

Diffrattometria X

Scoperta dei Raggi X: Roentgen 1895.

Applicazione RX minerali: Max von Laue 1912.

Determinazione struttura cristallina: Bragg, 1914.

RX: radiazioni elettromagnetiche con λ corte attorno all'Å.

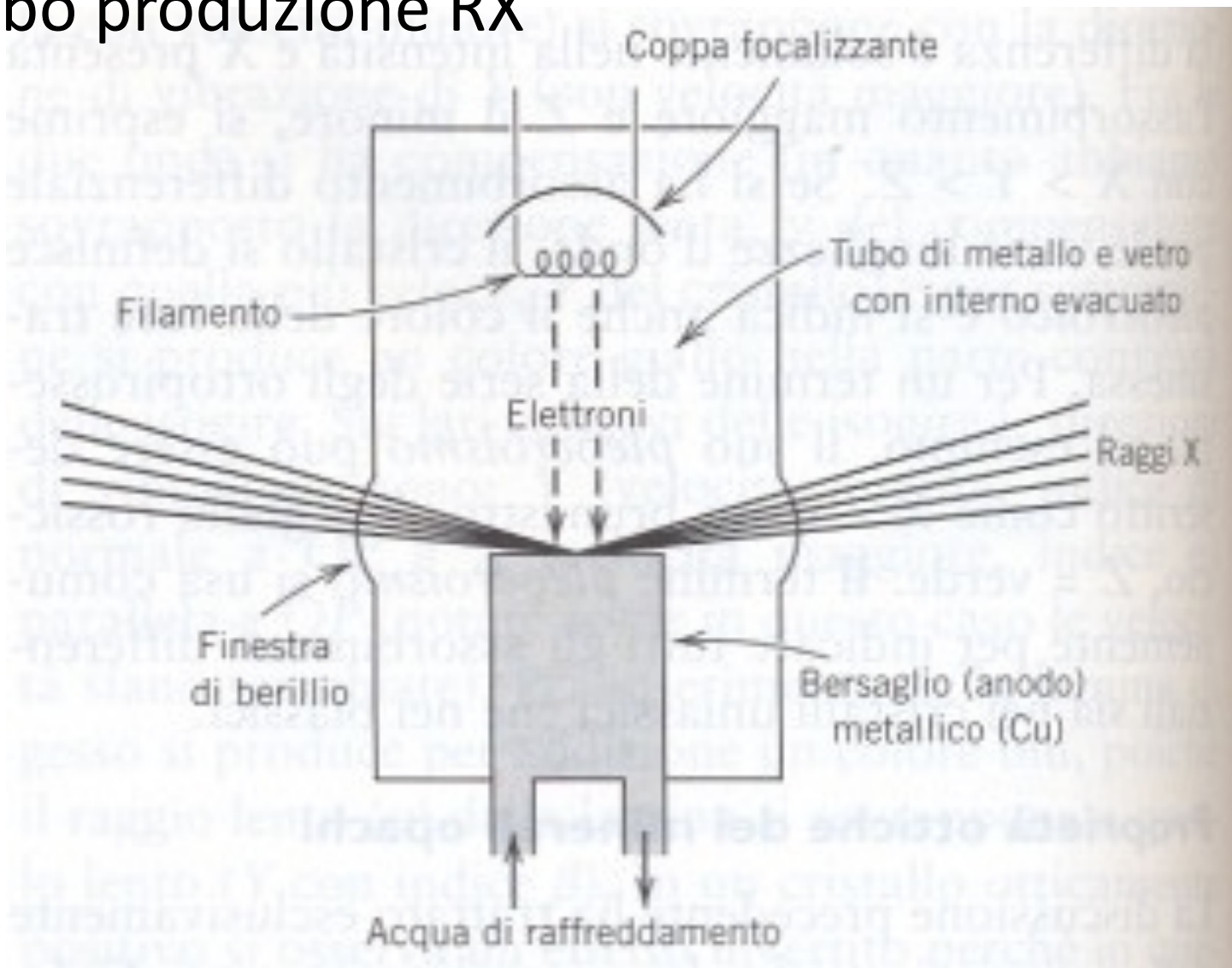
$$***E=h\nu=hc/\lambda***$$

ν = frequenza, λ = lunghezza d'onda

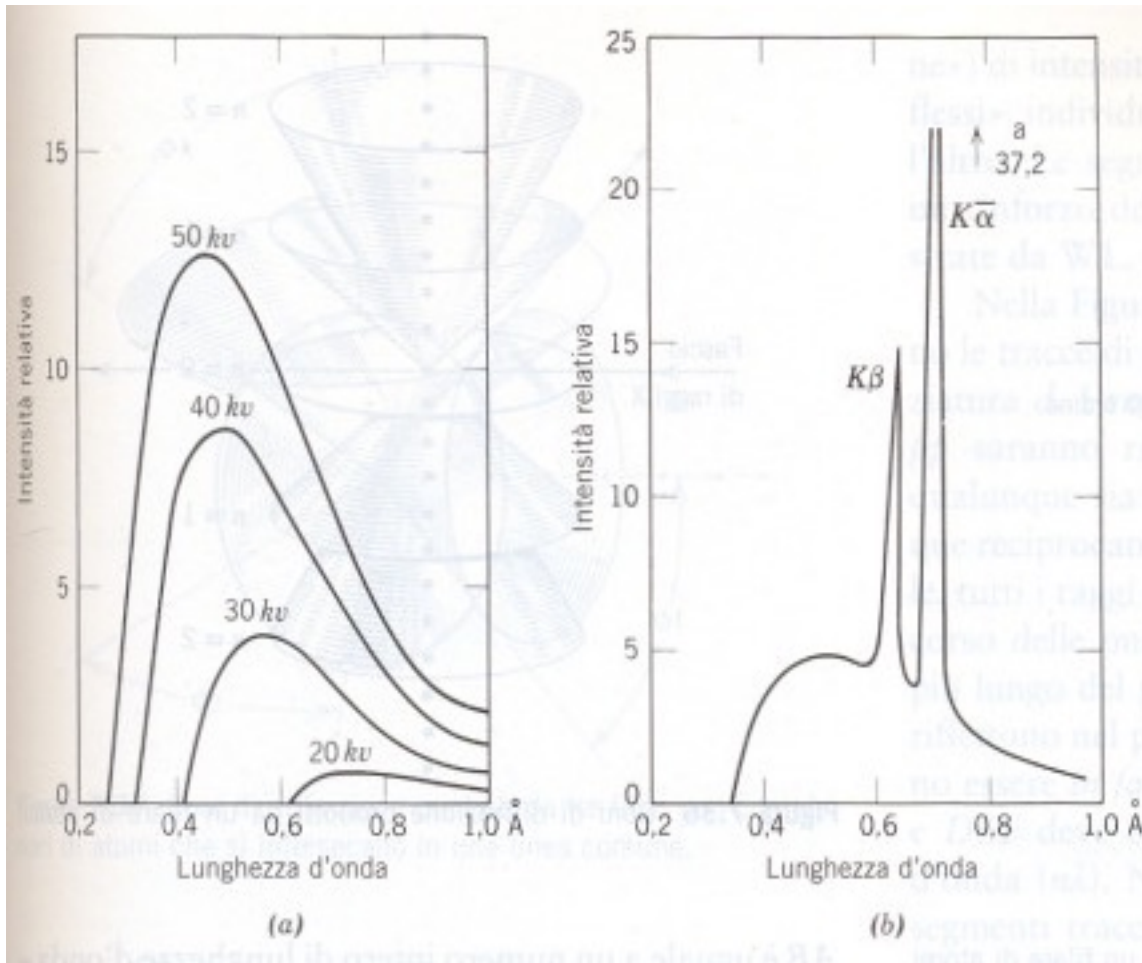
h = costante di Plank ($6.62618 \cdot 10^{-34}$ Js)

c = velocità della luce (c. 300.000 km/s)

Tubo produzione RX



Spettro continuo e caratteristico



$$\lambda_{\min} = 12398/V_{\text{acc}}$$

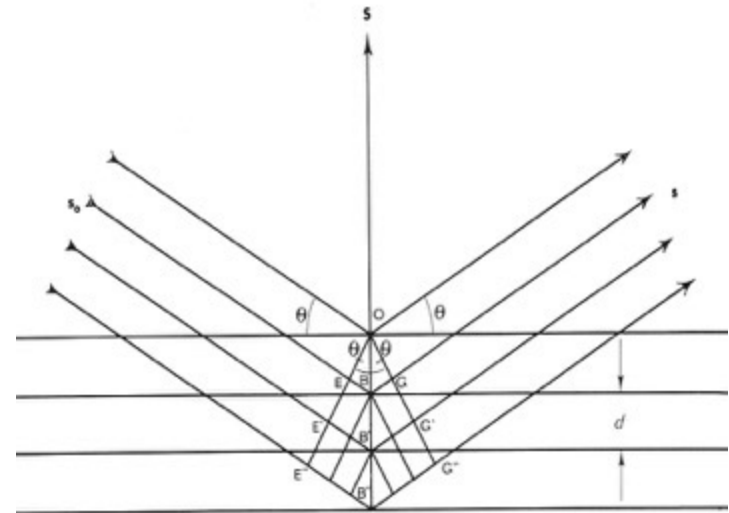
Figura 7.33 Esempi di spettri X. (a) Distribuzione delle intensità in funzione della lunghezza d'onda per lo spettro continuo del tungsteno a varie tensioni di accelerazione. (b) Spettro X del molibdeno con i picchi dello spettro caratteristico sovrapposti allo spettro continuo (da Ulrey, C.T., 1918, An experimental investigation of the energy in the continuous X-ray spectra of certain elements. *Phys. Reviews* 11: 401-410).

Riflessione dei Raggi X – Legge di Bragg

Bragg considera la diffusione dei raggi X come una riflessione degli stessi da parte dei piani reticolari.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

è l'*Equazione di Bragg*, con n = ordine di riflessione. In pratica, una famiglia di piani reticolari caratterizzata da una determinata distanza interplanare “ d ”, rifletterà i raggi X solo per un determinato angolo di incidenza “ θ ”.



Dimostrazione dell'equazione di Bragg

Dalla registrazione dell'angolo 2θ , relativo ai vari picchi (effetti di diffrazione) presenti nel diffrattogramma, è possibile calcolare la distanza interplanare della famiglia di piani reticolari corrispondenti. Quindi si passa al riconoscimento del minerale utilizzando il *Manuale di Hanawalt*, che, di ogni minerale conosciuto, riporta le distanze interplanari corrispondenti agli effetti di diffrazione più intensi.

Legge di Bragg

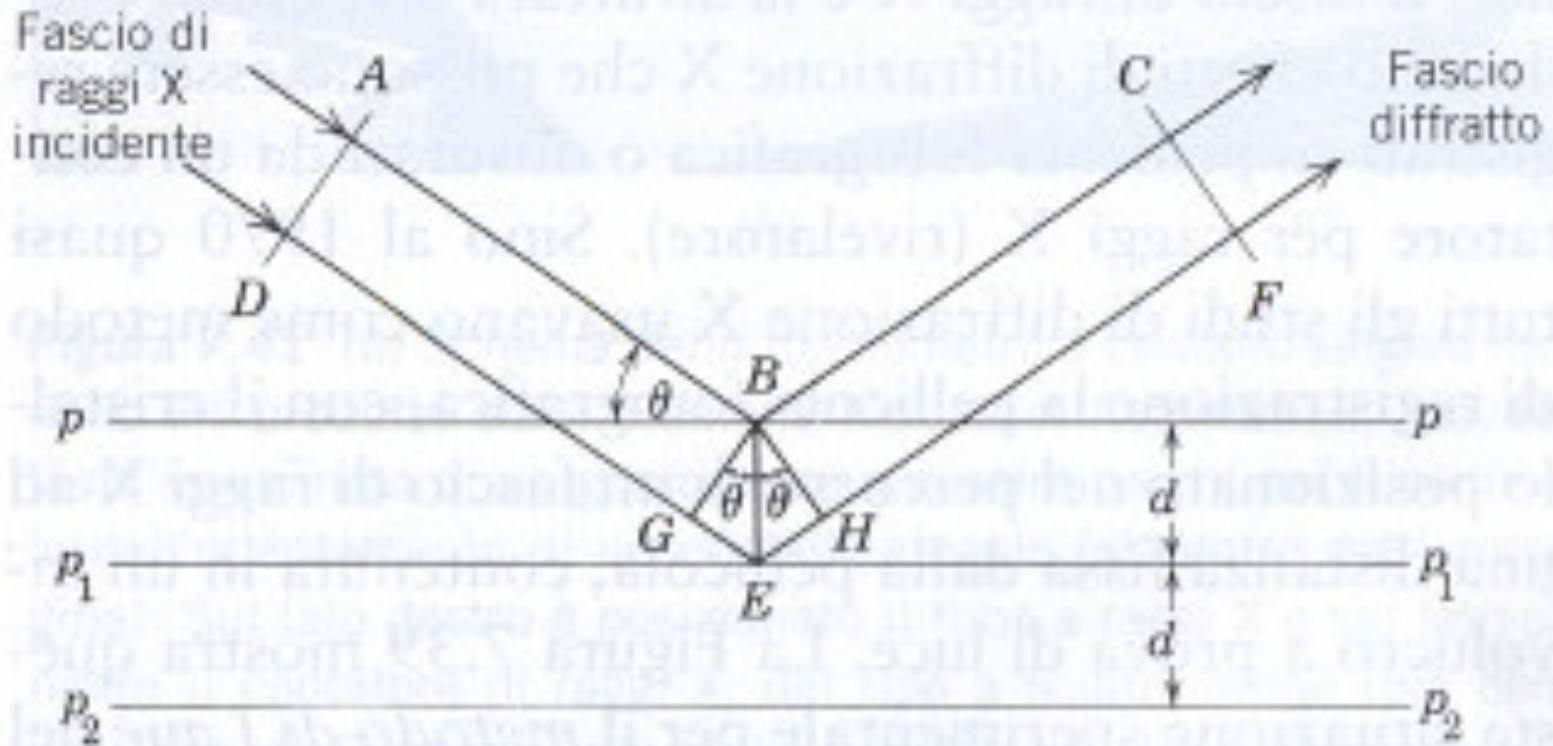
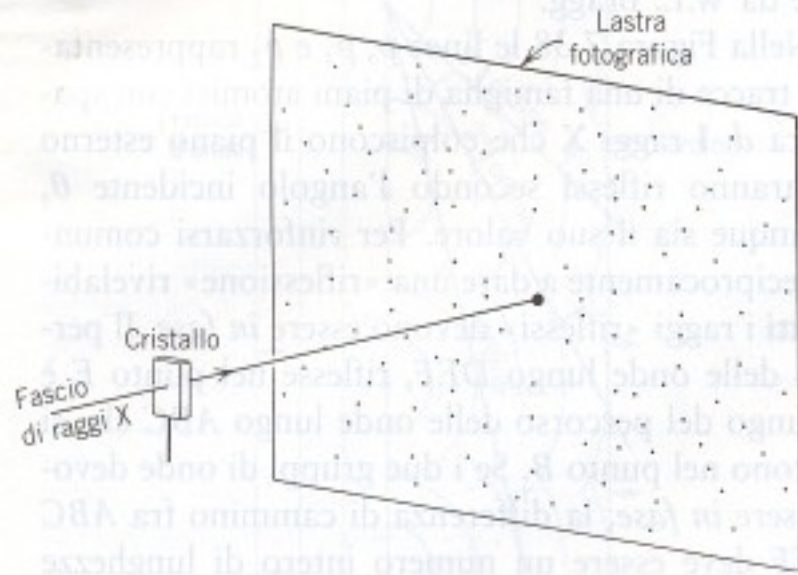


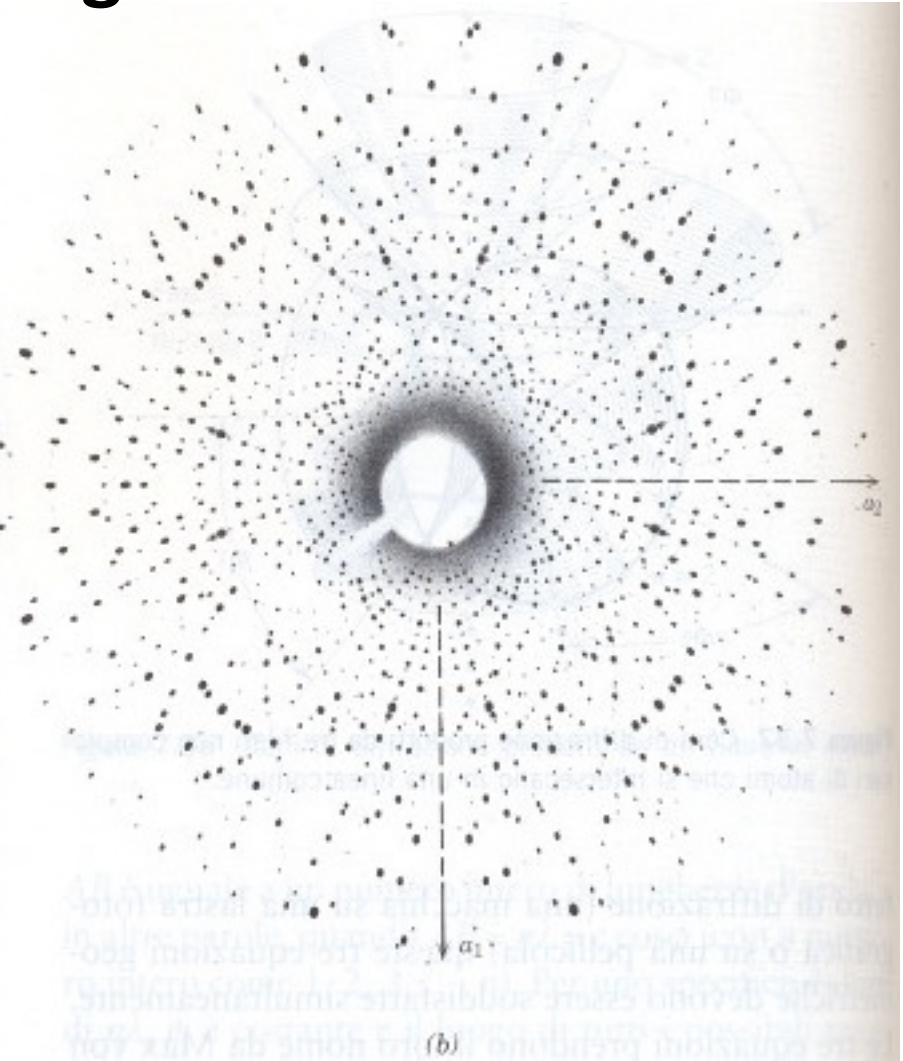
Figura 7.38 Geometria della «riflessione» dei raggi X.

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Diffrazione da Cristallo Singolo

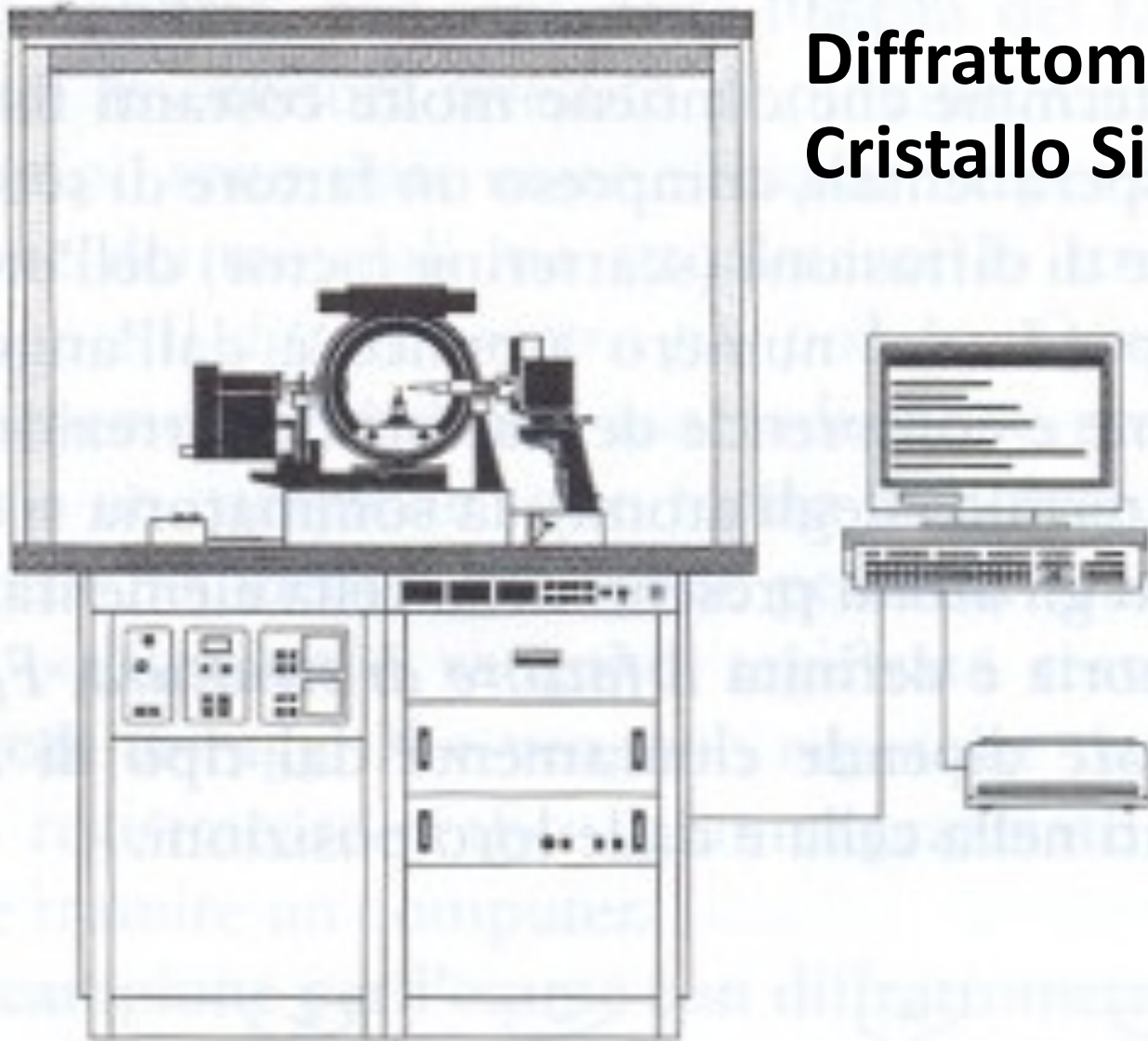


(a)

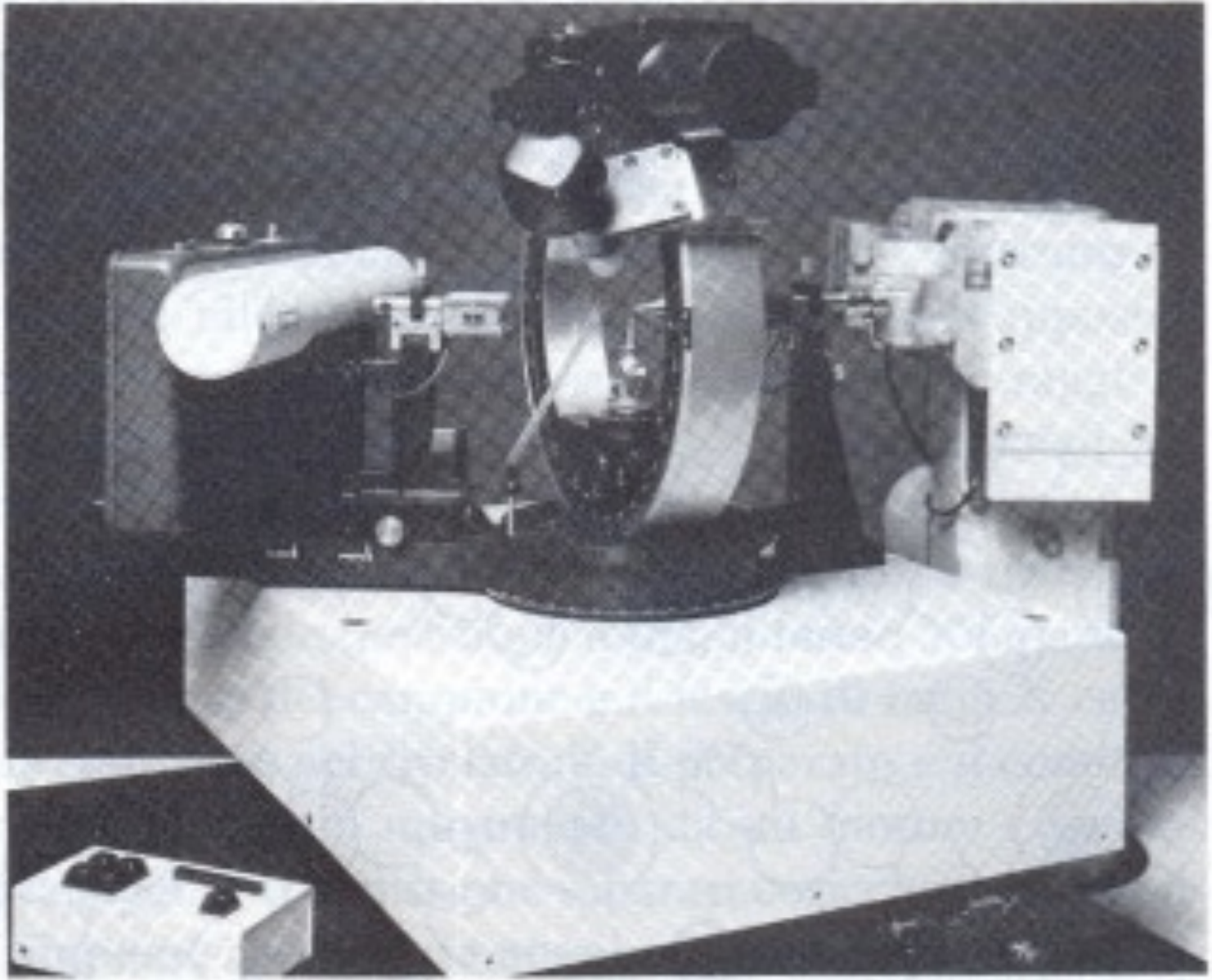


(b)

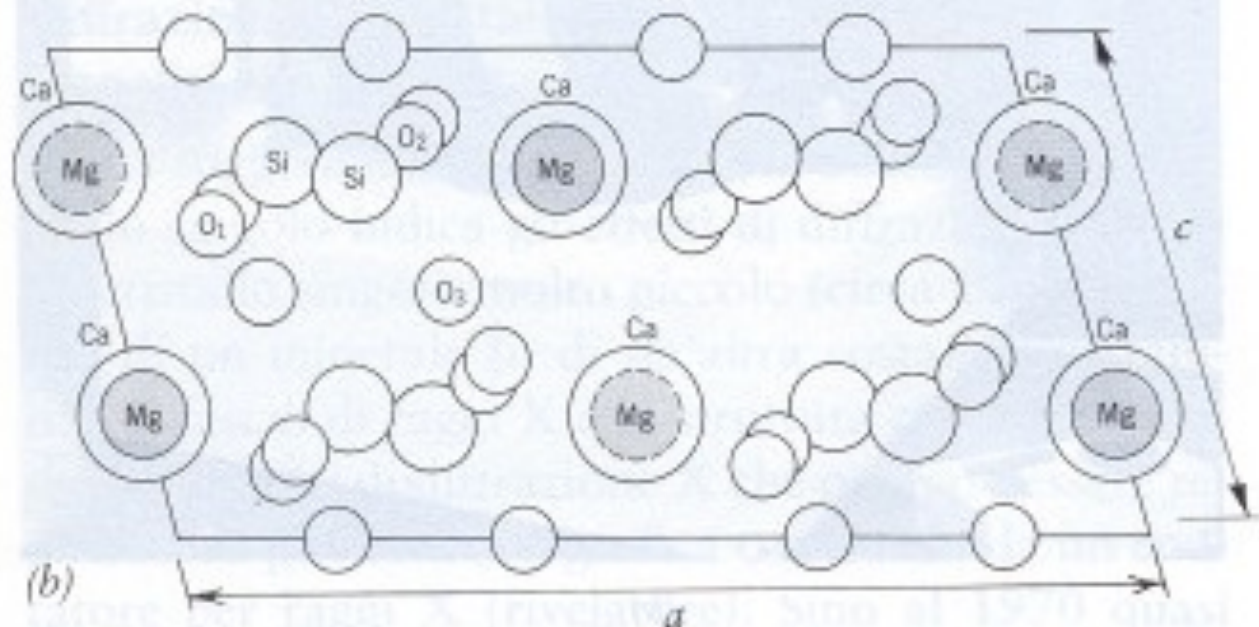
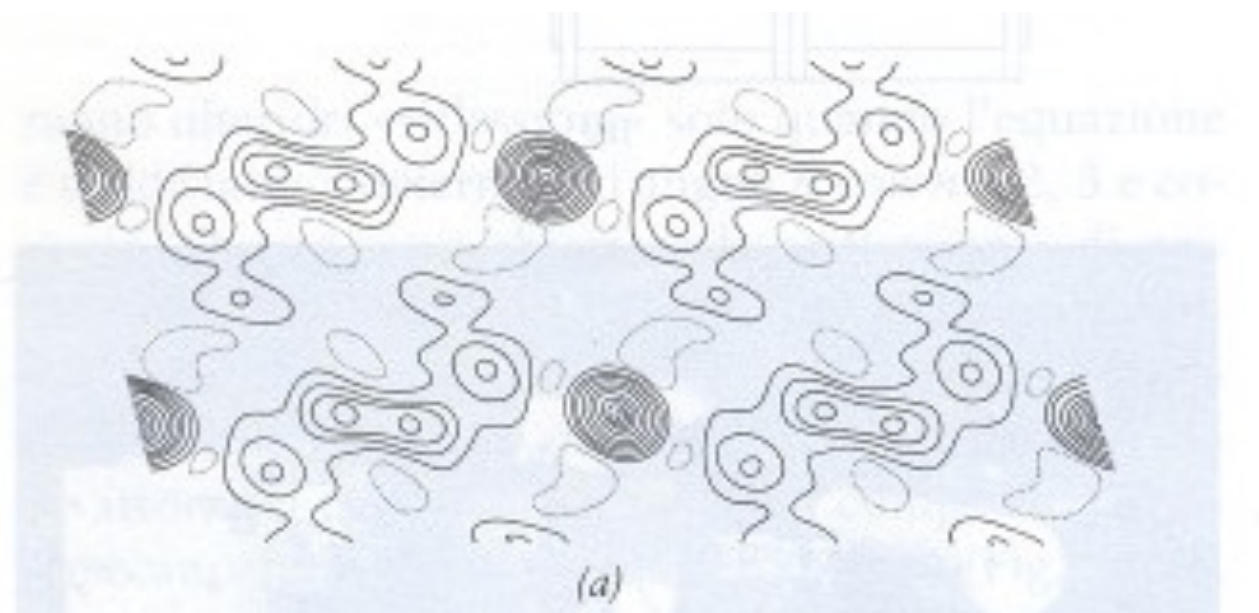
Diffrattometro a Cristallo Singolo



(a)



(b)
Mineralogia



Diffrazione da Polveri

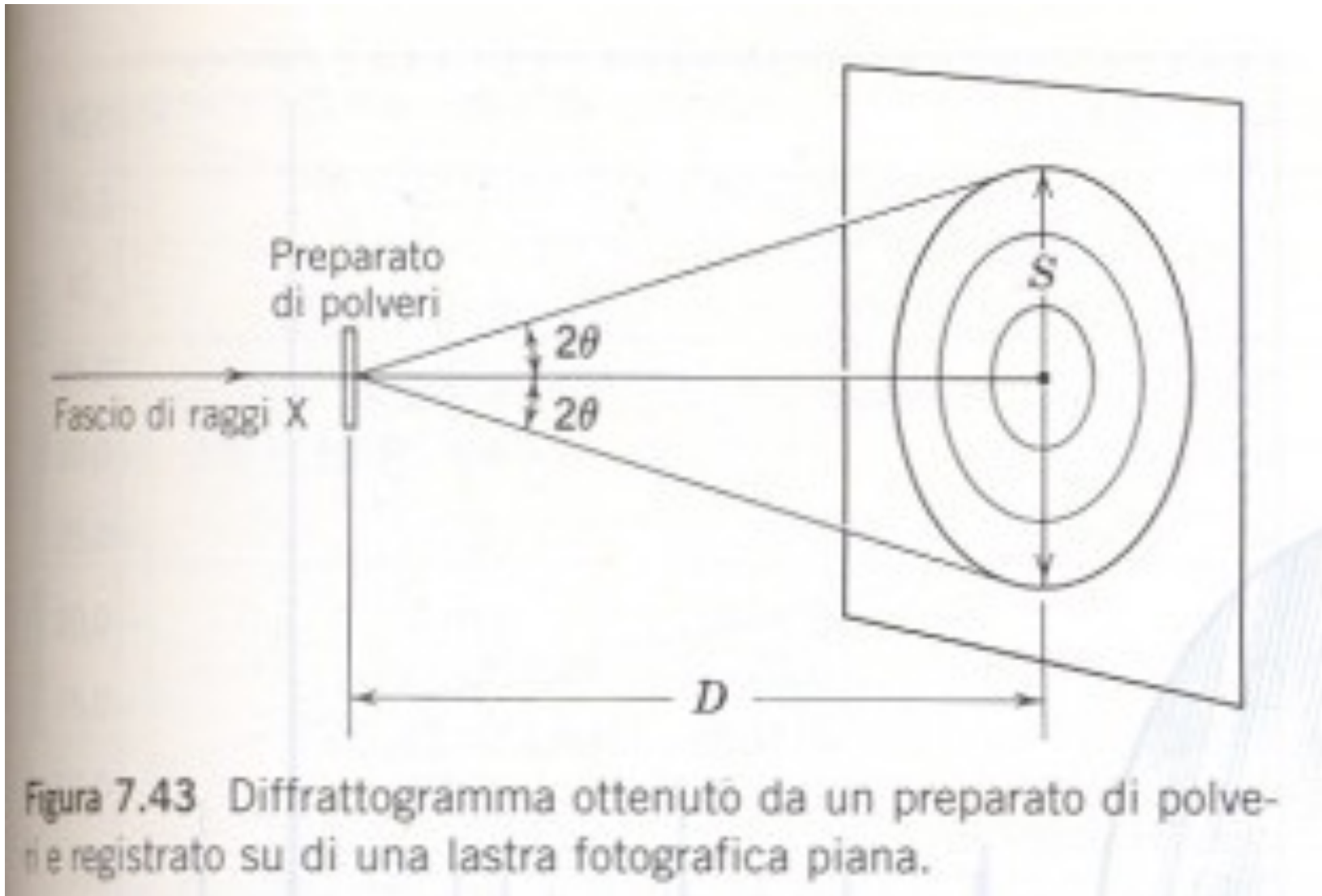


Figura 7.43 Diffrattogramma ottenuto da un preparato di polveri e registrato su di una lastra fotografica piana.

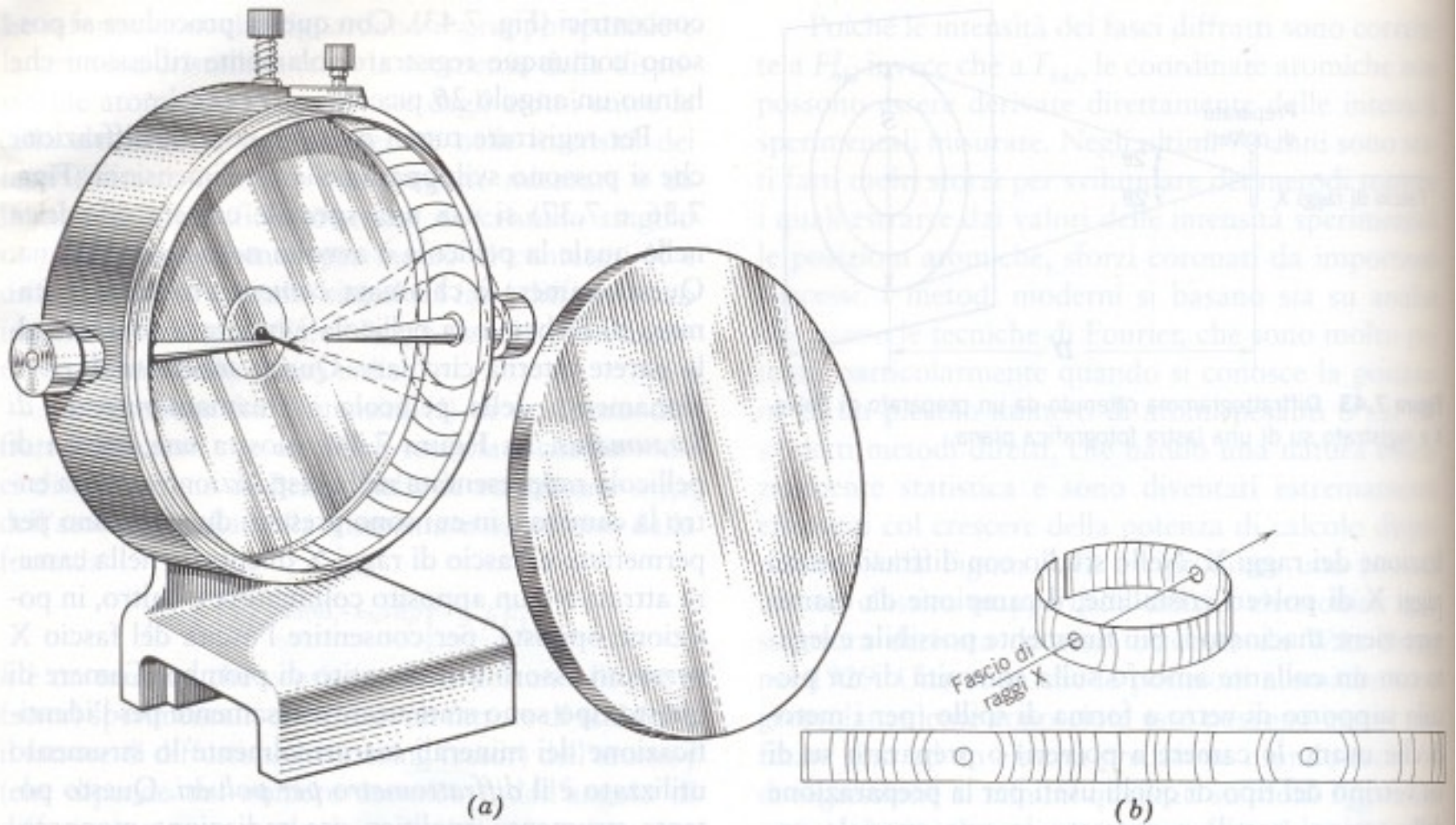


Figura 7.44 (a) Camera di diffrazione per polveri con un portacampione a forma di spillo posto al centro e una pellicola fotografica avvolta nella parte cilindrica interna della camera. (b) La

striscia di pellicola fotografica con linee curve che rappresentano le «riflessioni» coniche prodotte all'interno della camera.




Fascio di raggi X incidente

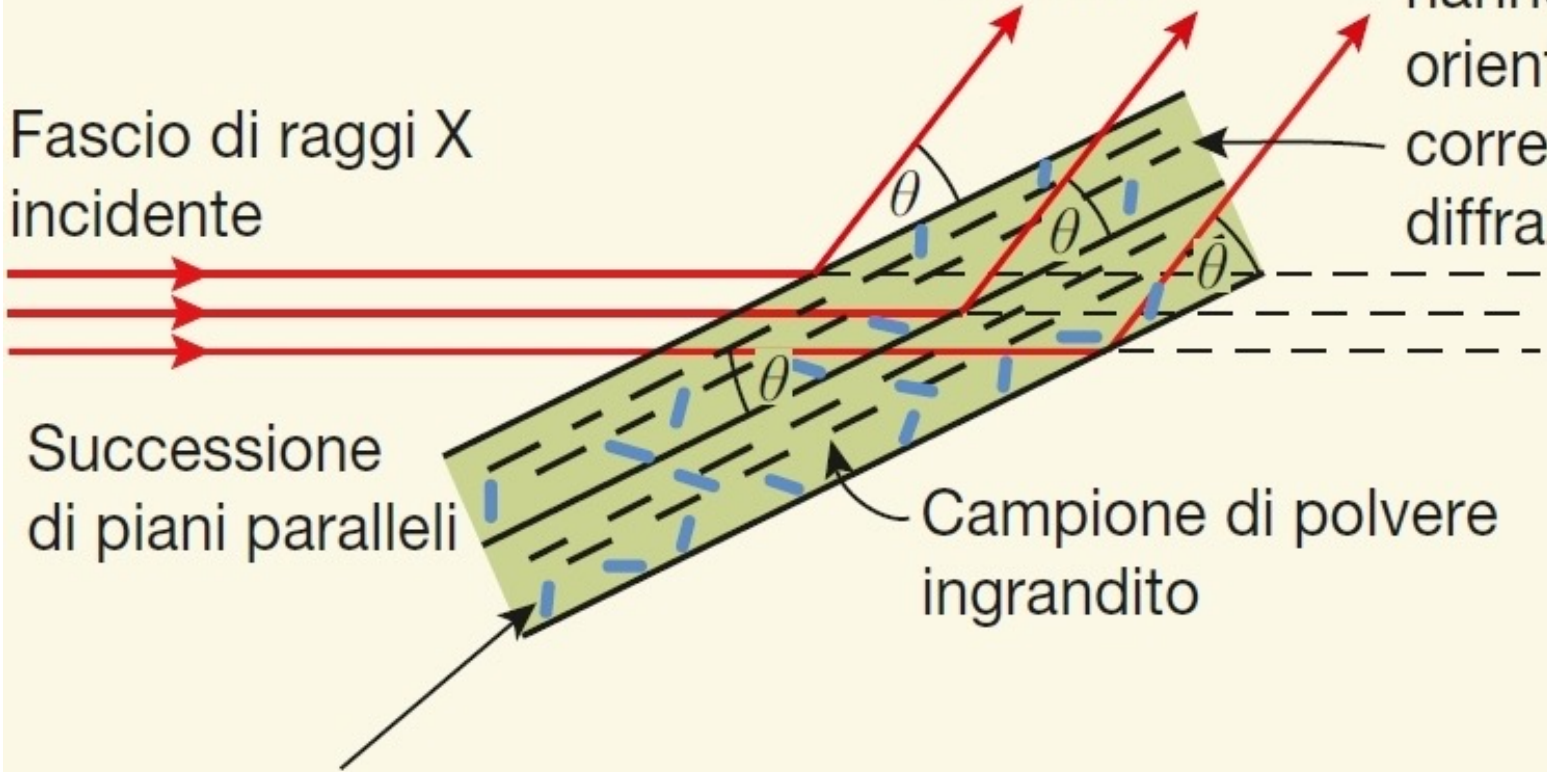
Fascio di raggi X diffratto

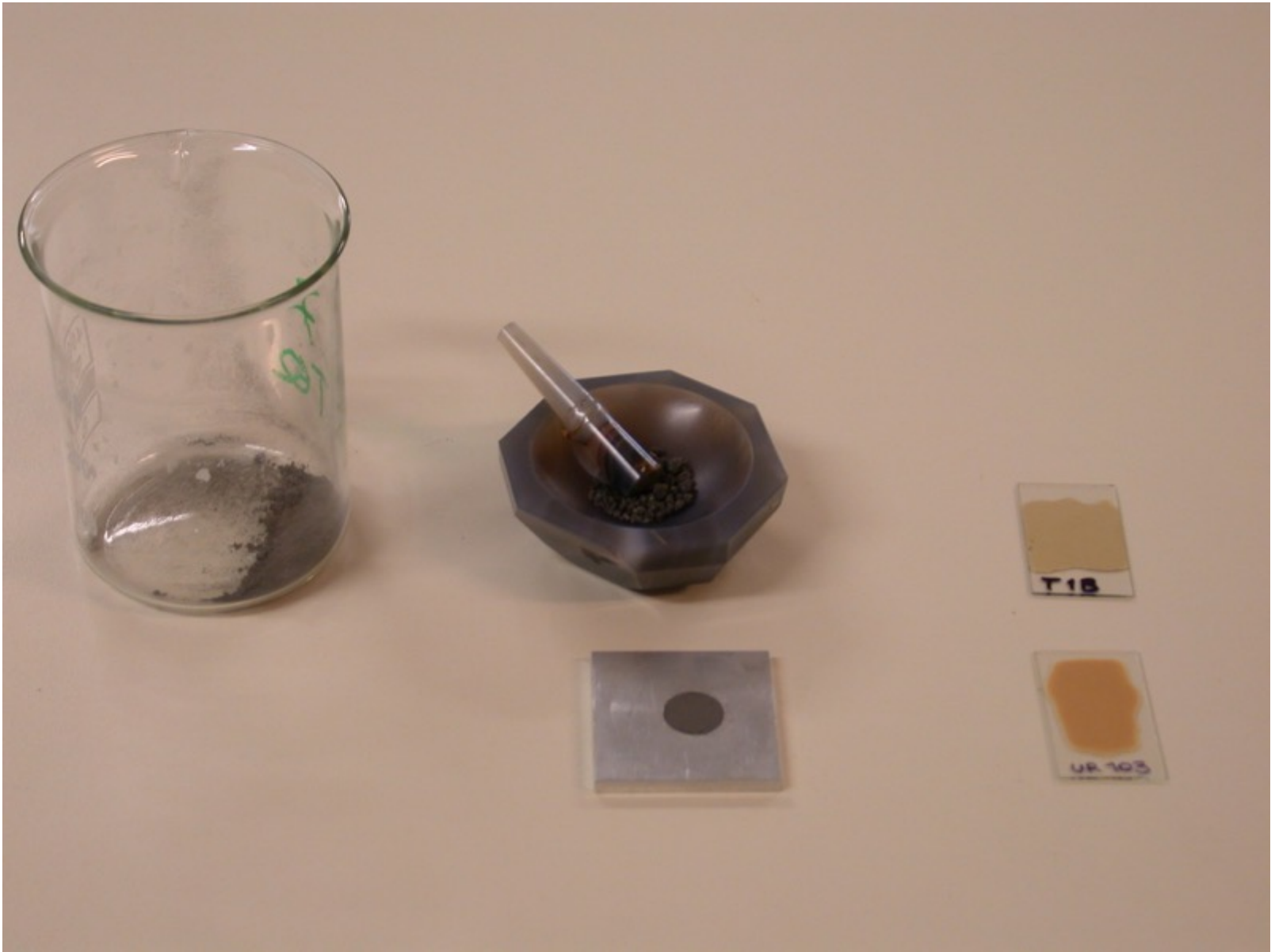
I trattini neri rappresentano particelle che hanno orientamento corretto per dare diffrazione

Successione di piani paralleli

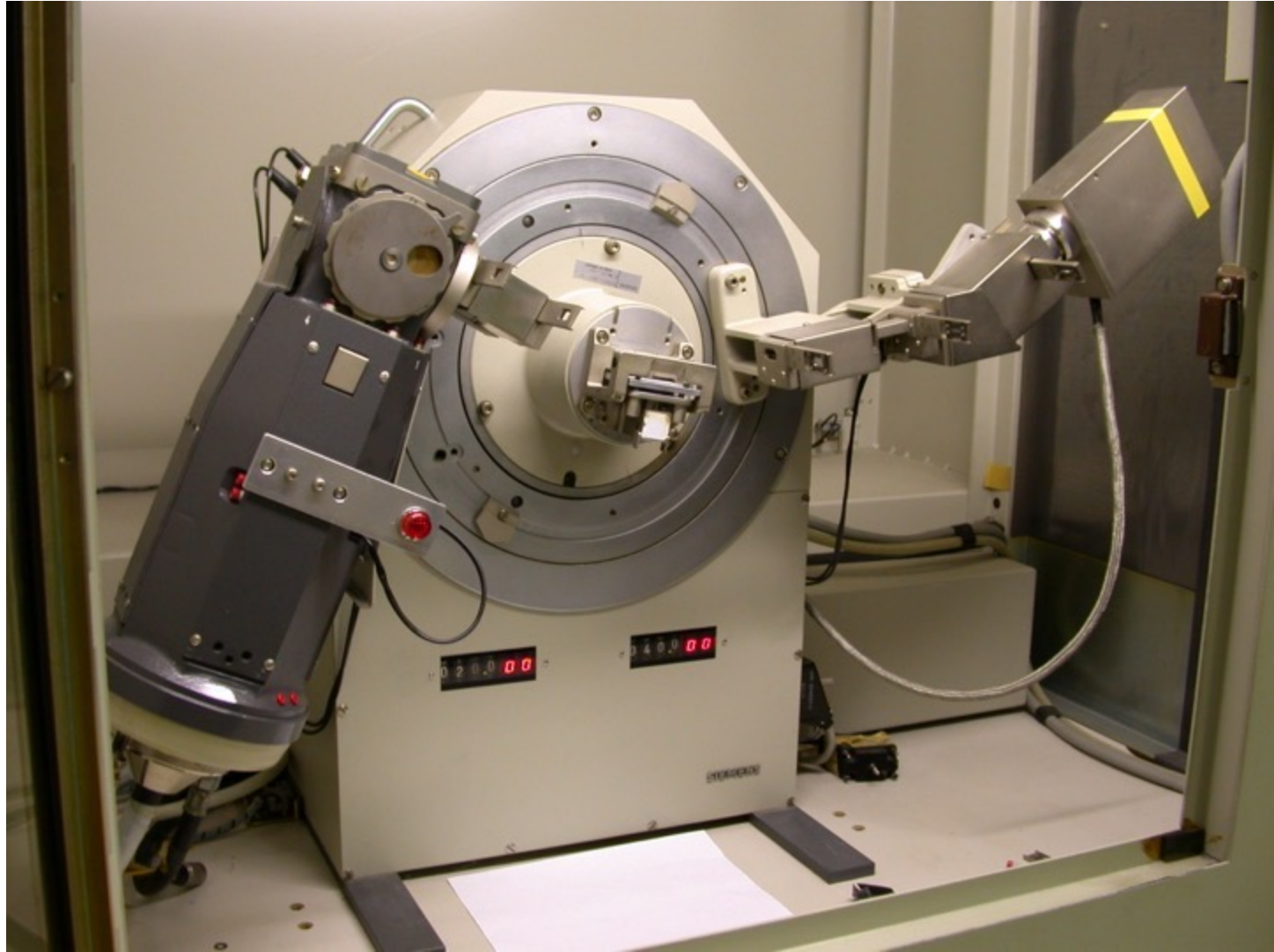
Campione di polvere ingrandito

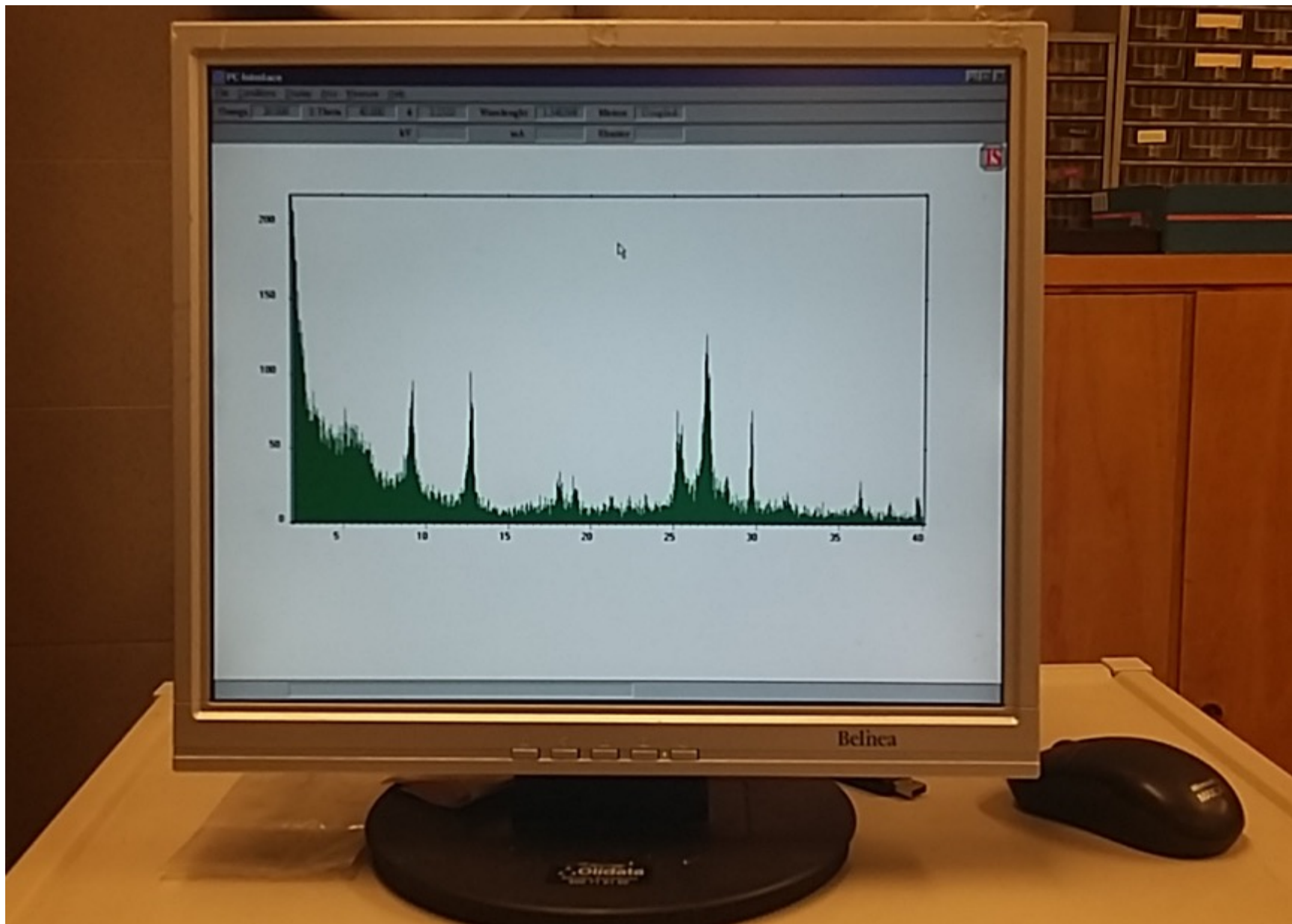
 I trattini blu rappresentano granuli orientati casualmente e che non sono nell'orientazione corretta per dare diffrazione

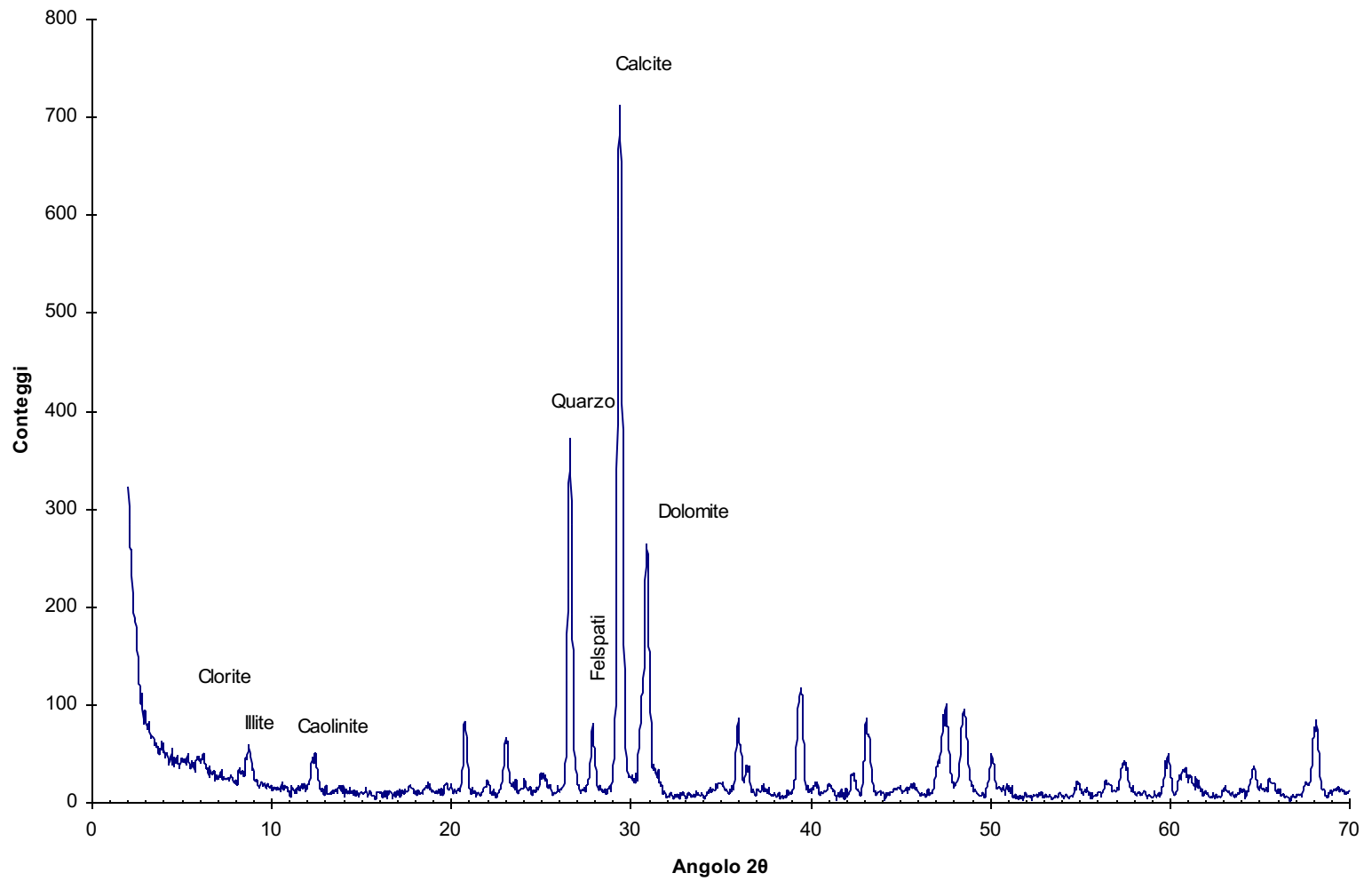


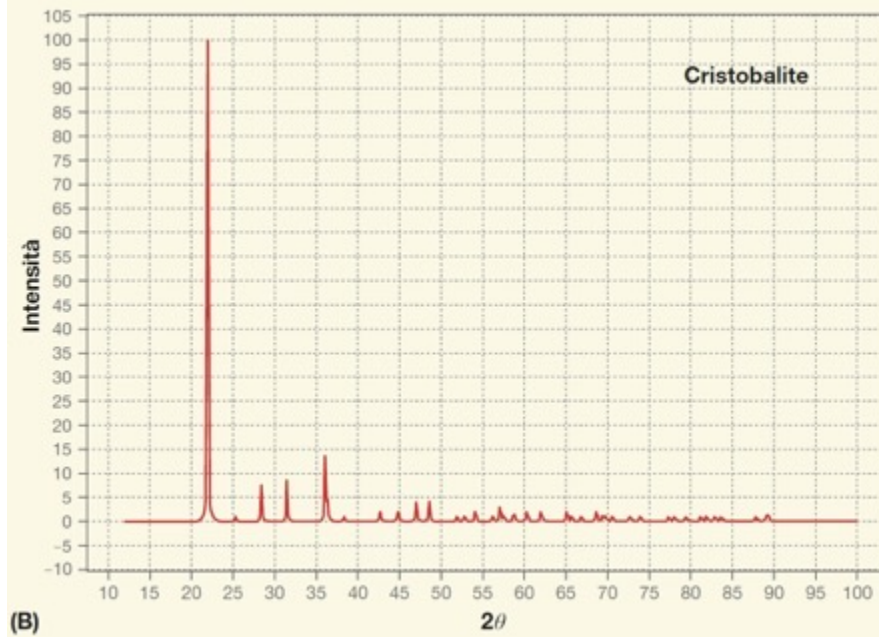
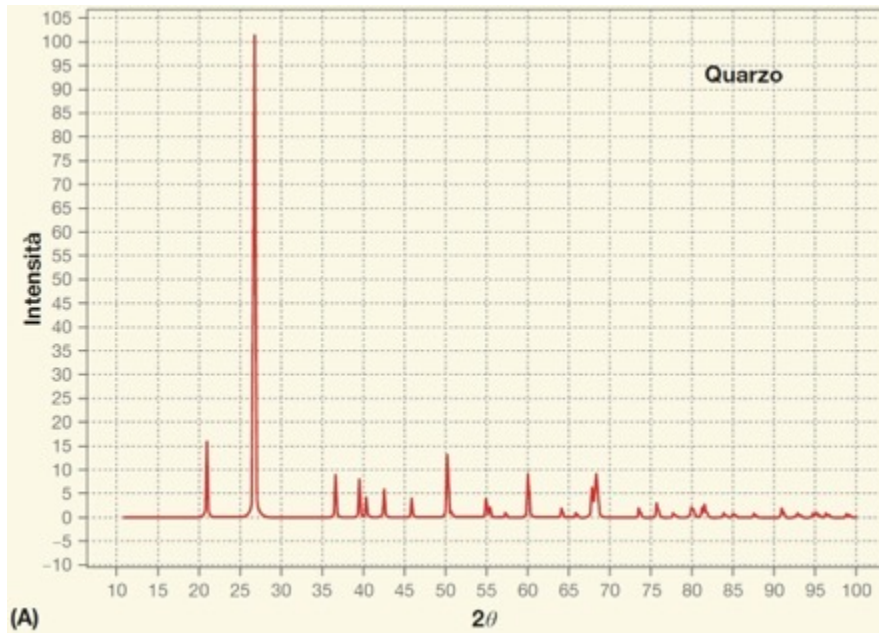


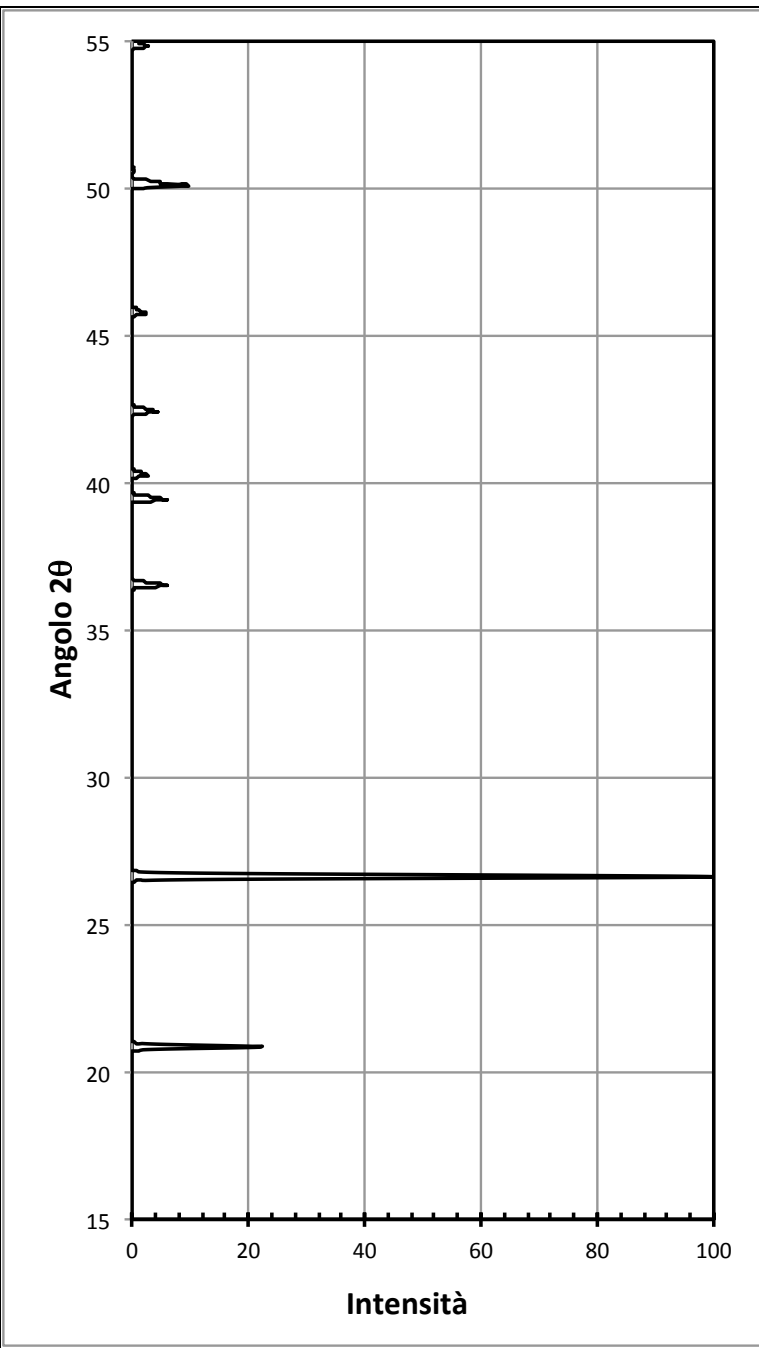




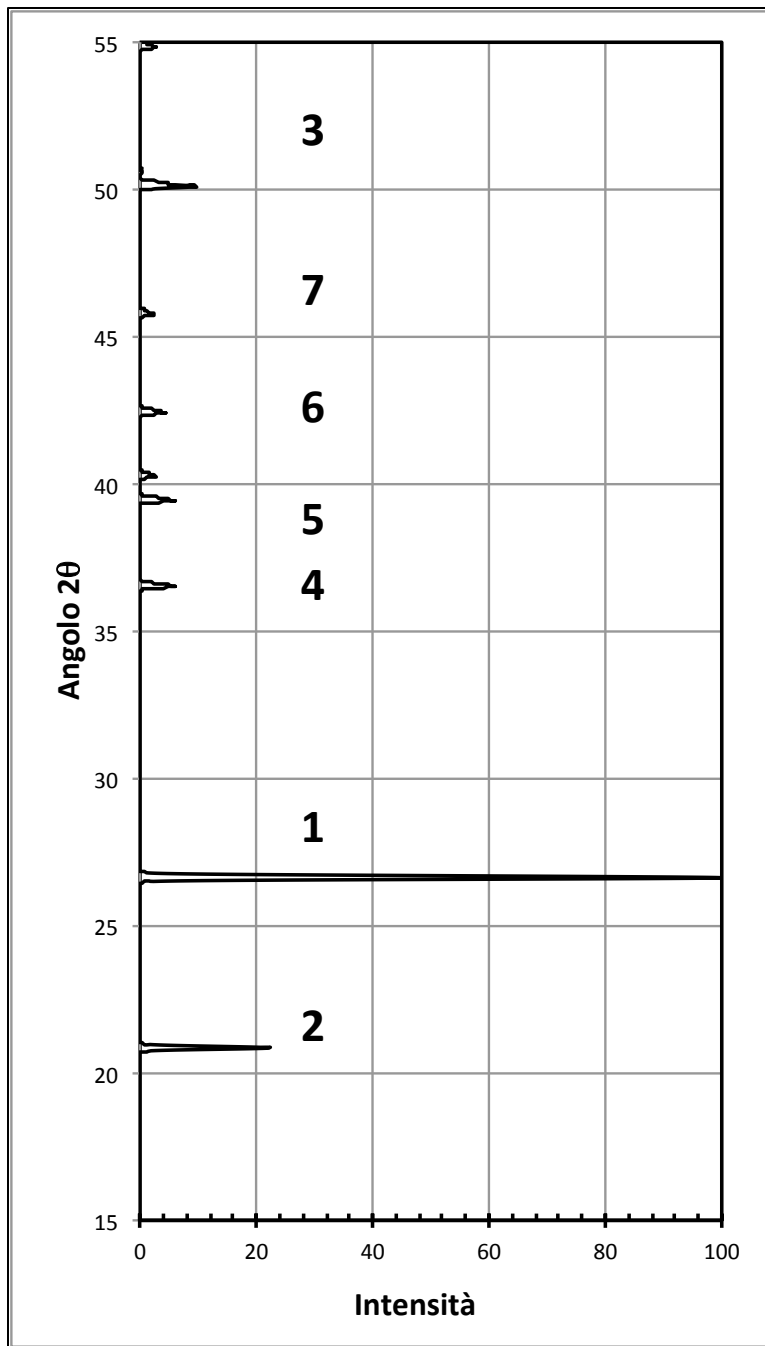








2θ	$d \text{ \AA}$	I
50.15	1.817	15
45.60	1.980	5
42.50	2.128	8
39.50	2.280	10
36.60	2.460	10
26.70	3.340	100
20.90	4.260	22



	2θ	$d \text{ \AA}$	I
1)	26.70	3.340	100
2)	20.90	4.260	22
3)	50.15	1.817	15
4)	39.50	2.280	10
5)	36.60	2.460	10
6)	42.50	2.128	8
7)	45.60	1.980	5

DIFFRAZIONE DELLE POLVERI

L'identificazione di fasi cristalline, avviene per confronto degli effetti di diffrazione con quelli di un apposito schedario, aggiornato dal J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Lo schedario è diviso in due grandi sezioni, una organica ed una inorganica. Da quest'ultima è stata estratta la sottosezione relativa alle fasi minerali.

Nello schedario relativo alle fasi minerali sono presenti:

- 1) Elenco alfabetico dei tipi mineralogici.
- 2) Elenco alfabetico secondo la composizione chimica.
- 3) Indice di ricerca secondo **Hanawalt**, basato sui tre effetti di diffrazione più intensi con $2\theta < 90^\circ$.

Descrizione ed uso dell'indice di Hanawalt.

L'indice è diviso in 87 sezioni: nella prima vi sono i minerali con $d(hkl)$ di uno dei tre effetti di diffrazione più intensi compreso tra 999.99 e 10.00 Å, nella seconda tra 9.99 e 8.00 Å, nella terza tra 7.99 e 7.00 Å, ..., nella penultima tra 1.39 e 1.20 Å e nell'ultima tra 1.19 e 1.00 Å.

DIFFRAZIONE DELLE POLVERI

Ad ogni minerale compete una riga, in cui è riportato nell'ordine:

- 1) un simbolo (*=dati molto buoni; c=dati calcolati; o=dati meno buoni dei precedenti; i=spettro indicizzato; nessun simbolo=dati peggiori rispetto ai precedenti).
- 2) In neretto i $d(hkl)$ relativi ai tre effetti di diffrazione più intensi, seguiti, in carattere normale, dai successivi cinque effetti di diffrazione più intensi dell'intero spettro, in ordine decrescente d'intensità.
- 3) Le intensità relative (in basso a destra di ogni $d(hkl)$) di ciascun effetto di diffrazione ($I_{max}=10$ viene rappresentato con una X, se presente una "g" significa che l'intensità è superiore a 10; normalmente le intensità si rapportano a 100, ma per ragioni di spazio e semplicità le intensità vengono divise per dieci e approssimate all'intero).
- 4) Il codice d'identificazione della scheda contenente tutti i dati del minerale.
- 5) La formula del minerale.

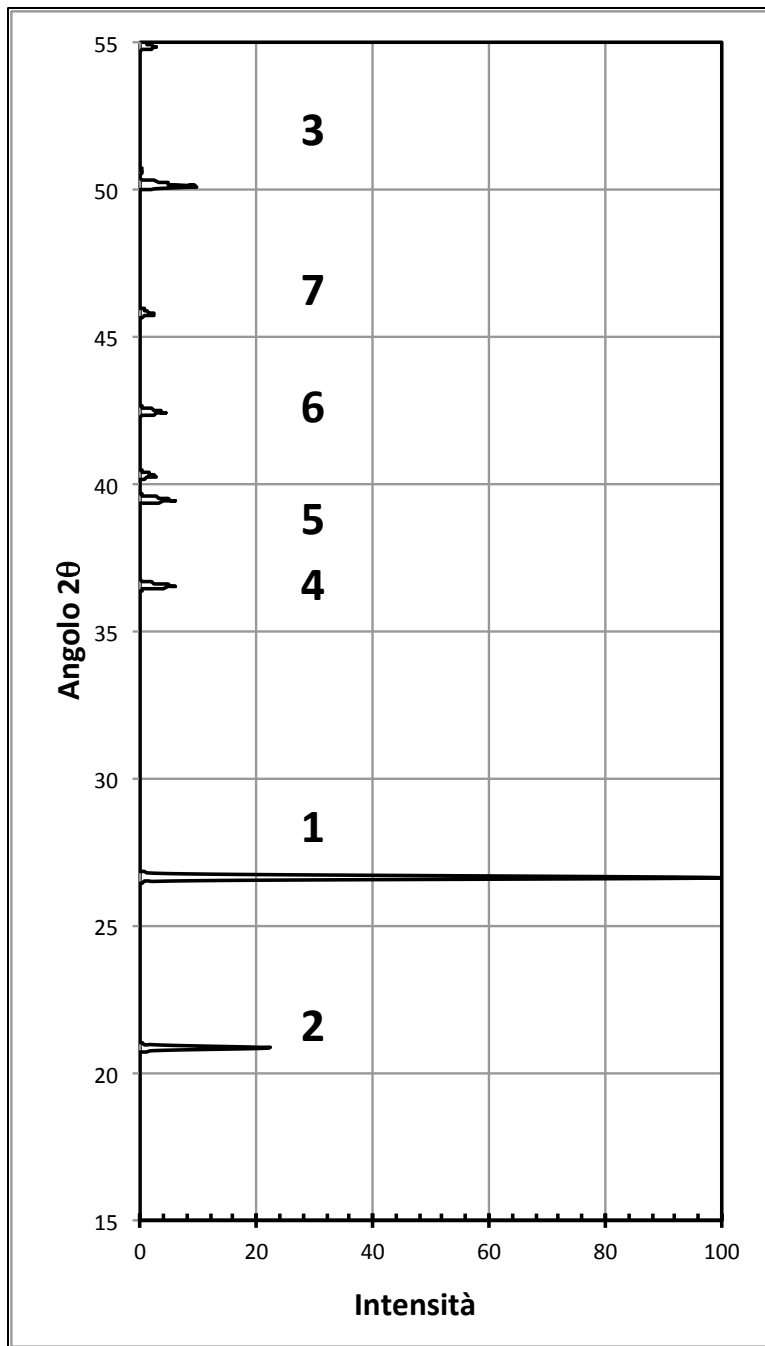
DIFFRAZIONE DELLE POLVERI

L'indice di Hanawalt viene consultato in base ai $d(hkl)$ dei tre effetti di diffrazione più intensi (quelli in neretto). Uno dei tre $d(hkl)$, generalmente quello più intenso, serve per identificare una delle 87 sezioni, col secondo si cerca di identificare una o più righe scorrendo la seconda colonna dell'indice, che è l'unica ordinata per $d(hkl)$ decrescenti. Trovata così una o più righe, s'identifica il minerale aiutandosi con il primo ed il terzo effetto di diffrazione più intensi, confrontati con quelli presenti nella prima e terza colonna. La conferma finale si ha dal confronto con gli altri cinque effetti di diffrazione presenti, tenuto conto anche delle intensità relative dei vari effetti di diffrazione.

DIFFRAZIONE DELLE POLVERI

Per considerare l'errore nella determinazione dei $d(hkl)$, ogni sezione ha un certo grado di sovrapposizione con la sezione precedente e seguente. Per considerare anche dell'errore relativo alla determinazione dell'intensità degli effetti di diffrazione (causata da diversità di tecniche, da orientazioni particolari, ecc.), per ogni minerale sono presenti tre combinazioni delle sei possibili e relative a d_1, d_2, d_3 e cioè: $d_1-d_2, d_2-d_3, d_3-d_1$.

Individuato il minerale in esame si legge il relativo numero di scheda e si procede al confronto di tutti i $d(hkl)$ misurati.



	2θ	$d \text{ \AA}$	I
1)	26.70	3.340	100
2)	20.90	4.260	22
3)	50.15	1.817	15
4)	39.50	2.280	10
5)	36.60	2.460	10
6)	42.50	2.128	8
7)	45.60	1.980	5

*	3.30x	4.43 ₁	2.52 ₁	1.71 ₄	2.07 ₂	1.91 ₁	1.65 ₁	1.75 ₁	Zircon	ZrSiO ₄	6- 266
	3.34 ₁	4.42x	10.1 ₁	1.48 ₈	2.56 ₈	1.68 ₈	1.28 ₁	1.23 ₁	Hallaysite, 10A	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·2H ₂ O	9- 451
i	3.39x	4.41 ₇	3.22 ₇	3.09 ₃	2.65 ₃	2.39 ₃	8.02 ₄	2.75 ₄	Gillespite	BaFeSi ₄ O ₁₀	3- 402
i	3.32 ₁	4.38 ₄	6.93x	4.22 ₄	3.48 ₄	4.87 ₄	2.32 ₄	3.20 ₃	Caysichite	(Y,Ca) ₄ (CO ₃) ₂ Si ₄ O ₁₀ ·4H ₂ O	26-1394
i	3.38 ₈	4.31x	2.64x	2.50 ₈	2.22 ₈	1.51 ₈	2.42 ₄	1.97 ₈	Montroseite	VO(OH)	11- 152
*	3.37x	4.28 ₁	1.84 ₁	1.55 ₁	2.47 ₁	2.31 ₁	1.39 ₁	1.39 ₁	Berlinite syn	AlPO ₄	10- 423
*	3.34x	4.27 ₄	3.19 ₂	2.70 ₂	7.28 ₂	4.91 ₂	1.82 ₂	3.13 ₁	Gismondine	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O	20- 452
i	3.34x	4.26 ₈	2.13 ₈	7.40 ₄	2.57 ₄	2.03 ₄	3.49 ₄	2.24 ₄	Despujolsite	Ca ₂ Mn(SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	20- 226
i	3.34x	4.26 ₇	2.13 ₄	7.40 ₃	3.49 ₃	2.58 ₃	2.24 ₃	2.21 ₁	Schaurteite	Ca ₂ Ge(SO ₄) ₂ (OH) ₄ ·4H ₂ O	19- 225
*	3.34x	4.26 ₄	1.82 ₂	1.54 ₂	2.46 ₁	2.28 ₁	1.38 ₁	2.13 ₁	Quartz, low	α-SiO ₂	5- 490
i	3.39 ₁	4.25 ₇	2.81x	3.97 ₇	3.12 ₇	2.59 ₇	1.72 ₂	6.51 ₃	D'Ansite syn	Na ₂ MgCl ₂ (SO ₄) ₁₀	12- 196
i	3.31 ₄	4.24x	2.62 ₈	2.17 ₄	2.85 ₃	2.97 ₄	1.87 ₂	1.75 ₂	Rodalquilarite	Fe ₂ H ₂ (TeO ₃) ₄ Cl	20- 536
o	3.36x	4.23 ₁	1.64 ₁	2.72 ₄	2.44 ₃	2.22 ₃	1.93 ₂	3.14 ₂	Ilsemannite	Mo ₂ O ₈ ·xH ₂ O	21- 574
i	3.31 ₈	4.23 ₄	6.95x	3.02 ₄	2.88 ₃	2.15 ₃	1.96 ₃	1.89 ₃	Boarsite	Be ₂ As ₂ O ₄ (OH) ₄ ·4H ₂ O	15- 378
i	3.37 ₇	4.22x	8.45 ₁	2.89 ₄	3.31 ₃	2.81 ₄	2.73 ₄	2.28 ₄	Leucospherite	Na ₄ BaB ₂ Ti ₂ Si ₁₀ O ₃₀	25- 784

5 - 0490

d	3.34	4.26	1.82	4.26	α -SiO ₂ Silicon Oxide	Quartz, low	★			
1/1 ₁	100	35	17	35						
Rad. CuK α , λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off 1/1 ₁ Diffractometer 1/1 cor. \approx 3.6 Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 3, 24 (1954)					d A	1/1 ₁	hkl	d A	1/1 ₁	hkl
Sys. Hexagonal S.G. P3 ₁ ,221 (152,154)					4.26	35	100	1.228	2	220
a ₀ 4.913 b ₀ c ₀ 5.405 A C 1.10					3.343	100	101	1.1997	5	213
a β y Z 3 D \times 2.647					2.458	12	110	1.1973	2	221
Ref. Ibid.					2.282	12	102	1.1838	4	114
c α n ω β 1.544 e γ 1.553 Sign +					2.237	6	111	1.1802	4	310
2V D 2.6556 mp Color Colorless					2.128	9	200	1.1530	2	311
Ref. Ibid.					1.980	6	201	1.1408	<1	204
					1.817	17	112	1.1144	<1	303
					1.801	<1	003	1.0816	4	312
					1.672	7	202	1.0636	1	400
					1.659	3	103	1.0477	2	105
					1.608	<1	210	1.0437	2	401
					1.541	15	211	1.0346	2	214
Sample from Lake Toxaway, N.C. Spect. anal.: <0.01% Al; <0.001% Ca, Cu, Fe, Hg.					1.453	3	113	1.0149	2	223
Low quartz is form stable at room temperature.					1.418	<1	300	0.9896	2	402, 115
There are many other polymorphs.					1.382	7	212	.9872	2	313
Merck Index, 8th Ed. p. 946.					1.375	11	203	.9781	<1	304
X-ray pattern at 25°C.					1.372	9	301	.9762	1	320
					1.288	3	104	.9607	2	321
					1.256	4	302	Plus 25 reflections		

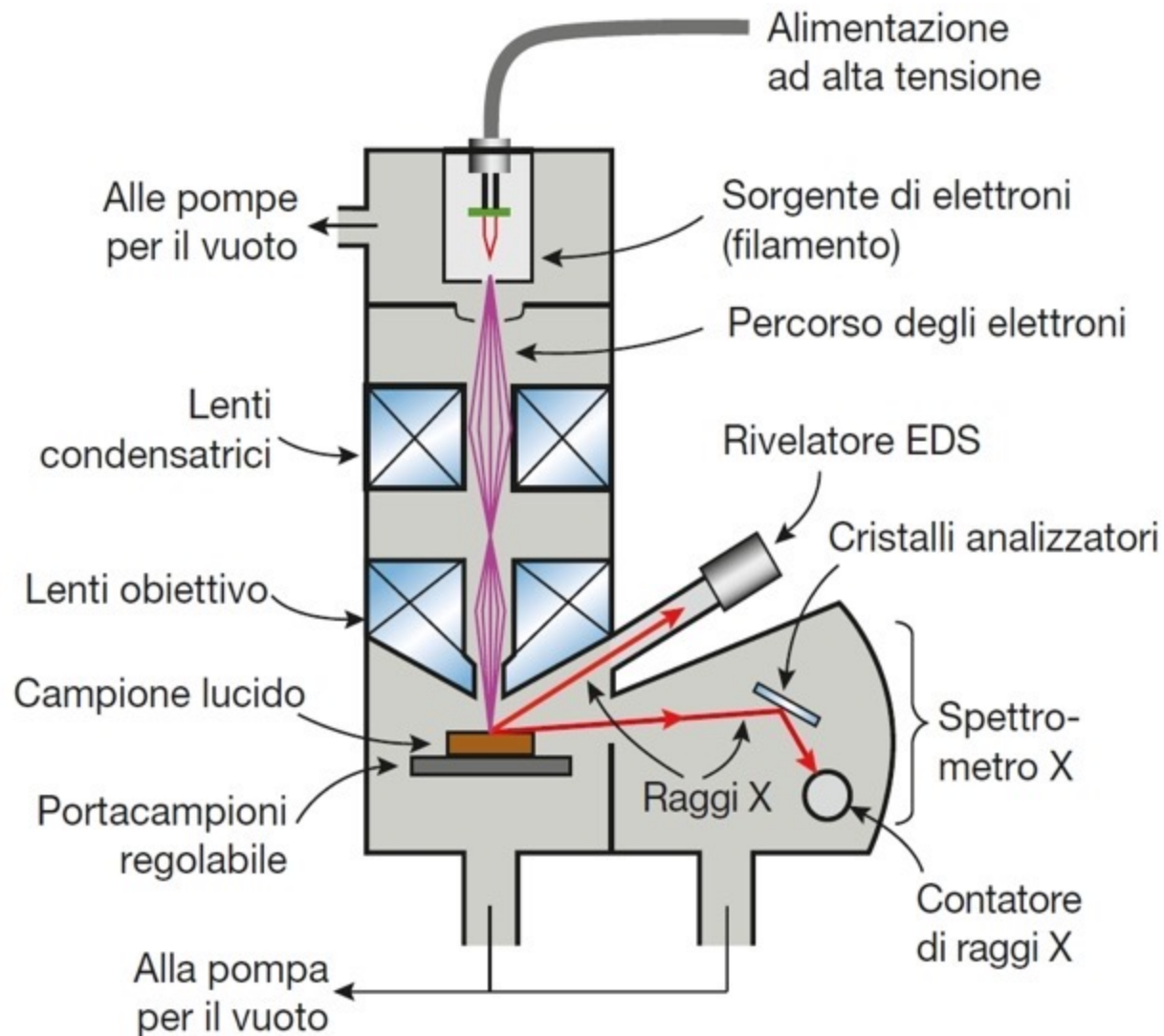


Figura 3.21 Schema di microsonda elettronica (EMPA). Si osserva la colonna elettron-ottica e due possibili rivelatori per l'analisi dei raggi X (spettrometro per raggi X e rivelatore EDS).

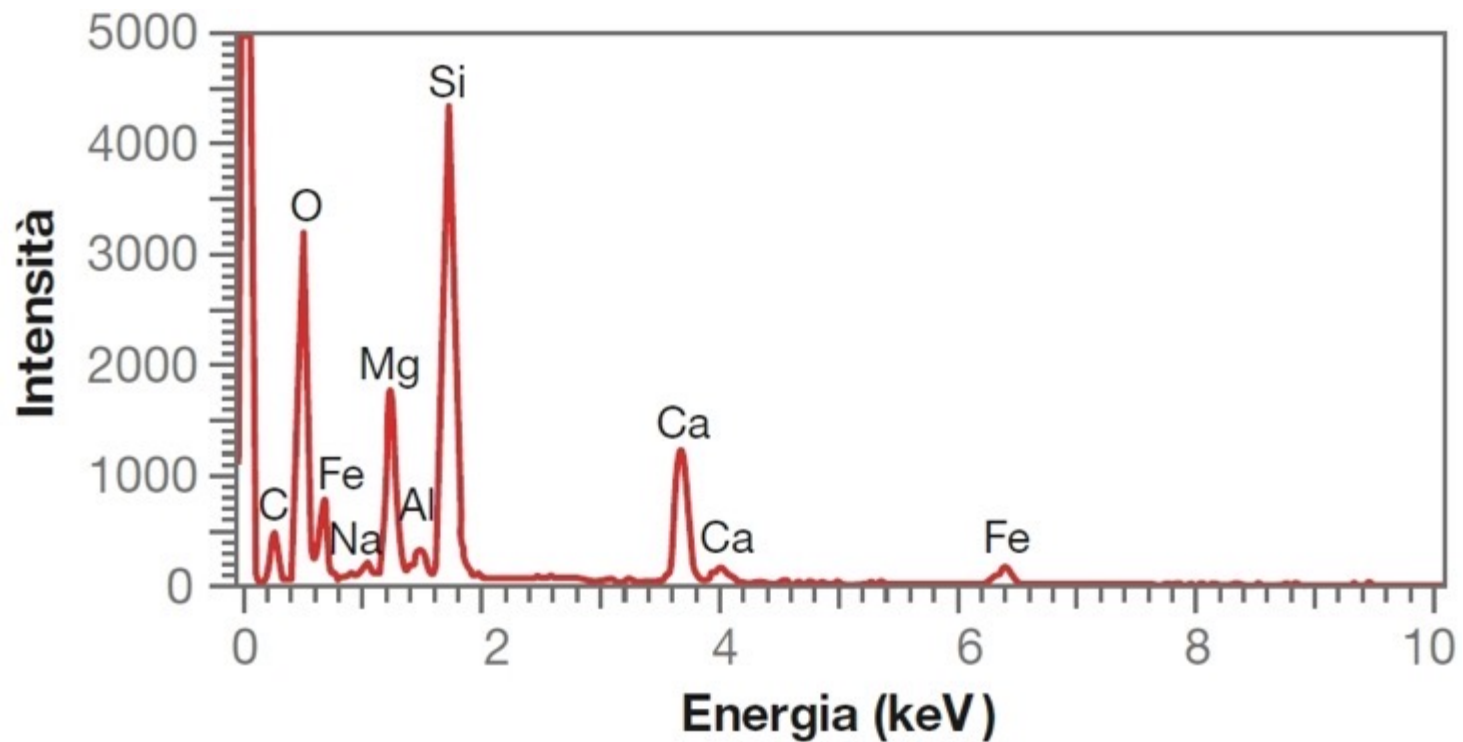


Figura 3.22 Spettro con gli elementi presenti nell'augite, ottenuto con un rivelatore a dispersione di energia (EDS) installato su di una microsonda (EMPA). Questo spettro qualitativo consente di individuare la presenza di O, Si, Ca, Al, Fe, Mg e Na. Il picco del carbonio, C, è dovuto a un sottilissimo rivestimento (di carbonio) applicato alla superficie del campione per renderla conduttiva. (Mike Spilde, Istituto di meteoritica, Università del New Mexico.)

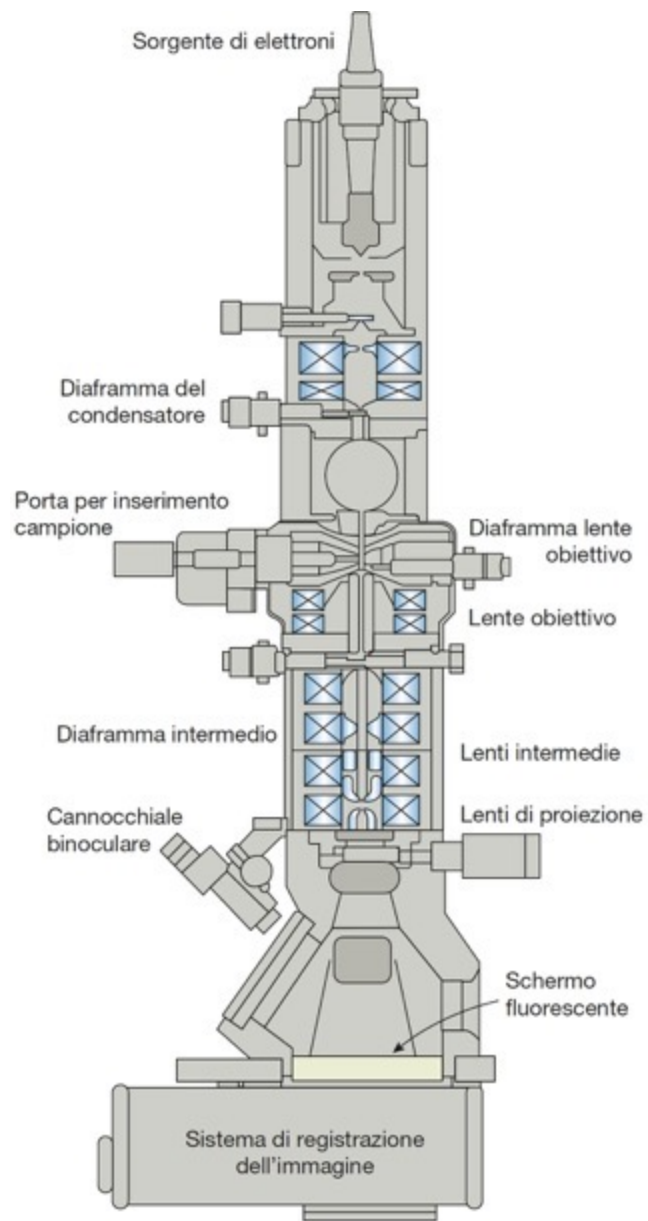


Figura 3.23 Schema di microscopio elettronico a trasmissione (TEM). Le lenti sono elettromagnetiche.