissi in alcune posizioni nella cella unitaria. In realtà, essi sono soggetti a oscillazioni attorno alle posizioni di equilibrio. Tali oscillazioni sono funzione della temperatura e sono "inevitabili" e avvengono anche a  $T = 0$  K.

Il parametro che descrive l'oscillazione di un dato atomo è funzione dello spostamento quadratico medio dalla posizione di equilibrio

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle = 8\pi^2 U$$

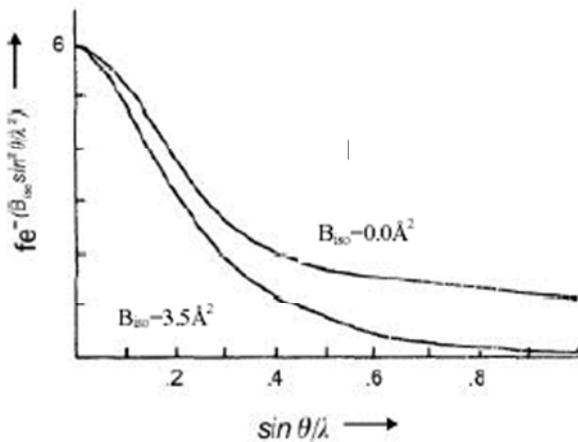
Esse sono comunque funzione della temperatura.



In generale il moto termico attenua la diffusione da parte di un atomo, tuttavia non in maniera uniforme, ma con una certa dipendenza dall'angolo di diffrazione.

$$f_j = f_j^0 \exp -B (\sin^2 \theta / \lambda^2)$$

Lo spostamento quadratico medio può essere di tipo isotropo (ossia identico in tutte le

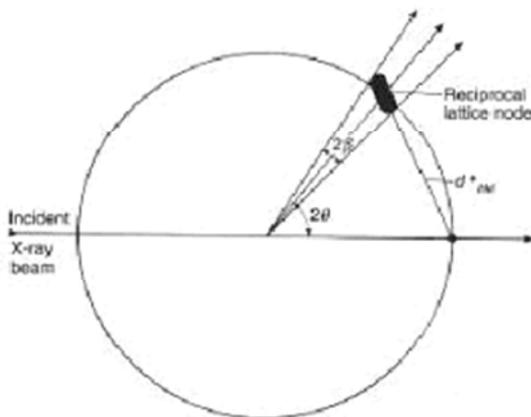


direzioni, quindi la regione di spazio in cui abbiamo una certa probabilità di trovare l'atomo sarà una sfera, fattore termico =  $\exp - 8\pi^2 U (\sin^2 \theta / \lambda^2)$ , oppure anisotropo (ossia differente a seconda delle direzioni, e quindi la regione di spazio sarà un ellissoide descritto da 6 parametri  $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ ).

Fattore termico anisotropo =

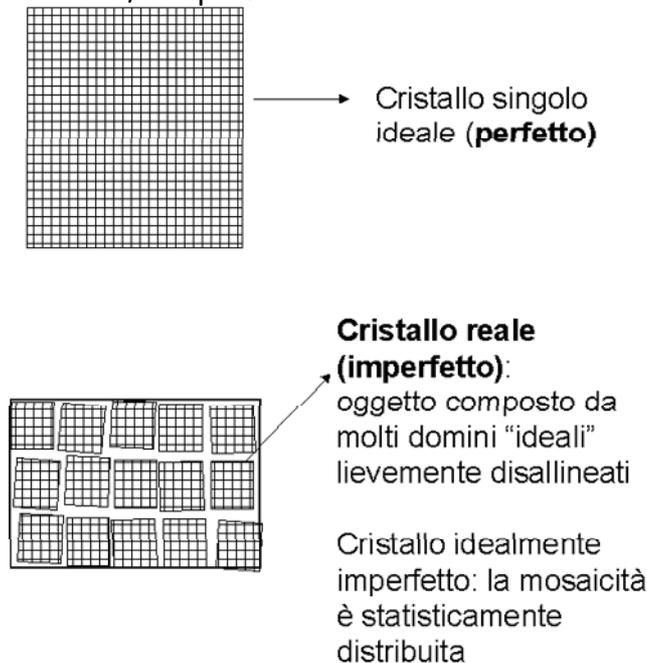
$$= \exp - 2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23})$$

### diffrazione da cristalli reali



Nel caso la diffrazione avvenga da un cristallo reale, si deve tenere in considerazione alcune "imperfezioni" che influenzano la diffrazione. In un cristallo tridimensionale la forma della macchia osservata per diffrazione di ciascun picco dipende dalla forma stessa (e dalle dimensioni) del cristallo, come se il reticolo reciproco non fosse composto da nodi puntiformi e di dimensioni infinitesime, bensì da nodi con propria forma (ricavata da quella del cristallo):

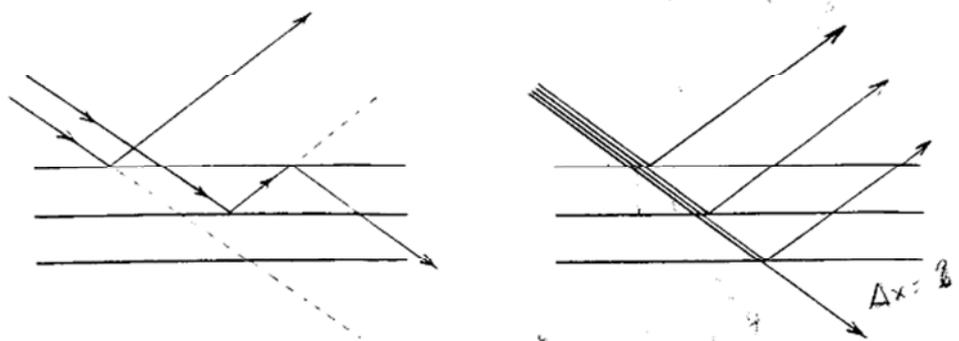
Inoltre, esistono profonde differenze di forma interna tra un cristallo "reale" ed uno ideale. Quest'ultimo può essere pensato come ad un oggetto in cui la periodicità reticolare è riprodotta esattamente su scala macroscopica, senza difetti o separazioni interne di tale regolarità. Al contrario un cristallo reale è composto da domini molto più piccoli ( $< 0.001$  mm), ognuno dei quali è leggermente sfalsato rispetto ai vicini, producendo complessivamente un mosaico di piccoli cristalli ideali, non perfettamente allineati.



Maggiore è la tipologia dei domini all'interno del cristallo, maggiore sarà la sua **mosaicità**. Se il cristallo reale (quindi imperfetto) possiede una distribuzione statisticamente omogenea di questi domini, si dice che il cristallo è **idealmente imperfetto**.

L'effetto della mosaicità è quello di allargare il picco di diffrazione

Al contrario, un cristallo perfetto avrebbe un fenomeno non desiderato: **l'estinzione**, ossia la diffrazione del raggio diffratto da parte di piani di strati superiori (estinzione primaria), oppure l'attenuazione del raggio incidente da parte di strati superiori (estinzione secondaria).



Estinzione primaria e secondaria

Anche l'estinzione può essere "corretta" nella trasformazione da Intensità diffratta a Fattore di struttura, tuttavia il modo per evitarla è quella di avere cristalli con sufficiente mosaicità. Quindi, paradossalmente, un cristallo idealmente imperfetto è migliore di uno perfetto!

## Determinazione della cella elementare

Una volta posizionato il cristallo al centro del goniometro che costituisce il diffrattometro, si deve determinare l'orientazione del cristallo e la sua metrica, ossia il tipo di reticolo cristallino che possiede e le dimensioni della cella unitaria. A tal fine, vengono raccolte alcune lastre, oppure alcune singole intensità diffratte se si impiegano rivelatori puntuali. Successivamente, si identificano i picchi di diffrazione, distinguendoli dal rumore di fondo, e si determinano i vettori reciproci e quindi la cella del reticolo reciproco, trasformata successivamente nel reticolo diretto.

Ciascuna intensità diffratta che è stata riscontrata può dunque essere **indicizzata**, ossia può essere assegnato una precisa terna di indici di Miller con cui viene indicato il piano reticolare che ha prodotto quella intensità (e di cui si conosce facilmente la spaziatura, conoscendo a quale angolo di diffrazione è apparsa tale macchia).

Riassumendo:

-**Dagli angoli  $2\theta$  (o direzioni) di diffrazione** si ricavano i parametri di cella. Le direzioni dei RX diffratti dal cristallo (per una data  $\lambda$  e orientazione) sono determinati dalle proprietà geometriche del reticolo tridimensionale dei centri diffusori.

-**Dalla elaborazione delle intensità** si ricavano le posizioni atomiche nella cella elementare. Le intensità dei raggi diffratti dipendono dalle proprietà diffragenti della cella elementare.

## Raccolta delle intensità

Si progetta una certa sequenza di scansioni in modo da portare il maggior numero di nodi del reticolo reciproco sulla superficie della sfera di Ewald e quindi in condizioni per cui i piani ad essi associati si troveranno a soddisfare la legge di Bragg. Il tempo dedicato alla raccolta dovrà essere proporzionale alla qualità della diffrazione del cristallo (tanto più deboli sono i picchi di diffrazione, tanto più lenta dovrà essere l'acquisizione dei dati di diffrazione).

Inoltre si deve considerare la stabilità del cristallo, ossia se la specie sia instabile in aria, oppure sotto l'azione della radiazione incidente, ecc. In questi casi, si può ovviare, accorciando i tempi di scansione (a scapito naturalmente della qualità) oppure ponendo il cristallo in un ambiente protetto (ad esempio all'interno di un capillare sigillato, oppure all'interno di un flusso di azoto a bassa temperatura).

Altro fattore da considerare è la simmetria puntuale (oppure di Laue) del cristallo, che implicherà una certa equivalenza tra alcuni riflessi. Questo potrebbe essere sfruttato nel designare la strategia di raccolta dei dati (escludendo di raccogliere intensità equivalenti e "risparmiando" tempo).

## Fattori che influenzano l'intensità diffratta

L'intensità totale misurata dalla diffrazione da un certo piano di indici hkl è proporzionale al quadrato del **modulo** del fattore di struttura.

$$I_{hkl} = \infty |F_{hkl}|^2$$

In realtà, dobbiamo considerare alcuni termini correttivi:

- Una **costante di scala**  $k$
- **Fattore di Lorentz**: ciascun nodo reticolare attraversa la sfera di Ewald con una differente velocità e quindi produce un raggio diffratto per un tempo differente.  
 $L = 1/\sin^2 2\theta$
- **Fattore di polarizzazione**: se il raggio incidente non ha una particolare direzione di oscillazione del suo campo, ossia non è polarizzato, allora la semplice dipendenza dell'angolo di diffrazione già vista per un elettrone isolato vale anche per un cristallo:  
 $P = (1 + \cos^2 \theta)/2$ .
- **L'assorbimento** da parte del cristallo: attenua sia il raggio incidente che il raggio diffratto. L'assorbimento è funzione delle specie atomiche presenti (in genere atomi più pesanti sono più assorbenti) ma anche della  $\lambda$  dei RX

$$I_{hkl} = I_0 e^{-\mu t}$$

dove  $\mu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) = coefficiente di assorbimento lineare,  $t$  (cm) = spessore.

- **L'estinzione (g)**: il raggio diffratto da un piano può a sua volta divenire radiazione incidente per i piani di altri strati ed essere quindi attenuato. L'estinzione dipende molto dalla mosaicità del cristallo.

Per cui la relazione tra intensità e modulo del fattore di struttura è

$$I_{hkl} = k L_p A b s g |F_{hkl}|^2$$

## Integrazione e correzione delle intensità difratte

Le intensità raccolte vengono "integrate" con appositi programmi che trasformano i segnali del rivelatore in una certa intensità totale associata ad un picco.

Le intensità vengono poi corrette per effetti di assorbimento, decadimento del cristallo, polarizzazione, fattore di Lorentz, ecc.

Infine un set di intensità raccolte (anche alcune migliaia) viene immagazzinata in opportuno file con le seguenti informazioni:

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F<sup>2</sup></b>	<b>σ(F<sup>2</sup>)</b> (incertezza sul fattore di struttura)
1	0	23	12.00	2.00
1	0	24	-1.10	0.90
1	0	25	69.30	3.60
1	0	26	0.40	0.90
1	0	27	137.30	5.70
1	0	28	0.40	0.90
1	0	29	4.00	1.60
1	0	30	-0.80	0.80
-1	-1	0	7.40	1.20
1	1	1	1251.90	60.30
-1	-1	-1	1151.60	58.40
1	1	2	117.60	4.00
-1	-1	-2	97.20	4.00

## Determinazione della classe di Laue

La classe di Laue di un cristallo è la simmetria che possiede il suo reticolo di diffrazione.

Intensità dei nodi del reticolo reciproco, che siano messe in relazione da un certo operatore di simmetria della classe di appartenenza, saranno equivalenti.

Le intensità di diffrazione associate ai piani  $hkl$  e  $-h-k-l$ , sono uguali (legge di Friedel),

$$I_{hkl} = I_{-h-k-l}$$

e le intensità appaiono relazionate da un centro di simmetria. Per le fasi

$$\varphi_{hkl} = -\varphi_{-h-k-l}$$

Così nella classe di Laue -1 (sistema triclinico), gli unici riflessi equivalenti sono quelli messi in relazione da un centro di simmetria:

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{-h-k-l}|^2$$

In un reticolo monoclinico (classe di Laue  $2/m$ ) le relazioni di simmetria dell'asse binario e del piano di riflessione sono altresì da considerare:

$$|F_{-h-k-l}|^2 = |F_{hkl}|^2 = |F_{-hk-l}|^2 = |F_{h-kl}|^2$$

E ancora in un reticolo rombico (classe di Laue  $mmm$ ) le relazioni di simmetria impongono che le intensità delle riflessioni dai piani

$hkl, -hkl, h-kl, hk-l, -h-kl, -hk-l, h-k-l, -h-k-l$  siano tutte equivalenti.

In generale per stabilire se una certa classe di Laue è effettivamente presente oppure no, si considerano le medie tra un certo numero di riflessioni equivalenti (in quella classe). Il fattore  $R_{media}$  così determinato deve essere sufficientemente piccolo, poiché esso è rappresentativo delle differenze osservate tra riflessioni equivalenti:

$$R_{media} = \frac{\sum_{hkl} \sum_i^{equivalenti} |F_{medio} - F_i|^2}{\sum_{hkl} F_{medio}}$$

Se per caso un cristallo monoclinico presenta  $\beta$  prossimo a  $90^\circ$ , (e quindi generare ambiguità con una cella rombica), la simmetria di Laue nello spettro RX di diffrazione mostrerà:

$$I_{hkl} \neq I_{-hkl} \neq I_{hk-l}$$

## Determinazione del gruppo spaziale - assenze sistematiche

Le informazioni sulla cella, sul tipo di reticolo, sulla presenza di certi elementi di simmetria di tipo traslazionale, si può determinare (qualche volta in modo univoco!) il gruppo spaziale del cristallo (tra i 230 possibili). Tale attribuzione può non essere univoca, e talvolta è definitiva solo se essa conduce ad una soluzione plausibile della struttura cristallina.

Per determinare il gruppo spaziale, si sfrutta il fatto che alcune intensità, ossia riflessioni associate a determinati piani  $hkl$ , risultano nulle, o meglio *assenti*, a causa della simmetria del cristallo.

Le **assenze sistematiche** avvengono in conseguenza dell'architettura del cristallo, in particolare se esistono elementi di simmetria con **componente traslazionale** (centrature di reticolo, piani di scorrimento o assi di roto-traslazione).

In un reticolo a basi centrate **C** sono presenti solo quei riflessi  $hkl$  per i quali

$$h+k = \text{pari}$$

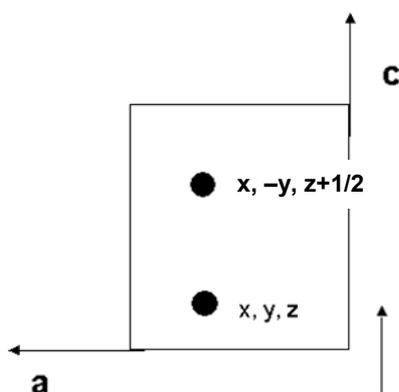
Analogamente si osserva

centratura **A**:  $k+l$  pari

centratura **B**:  $h+l$  pari

centratura **F**: (simultaneamente  $h+k$  pari,  $h+l$  pari,  $k+l$  pari)

centratura **I**:  $h+k+l$  pari



Anche gli elementi di rotazione e riflessione con componenti traslazionali danno luogo a relazioni che implicano l'assenza di certe classi di riflessioni.

Ad esempio supponiamo di avere una cella con piano di riflessione perpendicolare a **b** con scorrimento lungo l'asse **c** e di avere solo due atomi nella cella, messi in relazione dal piano in questione, il calcolo del fattore di struttura sarà:

$$F_{hkl} = f \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] + f \exp [2\pi i (hx - ky + l(z + \frac{1}{2}))]$$

Per i riflessi con  $k = 0$ , si avrà:

$$F_{h0l} = f \exp [2\pi i (hx + lz)] + f \exp [2\pi i (hx + l(z + \frac{1}{2}))]$$

$$F_{h0l} = f \exp [2\pi i (hx + lz)] + f \exp [2\pi i (hx + lz)] \exp (\pi i l)$$

$$F_{h0l} = f \exp [2\pi i (hx + lz)] [1 + \exp (\pi i l)]$$

Se  $l$  è dispari,  $\exp(\pi i l) = -1$ , quindi  $F_{h0l} = 0$ .

La condizione imposta da un piano **c** (per riflessi con indici  $h0l$ ) è che  $l$  deve essere pari.

In generale, ciascun piano di scorrimento impone simili condizioni (che dipendono dal tipo di piano e dalla sua orientazione):

Analoghe considerazioni portano a definire le condizioni per gli assi di rototraslazione. Consideriamo una cella con un asse  $2_1$  parallelo a  $\mathbf{b}$  e di avere solo due atomi nella cella, messi in relazione dall'asse di simmetria  $(x,y,z$  e  $-x, y+\frac{1}{2}, -z)$ , il calcolo del fattore di struttura sarà:

$$F_{hkl} = f \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] + f \exp [2\pi i (-hx + k(y + \frac{1}{2}) - lz)]$$

Per i riflessi con  $h = 0$  e  $l = 0$ , si avrà:

$$F_{0k0} = f \exp [2\pi i (ky)] + f \exp [2\pi i (k(y + \frac{1}{2}))]$$

$$F_{0k0} = f \exp [2\pi i (ky)] + f \exp [2\pi i (ky)] \exp (\pi i k)$$

$$F_{0k0} = f \exp [2\pi i (ky)] [1 + \exp (\pi i k)]$$

Se  $k$  è dispari,  $\exp(\pi i k) = -1$ , quindi  $F_{0k0} = 0$ .

#### Glide Planes

Reflections affected	Conditions for reflections	Symmetry element
$0kl$	$k = 2n$	$b \perp a$
	$l = 2n$	$c \perp a$
	$k+l = 2n$	$n \perp a$
$h0l$	$l = 2n$	$c \perp b$
	$h+l = 2n$	$n \perp b$
$hk0$	$h = 2n$	$a \perp c$
	$k = 2n$	$b \perp c$
	$h+k = 2n$	$n \perp c$

#### Screw Axes

Reflections affected	Conditions for reflections	Symmetry element
$h00$	$h = 2n$	$2_1 \parallel a$
	$h = 4n$	$4_1, 4_3 \parallel a$
$0k0$	$k = 2n$	$2_1 \parallel b$
	$k = 4n$	$4_1, 4_3 \parallel b$
$00l$	$l = 2n$	$2_1, 4_2, 6_3 \parallel c$
	$l = 3n$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 \parallel c$
	$l = 4n$	$4_1, 4_3 \parallel c$
	$l = 6n$	$6_1, 6_5 \parallel c$

Riassumendo, il sistema cristallino viene dedotto oltre che dalle relazioni sui parametri reticolari, dalla simmetria del gruppo Laue.

Quindi si determina il tipo di reticolo dalle assenze sistematiche delle riflessioni  $hkl$  con indici tutti diversi da zero e poi la presenza o meno di piani glide (riflessi con un indice uguale a zero) ed infine la presenza o meno di assi screw (riflessi con due indici uguali a zero)

## Calcolo della densità elettronica

Tra il reticolo cristallino (reticolo diretto) e il reticolo reciproco esiste una precisa relazione. Analogamente, tra la distribuzione di densità elettronica e la figura di diffrazione esiste una relazione matematica, più precisamente la **trasformata di Fourier**. Così il fattore di diffusione atomico si ottiene trasformando la densità elettronica atomica:

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

e più genericamente il fattore di struttura di una dato riflesso è ottenuto dalla distribuzione di densità elettronica di tutta la cella unitaria:

$$F_{hkl}(\mathbf{S}) = \int \rho_{cella}(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv$$

$$F_{hkl}(\mathbf{S}) = \int \rho_{cella}(\mathbf{r}) \exp(2\pi i (hx + ky + lz)) dv$$

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{r} = hx + ky + lz$$

Così come è possibile ricostruire il reticolo diretto conoscendo il reticolo inverso, si è tentati di pensare che basti applicare la trasformata inversa per ottenere la distribuzione di densità elettronica.

$$\rho_{cella}(\mathbf{r}) = \int F_{hkl}(\mathbf{S}) \exp(-2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) dv^*$$

poiché le intensità reciproche sono "distribuite" in modo discreto, l'integrale è semplificabile con una sommatoria (nella quale è evidenziato il modulo di  $|F_{hkl}|$  e la fase  $\varphi_{hkl}$  del fattore di struttura)

$$\rho_{cella}(x,y,z) = 1/V_c \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp[-2\pi i (hx + ky + lz - \varphi_{hkl})]$$

dalla relazione di Eulero, e per la legge di Friedel:

$$\rho_{cella}(x,y,z) = 1/V_c \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos [2\pi (hx + ky + lz - \varphi_{hkl})]$$

Quindi, al fine di effettuare tale calcolo, è necessario conoscere, per ciascun riflesso hkl, il fattore di struttura in modulo e fase ( $\varphi_{hkl}$ ), ma quest'ultima informazione è persa nella misura sperimentale delle intensità (che ci forniscono, dopo opportuna correzione) solamente il modulo del fattore di struttura.

Se la struttura è centrosimmetrica, il problema si riduce a:

$$\rho_{cella}(x,y,z) = 1/V_c \sum_h \sum_k \sum_l (+1 \text{ o } -1) |F_{hkl}| \cos [2\pi (hx + ky + lz)]$$

occorre assegnare il segno a migliaia di fattori !.

$F_{hkl}$  è espresso in elettroni,  $V_{cella}$  in  $\text{\AA}^3$ , la  $\rho$  è pertanto definita in elettroni/ $\text{\AA}^3$ .

Ricordiamo che  $\rho(\mathbf{r})$  è definito nello spazio diretto,  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$

...e che  $F_{hkl}(\mathbf{S})$  è definito nello spazio reciproco,  $\mathbf{S} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

## Risoluzione della struttura

Abbiamo visto che i fattori di struttura associati ai riflessi di un campione solido cristallino interagente con una certa radiazione contengono informazioni sulle posizioni degli atomi. Tuttavia, poiché l'informazione sulla fase è perduta nell'intensità di un certo riflesso, l'operazione di "inversione" non può essere impiegata per ricostruire la struttura cristallina. Si devono così impiegare altri metodi che consentano di stimare la relazione di fase "perduta" e quindi di posizionare correttamente i centri diffusori (atomi) all'interno della cella unitaria.

## Funzione di Patterson

Il metodo introdotto da Patterson permette di avviare la determinazione della struttura in funzione dei dati sperimentali, i quadrati dei fattori osservati:

E' possibile infatti calcolare una sintesi Fourier che non dipende dalla fase, ma solo dalla intensità sperimentale  $|F_{hkl}|^2$ .

$$P(u,v,w) = 1/V_c \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp [-2\pi i (hu + kv + lw)]$$

$$P(u,v,w) = 1/V_c \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos [2\pi (hu + kv + lw)]$$

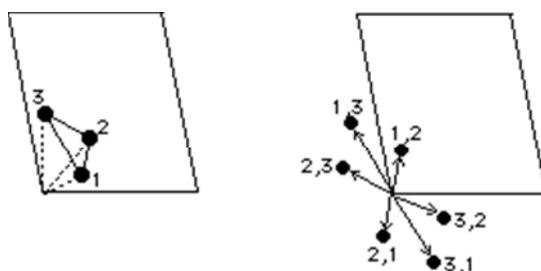
L'equivalenza vale se si considera la legge di Friedel, che sancisce l'equivalenza tra un riflesso ed il suo centrosimmetrico. Il vettore  $\mathbf{u}$  ( $u,v,w$ ), variabile nella funzione di Patterson, non rappresenta però coordinate atomiche, bensì distanze interatomiche, infatti se espressa nello spazio diretto la funzione di Patterson assume la seguente forma:

$$P(\mathbf{r}) = V_c \sum_j \rho(\mathbf{r}_j) \rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{u})$$

Da un punto di vista matematico la funzione Patterson è la [convoluzione della densità elettronica](#) nei punti  $x, y, z$  con quella calcolata nei punti  $x+u, y+v, z+w$ .

Lo spazio su cui si distribuisce la funzione di Patterson è il medesimo di quello della densità elettronica, ma ciascun picco si riferisce ad una distanza tra due diffusori (avrà quindi la direzione della distanza).

Il risultato è una [mappa dei vettori interatomici](#) nella quale le intensità dei picchi sono proporzionali al prodotto  $Z_1 Z_2$  dei numeri atomici dei due diffusori.



Analizzando la funzione di Patterson è possibile ricostruire la posizione dei singoli diffusori atomici, soprattutto se in presenza di alcuni atomi molto più pesanti degli altri. Tuttavia, l'analisi di Patterson diviene molto più difficile in presenza di una distribuzione piuttosto omogenea di densità elettronica, generata da atomi di simile numero atomico.

**Esempio:** Composti di coordinazione (contenenti Pd e Ru) che cristallizzano rispettivamente nel gruppo spaziale  $P-1$  e  $P$  bca.

Dalle posizioni generali si ricavano i picchi della mappa Patterson teorica:

Posizioni generali nel gruppo spaziale  $P-1$  (No 2)

$x,y,z$                        $-x,-y,-z$

Picchi Patterson:

	X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length	Patterson teorica
1	0.0000	0.0000	0.0000	2.	999.	88.97	0.00	
2	0.2695	0.8774	0.4679	1.	351.	31.26	8.92	2x, 2y, 2z
3	0.0030	0.3230	0.1698	1.	168.	14.94	4.06	
4	0.7276	0.8005	0.3617	1.	156.	13.92	7.32	
5	0.8400	0.2999	0.1236	1.	152.	13.55	4.03	
6	0.4310	0.5720	0.3446	1.	144.	12.79	8.60	
7	0.1416	0.9728	0.0872	1.	120.	10.71	1.95	
8	0.0478	0.9590	0.0485	1.	82.	7.33	1.07	

.....

e da questi si ottengono le coordinate  $x, y, z$  del metallo

Pd    0.135    0.438    0.234

Posizioni generali nel gruppo spaziale  $P$  bca (No 61)

$x,y,z$                        $\frac{1}{2}-x,-y, \frac{1}{2}+z$                        $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y,-z$                        $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$   
 $-x,-y,-z$                        $\frac{1}{2}+x,y, \frac{1}{2}-z$                        $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$                        $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

Picchi Patterson:

	X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length	Patterson teorica
1	0.0000	0.0000	0.0000	8.	999.	105.35	0.00	
2	0.0000	0.0475	0.5000	4.	385.	40.61	13.78	0, $\frac{1}{2}+2y, \frac{1}{2}$
3	0.4554	0.5000	0.0000	4.	356.	37.51	8.24	$\frac{1}{2}+2x, \frac{1}{2}, 0$
4	0.5000	0.0000	0.3003	4.	352.	37.15	10.19	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+2z$
5	0.5000	0.0467	0.1998	2.	190.	20.07	8.13	0, $\frac{1}{2}+2y, 2z$
6	0.0443	0.5000	0.3005	2.	182.	19.22	10.35	2x, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y$
7	0.4553	0.4527	0.5000	2.	180.	18.97	15.83	$\frac{1}{2}-2z, 2y, \frac{1}{2}$
8	0.1532	0.0000	0.0507	2.	100.	10.58	2.30	
9	0.0447	0.4526	0.1996	1.	98.	10.37	7.87	2x, 2y, 2z
10	0.2000	0.5000	0.3539	2.	83.	8.76	11.79	
11	0.2998	0.5000	0.0531	2.	80.	8.46	7.30	

.....

e da questi si ottengono le coordinate  $x,y,z$  del metallo

Ru    0.022    0.226    0.099

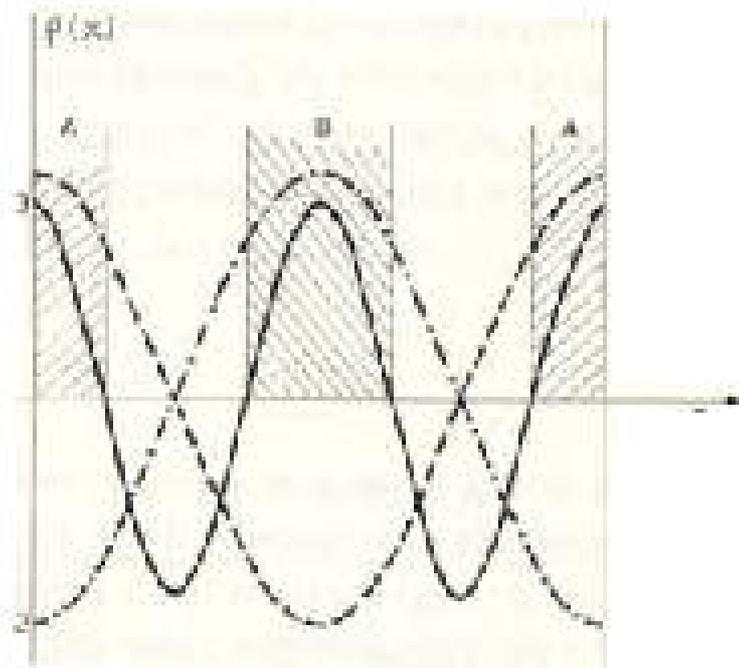
## Metodi diretti

Indicano quei metodi che si prefiggono di derivare le fasi direttamente dai moduli dei fattori di struttura per mezzo di relazioni matematiche.

Storicamente tali metodi si sono sviluppati a partire dagli anni '50, combinando analisi statistiche sulle intensità dei riflessi. In generale fase e ampiezza di un'onda sono relazioni indipendenti e per comprendere come si possano trovare relazioni tra queste due quantità si deve tener conto di due importanti proprietà della densità elettronica  $\rho(r)$ :

- i) essa è sempre positiva
- ii) ad essa contribuiscono *atomi discreti*.

In una struttura monodimensionale centrosimmetrica per la quale  $|F_h|$  e  $|F_{2h}|$  siano grandi, i loro contributi alla  $\rho(x) = 1/a \sum F_h \cos 2\pi h x$  saranno preponderanti e sono rappresentati in figura.



$$|F_h| \cos 2\pi h x, \quad -|F_h| \cos 2\pi h x, \quad |F_{2h}| \cos 2\pi 2h x$$

$F_h$  contribuirebbe alla densità elettronica in A se positivo, e in B se negativo. In entrambe le zone  $F_{2h}$  contribuisce solo se ha segno positivo. Essendo  $\rho(x)$  sempre positiva, quando  $|F_h|$  e  $|F_{2h}|$  sono grandi, qualsiasi sia il segno di  $F_h$ , quello di  $F_{2h}$  è più verosimilmente positivo.

-Nei metodi diretti i fattori di struttura utilizzati sono modificati come se derivassero da una struttura composta da atomi puntiformi a riposo.

L'espressione

$$f_j = f_j^0 \exp -B (\sin^2 \theta / \lambda^2)$$

che descrive il moto termico viene modificata in modo che la diffusione sia indipendente da  $\sin\theta/\lambda$ . Infatti, dividendo le grandezze osservate  $F_{hkl}$  con una funzione che elimina la caduta di intensità all'aumentare di  $\sin\theta/\lambda$ , si ottengono i **fattori di struttura normalizzati**,  $E_{hkl}$

$$|E_{hkl}| = |F_{hkl}| / (\varepsilon \sum_j f_j^2)^{1/2}$$

( $\varepsilon$  usualmente =1, tiene conto di certe classi di diffrazioni (es h0l) che hanno un maggior numero di intensità da mediare).

I fattori  $E_{hkl}$  permettono di avere informazioni sulla centrosimmetria, o meno, del gruppo spaziale.

Assumendo una distribuzione casuale di atomi uguali nella cella unitaria, il valore medio di  $\langle |E| \rangle$  per una struttura centrosimmetrica vale  $(2/\pi)^{1/2} = 0.798$ , mentre per un cristallo non-centrosimmetrico è  $(\pi/4)^{1/2} = 0.866$ .

	Non-centrosim	Centrosim
$\langle E \rangle$	0.866	0.798
$\langle E^2 \rangle$	1.000	1.000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.736	0.968
$\langle (E^2 - 1)^2 \rangle$	1.0	2.0
$\langle (E^2 - 1)^3 \rangle$	2.0	3.0

Accanto ai valori di  $\langle E^3 \rangle$   $\langle E^4 \rangle$   $\langle E^5 \rangle$   $\langle E^6 \rangle$ ...

Di seguito vengono dati alcuni cenni sulla teoria che mettono in evidenza la complessità dell'argomento.

Sayre ricavò la seguente relazione tra fattori di struttura  $E$  (come grandezze vettoriali)

$$E_H = k \sum E_K E_{H-K}$$

Esplicitando le fasi di  $E_K$ ,  $E_{H-K}$

$$E_H = k \sum |E_K| |E_{H-K}| \exp[-2\pi i(\varphi_K + \varphi_{H-K})]$$

E moltiplicando ambo i membri per  $E_H$

$$|E_H|^2 = k \sum |E_{-H}| |E_K| |E_{H-K}| \exp[-2\pi i(\varphi_{-H} + \varphi_K + \varphi_{H-K})]$$

Se  $E_H$  è grande e positivo, lo saranno pure i termini della sommatoria,  $E_K$ ,  $E_{H-K}$  e in generale l'esponente sarà uguale a 1. C'è una alta probabilità che se è nota la fase di due riflessi (hkl e h'k'l', es., 61-2 e 42-5) si può derivare la fase del terzo (h-h', k-k', l-l', o 2-13).

Karle e Hauptman, poi vincitori del premio Nobel per la Chimica, riformularono una relazione valida per le fasi (**relazione di tripletto  $\Sigma_2$** ), ovvero

$$\varphi_H + \varphi_K + \varphi_{H-K} \approx 0$$

che nel caso di strutture centrosimmetriche si riduce a:

$$S(H) S(K) S(H-K) \approx + (\text{positivo})$$

(S è il segno del fattore di struttura,  $\approx$  indica probabilmente uguale a)

Tali relazioni sono ricercate tra i riflessi con  $|E_{hkl}|$  maggiore di 1.5 e cercando tutte le possibili combinazioni tra H, K, H-K (hkl, h'k'l', e h-h', k-k', l-l').

Per valutare la probabilità che la relazione di tripletto sia alta si utilizzano metodi statistici.

La relazione valida per strutture centrosimmetriche è

$$P[(H)(K)(H-K)] = 0.5 + 0.5 \tanh [(N^{-1/2})|E_H \cdot E_K \cdot E_{H-K}|]$$

La P aumenta con la grandezza degli E, diminuisce con il numero di atomi in cella N.

Si assegnano le fasi a un numero limitato di riflessi che costituiscono il set di partenza e che includono alcune riflessioni che definiscono l'origine del sistema.

Derivare le fasi per strutture non-centrosimmetriche è più difficile poiché le fasi non sono ristrette a  $0^\circ$  o  $180^\circ$ . Oltre alle fasi che definiscono l'origine, occorre definire una fase che definisce l'enantiomero. Le fasi sono derivate con la formula della tangente:

$$\tan[\alpha(H)] = \frac{\sum_K |E_H E_{H-K}| \sin[\alpha(K) + \alpha(H-K)]}{\sum_K |E_H E_{H-K}| \cos[\alpha(K) + \alpha(H-K)]}$$

Questa equazione è usata per trovare ulteriori relazioni tra le fasi e per affinarle.

Il set corretto (migliore) di fasi sono usate per calcolare una mappa di densità elettronica utilizzando quali coefficienti Fourier i valori dei fattori normalizzati  $|E_{hkl}|$ , anziché  $|F_{hkl}|$ .

Le coordinate dei picchi in questa mappa rappresentano le posizioni atomiche e sono usate come una probabile struttura iniziale.

Alcuni metodi fanno riferimento a invarianti di struttura di ordine superiore (quartetti e quintupletti).

Nel tempo si sono riconosciute altre relazioni simili, che se applicate contemporaneamente consentono di stimare con una certa accuratezza la fase di alcuni riflessi e quindi consentire di abbozzare una preliminare risoluzione della struttura, mediante una sintesi "parziale" (cioè con un ristretto numero di riflessi). Applicando cicli successivi, si possono ottenere tutte le fasi (o almeno quelle dei riflessi più intensi).

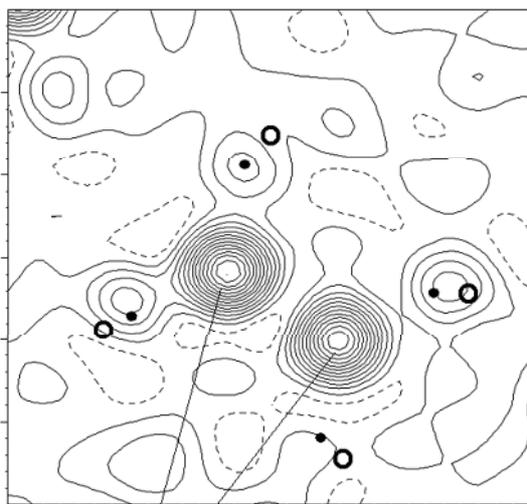
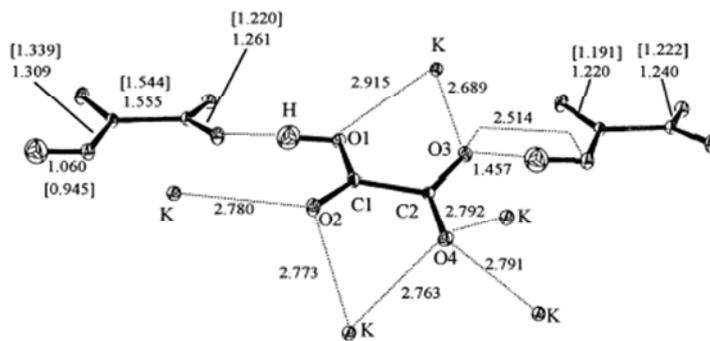
## Risoluzione della struttura

Applicando uno dei metodi descritti (Patterson oppure metodi diretti) è possibile risolvere, almeno parzialmente, la struttura di un cristallo. Significa che le fasi dei riflessi sono state stimate e quindi la posizione di alcuni (i più rilevanti) atomi sono state ottenute.

Per ricostruire complessivamente la struttura si possono impiegare successive sintesi di Fourier, che consentono di visualizzare picchi di densità elettronica in corrispondenza degli atomi non ancora riconosciuti. In pratica, tale sintesi viene applicata sottraendo al fattore di struttura osservato quello calcolato con parte della molecola (cioè quella già riconosciuta) al fine di determinare la parte rimanente (**sintesi Fourier differenza**):

$$\Delta\rho_{cella}(\mathbf{r}) \div \sum_{hkl} (F_{osservato} - F_{calcolato})_{hkl} \exp(-2\pi i \varphi_{hkl})$$

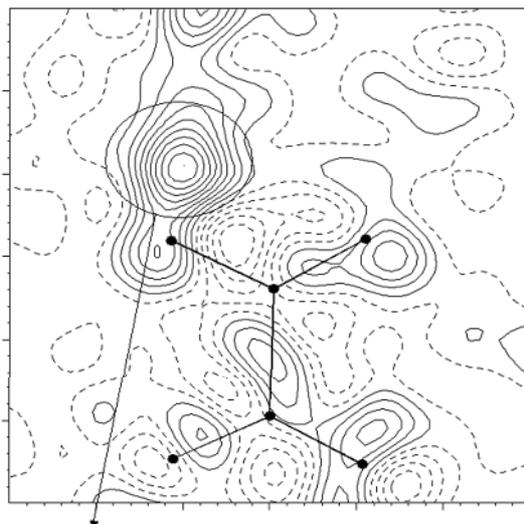
Consideriamo, ad esempio, la struttura di  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ , di cui vediamo un'immagine dell'imballamento (caratterizzato dal legame ad idrogeno tra gli anioni  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  e le interazioni cationi-anioni):



Picchi dei due atomi di carbonio non ancora riconosciuti

Supponiamo che il metodo risolutivo abbia fornito la posizione di alcuni atomi (K e i quattro atomi di O). Se operiamo mediante una sintesi Fourier differenza, è possibile riconoscere la posizione dei due C mancanti (picchi molto intensi nella mappa)

Infine sarà anche possibile visualizzare l'atomo di idrogeno (tuttavia è il picco meno intenso nella mappa di Fourier):



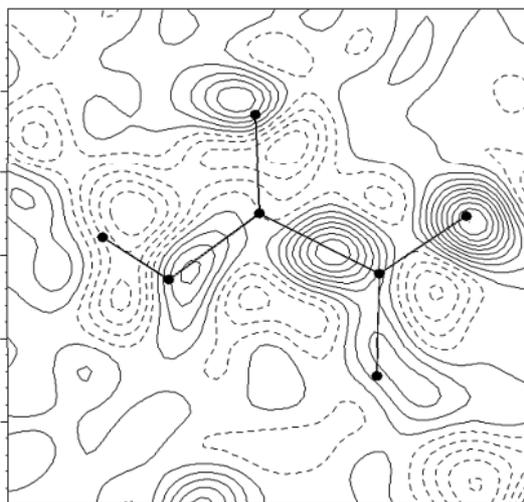
Picco relativo all'atomo di idrogeno

### Affinamento della struttura

Come abbiamo visto è possibile ricostruire la posizione degli atomi di una struttura cristallina, applicando uno dei metodi di risoluzione e poi procedendo tramite trasformata inversa fino al completamento della struttura. Dopo aver individuato tutti gli atomi, la trasformata

$$\rho_{cella}(\mathbf{r}) \div \sum_{hkl} (F_{osservato} - F_{calcolato})_{hkl} \exp(-2\pi i \varphi_{hkl})$$

fornisce solo quei dettagli della densità che deviano dal modello adottato, ad esempio i dettagli dovuti al moto termico degli atomi e quelli relativi al legame chimico:



Tuttavia, posizionare gli atomi solo in funzione dei massimi determinati dalle mappe di densità elettronica, può non essere ideale, soprattutto se si considera l'effetto del troncamento delle serie. Pertanto si sono sviluppati metodi di affinamento dei parametri che descrivono un certo modello strutturale, che consentono di "migliorare" le coordinate atomiche (oppure i loro parametri termici) attraverso il confronto tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati. La procedura di minimizzazione delle differenze tra  $(F_{hkl})_{calc}$  e  $(F_{hkl})_o$  si effettua

tramite il **metodo dei minimi quadrati**. I parametri strutturali vengono modificati fino a quando non si ottiene la minima differenza tra osservazione e calcolo.

La funzione da minimizzare è la differenza tra i fattori di struttura osservati e calcolati:

$$\sum_{hkl} w_{hkl} [(|F_{hkl}|_o) - (|F_{hkl}|_c)]^2$$

oppure (poiché le quantità osservate sono le intensità e non  $F_{hkl}$ ).

$$\sum_{hkl} w_{hkl} [(|F_{hkl}|_o)^2 - (|F_{hkl}|_c)^2]^2$$

nelle quali  $w(hkl)$  rappresenta il peso da assegnare a ciascuna osservabile.  $|F_{hkl}|_c$  non è una funzione lineare dei parametri atomici e viene approssimata attraverso una espansione in serie di Taylor, trascurando le derivate di ordine superiore a uno:

$$|F_{hkl}|_c = |F_{hkl}(p)|_c + \sum_j \frac{\delta |F_{hkl}|_c}{\delta p_j} \Delta p_j$$

Quali sono i parametri strutturali  $p_j$  che vengono fatti variare?

Nel processo di affinamento i  $p_j$  rappresentano

- le **coordinate frazionarie** degli atomi ( $x, y, z$ ; eventualmente alcune di esse possono essere vincolate dalla simmetria di sito),
- **6 parametri** che descrivono l'**anisotropia** del moto atomico (un solo **parametro termico** per atomi isotropi),
- **parametro di scala** che consente di equiparare le intensità misurate con quelle calcolate.

In generale ci sono  $9N + 1$  parametri ( $N$ = numero di atomi nell'unità asimmetrica) per qualche migliaio  $n$  di osservazioni (riflessi  $hkl$ ). Il rapporto riflessi/parametri deve essere nell'ordine di 5-10.

La bontà del risultato finale viene espresso dal fattore (o indice) di disaccordo  $R$  (che può essere calcolato sui moduli dei fattori di struttura, oppure sui moduli quadrati):

$$R_1 = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w (F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Il processo di affinamento risulta accelerato se vengono introdotti dei "geometrical constraints", ad esempio forzando un fenile a possedere una geometria regolare, o semplicemente fissando delle distanze di legame.

Al termine di un processo di affinamento è sempre consigliabile calcolare una Fourier differenza.

## Diffusione anomala - Determinazione configurazione assoluta

Nei gruppi spaziali centro-simmetrici la legge di Friedel è sempre valida!

$$I(hkl) = I(-h-k-l)$$

L'assorbimento dei RX da parte di un atomo aumenta al crescere della  $\lambda$  della radiazione. A certi valori della  $\lambda$  (spigoli di assorbimento), corrispondenti all'energia necessaria ad eccitare un e- ad un livello energetico più alto o a espellerlo, si osservano delle discontinuità nell'assorbimento.

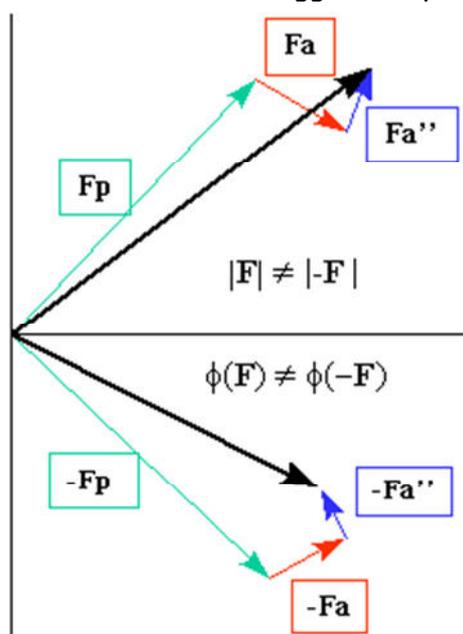
Alla  $\lambda$  appena inferiore ad uno spigolo di assorbimento, cioè ad energie più alte, lo scattering dei RX diviene complesso. Ciò significa che il fattore atomico di scattering  $f_A$  deve essere sostituito da un valore "complesso"

$$f_j + \Delta f_j' + i \Delta f_j''$$

Nella quale  $f_j'$  e  $f_j''$  sono funzione della lunghezza d'onda

L'effetto è chiamato **diffusione anomala**.

La conseguenza per un gruppo spaziale **non**-centro-simmetrico è un cambiamento dell'intensità di una riflessione di Bragg  $hkl$  rispetto all'intensità della  $-h-k-l$ .



*Scattering anomalo illustrato nel piano complesso: La legge di Friedel non è più valida.*

**Fp** rappresenta il contributo dei diffusori normale al fattore di struttura di indici  $hkl$ . **Fa** e **Fa''** rappresentano la parte reale ( $f^0 + f'$ ) e immaginaria ( $f''$ ), dello scattering dei diffusori anomali

**-Fp**, **-Fa** e **-Fa''** hanno lo stesso significato di **Fp**, **Fa** e **Fa''**, per la riflessione di indici  $-h$ ,  $-k$ ,  $-l$

In altri termini nei cristalli non-centrosimmetrici contenenti un diffusore con scattering anomalo la **legge di Friedel non è più valida**.

Tale piccola differenza nelle intensità, risultante dalla diffusione anomala di un atomo in un cristallo non-centrosimmetrico permette di determinare la configurazione assoluta delle molecole chirali.

Vengono affinate le strutture dei due enantiomeri (R e S): La configurazione assoluta è quella che fornisce il fattore di disaccordo ( $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ) minore.

## Dati sperimentali ottenuti da un' analisi strutturale di un complesso di Osmio.

Table 1. Crystal and refinement data for cis, fac-OsCl<sub>2</sub>(dmsO-S)<sub>3</sub>(dmsO-O).

empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> OsS <sub>4</sub>	
fw, g mol <sup>-1</sup>	573.61	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
crystal system / space group	monoclinic / P 2 <sub>1</sub> /n (No. 14)	
a, Å	8.430(2)	
b, Å	27.769(4)	
c, Å	8.599(2)	
β, deg	116.61(2)	
V, Å <sup>3</sup>	1799.7(5)	
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	2.117	(D <sub>calc</sub> = M Z/N V)
Z	4	
μ (Mo-Kα), mm <sup>-1</sup>	7.850	(coeff lineare di assorbimento)
F(000)	1112	(Elettroni totali in cella)
θ range, deg	2.80 – 27.10	
no. of reflections collected / independent	5584 / 3679	
R <sub>int</sub>	0.0536	
no. of refined parameters	176	
S, goodness-of-fit (F <sup>2</sup> )	1.029	
R1 (I > 2σ(I)) / wR2	0.0577 / 0.1418	
residuals, e/Å <sup>3</sup>	2.764, -1.283	

$$S \text{ (Goodness of fit)} = \left\{ \sum_{hkl} [w_{hkl} (F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)] \right\}^{1/2}$$

(n = n° osservabili, p = n° parametri, S deve tendere a 1)

### Calcolo della densità del cristallo

Dalla conoscenza dei parametri della cella elementare, determinati a mezzo diffrazione RX, si può calcolare la densità del cristallo in modo semplice. Tenendo presente che la massa contenuta nella cella elementare (volume x densità) deve essere uguale alla somma della massa di tutti gli atomi in essa contenuti (N<sub>a</sub> = costante di Avogadro) si deriva la densità (d) del cristallo (in g cm<sup>-3</sup>, può essere confrontata con dati sperimentali),

$\text{massa} = V d = \frac{Z M}{N_a}$	$\text{da cui } d = \frac{Z M 10}{V N_a}$
--	---

nella quale M = massa molare (g mol<sup>-1</sup>), Z = n° molecole in cella, V = volume della cella elementare cella (in Å<sup>3</sup> = 10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>), N<sub>a</sub> semplicemente 6.02.

## Analisi dei risultati

Al termine di una determinazione strutturale e dell'affinamento dei parametri del modello si hanno a disposizione informazioni riguardanti:

- sistema cristallino (con relativi parametri di cella)
- gruppo spaziale (e relative operazioni di simmetria)
- coordinate atomiche frazionarie per ciascun diffusore
- parametri atomici vibrazionali
- (eventualmente) ulteriori parametri atomici, ad esempio occupazione del sito, parametri che definiscono deformazioni dalla sfericità della densità elettronica, ecc.

L'analisi dei parametri ottenuti può rivelare la qualità dell'esperimento, fornendo una misura della sua attendibilità ed evidenziando parametri "sospetti", indicatori di eventuali errori nella determinazione strutturale.

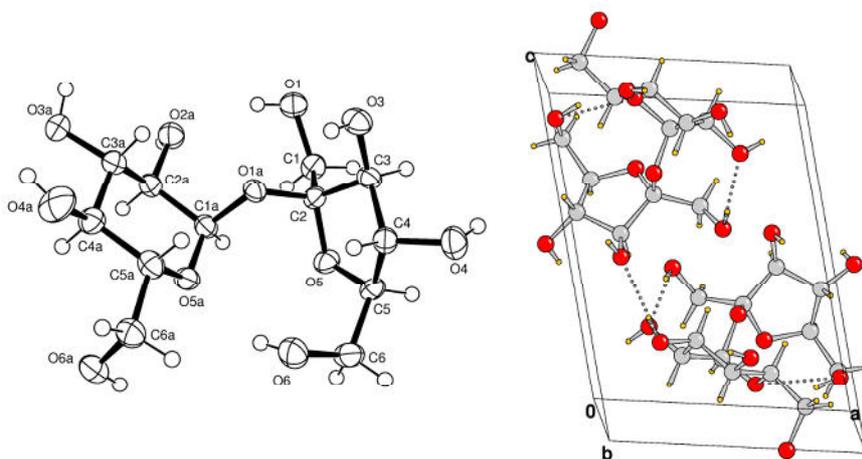
## Geometria molecolare

Le coordinate frazionarie sono trasformabili in coordinate cartesiane ortogonali, con cui è possibile confrontare geometrie molecolari. Si possono quindi calcolare distanze interatomiche, angoli di legame, di torsione ecc. Nel caso di un cristallo molecolare possono essere di interesse sia le distanze intra- che quelle inter-molecolari.

**Esempio:** saccarosio ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), gruppo spaziale  $P 2_1$ , dimensioni di cella:

$a = 7.763(3)$ ,  $b = 8.715(3)$ ,  $c = 10.870(3)$  Å,  $\beta = 102.91(4)^\circ$ .

In figura è riportata la struttura ottenuta dall'analisi ai RX da un cristallo singolo di saccarosio.



Rappresentazione ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) dell'unità indipendente e contenuto della cella elementare del saccarosio (2 molecole in cella) con indicazione di (alcuni) legami idrogeno intra- e inter-molecolari.

## Esempi di tabelle di dati ottenuti da un'analisi cristallografica :

**Table 1. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters for sucrose**

	x	y	z	U (eq)
O (1A)	6086 (3)	5303 (2)	3288 (2)	26 (1)
O (2A)	2528 (3)	4415 (3)	2709 (2)	35 (1) .....

**Table 2. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for sucrose**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1A)	33 (1)	22 (1)	22 (1)	-1 (1)	5 (1)	2 (1)
O (2A)	33 (1)	38 (1)	35 (1)	-3 (1)	10 (1)	-1 (1) .....

**Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sucrose**

O (1A) - C (1A)	1.430 (3)
O (1A) - C (2)	1.439 (3)
O (2A) - C (2A)	1.425 (4) .....
C (1A) - O (1A) - C (2)	113.78 (19)
C (1A) - O (5A) - C (5A)	115.5 (2) .....

**Table 4. Torsion angles [deg] for sucrose.**

C (5A) - O (5A) - C (1A) - O (1A)	67.8 (3)
C (5A) - O (5A) - C (1A) - C (2A)	-54.5 (3) .....

## precisione ed accuratezza

Poiché è possibile stimare l'errore associato a ciascuna misura effettuata (posizione di un riflesso e intensità), è anche possibile conoscere come esso si propaga e quindi risalire all'errore stimato di ciascun parametro strutturale (posizione, distanza, angolo ecc.).

Tutto ciò è valido se si suppone che tutti gli errori siano puramente casuali, e che si distribuiscano in accordo con una certa funzione statistica. Si può parlare in questo caso di **precisione**, ossia di coerenza interna o riproducibilità di una certa misura.

Se le misurazioni di una certa osservabile (ad esempio intensità) vengono aumentate, si aumenta la precisione con cui tale osservabile è conosciuta e l'errore stimato (chiamato anche **deviazione standard**) sui parametri strutturali determinati diminuisce.

Tuttavia, esistono altri tipi di errore, dovuti non ad effetti casuali, bensì sistematici. In questo caso si parla di **accuratezza**, e l'unico modo per aumentarla è quello di eliminare la cause di un errore sistematico, mentre l'aumento delle misure non è di alcun aiuto.

Gli errori sistematici si manifestano più pesantemente sul modello strutturale elaborato. Ad esempio, se in un cristallo molecolare gli atomi sono caratterizzati da elevato moto termico (che è di difficile modellazione, poiché facilmente non si conforma a modelli armonici) ciò provocherà un sensibile errore sulla posizione degli atomi, che risulteranno (apparentemente) troppo vicini. Solo conducendo un **esperimento a temperatura sufficientemente bassa**, si potranno stimare più **accuratamente** le distanze interatomiche.

## Banche dati

**CCDC:** (Cambridge Crystallographic Data Center) archivio elettronico dei composti molecolari (organici o metallorganici). Prevalentemente i dati sono raccolti da esperimenti su cristallo singolo

**PDB:** (Protein Data Bank) archivio elettronico delle strutture di proteine

**ICSD:** (Inorganic Crystal Structure Database) archivio elettronico delle strutture inorganiche; contiene informazioni raccolte in esperimenti a polveri o cristallo singolo di materiali inorganici (sono esclusi i metalli e leghe)

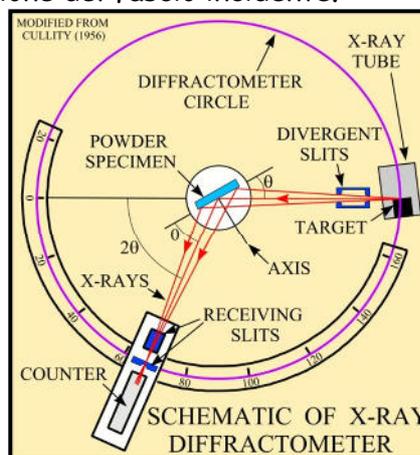
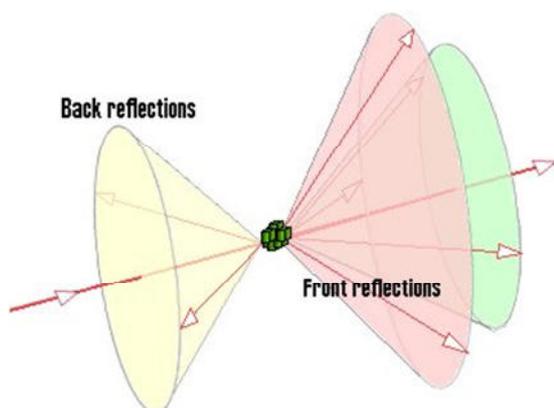
**PDF:** (Powder Diffraction File) archivio che supporta l'analisi dei dati da diffrazione di polveri e consente l'analisi qualitativa delle fasi

## DIFFRAZIONE DI RAGGI X SU CAMPIONI POLICRISTALLINI

(Diffrazione da polveri)

Nel caso in cui il campione si presenta sotto forma di polvere cristallina, formato da un'infinità di microcristalli (con tutte le possibili orientazioni), il metodo di diffrazione utilizza un diffrattometro per polveri.

Nella diffrazione da polveri i raggi diffratti diventano dei coni con centro nell'origine ed asse nella direzione del fascio incidente; ciò è dovuto alla particolare simmetria della distribuzione delle orientazioni dei microcristalli intorno alla direzione del fascio incidente.



Un moderno diffrattometro è progettato secondo la geometria di Bragg-Brentano (Figura a dx) e lavora in riflessione consentendo così una elevata intensità del fascio diffratto. La polvere cristallina viene pressata nell'incavo di una piastrina che montata sul goniometro viene investita dai raggi-X.

Le diffrazioni emergono tutte simultaneamente, e un contatore montato su un cerchio  $2\theta$ , va a raccogliercle una per una, ruotando verso valori di  $2\theta$  crescenti o decrescenti. I dati che si raccolgono sono dunque le intensità e gli angoli di diffrazione. Nello spettro di polveri le intensità sono riportate in funzione di  $2\theta$ . Ogni picco dello spettro è la traccia di un nodo del reticolo reciproco.

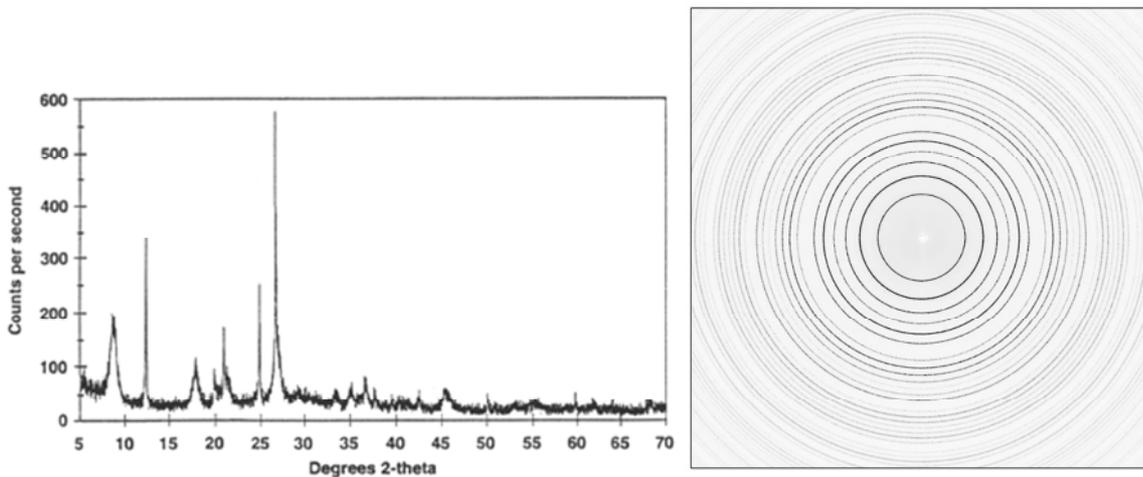
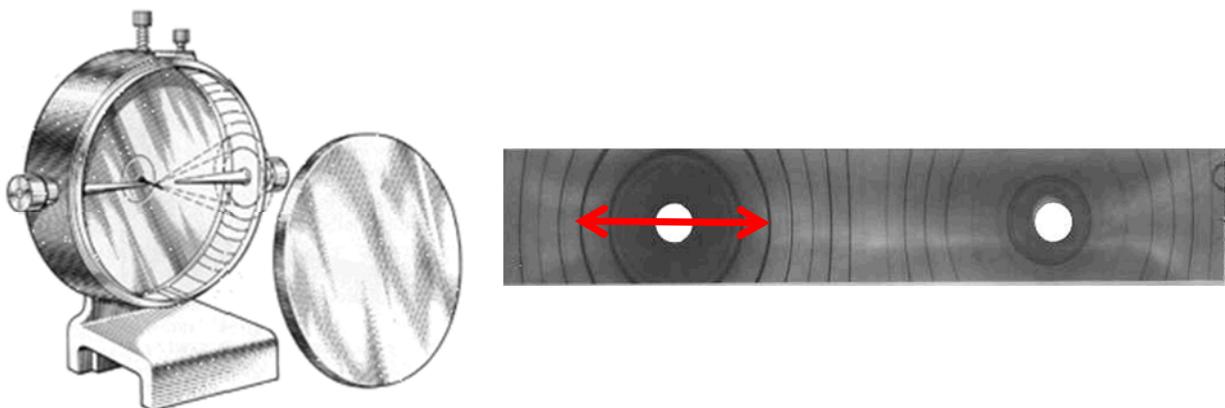


Figure: Spettro di diffrazione monodimensionale in funzione di  $2\theta$  che corrisponde a una **linea radiale** su uno spettro di polveri raccolto su un detector bidimensionale, image plate (figura a sinistra).

Generalmente non tutte le orientazioni sono presenti in modo significativo. In questo caso le intensità dei picchi possono non essere completamente affidabili. Da ciò la necessità di aumentare il numero di cristalliti o ruotando il campione in modo che ogni cristallita assuma più orientazioni rispetto la radiazione incidente. La macinazione del campione riveste un ruolo non trascurabile.

Negli anni passati si usava una camera così detta di Debye-Scherrer nella quale il film (lastra fotografica era "avvolto" attorno il campione in una camera cilindrica. La geometria era tale che la distanza in mm misurata sulla lastra corrispondeva al valore di  $2\theta$ .



Uno spettro di diffrazione di raggi-X da polveri consente l'acquisizione di almeno tre informazioni:

- a ) la posizione angolare dei picchi, dipendente dai parametri di cella e dall'allineamento strumentale;
- b ) l'intensità dei picchi, influenzata dal contenuto dell' unità asimmetrica e dalla distribuzione statistica del particolato;

c ) il profilo dei picchi, connesso alla geometria ed all' allineamento strumentali nonché alle dimensioni ed allo strain dei cristalliti.

**La figura di diffrazione da polveri** permette di caratterizzare il materiale (es amianto) e la morfologia (dimensione, difetti, forma) dei cristalliti componenti il campione.

**Co-presenza di più fasi** Se in un campione policristallino esistono più fasi, la diffrazione da polveri conterrà picchi corrispondenti a distanze interplanari di tutte le fasi, complicando il riconoscimento delle stesse.

A questo proposito torna utile l'utilizzo della banca dati PDF (Powder Diffraction File).

Siti interessanti

<http://symmetry.otterbein.edu>

simmetria molecolare

[http://scienze-como.uninsubria.it/masciocchi/Masciocchi\\_strutt\\_chim.htm](http://scienze-como.uninsubria.it/masciocchi/Masciocchi_strutt_chim.htm) Prof. Masciocchi

<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html>

diffrazione rx

## Appendici

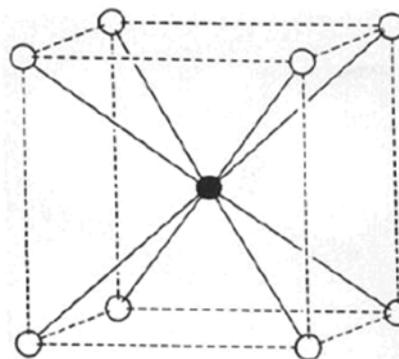
### Esempio di calcolo dei fattori di struttura per CsCl

Atomi nell'unità asimmetrica:

- 1) Cl, in posizione 0, 0, 0
- 2) Cs, in posizione 1/2, 1/2, 1/2

Il fattore di struttura per un certo riflesso hkl è dato da:

$$F_{hkl} = f_{Cl}(\theta) \exp[2\pi i(h0 + k0 + l0)] + f_{Cs}(\theta) \exp[2\pi i(h \frac{1}{2} + k \frac{1}{2} + l \frac{1}{2})] = f_{Cl}(\theta) + f_{Cs}(\theta) \exp[\pi i(h+k+l)]$$



Se  $h+k+l$  è un intero pari, allora  $F_{hkl} = f_{Cl} + f_{Cs}$ ; Se  $h+k+l$  è un intero dispari,  $F_{hkl} = f_{Cl} - f_{Cs}$   
In entrambi i casi i fattori di struttura sono composti dalla **sola parte reale** e questo è in generale vero per tutte le strutture **centrosimmetriche**

### Calcolo dei fattori di struttura per un impaccamento esagonale compatto

Ci sono due atomi nell'unità asimmetrica. Con una scelta dell'origine coincidente con uno dei due atomi avremo le seguenti coordinate:

- 1) 0, 0, 0
- 2) 1/3, 2/3, 1/2

Il fattore di struttura per un certo riflesso hkl è dato da:

$$F_{hkl} = f_M(\theta) \exp[2\pi i(h0 + k0 + l0)] + f_M(\theta) \exp[2\pi i(h \frac{1}{3} + k \frac{2}{3} + l \frac{1}{2})] = f_M(\theta) + f_M(\theta) \exp[2\pi i(h \frac{1}{3} + k \frac{2}{3} + l \frac{1}{2})]$$

Alcuni esempi, piano 002:

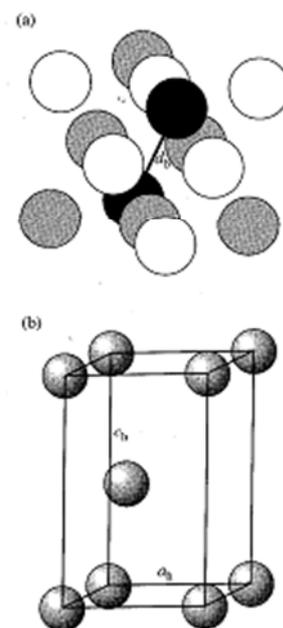
$$F_{002} = f_M(\vartheta) + f_M(\vartheta) \exp(2\pi i) = 2f_M(\vartheta)$$

piano 100:

$$F_{100} = f_M(\vartheta) + f_M(\vartheta) \exp(2\pi i/3) = f_M(\vartheta) + f_M(\vartheta) [\cos(2/3 \pi) + i \sin(2/3 \pi)]$$

piano 101:

$$F_{101} = f_M(\vartheta) + f_M(\vartheta) \exp(2\pi i 5/3) = f_M(\vartheta) + f_M(\vartheta) [\cos(5/3 \pi) + i \sin(5/3 \pi)]$$



Poiché questa struttura non possiede un centro di inversione all'origine, alcuni fattori di struttura non sono reali e contengono anche la parte immaginaria.

Tuttavia, con un'opportuna scelta del sistema di riferimento è possibile portare l'origine a coincidere con un centro di inversione cristallografico.

$$I_{002} = (2f_M(\vartheta)) \cdot (2f_M(\vartheta)) = 4f_M^2(\vartheta)$$

$$I_{100} = f_M(\vartheta)(0.5 + i0.866) \cdot f_M(\vartheta)(0.5 - i0.866) = (f(\vartheta))^2$$

L'intensità, comunque, è proporzionale al quadrato del modulo del fattore di struttura, quindi è un numero reale!

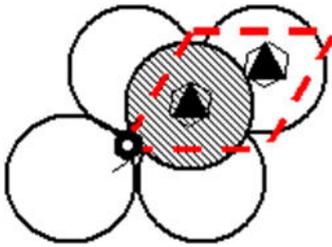
$$I_{101} = f_M(\vartheta)(1.5 - i0.866) \cdot f_M(\vartheta)(1.5 + i0.866) = 3(f(\vartheta))^2$$

L'informazione relativa alla fase di ciascun fattore di struttura viene però persa:

Con una differente scelta dell'origine, avremmo un atomo posizionato in:

$$1/3, 2/3, 1/4$$

un secondo atomo in  $2/3, 1/3, 3/4$



Il generico fattore di struttura per il piano hkl sarà

$$F_{hkl} = f_M(\vartheta) \exp[2\pi i(h \frac{1}{3} + k \frac{2}{3} + l \frac{1}{4})] + f_M(\vartheta) \exp[2\pi i(h \frac{2}{3} + k \frac{1}{3} + l \frac{3}{4})]$$

I fattori di struttura relativi agli stessi piani e le corrispondenti intensità sono:

$$F_{002} = f_M(\vartheta) \exp \pi i + f_M(\vartheta) \exp(3\pi i) = -2f_M(\vartheta)$$

$$I_{002} = 4f_M^2(\vartheta)$$

$$F_{100} = f_M(\vartheta) \exp(2/3 \pi i) + f_M(\vartheta) \exp(4/3 \pi i) =$$

$$f_M(\vartheta) [\cos(2/3 \pi) + i \sin(2/3 \pi) + \cos(4/3 \pi) + i \sin(4/3 \pi)] =$$

$$f_M(\vartheta) [-0.5 - 0.5] = -f_M(\vartheta)$$

$$I_{100} = f_M^2(\vartheta)$$

$$F_{101} = f_M(\vartheta) \exp(7/6 \pi i) + f_M(\vartheta) \exp(17/6 \pi i) =$$

$$f_M(\vartheta) [\cos(7/6 \pi) + i \sin(7/6 \pi) + \cos(17/6 \pi) + i \sin(17/6 \pi)] =$$

$$f_M(\vartheta) [\cos(1/6 \pi) + i \sin(1/6 \pi) + \cos(5/6 \pi) + i \sin(5/6 \pi)] =$$

$$f_M(\vartheta) [2 \cos(1/6 \pi)] = \sqrt{3} f_M(\vartheta)$$

$$I_{101} = 3f_M^2(\vartheta)$$

Da cui consegue che se un centro di inversione giace all'origine del sistema di riferimento il fattore di struttura contiene solamente termini reali, a differenza di una scelta che non pone questa condizione. Tuttavia, le intensità (proporzionali ai moduli) sono invarianti rispetto alla scelta dell'origine.

Alcuni argomenti qui contenuti sono ripresi dagli appunti di Norberto Masciocchi (Università dell' Insubria).