

Scattering e Diffrazione

Laurea Magistrale in Biotecnologie Mediche
Curriculum Nanobiotecnologie

A.A. 2021-22

Onde, interferenza e raggi-X

Onde

La rappresentazione matematica di un fenomeno ondulatorio è la seguente:

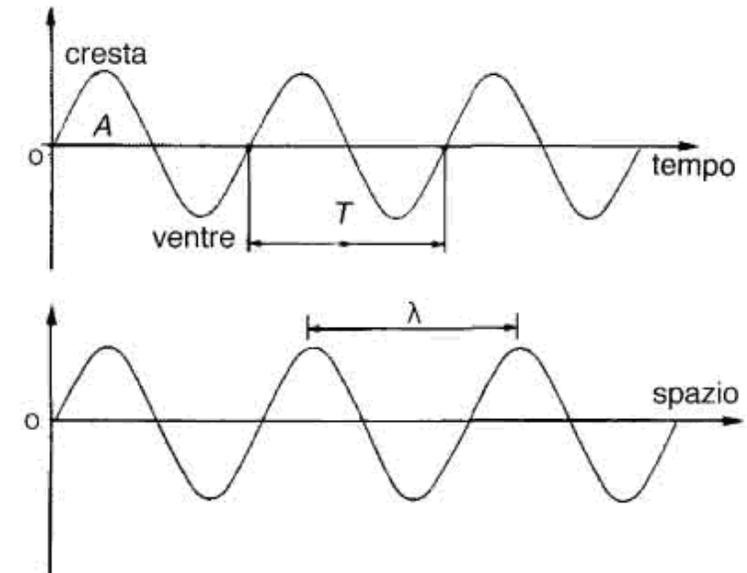
$$S(t) = A \cos (\omega t + \varphi_0)$$

(T = periodo; ω = frequenza angolare; A = ampiezza, φ_0 = fase iniziale)

$$T = \frac{2\pi}{|\omega|} \quad \text{Periodo dell'onda}$$

$\omega = 2\pi\nu$; ν è la frequenza dell'onda ed è l'inverso del periodo

$$\lambda = \frac{\text{velocità}}{\text{frequenza}} \quad \text{è la lunghezza d'onda}$$



Fase, Fronte d'onda e coerenza

Se consideriamo un'onda elettromagnetica (ma più in generale la funzione di un'onda), la parte 'angolare' dell'espressione viene chiamata fase dell'onda.

$$A(t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

$$\omega t + \varphi = \text{fase dell'onda}$$

Quando considero la propagazione delle onde, tutti i punti nello spazio dove l'onda possiede la medesima fase è detto **fronte d'onda**. Non è detto che l'ampiezza delle onde sia la stessa, ma la fase deve essere la stessa.

Se due onde mantengono una relazione di fase definita, le due onde sono dette **coerenti**. La coerenza può essere temporale o spaziale.

$$A(t) = A_0 \cos(\omega t)$$

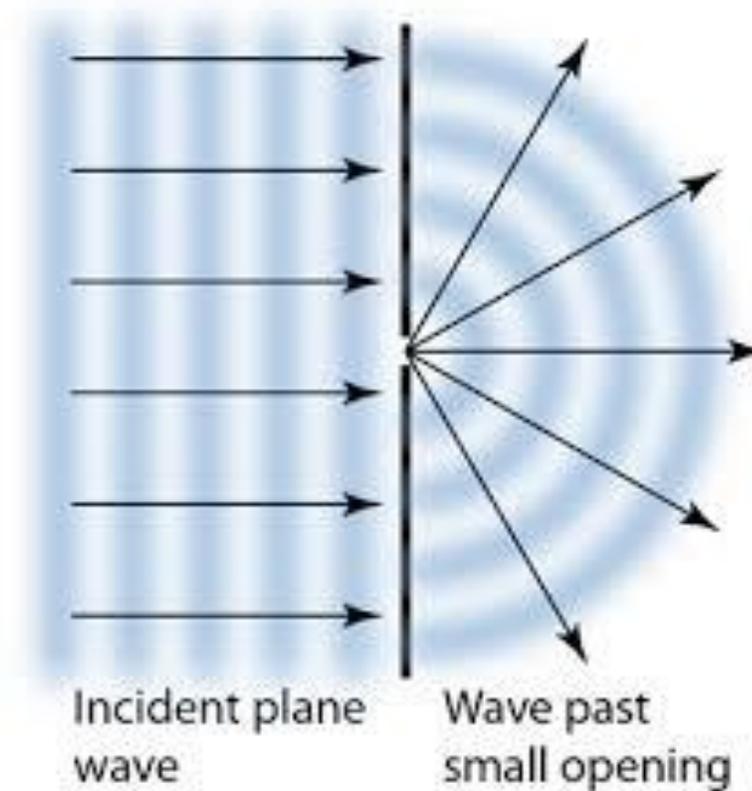
$$B(t) = B_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

Sono due onde coerenti se la differenza di fase φ è mantenuta (nel tempo o nello spazio)

Interazione di un'onda con la materia

A sufficiente distanza dalla sorgente che l'ha prodotta, un'onda può essere vista come 'onda piana'.

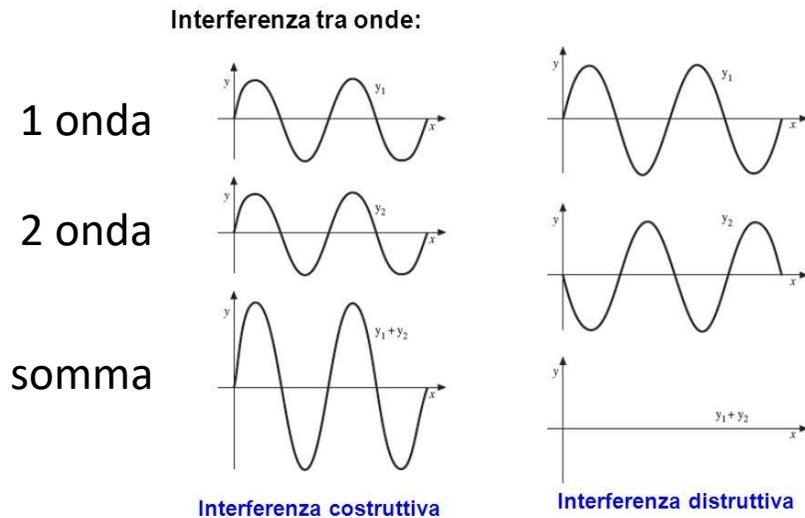
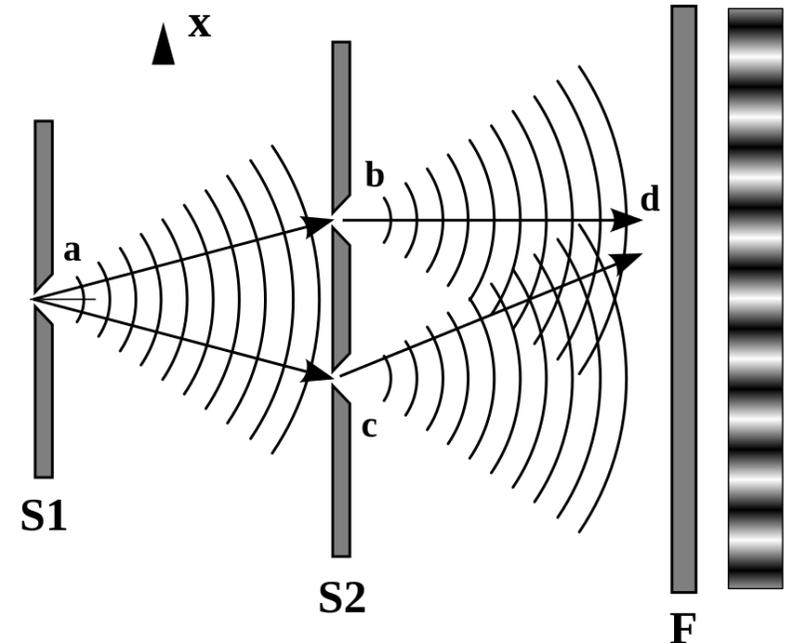
Se l'onda piana incontra uno schermo con una fenditura, sulla base del principio di Huygens, ogni punto della fenditura diventa sorgente di un'onda sferica.



Interferenza di onde (Esperimento di Young)

Una fenditura può essere sorgente di onde sferiche.

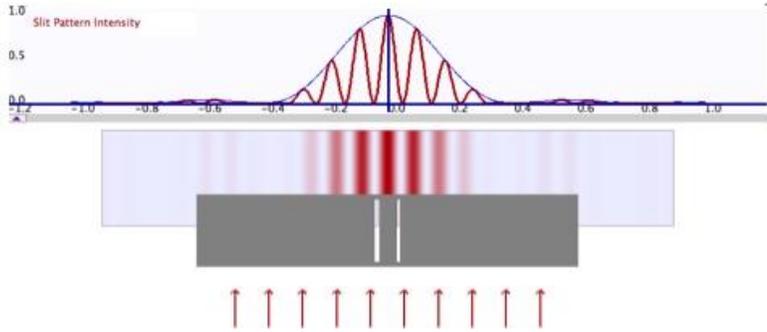
Se la distanza d tra le due sorgenti (b e c) è dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda λ , il fronte d'onda generato dalla prima sorgente, incidendo su due fenditure, può generare due onde sferiche, tra loro coerenti, che danno luogo al fenomeno dell'**interferenza**



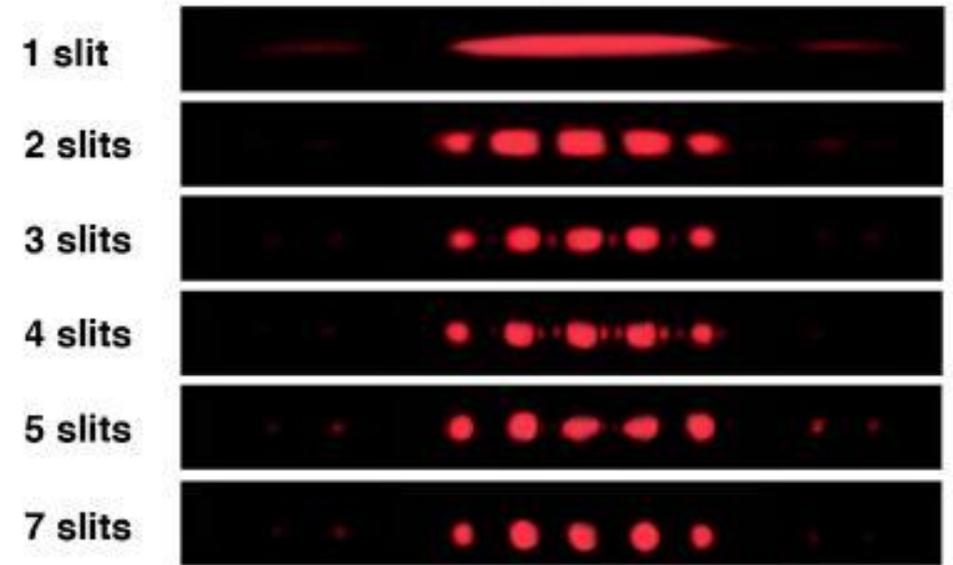
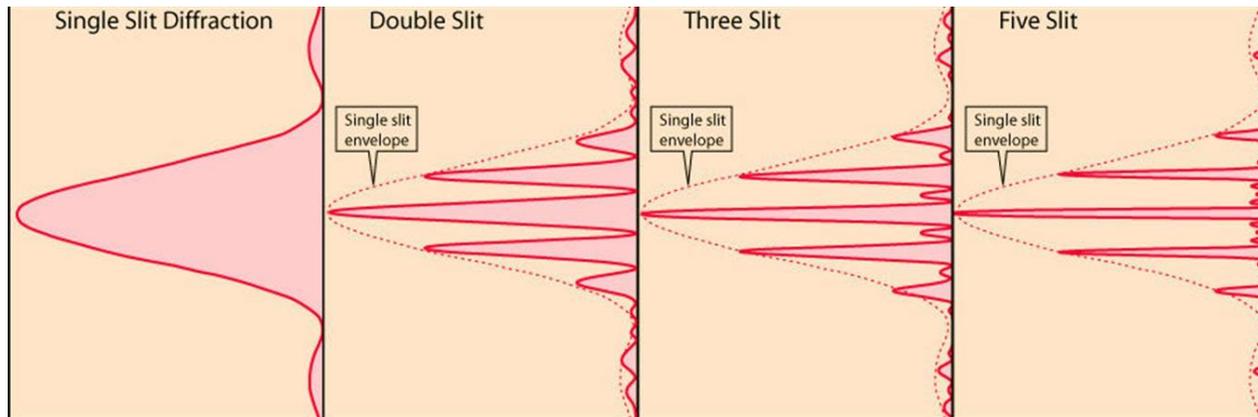
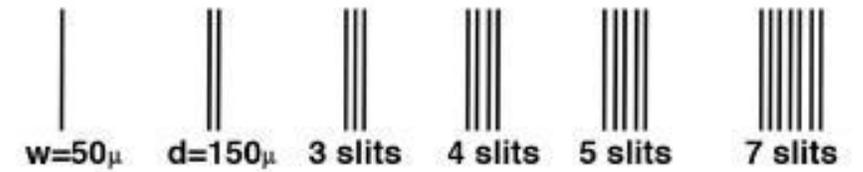
Il fenomeno dell'interferenza causa la formazione di zone luminose (interferenza costruttiva) e scure (interferenza distruttiva) in relazione all'angolo di osservazione.

E' la conseguenza della somma di due onde tra loro coerenti

Interferenza di onde con molte fenditure



Con l'aumentare del numero di fenditure, si restringe l'ampiezza dei massimi di interferenza ma ne aumenta l'intensità.

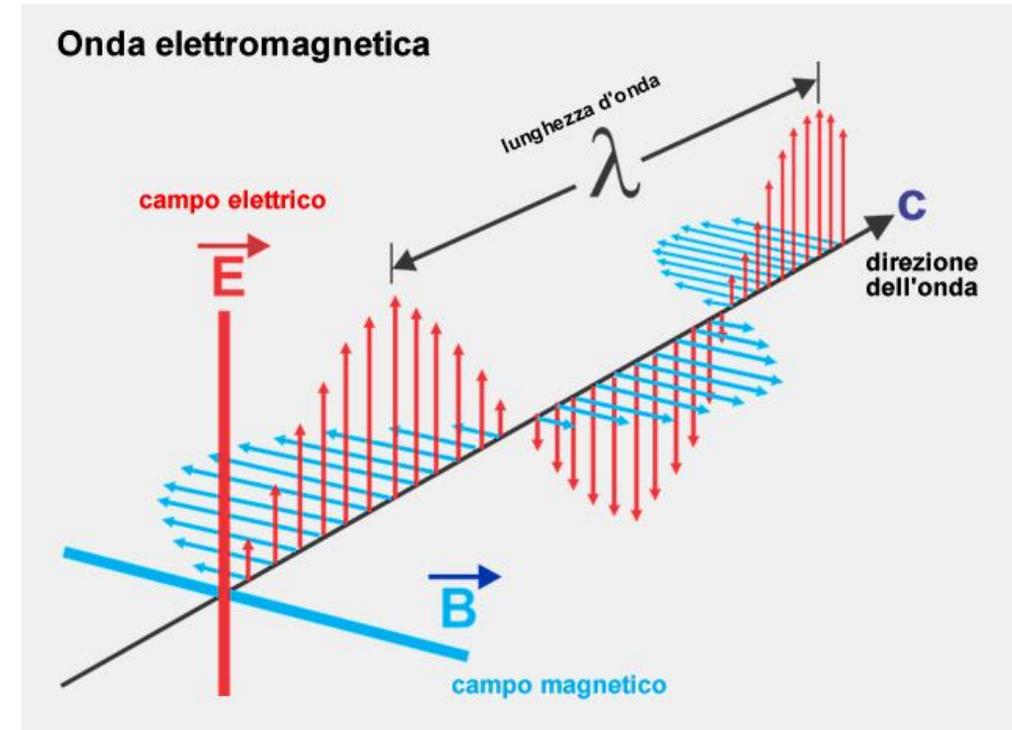


La radiazione elettromagnetica

La radiazione Elettromagnetica è associata alla trasmissione dell'energia del campo elettromagnetico.

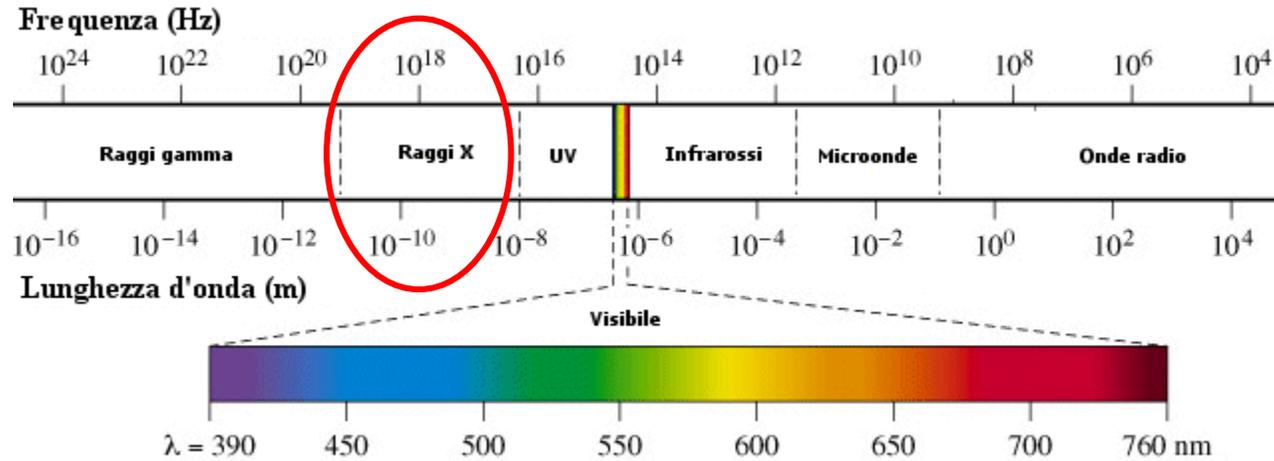
La radiazione elettromagnetica è generata da cariche nello spazio, soggette a moto accelerato.

La radiazione elettromagnetica è descrivibile come un'oscillazione del campo elettromagnetico, avente una componente elettrica (campo elettrico: \vec{E}) e una componente magnetica (campo magnetico: \vec{B}). I vettori \vec{E} e \vec{B} sono tra di loro perpendicolari

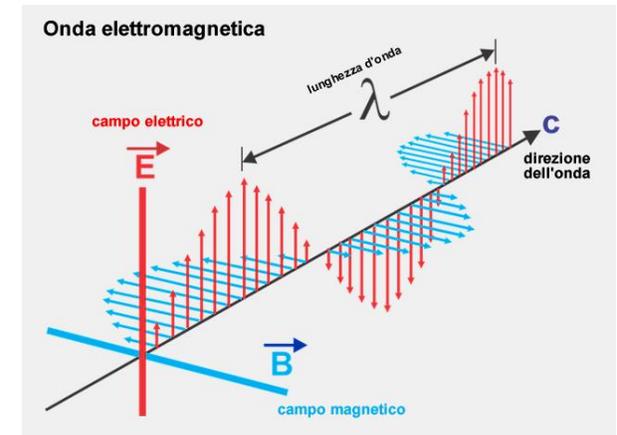


La radiazione elettromagnetica ha una natura ondulatoria ed è descritta come un'onda che si propaga trasversalmente alla direzione di oscillazione (\vec{E} e \vec{B}), alla velocità della luce (nel vuoto).

Spettro Elettromagnetico



Ad un'onda elettromagnetica è associata una lunghezza d'onda indicata con λ , a seconda della lunghezza d'onda avremo componenti diverse della radiazione elettromagnetica, dalle onde radio ai raggi γ , capaci di dar luogo a fenomeni fisici diversi e che interagiscono con la materia in modo diverso.



Energia, frequenza e lunghezza d'onda dei raggi-X

L'energia associata alla radiazione elettromagnetica è data dalla relazione:

$$E = h\nu$$

Dove ν è la frequenza della radiazione elettromagnetica e h è la costante di Planck.

La relazione tra frequenza e lunghezza d'onda (nel vuoto) è invece data dalla relazione:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Dove c è la velocità della luce nel vuoto.

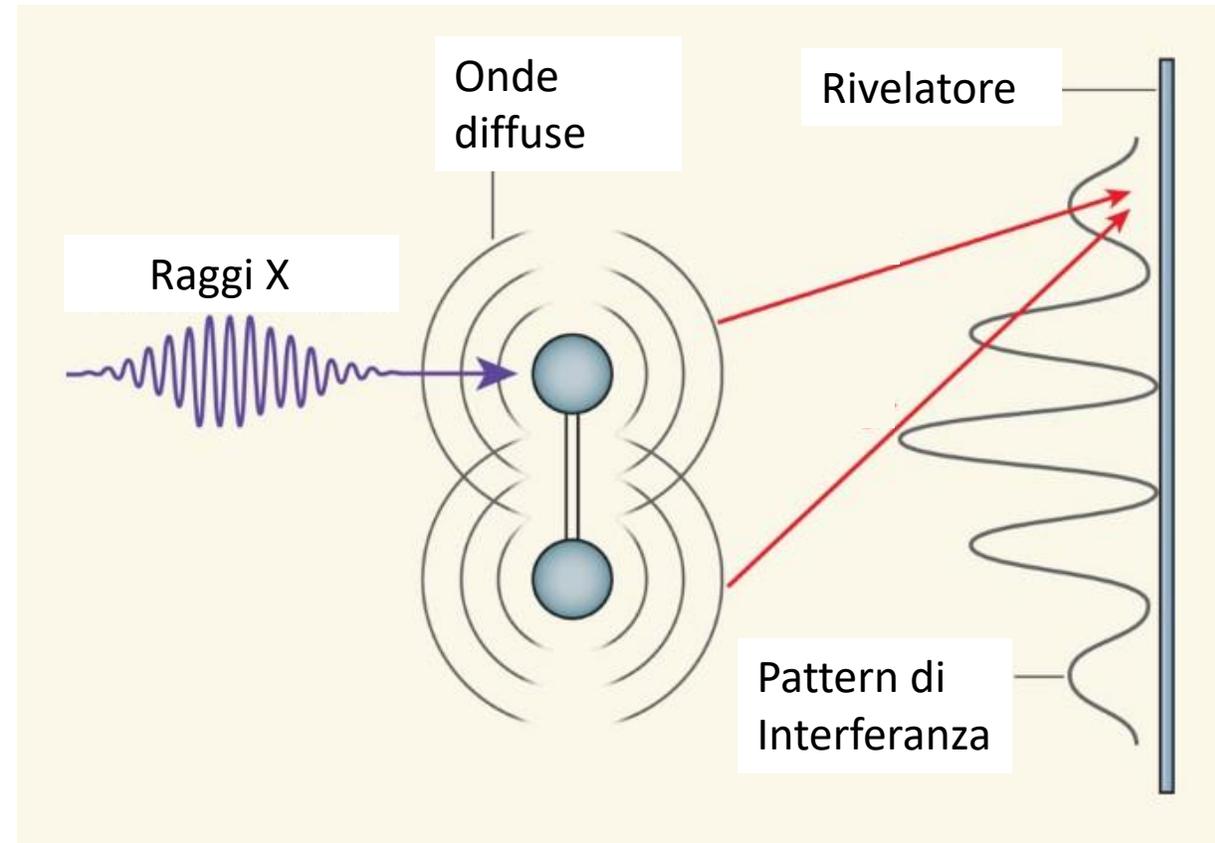
I raggi-X hanno una lunghezza d'onda intorno agli 0.1 nm (1 Å) e trasferiscono una quantità di energia piuttosto elevata (sono radiazioni ionizzanti!).

La lunghezza d'onda dei raggi-X è dell'ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

Interferenza e raggi-X

Le distanze interatomiche sono dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi-X ($\sim 1\text{\AA}$).

L'interazione dei raggi-X con gli atomi di una molecola dà luogo al fenomeno dell'interferenza.



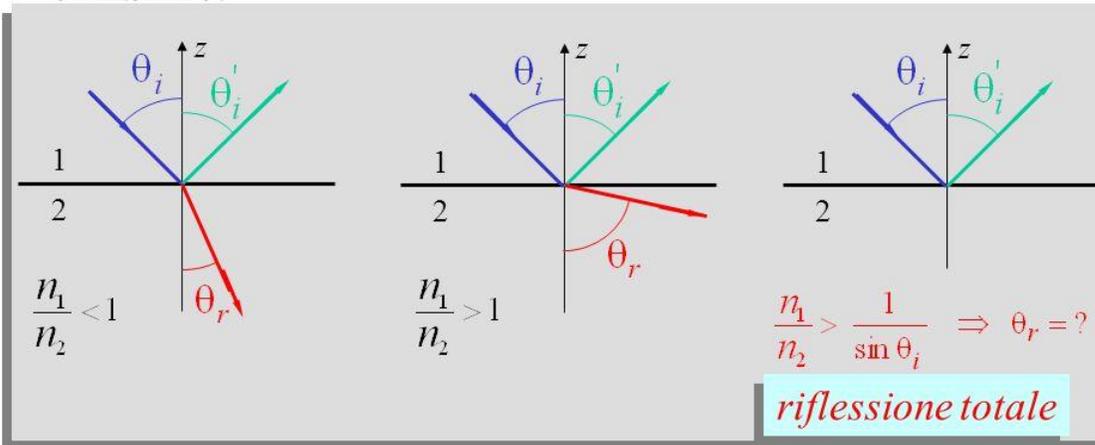
Rifrazione e riflessione dei raggi-X

riflessione totale

**oppure, a θ_i fisso
cambiare:**

legge di Snell

$$\sin\theta_r = \frac{n_1}{n_2} \sin\theta_i = n_{12} \sin\theta_i$$



riflessione totale

$$\frac{n_1}{n_2} > \frac{1}{\sin\theta_i} \Rightarrow \sin\theta_i > \frac{n_2}{n_1} \equiv \sin\theta_L \text{ angolo limite}$$

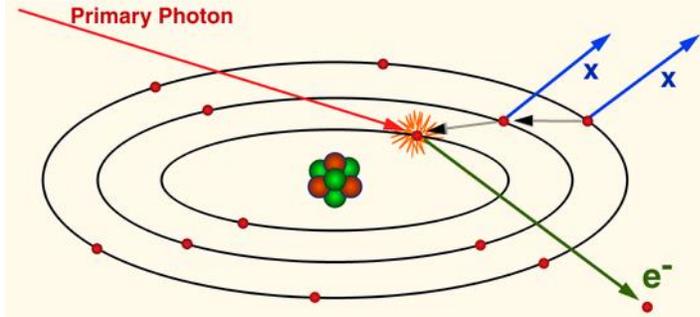
I raggi-X cambiano pochissimo la loro velocità passando da un mezzo ad un altro (più o meno denso).

Il fenomeno della rifrazione è alla base della focalizzazione della luce visibile, ma poiché i raggi-X vengono rifratti in modo marginale, non esistono lenti 'ordinarie' per i raggi-X.

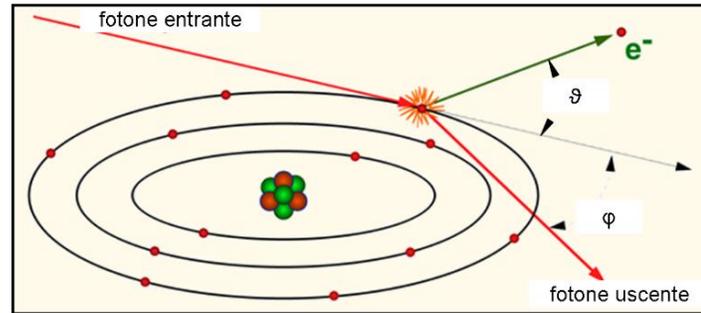
I raggi-X non possono essere focalizzati come la luce visibile.

Interazione dei raggi-X con la materia

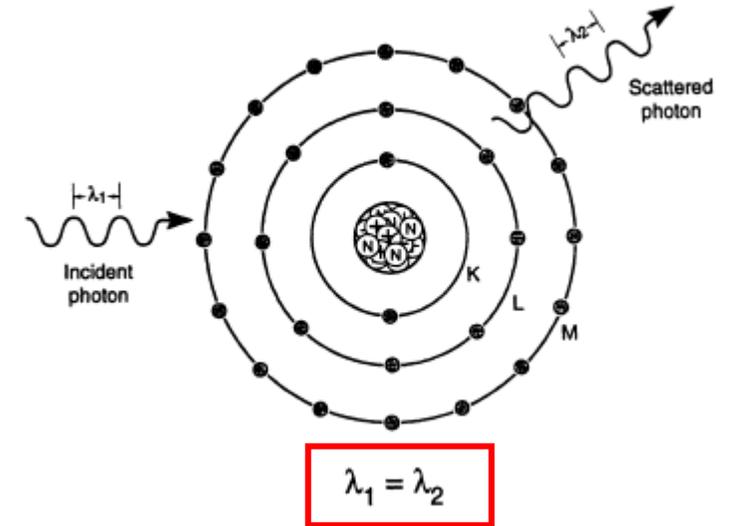
Interazione dei raggi-X con la materia



Effetto fotoelettrico: L'energia della radiazione incidente eccita un elettrone di un livello interno che viene espulso dall'atomo. Gli elettroni esterni vanno a colmare i livelli interni, emettendo a loro volta radiazione (emissione). Fenomeno incontrato nella tecnica EXAFS



Effetto Compton: L'energia della radiazione viene parzialmente assorbita da un elettrone di un livello esterno (espulso dall'atomo) e viene 'emessa' radiazione di minore energia rispetto alla radiazione incidente (lunghezza d'onda più lunga).

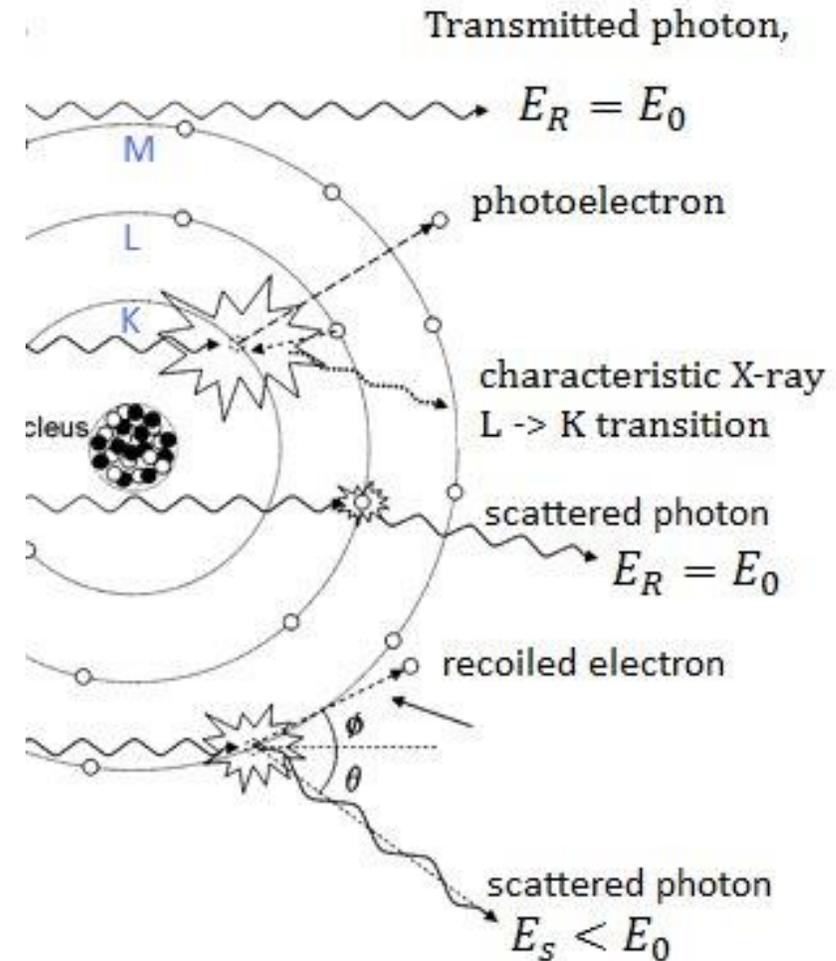


Diffusione (o **scattering elastico**) in cui la radiazione viene diffusa dall'atomo in tutte le direzioni senza aver perso energia rispetto alla radiazione incidente (stessa lunghezza d'onda).

Interazione radiazione materia - II

Quando i raggi-X interagiscono con la materia TUTTI questi fenomeni si manifestano, anche se con diversa probabilità.

Il fenomeno fisico della diffrazione da un cristallo avviene a seguito dello scattering elastico (detto anche scattering Rayleigh) da parte degli atomi distribuiti in modo ordinato in un solido cristallino.



Rappresentazione delle onde elettromagnetiche

Le onde elettromagnetiche, matematicamente, sono il risultato della soluzione delle equazioni di Maxwell, che descrivono (classicamente) il campo elettromagnetico in un dato mezzo.

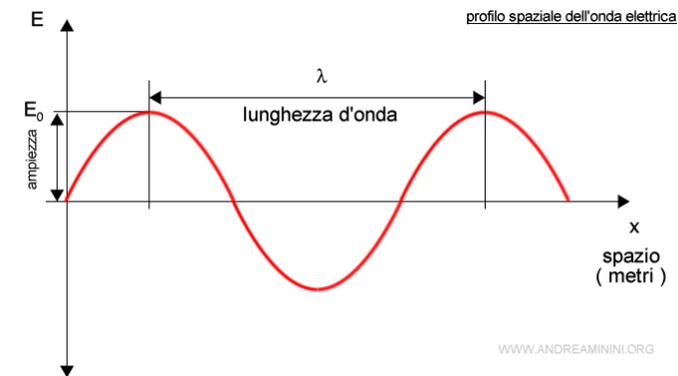
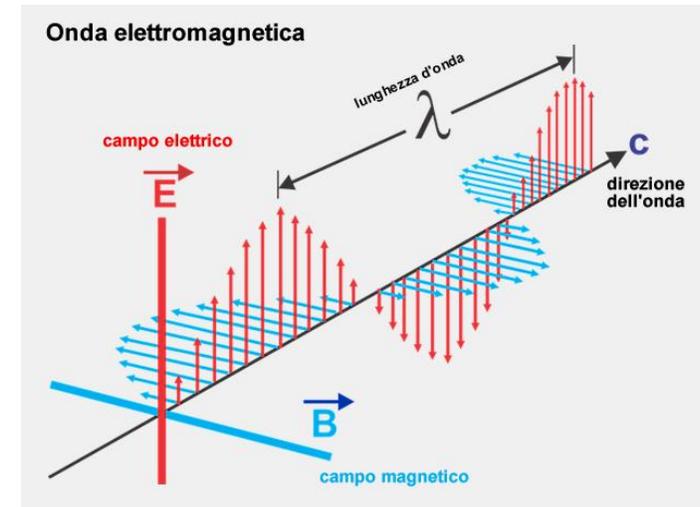
I vettori campo elettrico e magnetico sono ortogonali tra loro. L'onda elettromagnetica è un'onda trasversale, ovvero i vettori campo elettrico \vec{E} e campo magnetico \vec{B} sono ortogonali alla direzione di propagazione.

Riferendoci al solo campo elettrico, la forma generale di un'onda può essere espressa come:

$$E(t, x) = E_0 \cos\left[2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right)\right]$$

Dove ν è la frequenza dell'onda e c è la velocità della luce. Facendo ricorso alla formula di Eulero e ai numeri complessi:

$$E(t, x) = E_0 \exp\left[2\pi\nu i\left(t - \frac{x}{c}\right)\right]$$



Scattering elastico da parte di una particella carica (Thomson) - I

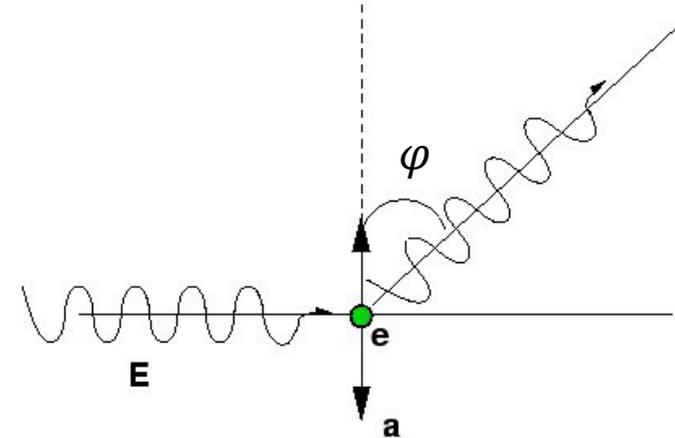
Un'onda elettromagnetica incidente, interagisce con una particella di carica e :

$$\vec{E}_i = E_{i0} \exp\left[2\pi\nu i \left(t - \frac{x}{c}\right)\right]$$

La particella di carica e è soggetta ad una forza pari a: $\vec{F} = e\vec{E}_i$

La forza applicata alla carica, induce un moto oscillatorio di frequenza uguale a quella dell'onda incidente e con accelerazione e pari a:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} = e \frac{\vec{E}_i}{m}$$



Una particella carica oscillante è a sua volta fonte di radiazione elettromagnetica, in tutte le direzioni:

$$\vec{E}_d = E_{d0} \exp\left[2\pi\nu i \left(t - \frac{\vec{r}}{c}\right) - i\alpha\right]$$

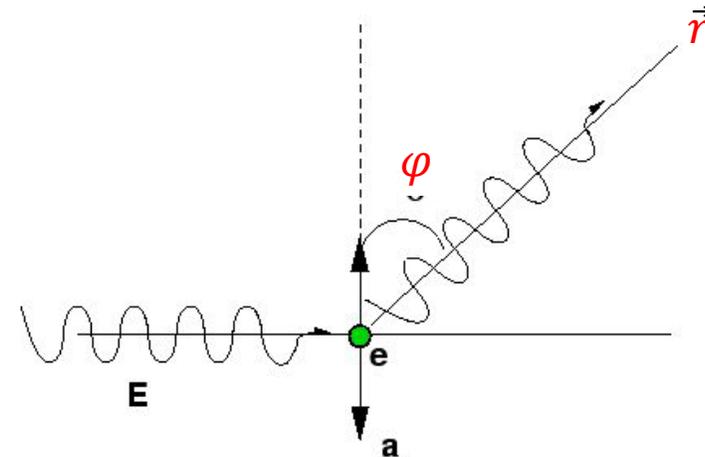
(α è un termine di sfasamento ed è uguale a π per l'elettrone)

Scattering elastico da parte di una particella carica (Thomson) - II

$$\vec{E}_d = E_{d0} \exp\left[2\pi\nu i \left(t - \frac{\vec{r}}{c}\right) - i\alpha\right]$$

Thomson dimostrò che:

$$E_{d0} = \frac{1}{r} E_{i0} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right) \sin \varphi$$



Dove e è la carica della particella (elettrone), m la sua massa, c la velocità della luce e φ è l'angolo tra la direzione di accelerazione della particella e il punto in cui stiamo 'osservando' il campo elettrico \vec{r} .

Conseguenze della formula di Thomson

Poichè l'intensità della radiazione è data dalla relazione:

$$I = |E|^2$$

Nel caso della diffusione di Thomson abbiamo:

$$I_{eTh} = I_{d0} = |E_{d0}|^2 = \left| \frac{1}{r} E_{i0} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \sin \varphi \right|^2 = I_{i0} \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \sin^2 \varphi$$

- $I_{eTh} = 0$ se la particella non è carica (neutroni non interagiscono con le particelle cariche)
- I_{eTh} dipende dal rapporto carica/massa, per un protone il contributo è 1837 volte più debole che per l'elettrone

L'interazione dei raggi-X con la materia è determinata dagli elettroni!!!.

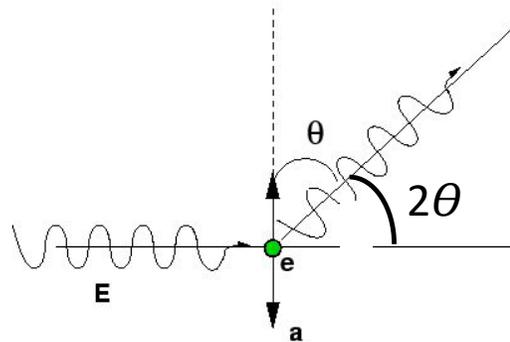
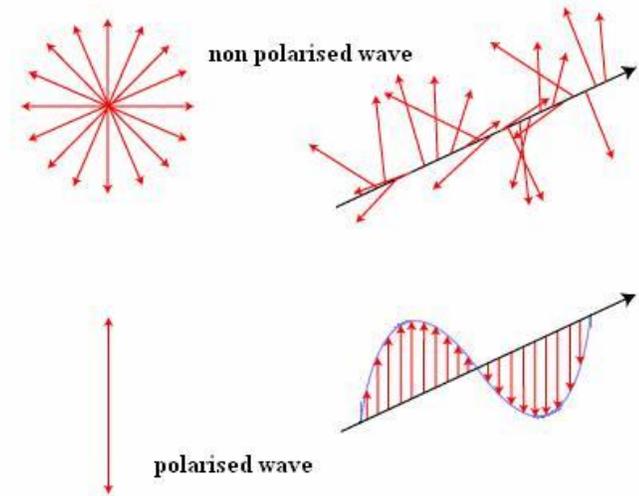
La diffrazione dei raggi-X 'vede' gli elettroni, non i nuclei!!!

Conseguenze della formula di Thomson - Polarizzazione

La radiazione elettromagnetica può avere una sua polarizzazione, ovvero i vettori campo elettrico magnetico possono oscillare lungo varie direzioni secondo leggi definite. Tenendo conto della polarizzazione il termine $\sin^2(\varphi)$ viene sostituito da:

$$I_{eTh} = I_{oi} = \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} [k_1 + k_2 \cos^2(2\theta)]$$

- $k_1 = k_2 = \frac{1}{2}$ per la radiazione non-polarizzata.
- 2θ è l'angolo tra la direzione dell'onda e quella di osservazione



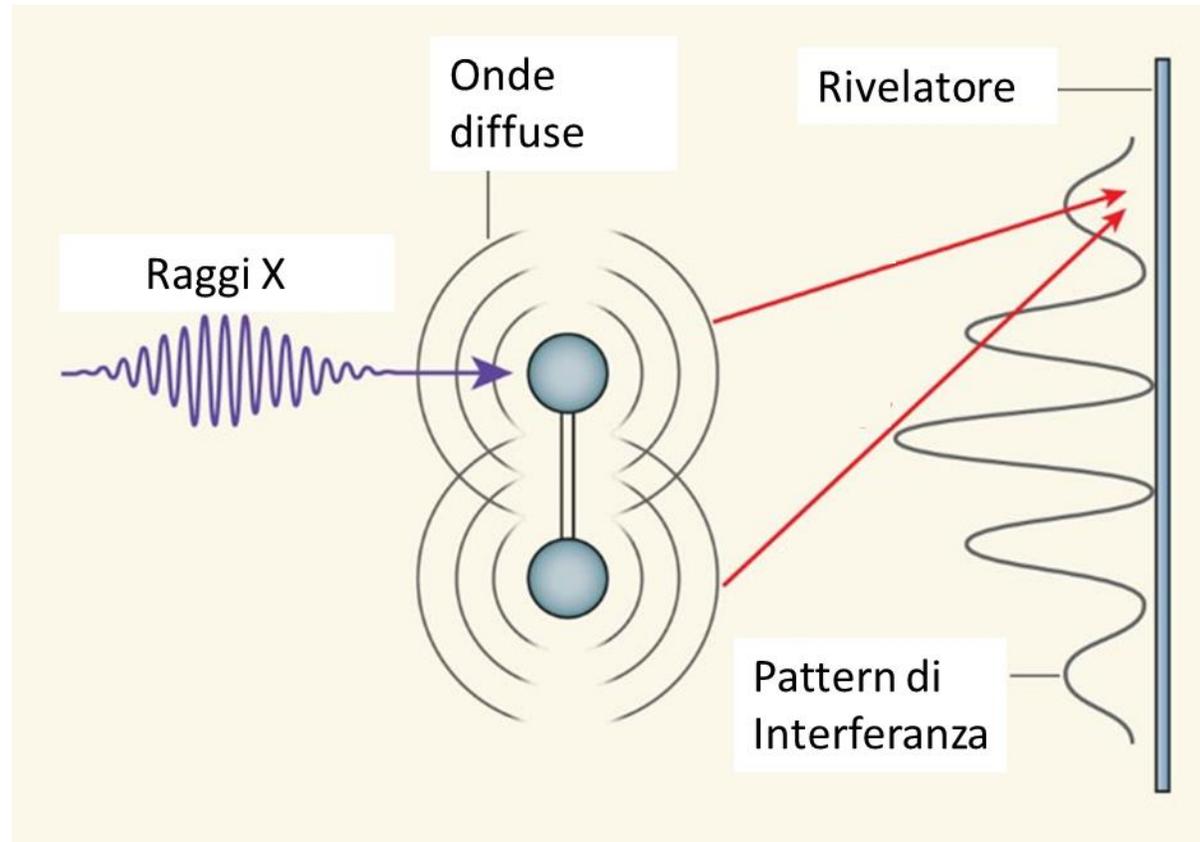
Riassumendo (Thomson)...

- I raggi-X interagiscono con la materia ma sostanzialmente solo con gli elettroni
- L'elettrone diventa sorgente di una onda secondaria diffusa in tutte le direzioni (**diffusione o scattering elastico**)
- L'intensità dell'onda diffusa dipende dalla posizione di osservazione rispetto all'elettrone
- L'intensità diffusa dipende dalla polarizzazione dell'onda incidente
- **La fase dell'onda secondaria conserva una relazione precisa con quella dell'onda incidente; la diffusione è quindi un fenomeno coerente (può esserci interferenza!)**

N.B. La diffusione secondo Thomson non è l'unico fenomeno di diffusione possibile, esiste un fenomeno di diffusione (*incoerente!*) detto **diffusione Compton** che non descriviamo.

Diffusione e interferenza da cariche elettriche

2 particelle



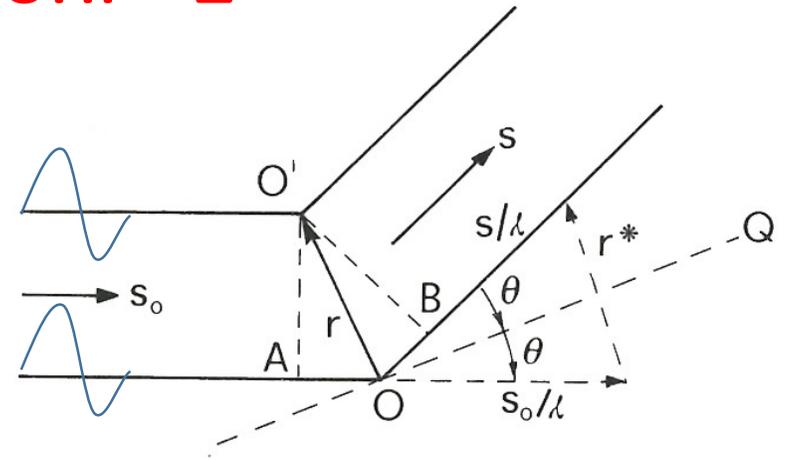
Diffusione da due elettroni - 1

Un'onda (piana) di **lunghezza d'onda** λ interagisce con due elettroni il primo in posizione O e il secondo in posizione O' , tra di loro a distanza \vec{r} .

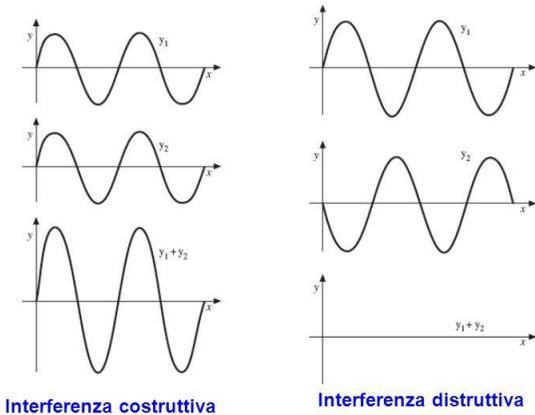
Ogni singolo elettrone è sorgente di un'onda diffusa (secondo la descrizione di Thompson).

Le due onde diffuse mantengono una relazione costante di fase (sono coerenti), quindi daranno luogo al fenomeno fisico dell'**interferenza**, il cui effetto (costruttivo o distruttivo) dipenderà dalla direzione di incidenza dell'onda \vec{s}_0 e dalla direzione di 'osservazione \vec{s} (descritta da vettori di modulo pari a $\frac{1}{\lambda}$).

La condizione di interferenza tra le due onde diffuse è determinate dalla differenza di cammino ottico tra le due onde.



Interferenza tra onde:



Diffusione da due elettroni - 2

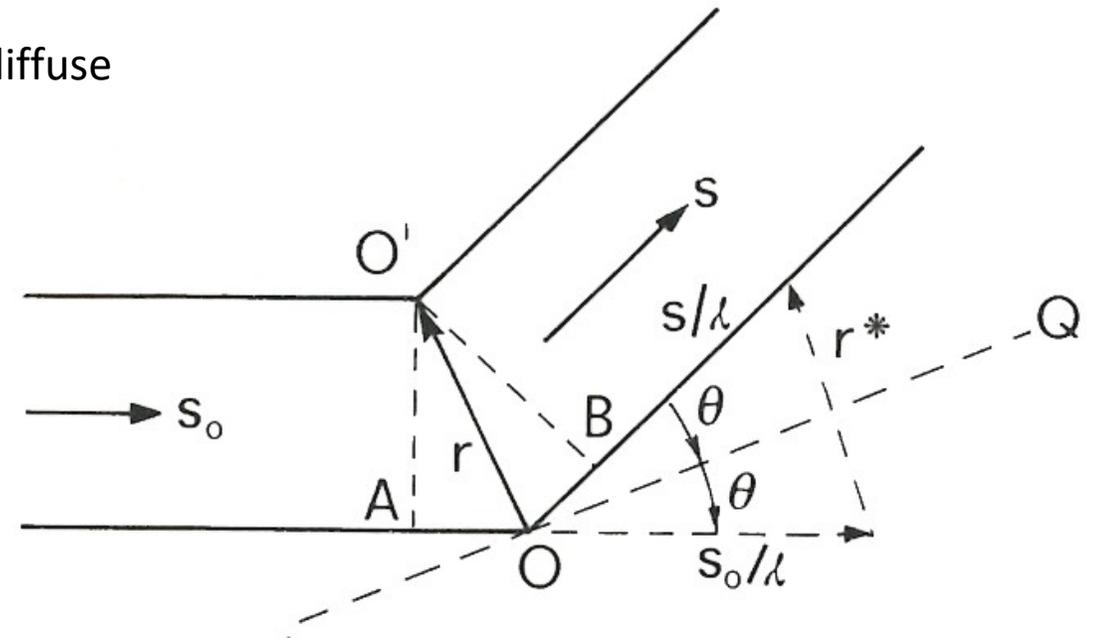
Calcoliamo la differenza di cammino ottico delle due onde diffuse

$\overline{OA} + \overline{OB} = \text{differenza di cammino ottico}$

$$\overline{OA} = -\vec{r} \cdot \vec{s}_0$$

(proiezione di \vec{r} lungo \vec{s}_0 ; segno
– perchè opposto alla direzione di \vec{s})

$$\overline{OB} = \vec{r} \cdot \vec{s} \text{ (proiezione di } \vec{r} \text{ lungo } \vec{s}\text{)}$$



Esprimendo la differenza di cammino ottico come **differenza di fase**:

$$\delta = 2\pi \frac{\overline{OA} + \overline{OB}}{\lambda} = 2\pi \frac{\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} \leftarrow \text{è pari al numero di 'periodi'}$$

Diffusione da due elettroni - 2

Abbiamo visto che la differenza di fase tra due onde diffuse a partire dalla medesima onda (piana) è data da:

$$2\pi \frac{\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$$

Se **definiamo**:

$$\vec{r}^* = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$$

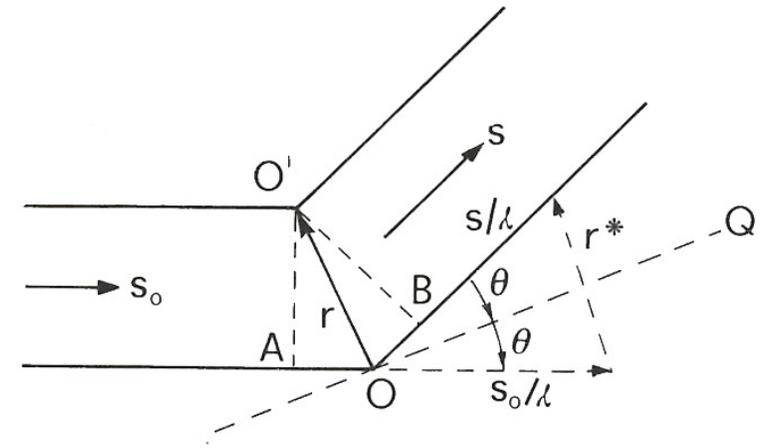
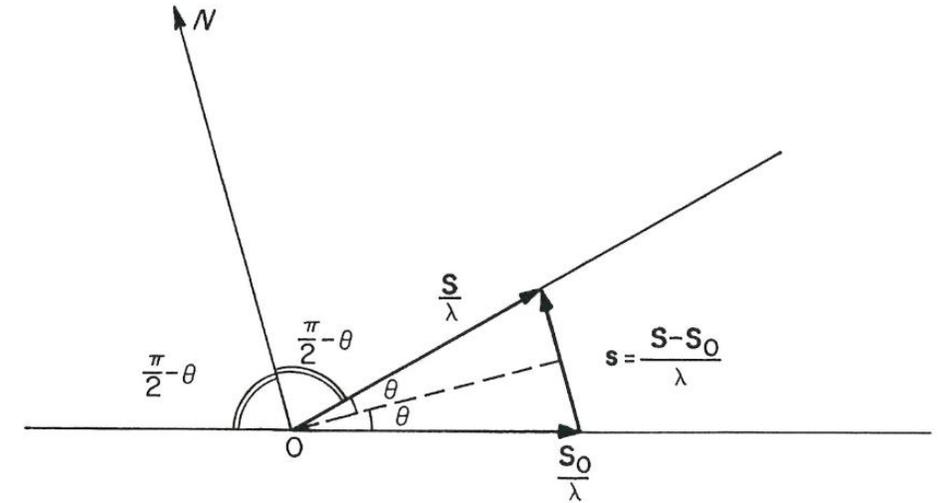
Quindi:

$$\delta = 2\pi \vec{r} \cdot \vec{r}^*$$

Il vettore \vec{r}^* è perpendicolare alla bisettrice di \vec{s} e \vec{s}_0 con cui forma un angolo θ

Il modulo del vettore \vec{r}^* è pari a:

$$|\vec{r}^*| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$



Condizioni per l'interferenza

la differenza di fase tra due onde diffuse a partire dalla medesima onda (piana) è data da:

$$2\pi \frac{\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$$

Che dipende dal rapporto $\frac{r}{\lambda}$

ovvero dal rapporto tra le distanze tra le cariche e la lunghezza d'onda della radiazione incidente.
Se $r \ll \lambda$, non c'è interferenza poichè la differenza di fase (il rapporto r/λ è circa 0)

Se invece $r \gg \lambda$, perchè $\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$ sia uguale a $2\pi\lambda$, $\vec{s} - \vec{s}_0$ deve essere circa 0 (osservo raggi-X diffusi solo a bassissimi angoli (lungo la direzione dei raggi incidenti))

λ deve essere dello stesso ordine di grandezza di r

Diffusione da due elettroni - 3

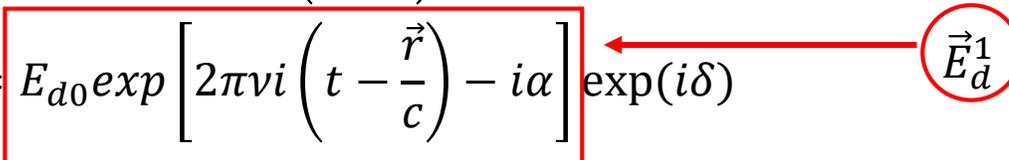
Abbiamo visto in precedenza che l'onda diffusa da un singolo elettrone è pari a:

$$\vec{E}_d^1 = E_{d0} \exp\left[2\pi\nu i \left(t - \frac{\vec{r}}{c}\right) - i\alpha\right] \quad \text{Elettrone 1}$$

Se abbiamo un secondo elettrone, questo diffonderà a sua volta un'onda, uguale a quella della prima, **meno del termine di sfasamento δ** :

$$\vec{E}_d^2 = E_{d0} \exp\left[2\pi\nu i \left(t - \frac{\vec{r}}{c}\right) - i\alpha + i\delta\right] \quad \text{Elettrone 2}$$

Che possiamo scrivere come:

$$\vec{E}_d^2 = E_{d0} \exp\left[2\pi\nu i \left(t - \frac{\vec{r}}{c}\right) - i\alpha\right] \exp(i\delta)$$


Ovvero:

$$\vec{E}_d^2 = \vec{E}_d^1 \exp(i\delta)$$

La somma delle onde, ovvero l'onda diffusa risultante potrà essere scritta come:

$$\vec{E}_d = \vec{E}_d^1 + \vec{E}_d^2 = \vec{E}_d^1 [1 + \exp(i\delta)]$$

In forma esplicita:

$$\vec{E}_d(\mathbf{r}^*) = \vec{E}_d^1 [1 + \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*)]$$


**Questo termine additivo
determina la somma o
sottrazione delle due onde**

Diffrazione da un sistema di cariche elettriche

Diffusione da N elettroni - 1

Per due elettroni:

$$\vec{E}_d(r^*) = \vec{E}_d^1[1 + \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*)]$$

Se abbiamo N elettroni, **tutti uguali** nelle posizioni r_1, r_2, \dots, r_N dal primo elettrone (r_1 sarà 0, origine del sistema di riferimento), e applicando lo stesso procedimento utilizzato per 2 elettroni, otteniamo:

$$\vec{E}_d(r^*) = \vec{E}_d^1[1 + \exp(2\pi i \vec{r}_1 \cdot \vec{r}^*) + \exp(2\pi i \vec{r}_2 \cdot \vec{r}^*) + \exp(2\pi i \vec{r}_3 \cdot \vec{r}^*) \dots \exp(2\pi i \vec{r}_N \cdot \vec{r}^*)]$$

In forma compatta:

$$\vec{E}_d(\mathbf{r}^*) = \vec{E}_d^1 \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Dove r^* denota la 'direzione di osservazione', mentre r_j denota la posizione del diffusore j-simo

Diffusione da un insieme di cariche elettriche

Più in generale, ammettendo che i diffusori abbiamo una carica generica (non necessariamente quella di 1 elettrone), allora **ogni diffusore genererà onde di ampiezza E_0 non necessariamente uguali tra loro** (**maggiore è la carica maggiore maggiore è l'ampiezza dell'onda diffusa, vedi formula di Thomson**) e che indicheremo con A_j

Potremo così scrivere:

$$\vec{E}_d(r^*) = \sum_{j=1}^N A_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Diffusione da N elettroni – fattore di struttura

$$\vec{E}_d(\vec{r}^*) = \sum_{j=1}^N A_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Se invece dell'ampiezza dell'onda diffusa usiamo il rapporto tra l'intensità dell'onda diffusa e quella diffusa da un singolo elettrone secondo la teoria di Thomson, che indichiamo come I_{Th} , avremo:

$$\vec{F}(\vec{r}^*) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Dove:

$$f_j^2 = \frac{I_j}{I_{Th}}$$

Intensità diffusa dalle mie N cariche

Intensità diffusa da un singolo elettrone

f_j è definita come il **fattore di struttura del diffusore**

Diffusione da una distribuzione di cariche

Diffusione da un mezzo continuo - 1

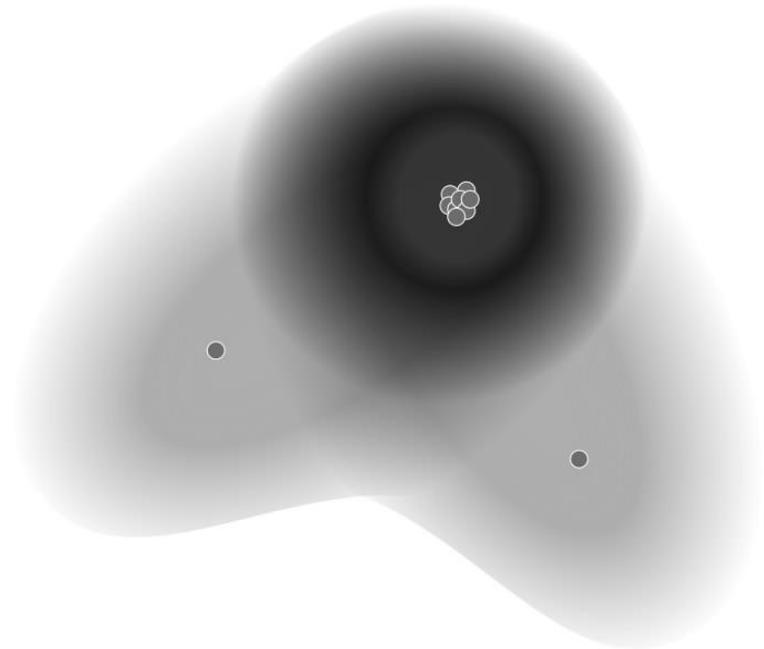
La trattazione fin qui fatta prevede cariche elettriche discrete.

Nella materia la carica elettrica dovuta agli elettroni è invece ben descritta da una funzione continua, rappresentativa della funzione d'onda molecolare $\psi(\vec{r})$

Densità Elettronica $\rho(\vec{r}) \propto |\psi(\vec{r})|^2$

L'elemento infinitesimo di carica può essere descritto come:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}$$



Diffusione da un mezzo continuo - 2

Sostituiamo le N cariche elettriche puntuali con **una distribuzione continua**, non necessariamente omogenea, di cariche elettriche $\rho(\vec{r})$

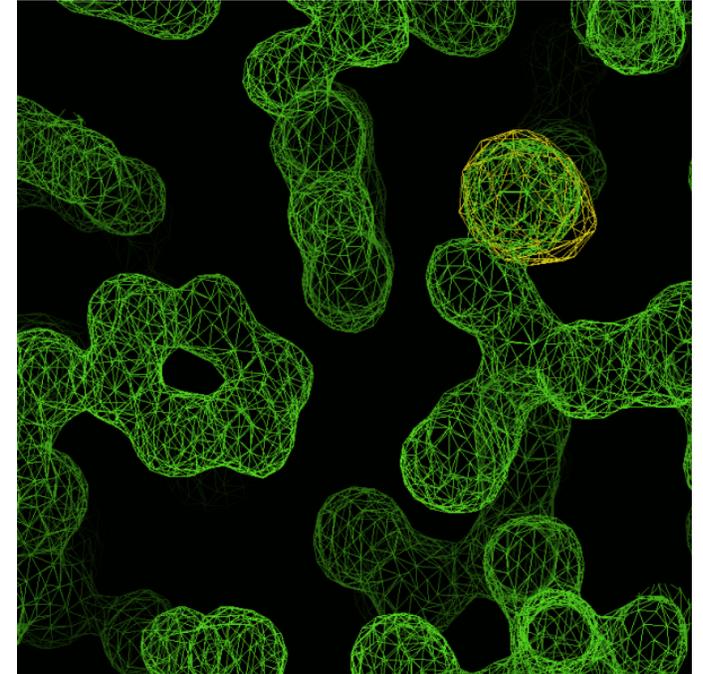
Ogni elemento infinitesimo di carica può essere descritto come:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Che diffonderà i raggi-X con una differenza di fase $2\pi i\vec{r}_j \cdot \vec{r}^*$ rispetto all'origine delle coordinate r , da cui deriva il termine:

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \exp(2\pi i\vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Sostituisce il termine $A_j \exp(2\pi i\vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$ presente per la distribuzione di cariche discrete.



Diffusione da un mezzo continuo - 3

Volendo applicare la formula ottenuta per N elettroni ad un mezzo continuo carico, con densità elettronica $\rho(\mathbf{r})$ e volume V, ovvero sommando su tutto lo spazio e passando dalla sommatoria all'integrazione:

$$\vec{F}(\mathbf{r}^*) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) \quad \longrightarrow \quad \vec{F}(\vec{r}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

f_j (espresso in elettroni) viene sostituito da $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ (carica infinitesima)

L'integrazione sostituisce la sommatoria in un mezzo continuo

Diffusione e trasformata di Fourier

$$\vec{F}(\vec{r}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

Questo integrale altro non è che la Trasformata di Fourier della distribuzione della densità elettronica distribuita in un volume V.

Il termine $F(\mathbf{r}^*)$ è normalmente chiamato **fattore di struttura** o **fattore di scattering** e rappresenta l'onda elettromagnetica diffusa da una carica elettrica continua.

Lo si indica anche come:

$$\vec{F}(\vec{r}^*) = \mathbf{TF}[\rho(\vec{r})]$$

La trasformata di Fourier della distribuzione elettronica definisce il fattore di struttura della distribuzione elettronica stessa

Considerazioni sulla diffusione -1

$$\vec{F}(\vec{r}^*) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

La Trasformata di Fourier stabilisce una relazione tra due spazi, in questo caso abbiamo lo spazio diretto (\vec{r}) e lo spazio detto **spazio reciproco** (\vec{r}^*).

La densità di carica $\rho(\mathbf{r})$ (elettronica) è definita nello spazio diretto, mentre Il fattore di struttura $F(\mathbf{r}^*)$ è definito nello spazio reciproco.

L'onda risultante dall'interferenza di un fronte d'onda di raggi-X con una distribuzione di elettroni, osservata lungo una certa direzione di osservazione definita da r^* , si può ottenere come trasformata di Fourier della distribuzione degli elettroni stessa.

Considerazioni sulla diffusione - 2

La Trasformata di Fourier ammette una **anti-trasformata di Fourier**, descritta come l'operazione inversa.
Nel caso del fattore di struttura e della distribuzione di elettroni avremo che:

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V^*} \vec{F}(\vec{r}^*) \exp(-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}^*$$

Dalla anti-trasformata di Fourier dei fattori di struttura, posso ottenere la distribuzione in un spazio di volume V, della densità elettronica.

Se noi conosciamo le onde diffuse dalla densità elettronica distribuita in un certo volume (in modulo e fase), noi possiamo ricostruire la distribuzione spaziale dalla densità elettronica stessa a partire dalla anti-trasformata di Fourier delle onde diffuse.

Questo è il principio fondamentale della struttristica diffrattometrica

Riassumendo

- **Una carica elettronica è sempre sorgente di onde diffuse**
- **Le onde diffuse interferiscono tra loro**
- L'onda diffusa risultante dipende della **differenza di cammino ottico** determinata dalla posizione relativa delle diverse cariche elettriche
- Considerando una distribuzione di carica elettronica continua, passo da cariche discrete a elementi infinitesimi di carica
- Ogni elemento infinitesimo di carica si comporta come una 'singola' carica elettrica
- Il passaggio da carica discreta a distribuzione continua di carica mette in evidenza come **l'onda diffusa risultante non sia altro che la Trasformata di Fourier della distribuzione continua di elettroni**

Diffusione da Atomi e Molecole

Fattore di struttura atomico - 1

Dalla meccanica quantistica sappiamo che in un atomo abbiamo una distribuzione di elettroni dovuta ad orbitali elettronici: 1s, 2s, 2p...

Ad ognuno di questi elettroni, si può associare una distribuzione spaziale che è definita dalla sua funzione d'onda $\psi(r)$ o meglio dal suo modulo quadro $|\psi(r)|^2$.

La densità elettronica $\rho_{el}(\mathbf{r})$ di ogni elettrone è espressa come funzione del modulo quadro della sua funzione d'onda $|\psi(r)|^2$.

Quindi per ogni elettrone sarà possibile definire un fattore di scattering elettronico:

$$\vec{f}_{el}(\vec{r}^*) = \int_V \rho_{el}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

$\vec{f}_{el}(\vec{r}^*)$ è specifico di ogni singolo elettrone e dipende dalla sua distribuzione spaziale, cioè dalla sua funzione d'onda $\psi(r)$ ovvero suo orbitale (1s, 2s, 2p...).

Fattore di struttura atomico - 2

Poiché un atomo generico conterrà un numero N di elettroni, è possibile definire un **fattore di struttura atomico** (form factor) $f_{at}(r^*)$ come somma dei singoli fattori elettronici.

Per un atomo di **N elettroni** avremo che:

$$f_{at}(r^*) = \sum_{i=1}^N f_i^{el}$$

I fattori di struttura atomici utilizzati nella strutturistica diffrattometrica sono calcolati a partire dalle loro funzioni d'onda atomica.

L'intensità diffusa dal singolo atomo (I_{at}) è data da

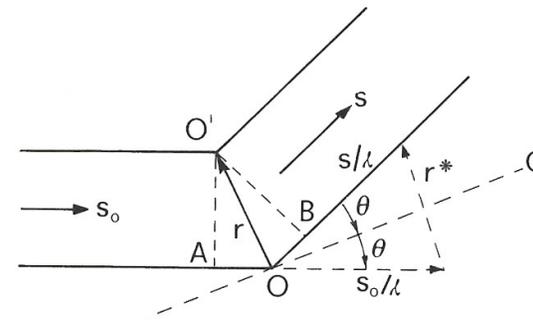
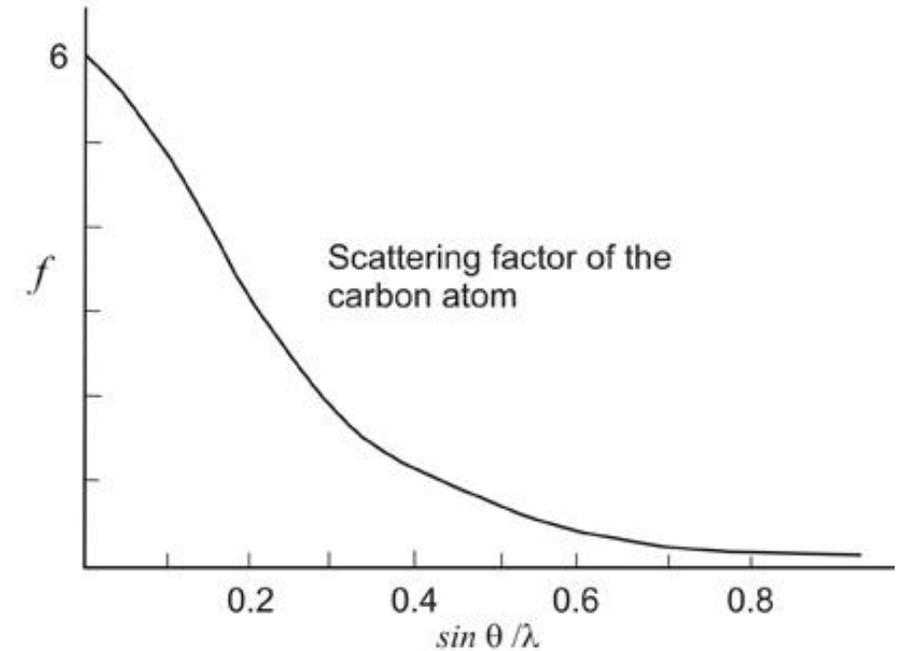
$$I_{at} = f_{at}^2$$

Diffusione dei raggi-X e loro osservazione - 1

$$\vec{f}_{el}(\vec{r}^*) = \int_V \rho_{el}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

L'intensità dell'onda diffusa, definita tramite il suo fattore di struttura (elettronico), dipende dalla direzione di osservazione, legata a \vec{r}^* .

$$|\vec{r}^*| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

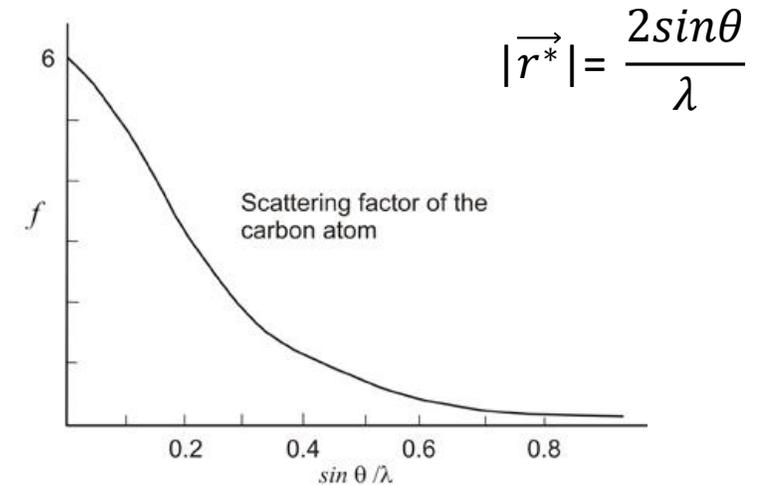
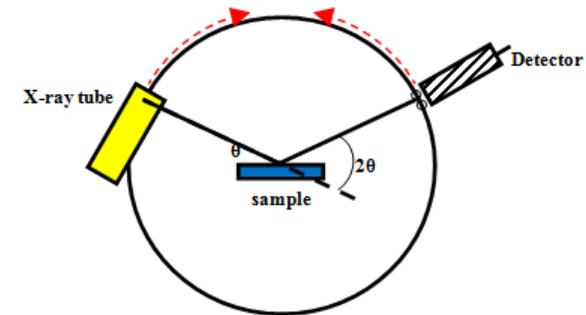


Diffusione dei raggi-X e loro osservazione - 2

Quanto più è elevato il valore di r^* a cui posso osservare la diffusione da parte dell'elettrone (diffusione non nulla), tanto più considero l'elettrone efficace come diffusore di raggi-X

Dal punto di vista pratico questo si esprime come angolo ϑ (o 2ϑ)

Un diffusore efficace diffonde ad angoli ϑ elevati.



Dipendenza da r^* del fattore di struttura

$$\vec{f}_{el}(\vec{r}^*) = \int_V \rho_{el}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

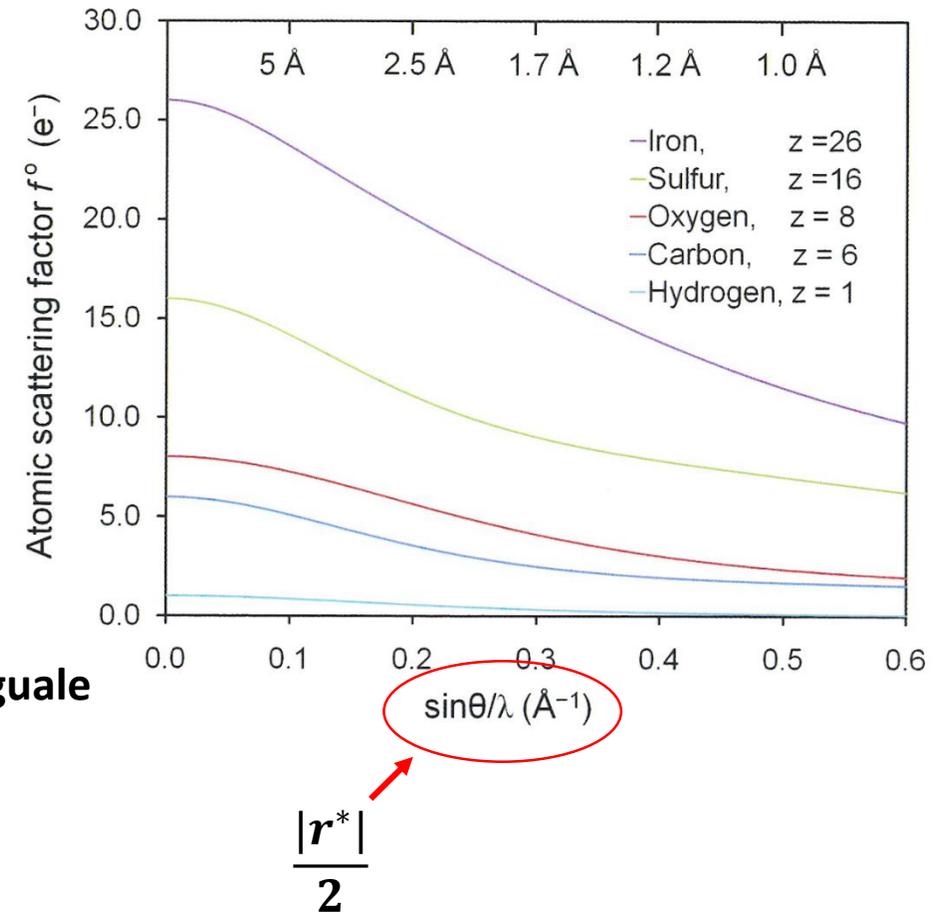
- L'ampiezza dell'onda diffusa tende a zero per $r^* \rightarrow \infty$ cioè $\vartheta \rightarrow \infty$
- L'ampiezza dell'onda diffusa tende a 1 per $r^* \rightarrow 0$ cioè per

Poiché:

$$f_{at}(r^*) = \sum_{i=1}^N f_i^{el}$$

Per $r^* = 0$, ovvero $\vartheta=0$, il fattore di scattering atomico sarà uguale a Z , il numero atomico dell'atomo.

$$f_{at}(0) = \sum_{i=1}^N 1 = Z$$



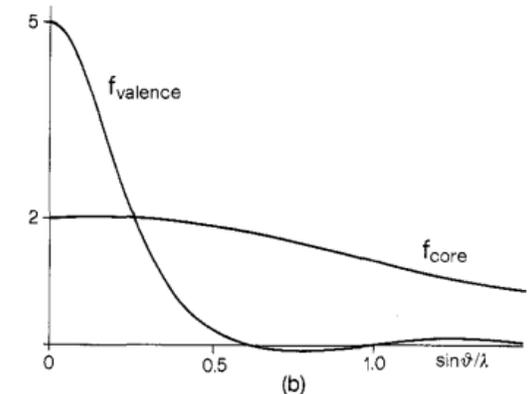
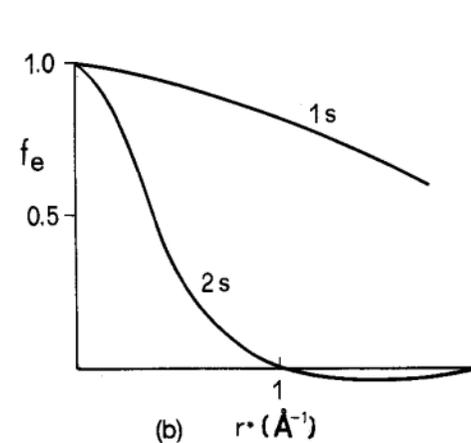
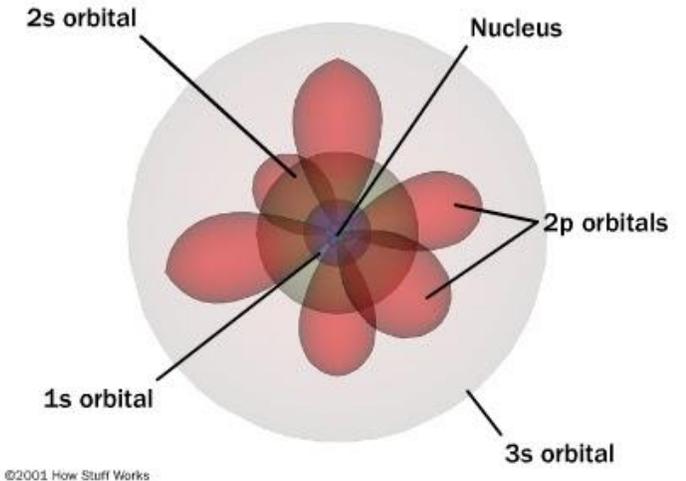
Fattore di struttura atomico – contributo elettronico

$$\vec{f}_{el}(\vec{r}^*) = \int_V \rho_{el}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{r}$$

I diversi elettroni di uno stesso atomo, hanno energia e distribuzione spaziale diversa.

I diversi elettroni diffonderanno i raggi-X in modo diverso.

Gli elettroni dei livelli più interni, ovvero con distribuzione spaziale 'concentrata' intorno al nucleo diffondono più efficacemente i raggi-X (cioè contribuiscono alla diffusione ad angoli ϑ più elevati)



Efficacia della diffusione da parte di un atomo

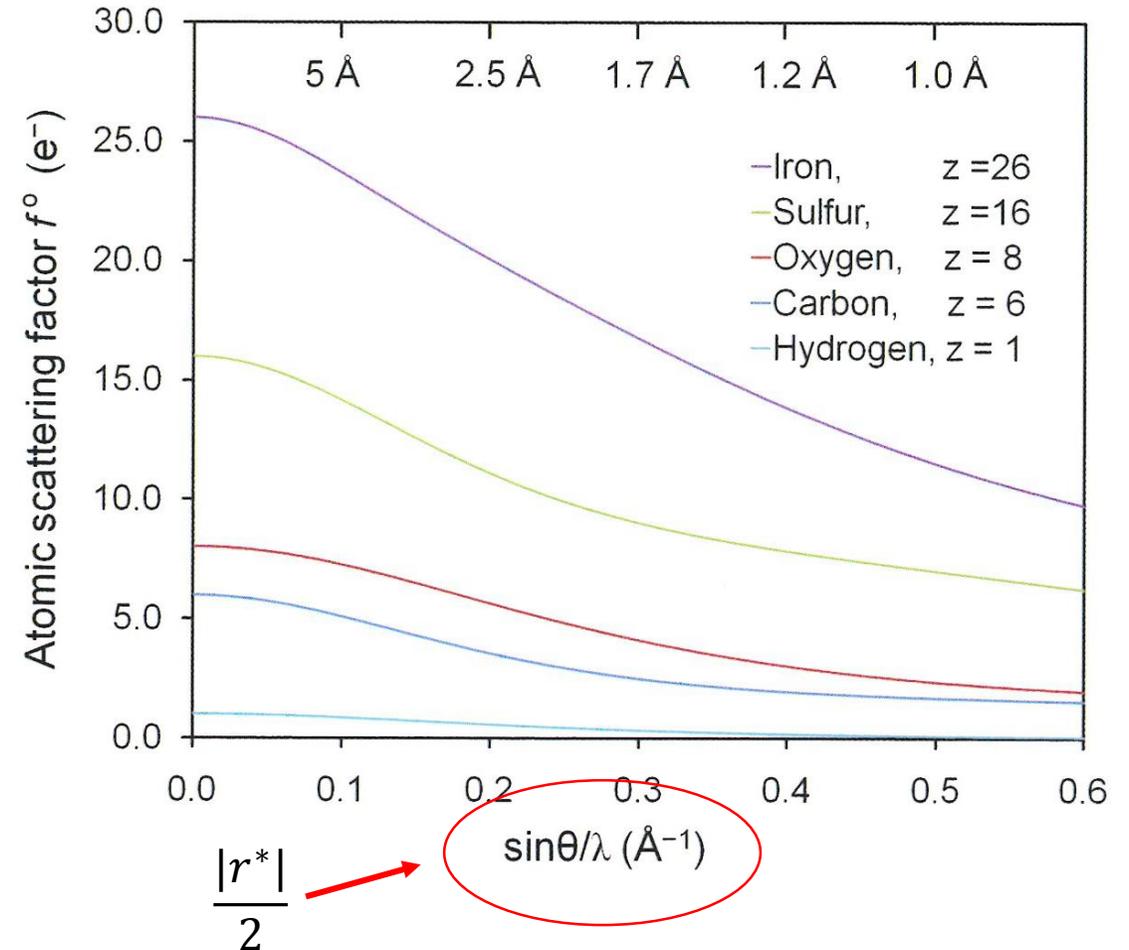
Per un atomo di **N elettroni**

$$f_{at}(r^*) = \sum_{i=1}^N f_i^{el}$$

L'efficacia nella diffusione dei raggi-X da parte di un atomo dipende dal numero di elettroni posseduti dall'atomo.

Maggiore è il numero di elettroni, maggiore è il loro contributo al fattore di scattering totale.

Atomi ad alto numero atomico diffondono i raggi-X più efficacemente di quelli a basso numero atomico



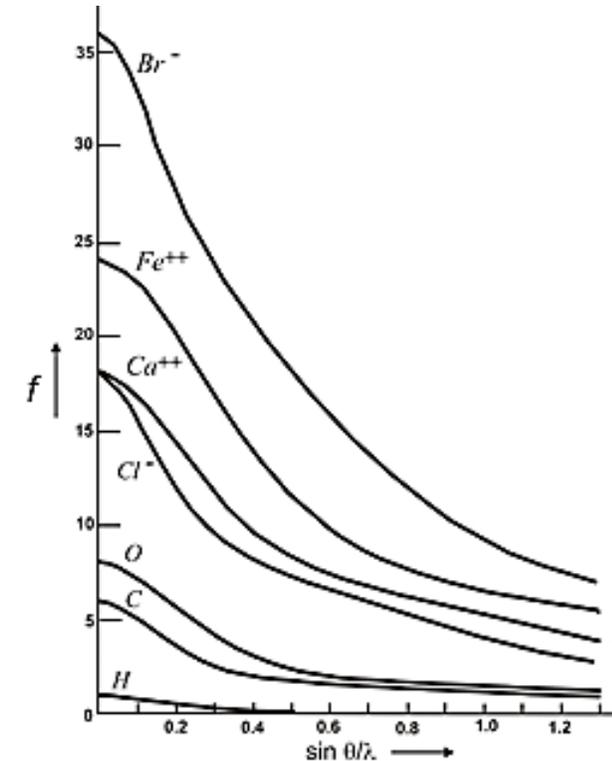
Atomi pesanti e atomi leggeri

Elementi molto pesanti (Au, Hg, Pb, U), diffondono moltissimo i raggi-X.

Non solo questi elementi possiedono molti elettroni, ma i loro elettroni più interni (detti di 'core') diffondono i raggi-X in modo molto efficiente (cioè a valori di ϑ molto elevati).

Elementi leggeri (H, Be, B) diffondono poco i raggi-X.

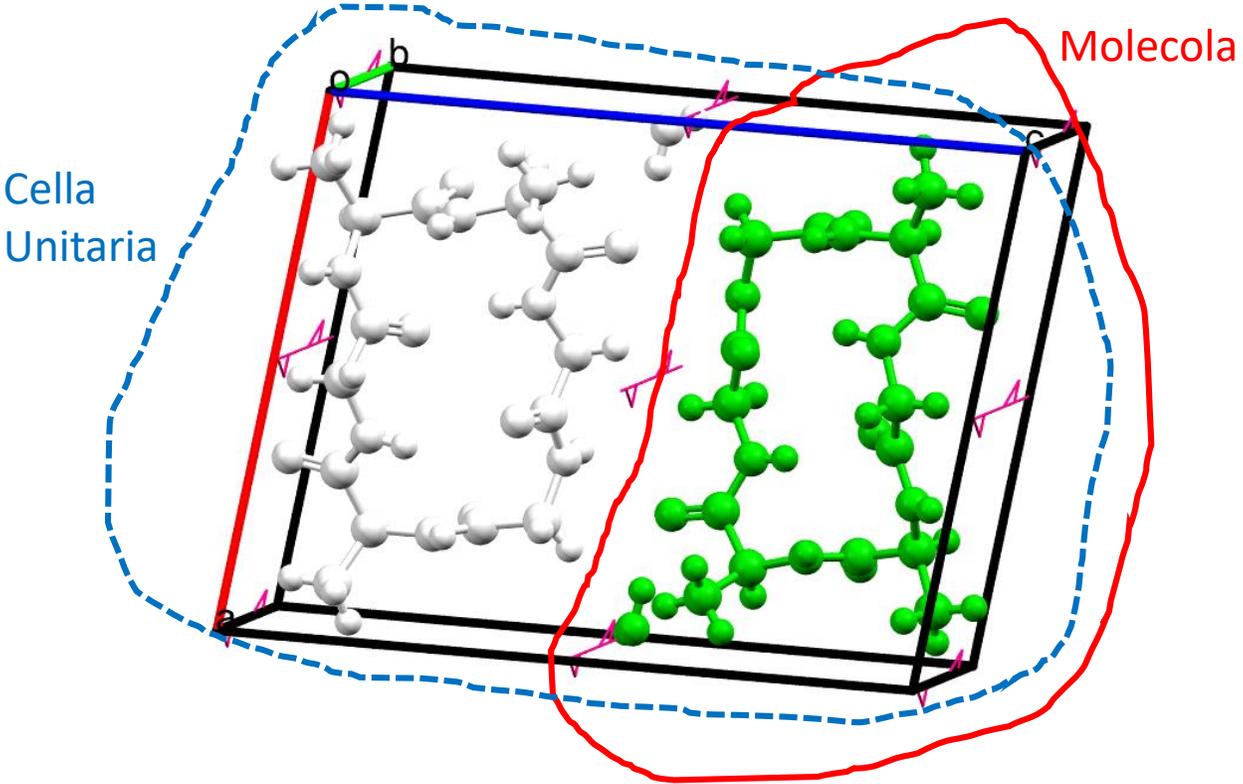
Questi elementi possiedono pochi elettroni (H ne possiede 1 solo!), quindi la somma dei loro fattori di struttura elettronici fornisce complessivamente un contributo limitato al fattore di struttura. Inoltre i loro elettroni non diffondono i raggi-X a valori di ϑ elevati



I raggi-X non sono un buon metodo per determinare le posizioni degli atomi di H (leggeri!), ma lo sono per atomi di C, O, N, S, P; elementi comunemente trovati nelle macromolecole biologiche.

Diffusione da una molecola (o cella elementare)

Molecola o Cella Unitaria



Diffusione da un insieme di atomi (molecola) - 1

Se consideriamo **una molecola**, o comunque un insieme di atomi quale può essere considerata una cella unitaria di un cristallo, possiamo definire un fattore di scattering molecolare.

Se abbiamo un atomo nell'origine, tale da avere una densità elettronica $\rho(r)$, l'atomo *jesimo* avrà una densità elettronica $\rho(r-r_j)$ dove r_j è la distanza del nucleo atomico dall'origine.

La densità elettronica della molecola può essere definita come somma delle densità elettroniche dei singoli atomi, ciascuno a distanza r_j dall'atomo nell'origine.

$$\rho_{mol}(r) = \sum_{j=1}^N \rho(r - r_j)$$

Il fattore di scattering molecolare sarà quindi dato da:

$$\rho_{mol}(r) = \sum_{j=1}^N \rho(r - r_j) \longrightarrow \overline{F}_M(\overline{r}^*) = \sum_{j=1}^N \int_V \rho_{el}(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \overline{r}^*) d\vec{r}$$

Diffusione da un insieme di atomi (molecola) - 2

$$\overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}^*) = \sum_{j=1}^N \int_V \rho_{el}(\overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}_j) \exp(2\pi i \overrightarrow{r} \cdot \overrightarrow{r}^*) d\overrightarrow{r}$$

Ponendo $\mathbf{r}-\mathbf{r}_j=\mathbf{R}_j$

$$\overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}^*) = \sum_{j=1}^N \int_V \rho_{el}(\overrightarrow{R}_j) \exp[2\pi i (\overrightarrow{r}_j + \overrightarrow{R}_j) \cdot \overrightarrow{r}^*] d\overrightarrow{R}_j$$

Che posso riscrivere come:

$$\sum_{j=1}^N \left\{ \int_V \rho_{el}(\overrightarrow{R}_j) \exp(2\pi i \overrightarrow{R}_j \cdot \overrightarrow{r}^*) d\overrightarrow{R}_j \right\} \exp(2\pi i \overrightarrow{r}_j \cdot \overrightarrow{r}^*)$$

$\exp(2\pi i \overrightarrow{r} \cdot \overrightarrow{r}^*)$ non dipende dalla variabile \overrightarrow{R}_j e quindi vien posto al di fuori dell'intergrale

Diffusione da un insieme di atomi (molecola) - 3

$$\sum_{j=1}^N \left\{ \int_V \rho_{el}(\vec{R}_j) \exp(2\pi i \vec{R}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{R}_j \right\} \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Possiamo notare che:

$$\int_V \rho_{el}(\vec{R}_j) \exp(2\pi i \vec{R}_j \cdot \vec{r}^*) d\vec{R}_j$$

È uguale a f_j^{at}

E quindi:

$$\vec{F}_M(\vec{r}^*) = \sum_{j=1}^N f_j^{at}(\vec{r}^*) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}^*)$$

Fattore di struttura molecolare

$$\overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}^*) = \sum_{j=1}^N f_j^{at}(\overrightarrow{r}^*) \exp(2\pi i \overrightarrow{r}_j \cdot \overrightarrow{r}^*)$$

Consideriamo l'insieme degli atomi componenti una molecola, Il fattore di struttura della molecola è dato dalla somma dei fattori di struttura dei singoli atomi **ognuno moltiplicato per un termine che descrive la differenza di cammino ottico esistente tra onde diffuse da atomi diversi.**

Le onde diffuse dai diversi atomi presenteranno delle differenze di fase dovute alla differenza di cammino ottico dipendente dalla geometria della molecola, cioè dalla posizione relativa dei singoli atomi tra loro.

Il concetto di molecola è molto generico e va inteso come 'insieme di atomi'.

Nella cristallografia diffrattometrica ci riferiamo agli atomi contenuti nella cella unitaria di un sistema cristallino.

Riassumendo...

- La diffusione da un atomo è data dal contributo dei singoli elettroni (atomici)
- I diversi elettroni (1s, 2s, 2p...) contribuiscono in modo diverso al fattore di struttura atomico
- Gli elettroni dei livelli più interni (core) diffondono 'meglio' (più alto ϑ) degli elettroni esterni (elettroni di valenza)
- Ogni atomo può essere visto complessivamente come un diffusore a cui è associata una distribuzione di elettroni
- Ad ogni tipo di atomo è associato uno specifico fattore di struttura atomico
- Più è elevato il numero atomico dell'atomo (Z) più è efficace la sua diffusione dei raggi-X
- Se considero una molecola, l'onda diffusa ovvero il fattore di struttura ad essa associato è determinato dalla tipologia di atomi e dalla loro posizione relativa
- La posizione relativa degli atomi determina la differenza di cammino ottico tra atomi

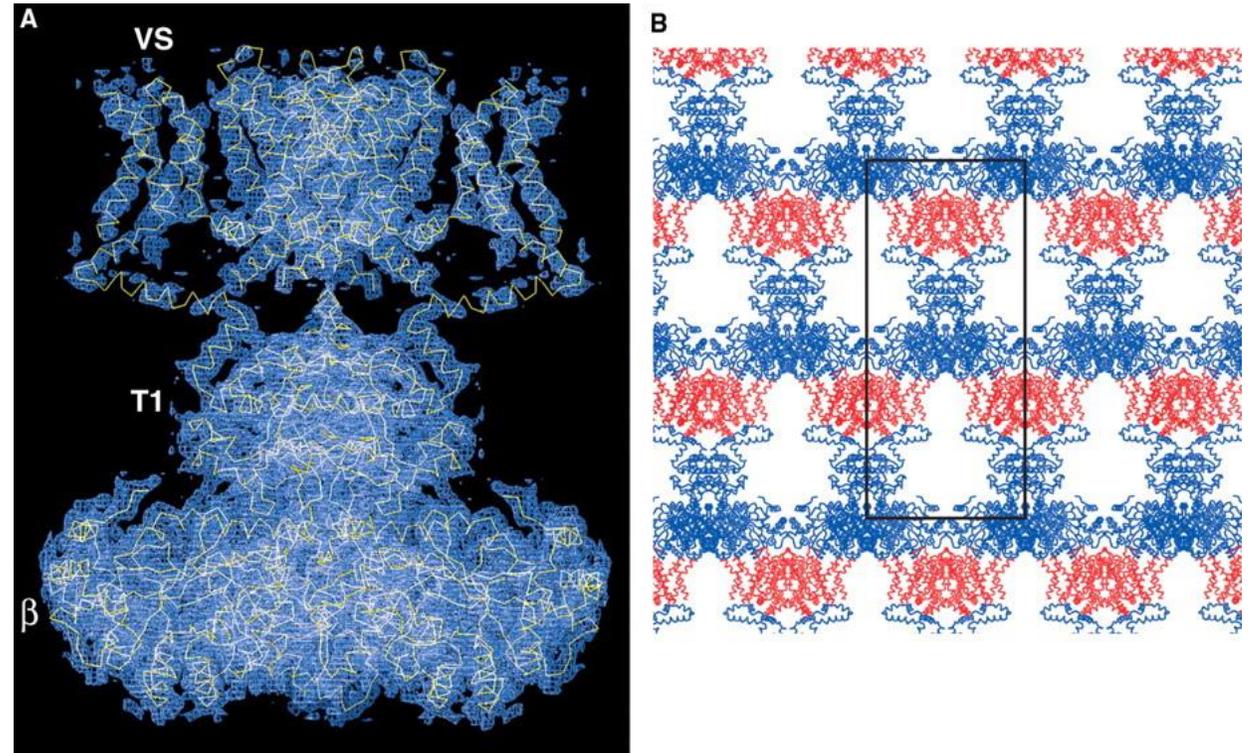
Diffrazione dei raggi-X da un cristallo

Densità elettronica di un cristallo

Un cristallo è dato dalla ripetizione nello spazio, secondo le relazioni di simmetria definite dal suo gruppo spaziale, di una parte non ulteriormente riducibile per simmetria (l'**unità asimmetrica**).

Un cristallo può anche essere descritto dalla ripetizione per traslazione lungo tre direzioni (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) di una unità minima, la cella unitaria.

Volendo esprimere la densità elettronica in un cristallo, possiamo considerare la densità elettronica della cella unitaria, traslata lungo le direzioni opportune.

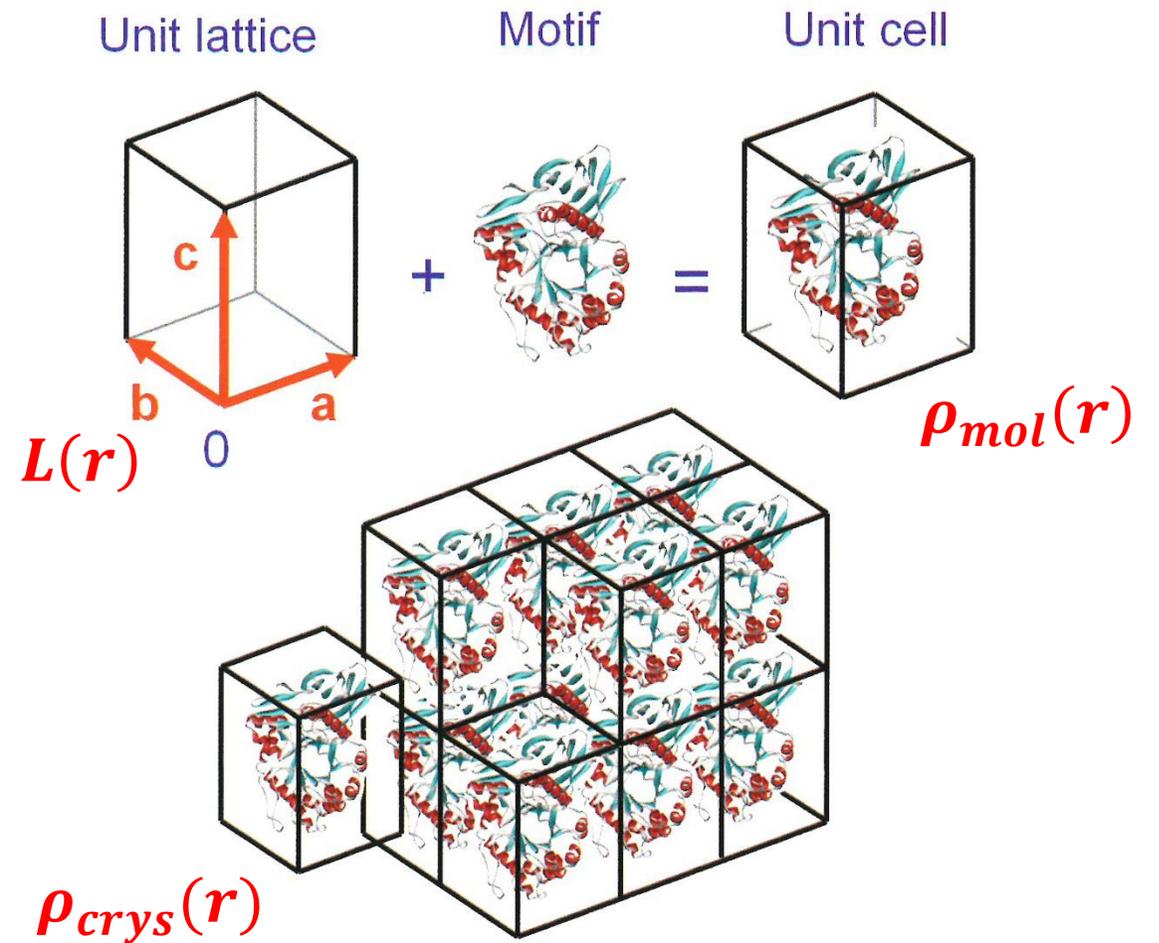


Descrizione della densità elettronica in un cristallo

Matematicamente questo si può ottenere operando la **convoluzione** tra la funzione che esprime la densità elettronica nella cella unitaria $\rho_{mol}(r)$ e una funzione matematica che descrive il reticolo cristallino, ovvero la sua ripetizione nello spazio, $L(r)$:

$$\rho_{crys}(r) = \rho_{mol}(r) * L(r)$$

$\rho_{crys}(r)$ è la densità elettronica nel cristallo



Scattering da un cristallo - 1

Come descritto in precedenza, le onde diffuse dagli elettroni e gli elettroni stessi, o meglio la loro densità elettronica sono legati dall'operazione matematica della Trasformata di Fourier.

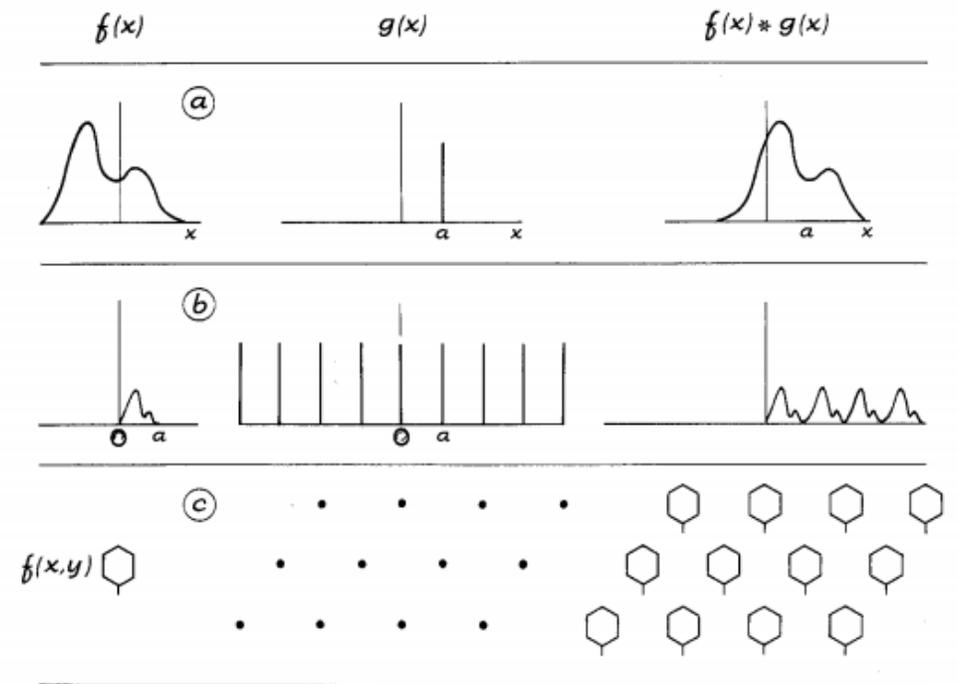
$$\overrightarrow{F}_{crys}(\vec{r}^*) = TF[\rho_{crys}(r)]$$

Alla luce delle espressioni precedenti avremo che:

$$TF[\rho_{crys}(r)] = TF[\rho_{mol}(r) * L(r)]$$

Per la nota proprietà delle convoluzioni e della trasformata di Fourier, quest'ultima relazione può essere scritta come:

$$TF[\rho_{mol}(r) * L(r)] = TF[\rho_{mol}(r)] \cdot TF[L(r)]$$



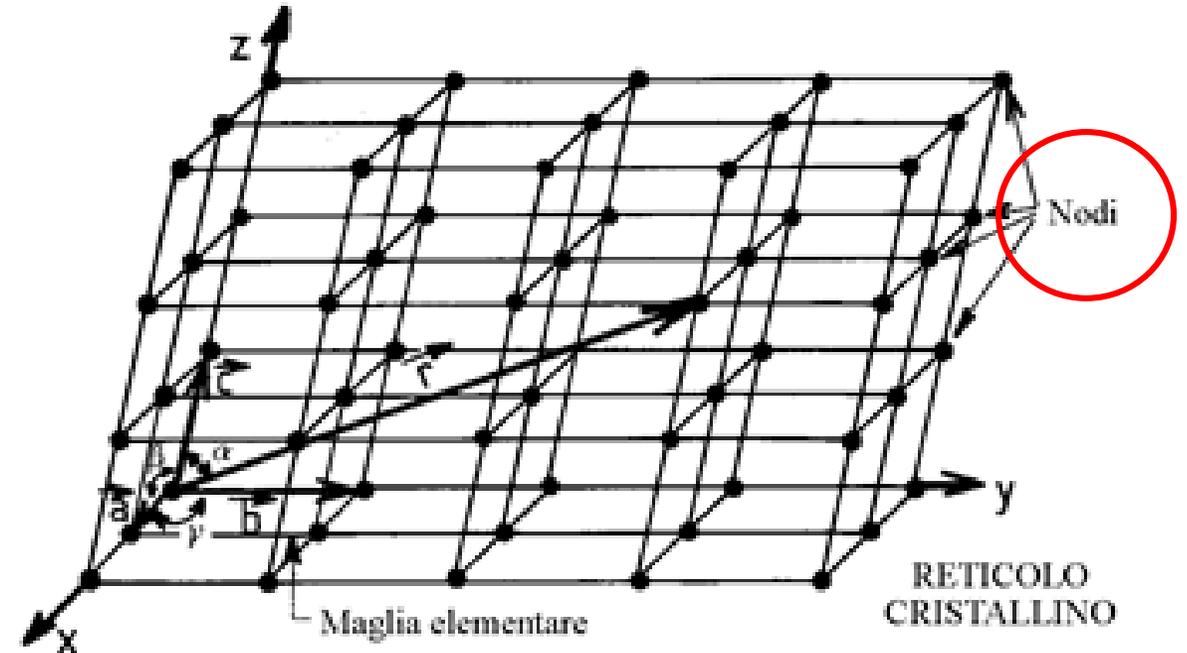
Diffrazione da un cristallo - 1

$$\overrightarrow{F_{crys}}(\vec{r}^*) = TF[\rho_{mol}(r)] \cdot TF[L(r)]$$

$TF[\rho_{mol}(r)]$ è noto ed è uguale al fattore di struttura della molecola/cella unitaria

$TF[L(r)]$ dipende da come è 'fatta' la funzione $L(r)$, la funzione reticolo.

La funzione reticolo $L(r)$ descrive la struttura del reticolo e quindi $L(r)$ sarà diversa da zero solo in corrispondenza dei **nodi del reticolo**.



La Trasformata di Fourier della funzione reticolo, $TF[L(r)]$, si comporta allo stesso modo della $L(r)$, sarà diversa da zero ed avrà **valore 1 solo in corrispondenza dei nodi del reticolo reciproco, definiti dagli indici hkl** (sono passato dallo spazio reale a quello reciproco e quindi dal reticolo reale a quello reciproco, tramite la trasformata di Fourier)

Diffrazione da un cristallo - 2

La convoluzione di una funzione $f(x)$ con una funzione che è diversa da zero per valori predefiniti, ha come effetto la ripetizione della funzione $f(x)$ in tutti i punti diversi da zero

La $TF[L(r)]$ è diversa da zero solo in corrispondenza dei nodi del reticolo reciproco, identificati da 3 indici $h k l$ (numeri interi),

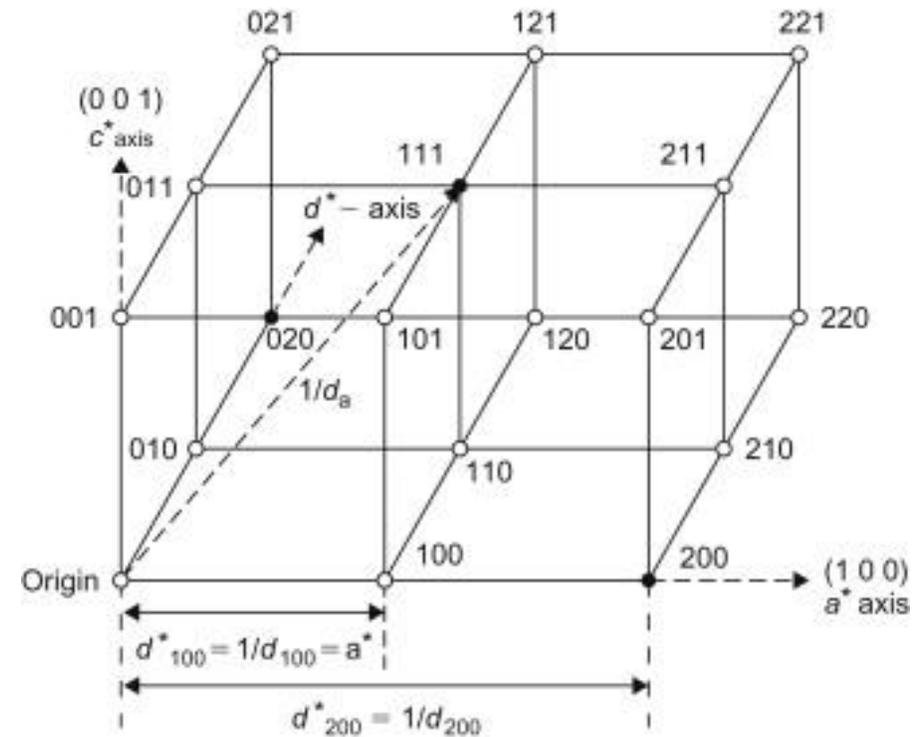
Di conseguenza avremo che la funzione $F(r^*)$ assume valori diversi da zero solo quando r^* identifica un nodo del reticolo reciproco, definito come $r^*(hkl)$

Diffrazione da un cristallo - 3

L'esistenza del reticolo e la ripetizione ordinata della densità elettronica secondo la geometria del reticolo ha una conseguenza importante, **le onde diffuse non sono più diffuse in tutte le direzioni, ma solo lungo le direzioni definite dai nodi del reticolo reciproco identificati con la terna di numeri interi (h k l).**

Quindi osserverò ampiezze diffratte diverse da zero, esclusivamente lungo direzioni che obbediscono alla seguente relazione:

$$\mathbf{r}^* = \mathbf{r}_{h,k,l}^*$$



ovvero **quando il vettore nello spazio reciproco coincide con un vettore che identifica un nodo del reticolo reciproco**, l'onda diffusa dal cristallo sarà dato dalla somma dei termini per i quali vale la relazione:

Diffrazione da un cristallo - 4

Quindi, poiché:

$$\overrightarrow{F}_{crys}(\vec{r}^*) = TF[\rho_{mol}(r)] \cdot TF[L(r)]$$

Fattore di struttura della
cella unitaria

Che possiamo scrivere come

$$\overrightarrow{F}_{crys}(\vec{r}^*) = \overrightarrow{F}_M(\vec{r}^*) \cdot TF[L(r)]$$

E poiché $TF[L(r)]$ sarà una funzione definita nello spazio reciproco e diversa da zero (uguale a 1) solo in corrispondenza di un nodo del reticolo reciproco $r_{h,k,l}^*$ dove h,k,l sono gli indici del singolo nodo.

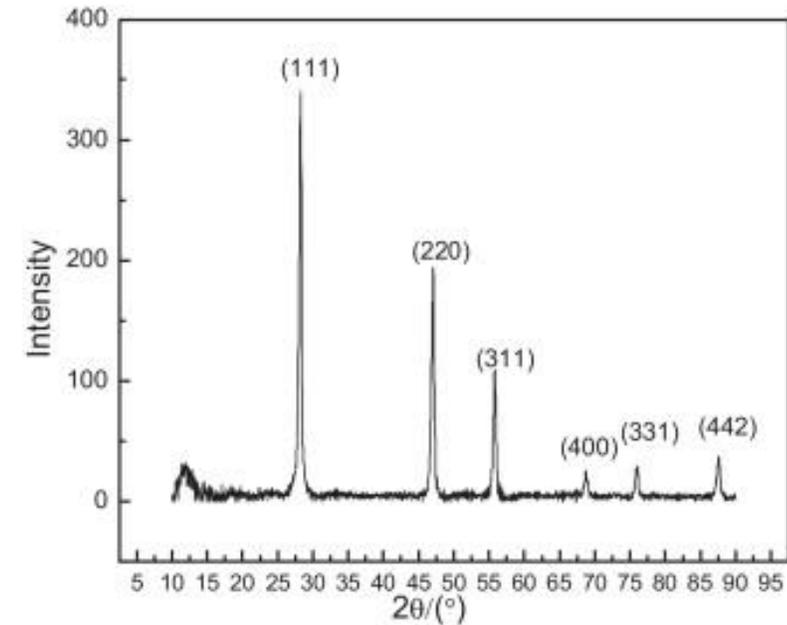
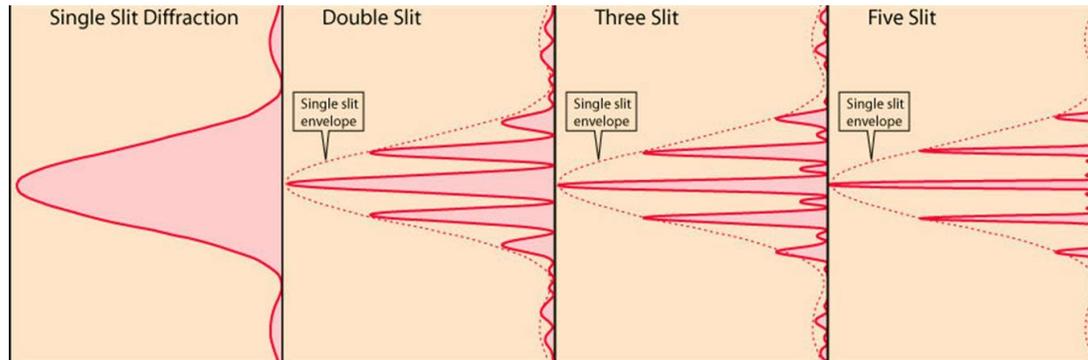
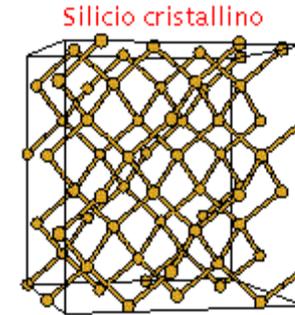
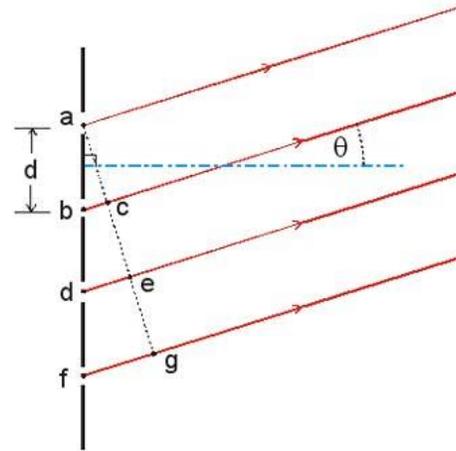
Otterremo che

$$\overrightarrow{F}_{crys}(\vec{r}^*) = \overrightarrow{F}_M(\vec{r}_{1,0,0}^*) + \overrightarrow{F}_M(\vec{r}_{1,1,0}^*) + \overrightarrow{F}_M(\vec{r}_{1,1,1}^*) + \overrightarrow{F}_M(\vec{r}_{2,0,0}^*) + \overrightarrow{F}_M(\vec{r}_{2,2,0}^*) \dots$$

Diffrazione da un cristallo - Considerazioni

- In un cristallo l'onda è diffusa solo lungo determinate direzioni del reticolo reciproco: $r_{h,k,l}^*$; questa è una conseguenza del fenomeno dell'interferenza che si manifesta in virtù della ripetizione ordinata e periodica di oggetti capaci di diffondere i raggi-X
- L'onda diffusa dal cristallo è la somma di tanti termini (teoricamente infiniti), il singolo termine (cella unitaria o molecola) dà luogo ad una diffusione debole, ma la somma di molti termini contribuisce alla diffrazione da parte del cristallo.
- Il fattore di struttura del cristallo $\overrightarrow{F}_{crys}(\overrightarrow{r}^*)$ è la somma di tanti termini, ognuno relativo ad una particolare direzione del reticolo reciproco ovvero ad uno specifico $r_{h,k,l}^*$

Diffrazione come interferenza



Il Fattore di Struttura F_H

La formula del Fattore di struttura del cristallo, ci dice che è dato dalla somma di infiniti termini diversi da zero ciascuno lungo una direzione $\mathbf{r}^* = \mathbf{r}_{h,k,l}^*$.

Per esempio:

$$\overrightarrow{F}_{crys}(\overrightarrow{r}^*) = \overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}_{1,0,0}^*) + \overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}_{1,1,0}^*) + \overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}_{1,1,1}^*) + \overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}_{2,0,0}^*) + \overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}_{2,2,0}^*) \dots$$

Possiamo quindi scrivere **ogni singolo fattore di struttura della cella unitaria** come

$$\overrightarrow{F}_M(\overrightarrow{r}_{h,k,l}^*) = \mathbf{F}_{hkl} = \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_j(\mathbf{r}^*) \exp(2\pi i \overrightarrow{r}_j \cdot \overrightarrow{r}_{h,k,l}^*)$$

- $\mathbf{f}_j(\mathbf{r}^*)$ è il fattore atomico di scattering
- \mathbf{r}_j sono le coordinate dell'atomo jesimo nella cella unitaria
- $\overrightarrow{r}_{h,k,l}^*$ è un vettore del reticolo reciproco

Fattore di Struttura e densità elettronica

Fattori di Struttura e densità elettronica - 1

Abbiamo visto in precedenza la relazione esistente tra densità elettronica nella cella elementare e fattore di struttura.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{r}_{h,k,l}^*)$$

Ma se consideriamo l'anti-trasformata di Fourier dei fattori di struttura, possiamo conoscere la densità elettronica nella cella unitaria

$$\rho_{cell}(r) = TF^{-1}[F_{hkl}] = \int_{V^*} F_{hkl}(r^*) \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}_{h,k,l}^*) dr^*$$

Il risultato di questa operazione è:

$$\rho_{cell}(r) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

**F_{hkl} deve essere noto
in modulo e fase!**

Fattori di Struttura e densità elettronica - 2

$$\rho_{cell}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

F_H :

- Viene determinato a partire dalle intensità diffratte misurate (il modulo)
- Le direzioni in cui è diverso da zero dipendono dalla struttura cristallina (reticolo di Bravais e parametri della cella unitaria)
- Il suo modulo dipende dalla densità elettronica della cella unitaria

hkl :

- I valori di hkl non sono noti all'inizio, per una certa intensità diffratta
- I loro valori sono determinati a insieme alla simmetria del cristallo

Il Metodo della Strutturistica Diffrattometrica

$$\rho_{cell}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

- Irradiare un cristallo con raggi-X monocromatici
- Misurare le Intensità di diffratte
- Determinare la simmetria del cristallo (reticolo di Bravais)
- Associare le intensità ai piani cristallini (ovvero indici h k l)
- Convertire le intensità in fattori di struttura
- Conoscendo i fattori di struttura (modulo e fase) ricostruire la densità elettronica
- Modellare nella densità elettronica il modello atomico della molecola studiata

La densità elettronica è una quantità reale

Abbiamo visto che

$$\rho_{cell}(r) = \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

Che possiamo riscrivere come:

$$\sum_{h,k,l=0}^{\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)] + F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \exp[2\pi i (hx + ky + lz)]$$

Da questo si può derivare che:

$$\rho_{cell}(r) = 2 \sum_{h,k,l=0}^{\infty} A_{hkl} \cos[2\pi (hx + ky + lz)] + B_{hkl} \sin[2\pi (hx + ky + lz)]$$

La densità elettronica è una quantità reale

Il Fattore di Struttura

Espressione di F_H

Il reticolo reciproco è caratterizzato anch'esso da tre vettori unitari indicati come \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* ed è definito tale che:

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

e

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

Se sviluppiamo il prodotto scalare tra $\vec{\mathbf{r}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{r}_{h,k,l}^*}$ otterremo:

$$\vec{\mathbf{r}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{r}_{h,k,l}^*} = (ax + by + cz) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = hx + ky + lz$$

Poiché per definizione di reticolo reciproco, i prodotti 'misti' (per es: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^*$) hanno valore 0, mentre gli altri (es: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*$) hanno valore 1

Quindi:

$$F_{hk} = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{r}^*) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Forme alternative di F_H - 1

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] = \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \exp(2\pi iHX_j)$$

Con

$$\mathbf{HX} = hx + ky + lz$$

Se usiamo la formula di Eulero per gli esponenziali complessi, e se poniamo avremo che:

$$\sum_{j=1}^N f_j(r^*) [\cos(2\pi iHX_j) + i\sin(2\pi iHX_j)] = \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \cos(2\pi iHX_j) + i \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \sin(2\pi iHX_j)$$

$$\mathbf{F}_H = \mathbf{A}_H + i\mathbf{B}_H$$

$$H \equiv (h \ k \ l)$$

Forme alternative di F_H - 2

$$F_H = A_H + iB_H$$

$$H \equiv (h \ k \ l)$$

$$F_{hkl} = F_H$$

Esprimendo F_H come modulo e fase:

$$|F_H| = \sqrt{F_H \cdot F_H^*} = \sqrt{(A_H + iB_H)(A_H - iB_H)} = \sqrt{A_H^2 + B_H^2} \quad \varphi_H = \operatorname{arctg} \frac{B_H}{A_H}$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl})$$

φ_H è la fase del fattore di struttura

Inoltre $|F_{hkl}|^2 \propto I_{hkl}$ l'intensità del fattore di struttura (è il **dato sperimentale**)

Intensità diffratta

L'intensità diffratta da una famiglia di piani **misurata** da un cristallo reale può essere scritta nel seguente modo:

$$I_{hkl} = \frac{\lambda^3}{V_{cell}^2} V_{crys} I_0 P K |F_{hkl}|^2$$

- λ È la lunghezza d'onda
- V_{cell} è il volume della cella unitaria
- V_{crys} è il volume fisico del cristallo
- I_0 è l'intensità della radiazione incidente
- P è un termine per la polarizzazione dell'onda incidente
- K raccoglie una serie di costanti sperimentali e non

Ricordiamo che l'intensità totale diffusa da un cristallo contempla oltre a quella diffratta (diffusione elastica e coerente), anche quella della effetto Compton (diffusione non-elastica e non-coerente)

Legge di Bragg

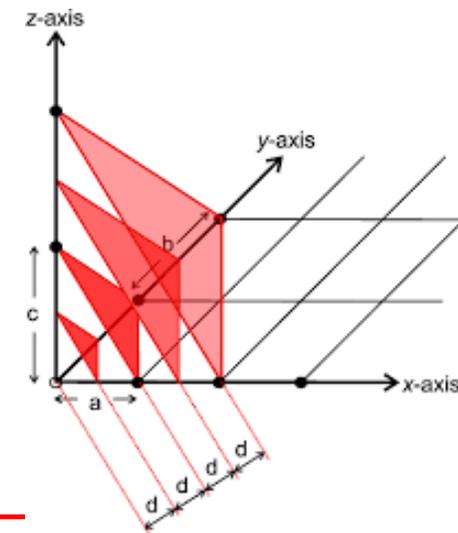
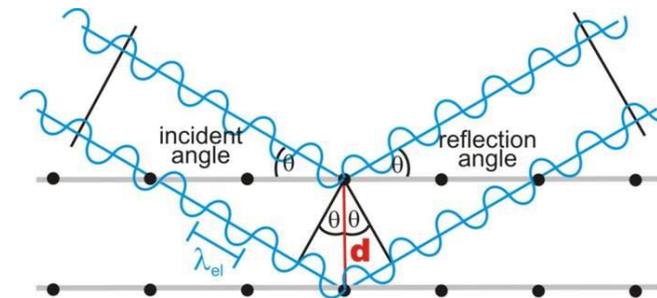
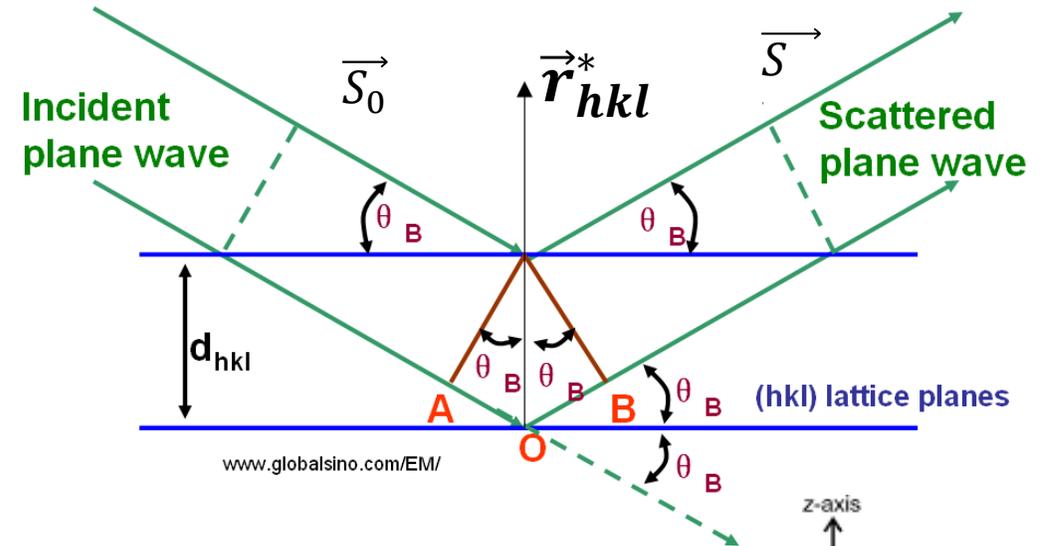
Legge di Bragg

Bragg descrisse il fenomeno della diffrazione dei raggi-X come un **fenomeno di riflessione da parte di una famiglia di piani cristallografici** con indici di Miller ($h\ k\ l$).

La differenza di cammino ottico, tra onde appartenenti allo stesso fronte d'onda è pari a $2d_{hkl}\sin\theta$ dove d_{hkl} è la distanza tra due piani consecutivi della famiglia (distanza interplanare) e ϑ è l'angolo formato dalla direzione dell'onda con il piano reticolare.

Perché ci sia interferenza costruttiva, la differenza di cammino ottico tra le onde riflesse dai due piani deve essere pari ad un numero intero di lunghezze d'onda, ovvero:

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



Legge di Bragg e reticolo reciproco

La legge di Bragg è una delle leggi fondamentali nella cristallografia in quanto stabilisce una relazione precisa tra struttura del cristallo e geometria dell'onda diffratta

Va osservato che in precedenza avevamo descritto le condizioni di interferenza costruttiva da parti di due onde diffuse, come

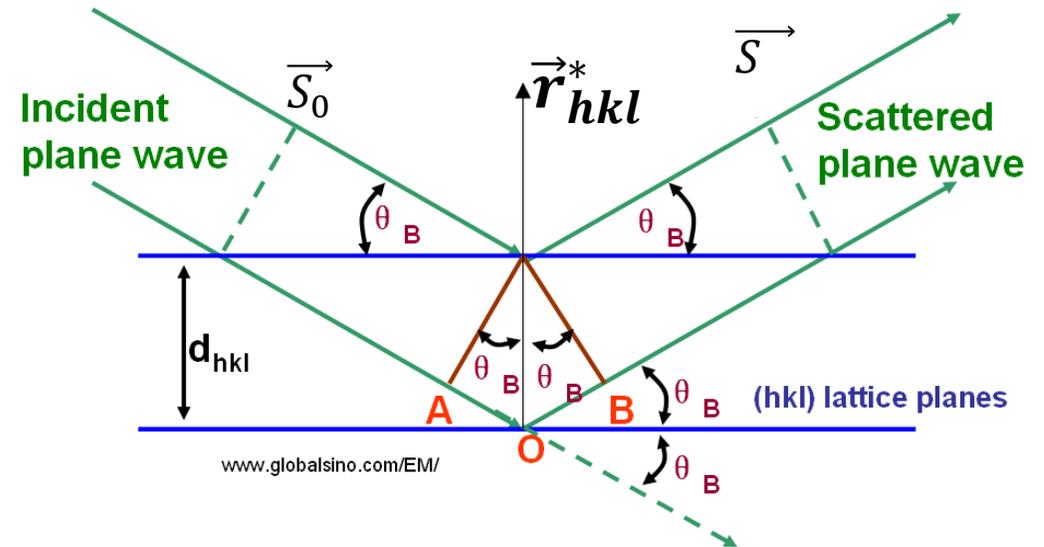
$$2\pi \frac{\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$$

Definendo:

$$\vec{r}^* = \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} \quad |\vec{r}^*| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

Considerando un piano reticolare d_{hkl} che soddisfa la legge di Bragg, abbiamo:

$$\vec{r}_{hkl}^* = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$



Inoltre per come è costruito, il vettore \vec{r}_{hkl}^* è perpendicolare alla famiglia di piani con distanza interplanare d_{hkl}

Fattore di Struttura e vibrazioni atomiche

Vibrazione degli atomi

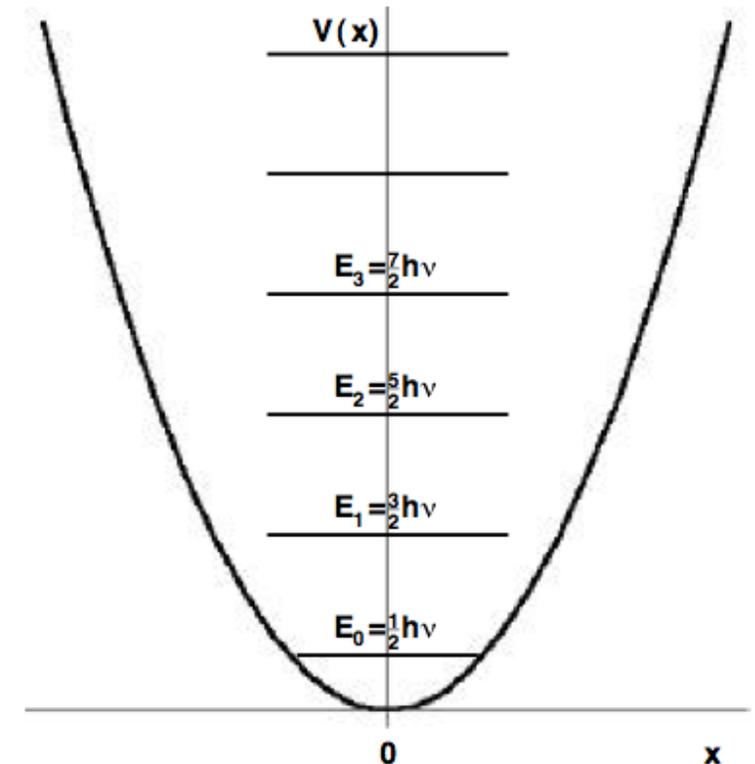
Gli atomi nel cristallo non sono fermi ma soggetti ad oscillazioni intorno alla loro posizione di equilibrio, con ampiezza più o meno elevata.

L'effetto di questa oscillazione è di disperdere la densità elettronica su un volume maggiore e in sostanza di **diminuire l'efficacia della diffusione da parte di un atomo**

La vibrazione dell'atomo dipenderà da vari parametri:

- Dalla temperatura, più è bassa e meno ampia sarà la vibrazione.
- Dalla forza dei legami (anche intermolecolari) in cui è impegnato l'atomo .

La vibrazione atomica può essere descritta fisicamente ipotizzando che **l'oscillazione sia armonica**, ovvero che le oscillazioni siano piccole intorno alla posizione di equilibrio (non è sempre vero).



Il fattore termico B (Debye-Waller) - 1

Possiamo fare una seconda ipotesi: che le oscillazioni siano **isotrope**, ovvero uguali in tutte le direzioni (non è sicuramente vero)

Se ammettiamo l'ipotesi di oscillazioni piccole e isotrope, si può così definire un coefficiente, normalmente indicato come **B** e chiamato **fattore termico** o **fattore di Debye-Waller** che è in relazione con lo spostamento quadratico medio dell'atomo dalla sua posizione di equilibrio.

$$B = 8\pi^2 U$$

Dove U è lo spostamento quadratico medio dell'atomo rispetto alla sua posizione di 'riposo'

U e quindi B aumentano all'aumentare della temperatura

Il fattore termico B (Debye-Waller) - 2

Il fattore di Debye-Waller è usato per definire una funzione di 'smorzamento'

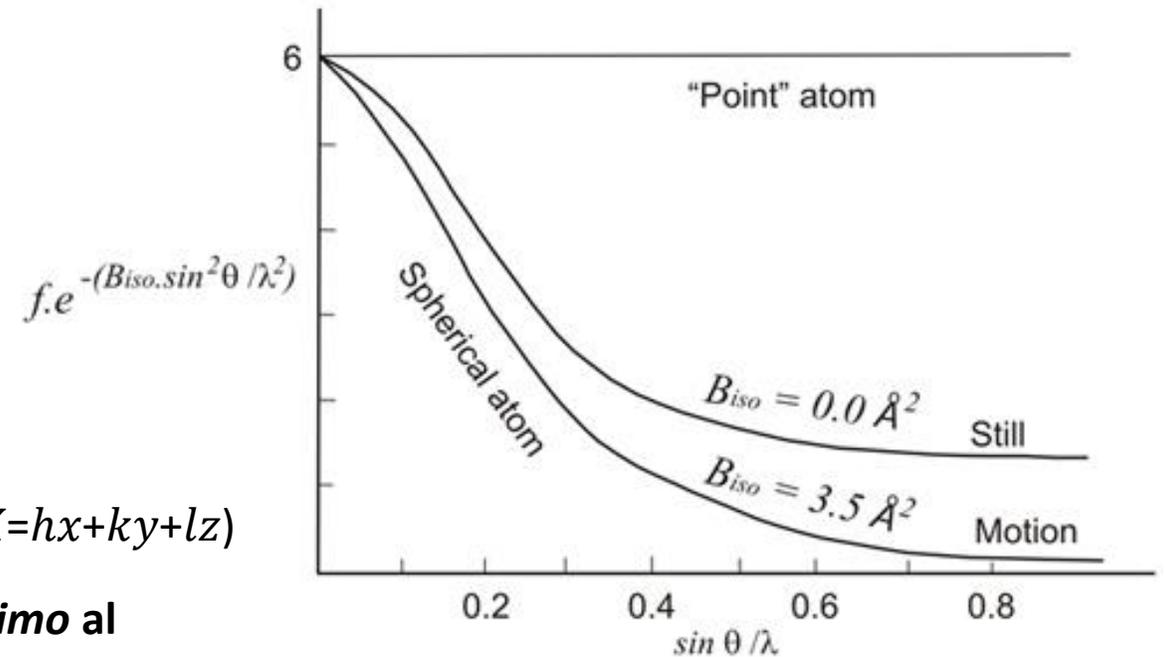
$$\exp\left[-B \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2\right]$$

Che va a moltiplicare il fattore di struttura atomico, per cui:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \exp\left[\left(2\pi i H X_j\right) - B_j \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2\right]$$

$(HX = hx + ky + lz)$

L'effetto di B, è di attenuare il contributo dell'atomo *jesimo* al fattore di scattering, in sostanza ne attenua l'efficacia come diffusore

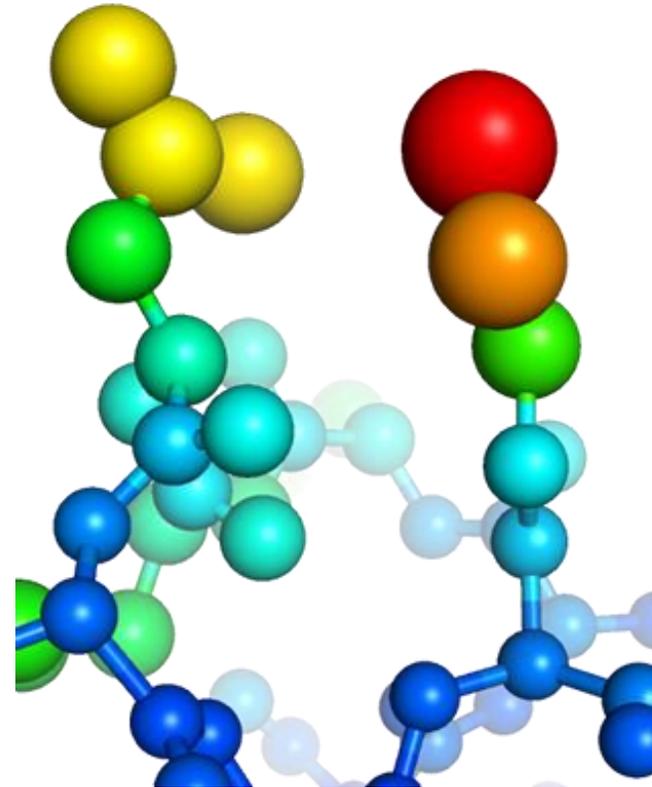


Effetto del moto sugli atomi

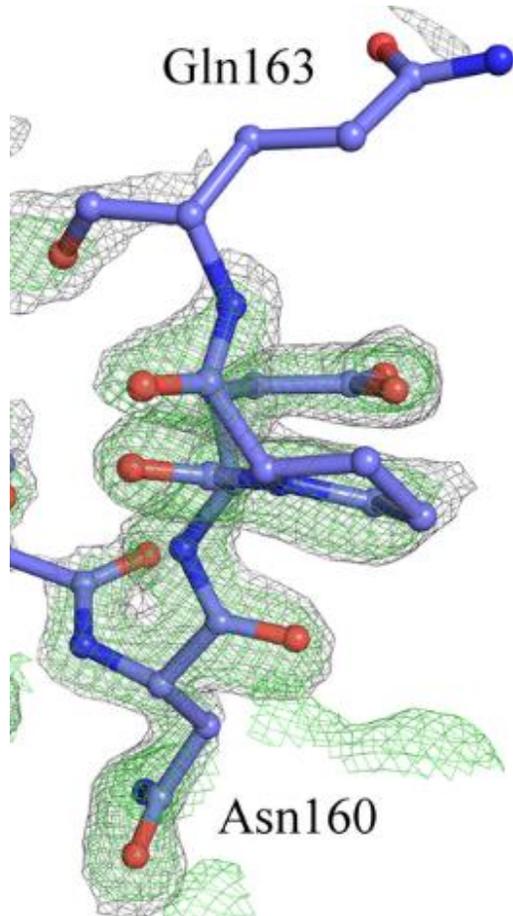
Atomi diversi avranno un moto termico differente.

Atomi in posizione terminale avranno fattori di Debye-Waller più grandi, in quanto hanno una maggiore libertà di movimento.

Graficamente il fattore di Debye-Waller viene rappresentato come una sfera. Più grande è la sfera più ampio è il moto termico dell'atomo



Effetto del moto termico sulla densità elettronica



Il moto termico causa una ‘dispersione’ della densità elettronica.

Questo può rendere alcune parti delle molecole molto flessibili, non ‘visibili’ alla diffrazione poiché la densità elettronica è troppo dispersa per poter diffondere i raggi-X in modo adeguato

Fattore di Struttura e Simmetria Cristallina

La legge di Friedel - 1

Chiamiamo fattori di struttura **centrosimmetrici**, quei fattori di struttura i cui indici di Miller sono tutti di segno opposto, ovvero indici (h, k, l) e indici (-h, -k, -l).

Due fattori di struttura centrosimmetrici sono del tipo:

$$F_{hkl}; F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Abbiamo visto che il fattore di struttura può essere espresso come $F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \cos[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + i \sum_{j=1}^N f_j(r^*) \sin[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Ne consegue che per valori (h k l) e (-h -k -l) avremo:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = A_{hkl} - iB_{hkl}$$

$$\cos(-\alpha) = \cos(\alpha)$$

$$\sin(-\alpha) = -\sin(\alpha)$$

La legge di Friedel - 2

Se calcoliamo l'intensità diffratta, che è la quantità effettivamente misurata

$$I_{hkl} = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

Per (h k l)

$$I_{hkl} = (A_{hkl} + iB_{hkl})(A_{hkl} - iB_{hkl})$$

Per (-h -k -l)

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = (A_{hkl} - iB_{hkl})(A_{hkl} + iB_{hkl})$$

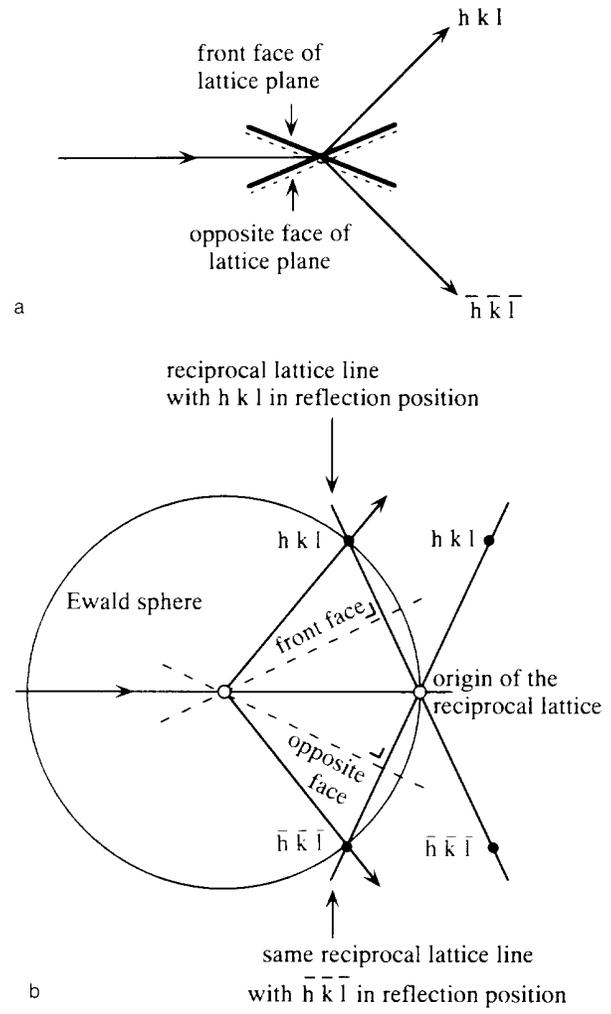
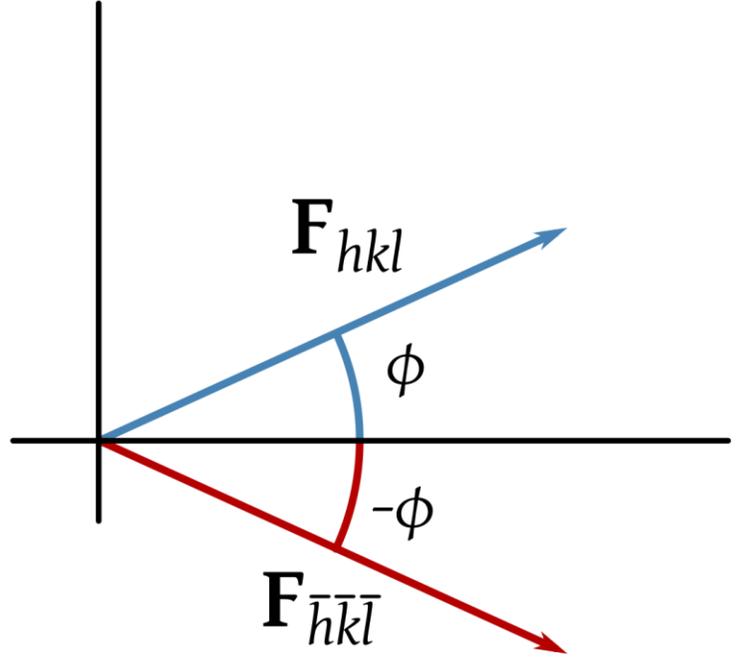
Da cui si ricava:

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

La diffrazione introduce un centro di simmetria

Coppie di Friedel

Le coppie del tipo F_{hkl} e $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ sono dette **Coppie di Friedel**



Simmetria e fattori di struttura - 1

I fattori di struttura derivanti dalla diffrazione di un cristallo sono intimamente legati alla sua simmetria (gruppo spaziale del cristallo medesimo).

Avremo che:

- La simmetria del cristallo impone che fattori di struttura, i cui indici di Miller sono legati da determinate relazioni, devono essere uguali (indipendentemente dalla legge di Friedel). Questi fattori di struttura sono detti '**riflessi simmetrici**'
- La simmetria del cristallo in virtù di alcune particolarità del reticolo (cella con facce, corpo o basi centrate; cella esagonale) può determinare che alcuni dei fattori di struttura, con determinati indici, abbiano intensità nulle.
- La presenza di alcuni elementi di simmetria che contemplano traslazione (assi con traslazione, slittopiani) può determinare che le intensità di alcuni fattori di struttura con determinati indici, abbiano intensità nulla

Intensità Simmetriche

Il sistema cristallino impone delle identità tra intensità, diffratte da determinati piani reticolari:

Triclino: $I(h\ k\ l) = I(-h\ -k\ -l)$

Monoclino: $I(h\ k\ l) = I(-h\ k\ -l) = I(-h\ -k\ -l) = I(h\ -k\ l)$

Ortorombico: $I(h\ k\ l) = I(h\ -k\ -l) = I(-h\ k\ -l) = I(-h\ -k\ l) = I(-h\ -k\ -l) = I(-h\ k\ l) = I(h\ -k\ l) = I(h\ k\ -l)$

....

Normalmente i **riflessi simmetrici** vengono 'mediati' e ci si 'considera' solo a $I(h\ k\ l)$

Estinzioni Sistematiche

In virtù della simmetria esistono classi di diffrazioni che devono essere nulle per la simmetria (**estinzioni sistematiche**)

- Simmetria reticolare: Una cella non-primitiva determina che alcune classi di riflessi siano nulle
 - ❖ Facce centrate: $I(h k l) \neq 0$; h, k, l tutti pari o tutti dispari
 - ❖ Corpo centrate: $I(h k l) = 0$; con $h + k + l = 2n + 1$ (dispari)
 - ❖ ...
- Esistenza di elementi di simmetria con traslazione: La presenza di assi o piani di simmetria con traslazione determina che alcune classi di riflessi siano nulle:
 - ❖ Asse 2_1 (lungo direzione b); $I(0 k 0) \neq 0$; con k pari
 - ❖

Simmetria e fattori di struttura e scelta del gruppo spaziale

Quando l'intensità è nulla in virtù della simmetria del cristallo si parla di '**estinzioni sistematiche**'

Le osservazioni di

- Fattori di struttura sistematicamente nulli per determinati indici di Miller (h k l)
- Simmetrie tra fattori di struttura

Sono **essenziali per la determinazione del reticolo e del gruppo spaziale**

Scattering Anomalo

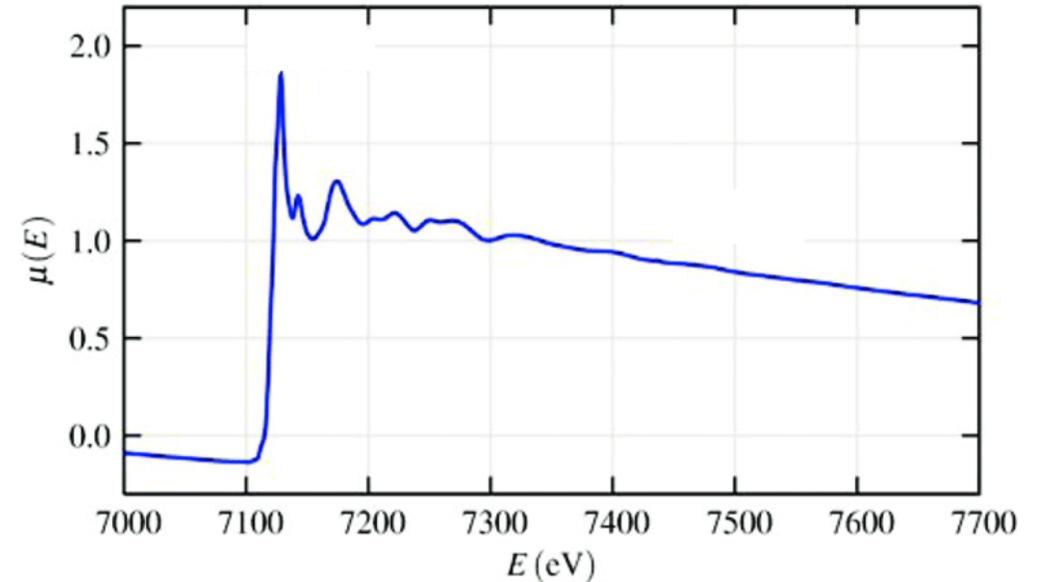
La legge di Friedel ha valore generale, per cui le intensità diffratte da piani di Bragg centrosimmetrici (indici hkl opposti) sono uguali

Tuttavia se la lunghezza d'onda della radiazione incidente è prossima a quella di una soglia di assorbimento di un elemento chimico contenuto nel cristallo, il fattore di struttura atomico viene modificato con due termini aggiuntivi:

$$f(r^*) = f_{at} + \Delta f' + i\Delta f''$$

La presenza di un termine immaginario causa la 'rottura' della legge di Friedel, per cui se la lunghezza d'onda è vicina ad una soglia di assorbimento le intensità centrosimmetriche non sono più uguali.

$$I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$



Il fenomeno dello scattering anomalo è largamente usato per risolvere il problema della fase (in cristallografia di proteine)