

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.

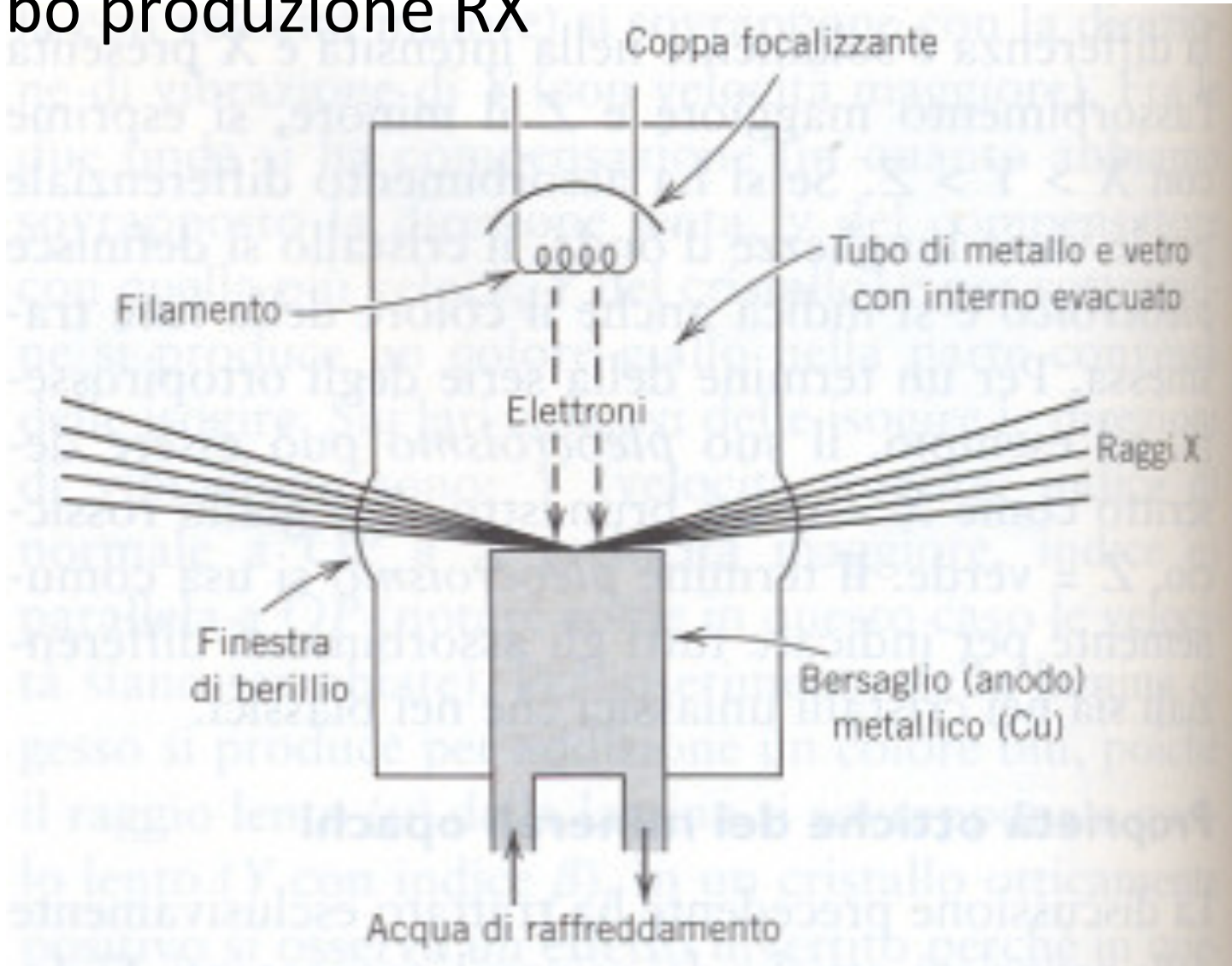
$$E=h\nu=hc/\lambda$$

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

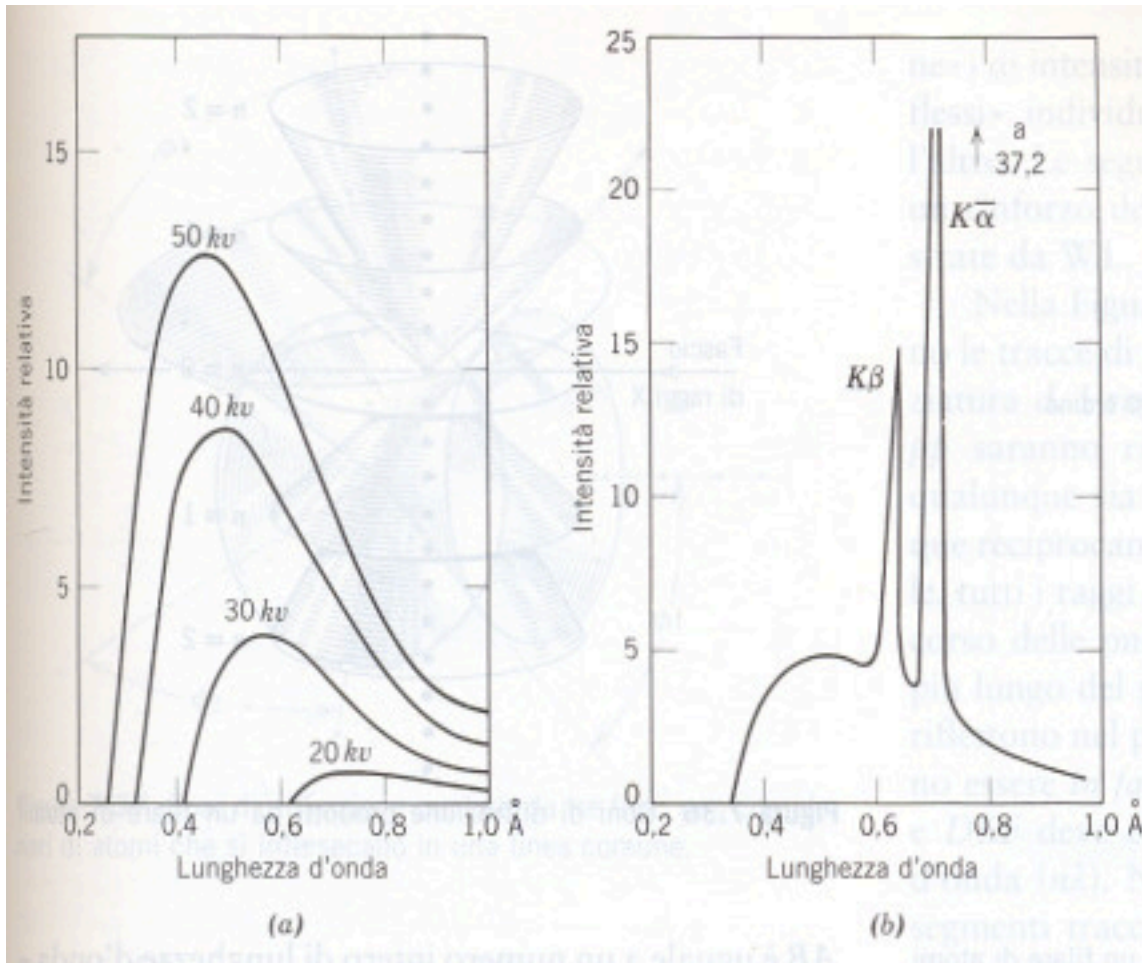


Figura 7.33 Esempi di spettri X. (a) Distribuzione delle intensità in funzione della lunghezza d'onda per lo spettro continuo del tungsteno a varie tensioni di accelerazione. (b) Spettro X del molibdeno con i picchi dello spettro caratteristico sovrapposti allo spettro continuo (da Ulrey, C.T., 1918,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

Legge di Bragg

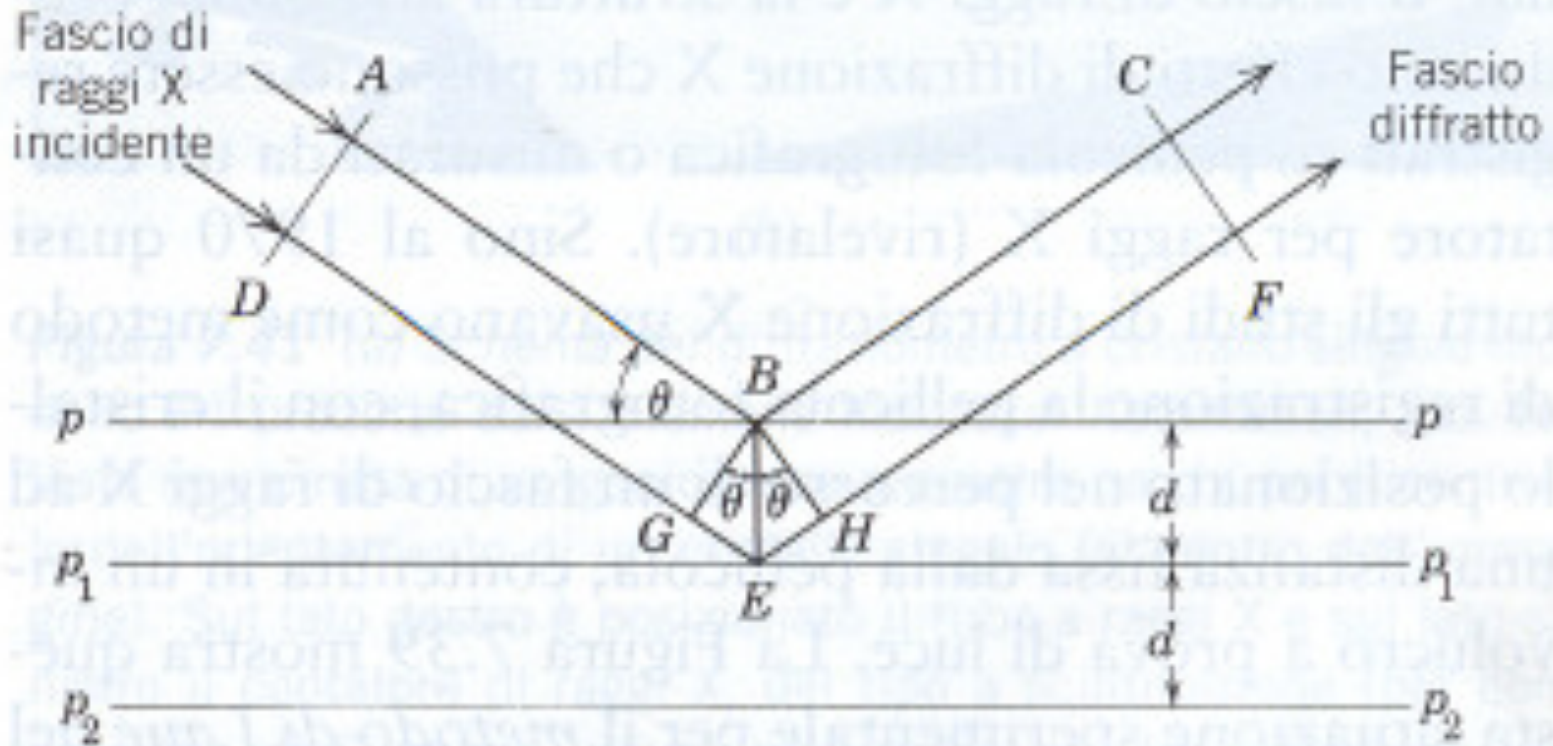
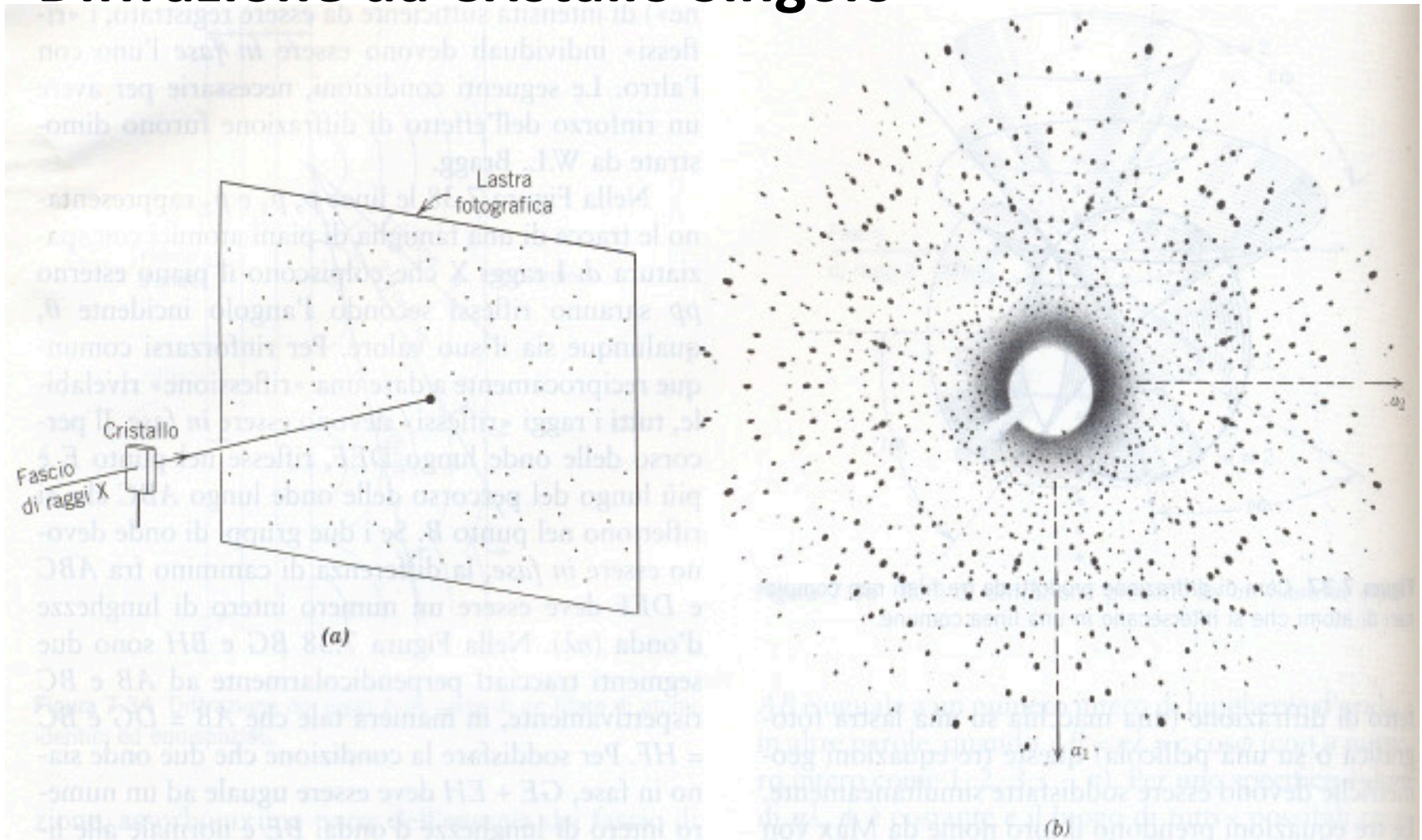


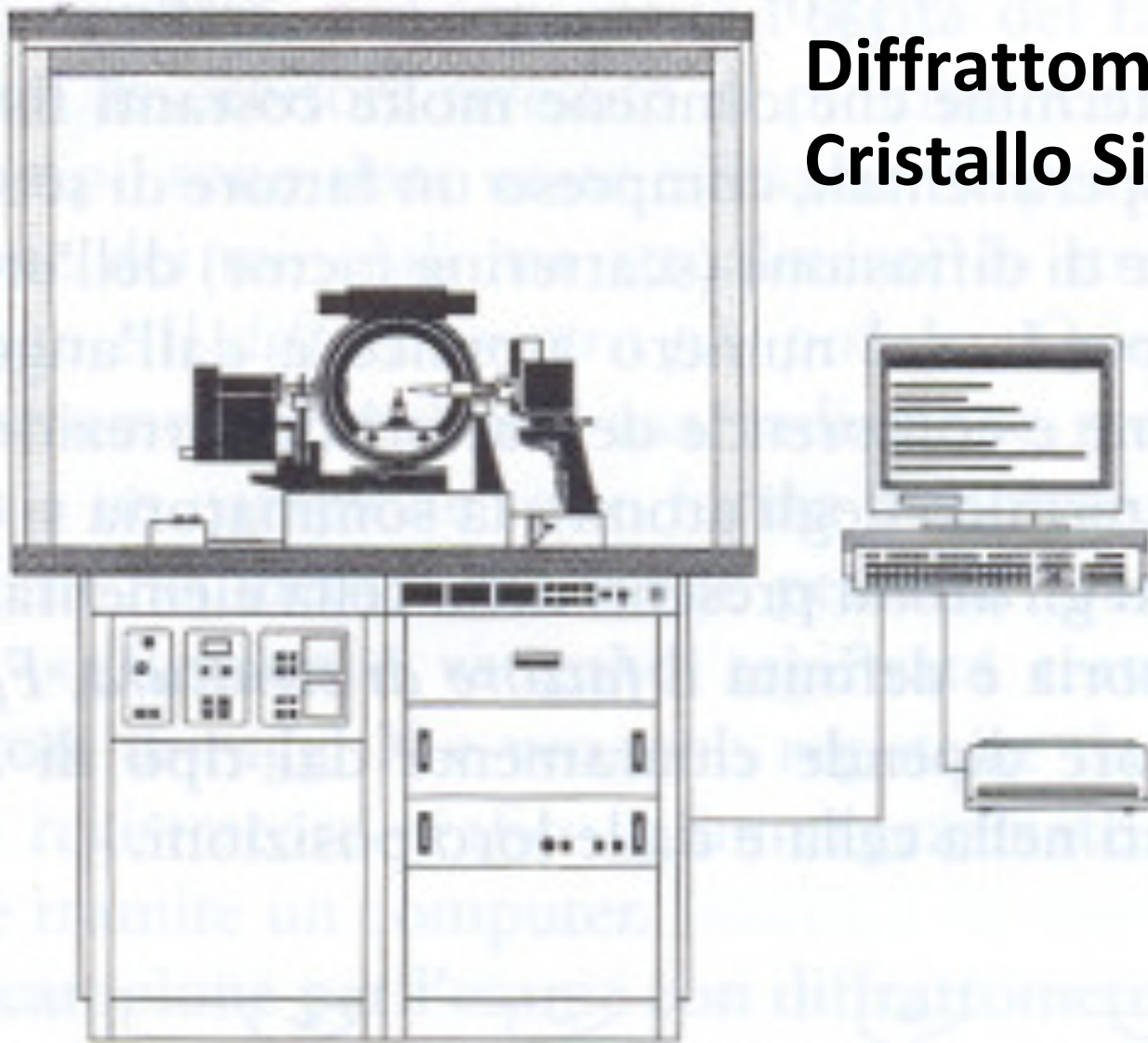
Figura 7.38 Geometria della «riflessione» dei raggi X.

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

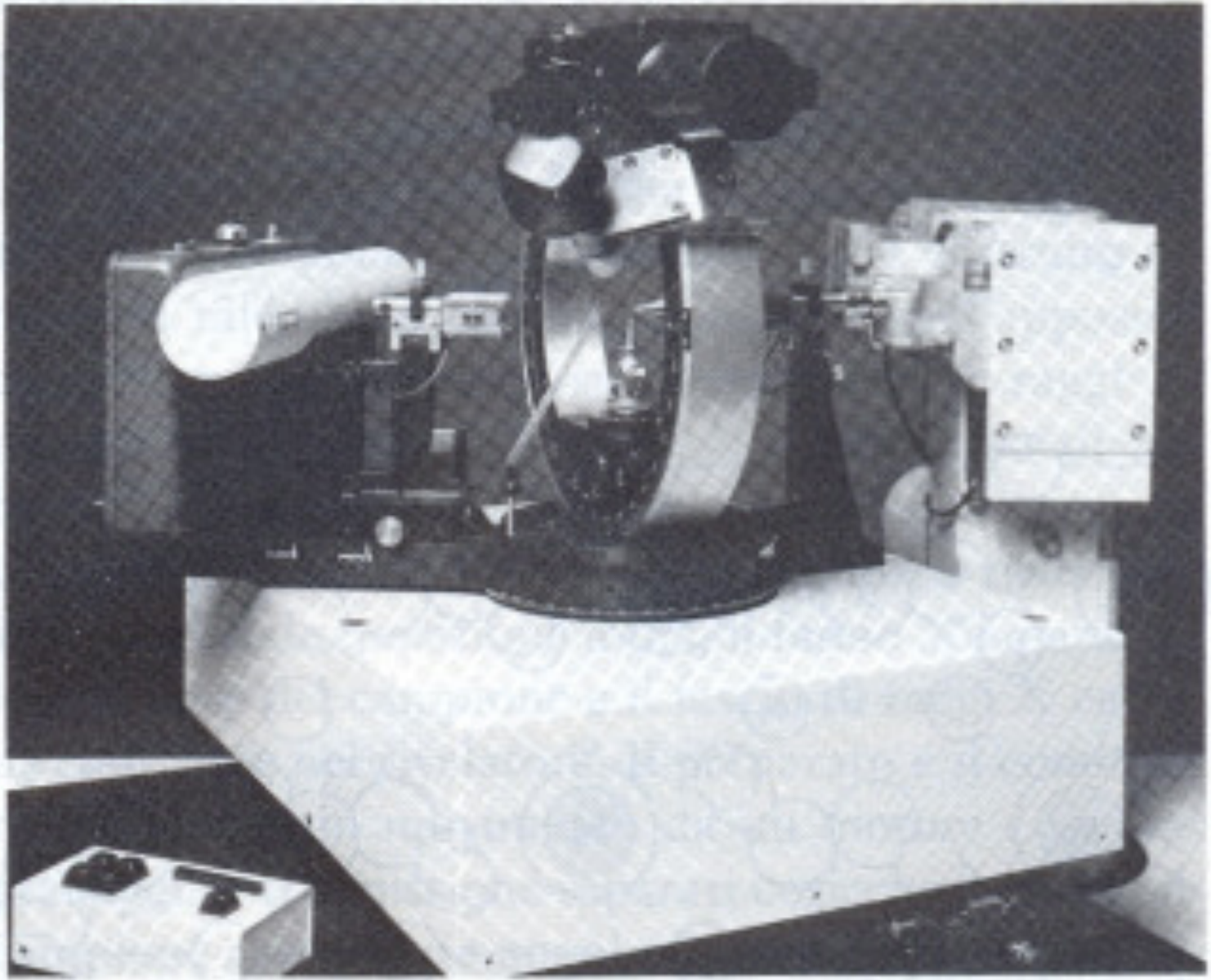
Diffrazione da Cristallo Singolo



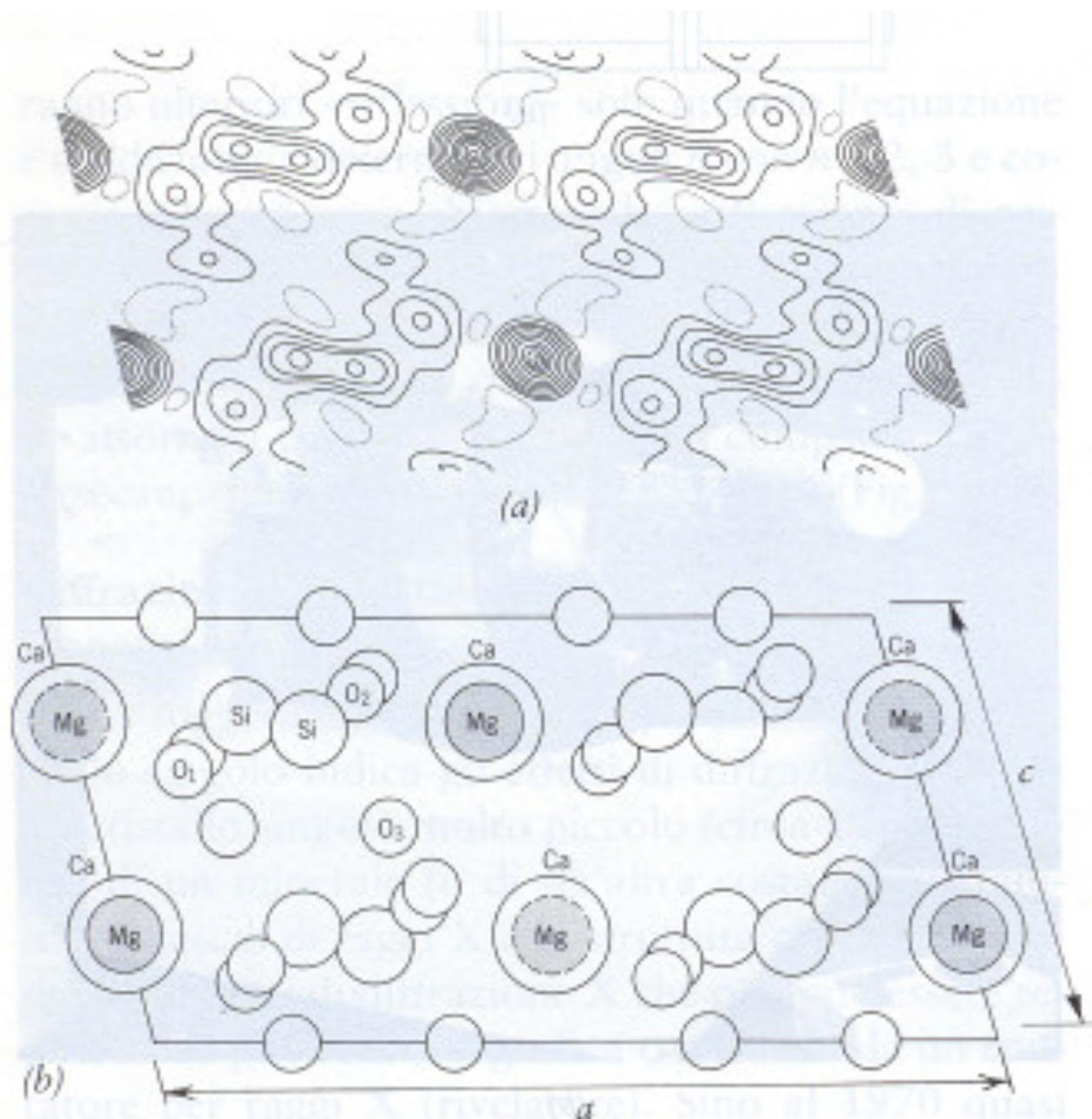
Diffrattometro a Cristallo Singolo



(a)



(b)
Mineralogia



Diffrazione da Polveri

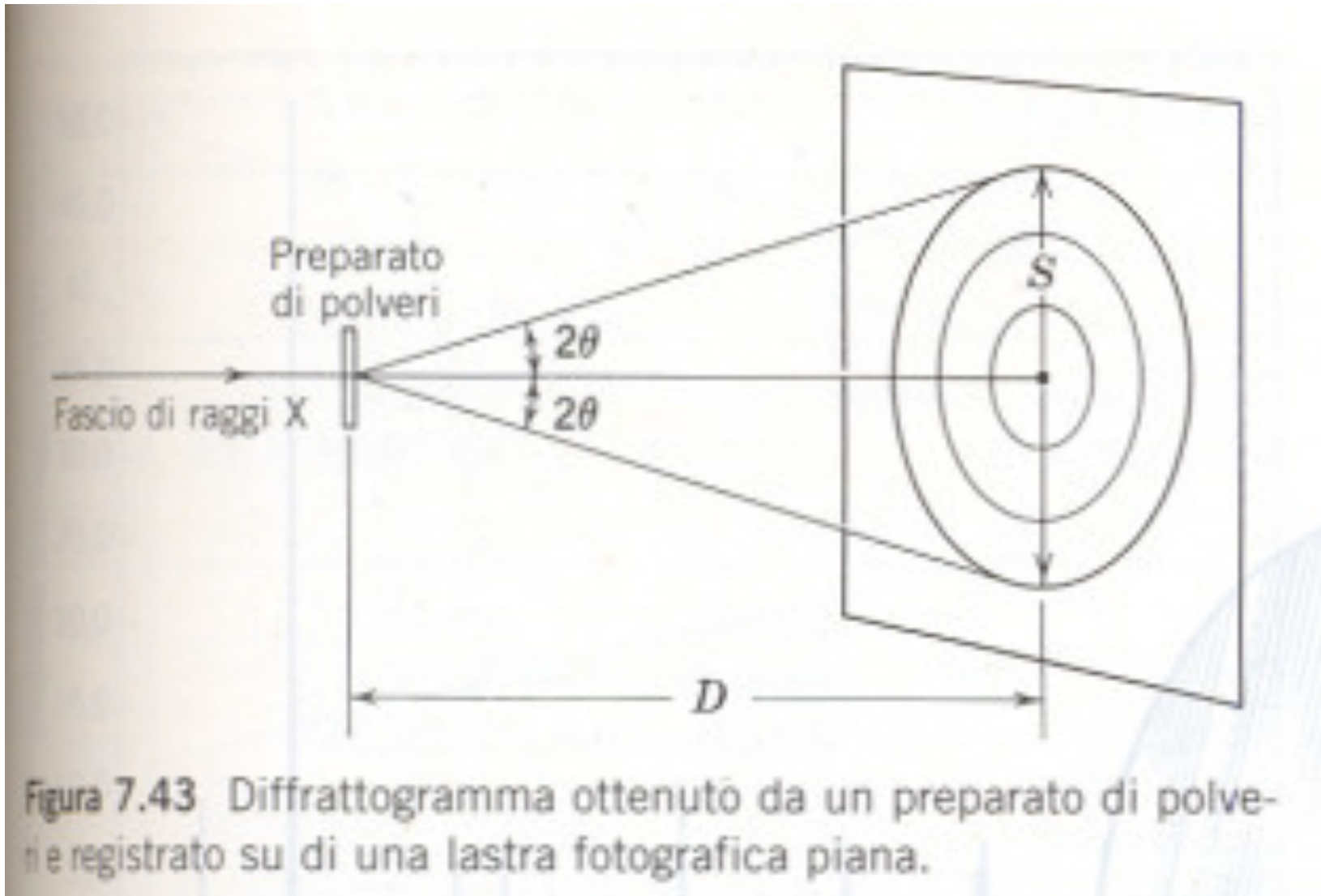


Figura 7.43 Diffrattogramma ottenuto da un preparato di polveri registrato su di una lastra fotografica piana.

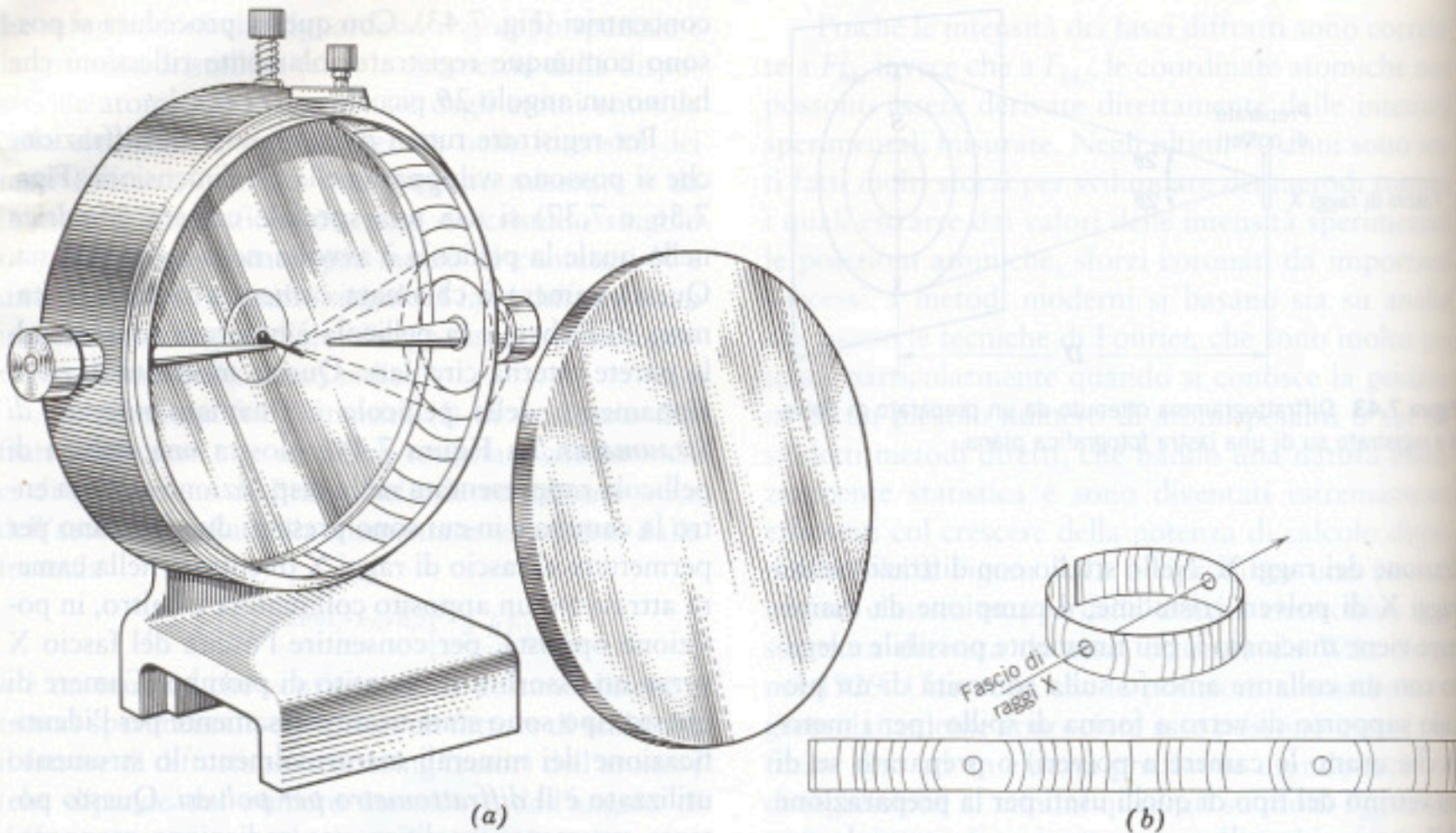
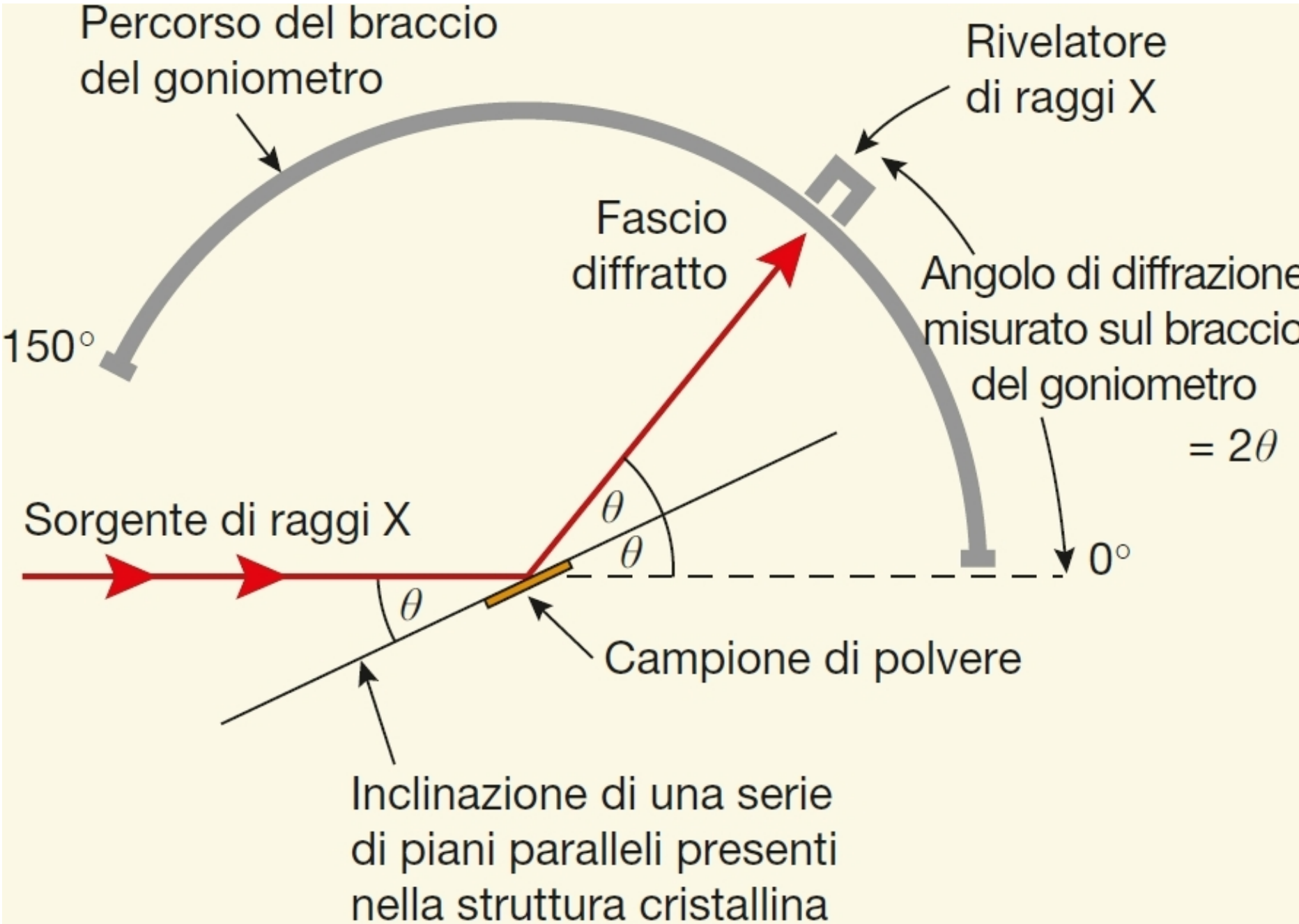


Figura 7.44 (a) Camera di diffrazione per polveri con un porta-campione a forma di spillo posto al centro e una pellicola fotografica avvolta nella parte cilindrica interna della camera. (b) La

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




Fascio di raggi X incidente

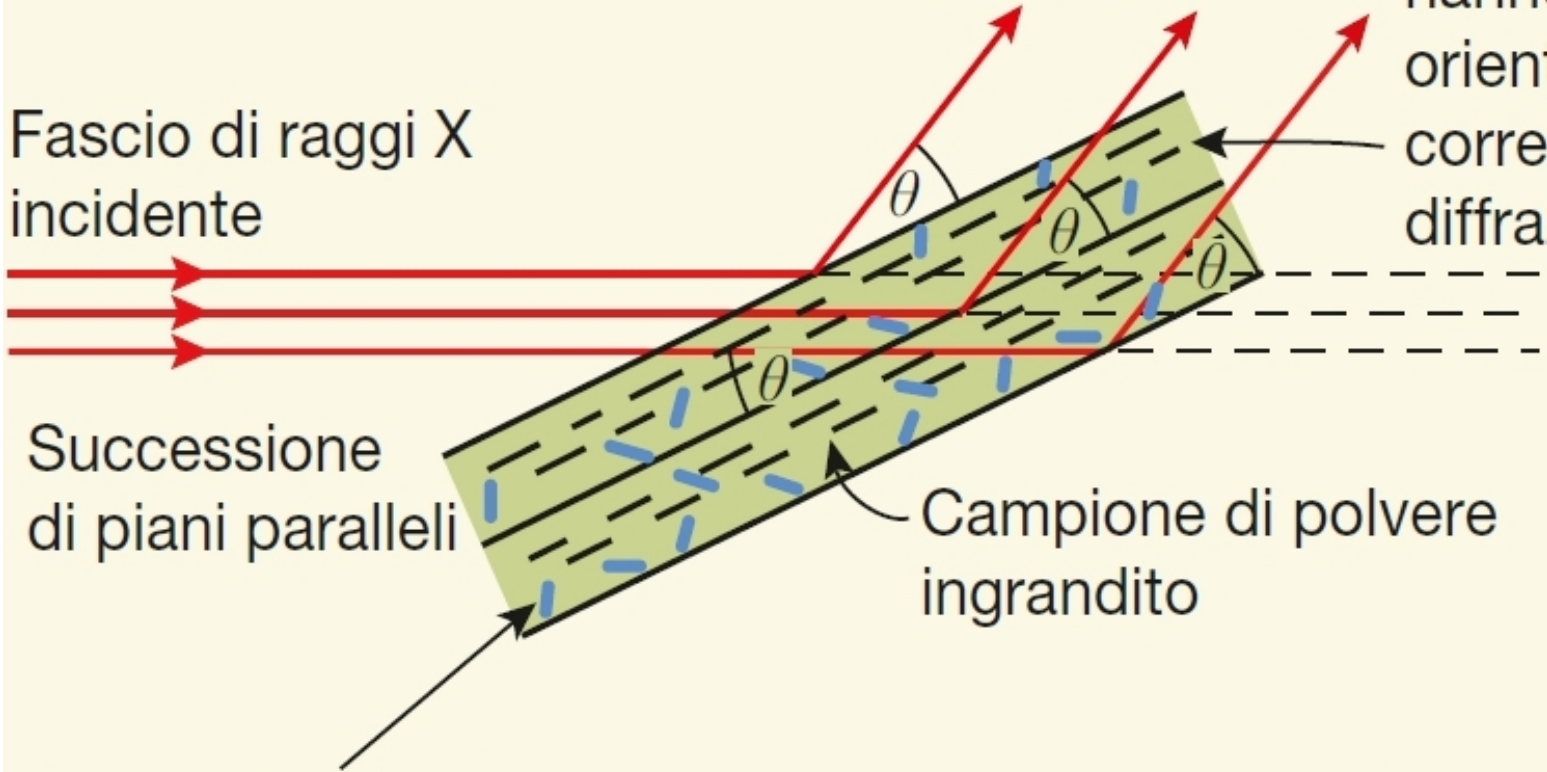
Fascio di raggi X diffratto

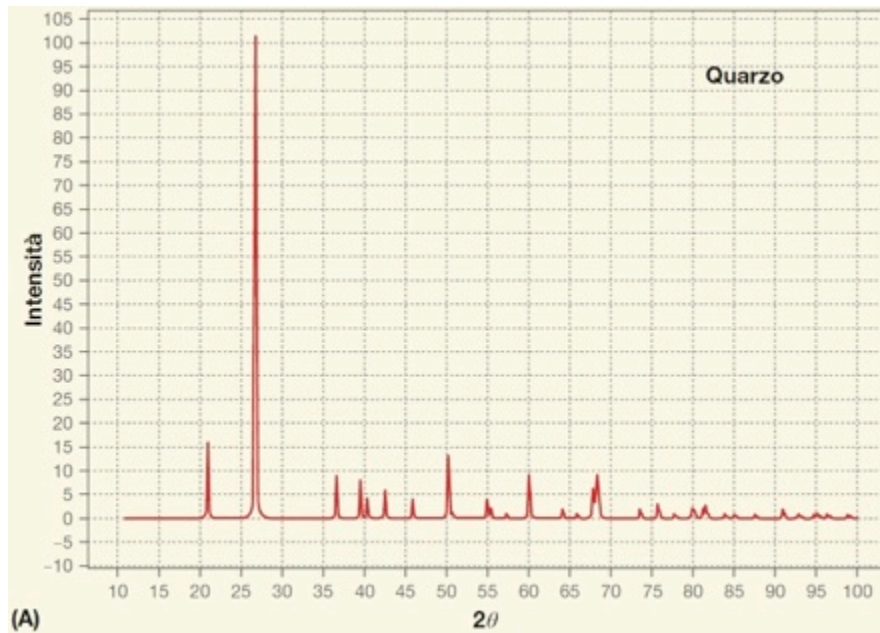
I trattini neri rappresentano particelle che hanno orientamento corretto per dare diffrazione

Successione di piani paralleli

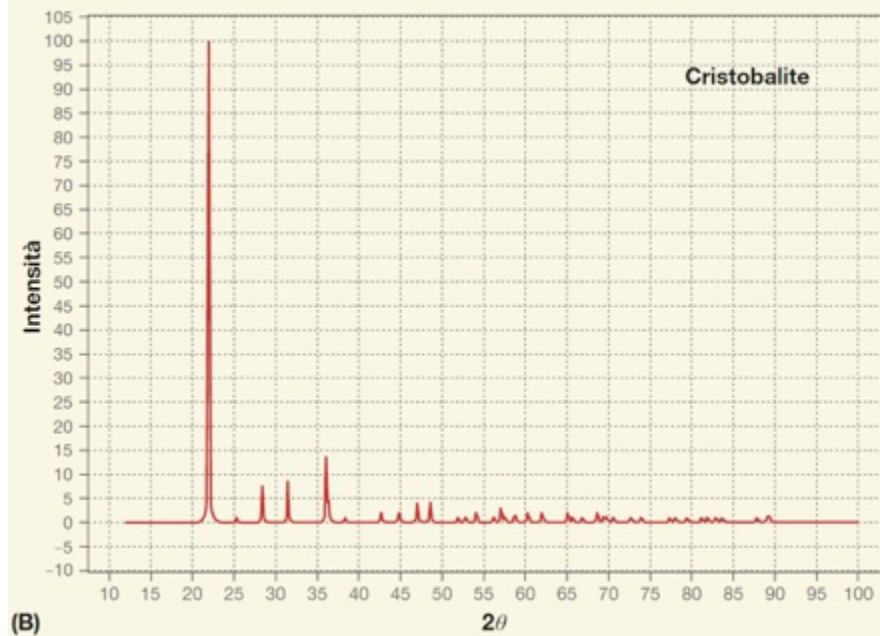
Campione di polvere ingrandito

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

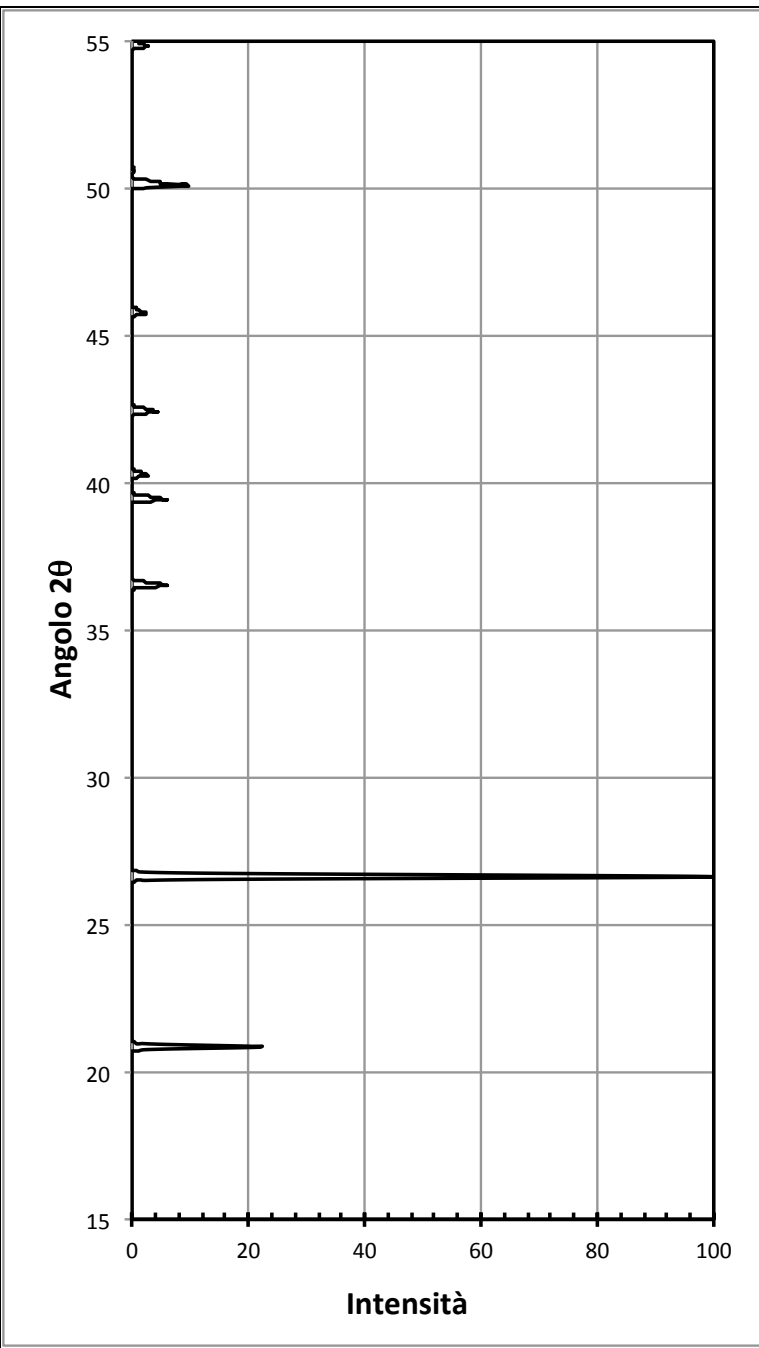




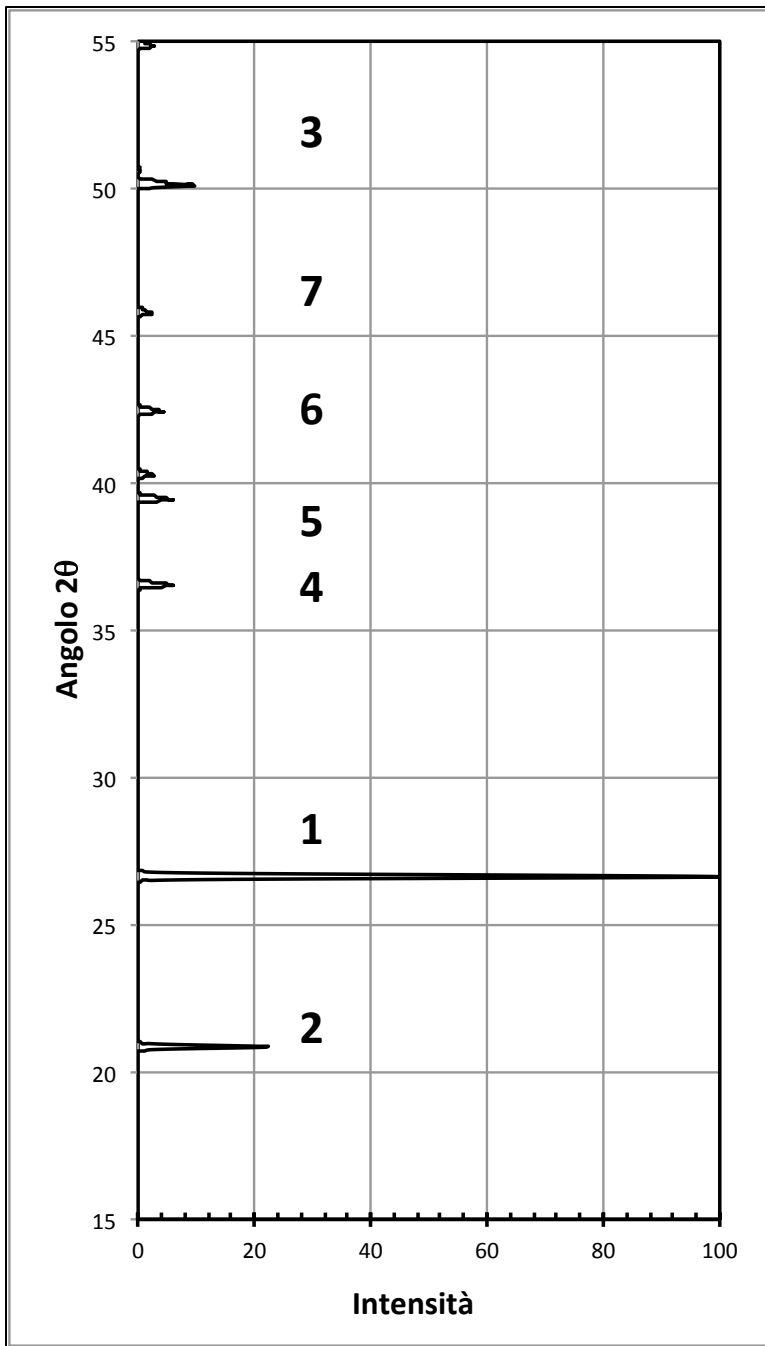
(A)



(B)



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

									File No.	
3.33,	12.2x	2.53,	2.62,	2.44,	3.19,	2.37,	2.25,		(Mg,Mg) ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O	29-1433
3.30,	11.1x	5.56,	5.64,	4.59,	3.71,	4.31,	5.02,		Al ₂ Fe ₂ Zn ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·2H ₂ O	25- 16
3.39,	10.2x	5.09,	2.71,	2.65,	2.44,	2.17,	1.57,		CaCu ₂ Zn ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·2H ₂ O	22- 148
3.37,	10.2x	5.08,	2.65,	2.51,	4.67,	3.73,	3.18,		Cu ₂ Ca(SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·2H ₂ O	22- 231
3.38,	10.2x	3.03,	2.68,	6.78,	3.58,	5.86,	1.75,		Na ₂ Fe(SO ₄) ₂ (OH)·2H ₂ O	17- 156
3.32x	10.1,	3.35,	3.09,	3.64,	2.59,	1.99,	2.90,		K[Li,Mn] ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ F ₂	29- 822
3.41,	10.0,	3.02x	5.21,	4.97,	2.93,	2.55,	2.28,		Cu(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O	29- 290
3.25,	10.0x	4.54,	2.60,	1.52,	3.66,	3.11,	2.42,		KAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂	10- 496
3.35,	10.0x	4.36,	2.54,	1.48,	1.87,	1.28,	0.00,		Al ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O	29-1489
3.35,	10.0x	3.53x	5.09,	1.60,	2.25,	1.78,	2.50,		Ba(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·10H ₂ O	29- 210
3.34x	10.0,	5.02,	2.01,	2.99,	4.48,	3.20,	4.44,		(K,H,Al) ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	26- 911
3.34x	10.0,	4.99,	2.62,	3.08,	2.58,	1.99,	2.65,		K[LiAl] ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	10- 485
3.37x	10.0x	4.88,	2.61,	1.53,	2.42,	1.67,	4.92,		K[Al,Mg] ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	9- 343
3.36,	9.99x	2.62x	3.27,	1.34,	4.63,	1.63,	2.16,		KFe ₂ Al ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	25-1355
3.32x	9.96,	2.00,	2.62,	1.67,	2.43,	2.17,	1.53,		KMg ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ F ₂	16- 252
3.33x	9.95,	4.08,	2.40,	3.11,	2.00,	4.51,	4.48,		K ₂ (Mg,Li) ₂ Si ₂ O ₇ F ₂	15- 237
3.32x	9.95x	2.57,	1.97,	2.99,	4.71,	3.18,	1.50,		KAl ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂ F ₂	6- 263
3.41,	9.56x	5.51,	3.78,	3.18,	2.71,	2.18,	2.57,		(Co ₂ Si)(OH) ₂ ·12H ₂ O(SO ₄) ₂	25- 128
3.34,	9.10x	3.82,	3.59,	5.44,	2.79,	5.08,	4.53,		KUO ₂ (AsO ₄) ₂ ·3H ₂ O	15- 386
3.37,	8.88x	7.62,	5.47,	4.61,	8.55,	4.71,	2.76,		Fe ₂ (SO ₄) ₂ ·9H ₂ O	27- 254
3.34,	8.85x	3.59,	5.10,	5.57,	3.74,	2.55,	1.80,		Mato-uranospinite, 9A syn	
3.31,	8.85,	2.64x	2.58,	1.84,	3.69,	1.66,	4.47,		Cu(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·6H ₂ O	8- 319
3.33,	8.81x	2.94,	3.16,	2.86,	10.9,	4.74,	4.47,		Na ₂ Mg(PO ₃) ₂ (CO ₃) ₂	22- 478
3.33x	8.65,	17.4x	7.85,	12.2,	7.44,	2.37,	4.25,		(Fe,Mn)CO ₃	29- 774
3.31,	8.65x	3.57x	5.53,	3.00,	5.08,	4.36,	3.67,		(Al,Fe) ₂ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂ ·5H ₂ O	11- 146
3.39x	8.63,	8.55,	4.09,	3.38,	3.07,	3.06,	3.14,		Cu(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·6H ₂ O	18- 309
3.30,	8.59x	3.79,	5.50,	4.35,	2.70,	2.19,	2.01,		Fe ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇	17- 525
3.25,	8.42x	5.60x	16.8,	2.79,	2.09,	3.17,	1.86,		(H ₂ O) ₂ (UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·6H ₂ O	8- 328
3.31x	8.37,	2.96,	4.61,	4.58,	2.58,	1.76,	9.15,		UO ₂ (SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	12- 778
3.41,	7.73x	4.14,	3.87,	3.15,	3.04,	4.38,	5.52,		Br ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ (SO ₄) ₂	20- 165
3.33,	7.40x	2.29,	2.71,	8.30,	6.77,	6.00,	3.07,		Cu(UO ₂) ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·6H ₂ O	17- 530
3.35x	7.27x	3.74x	3.03x	3.56,	2.80,	6.47,	2.01,		Fe ₂ (MnO ₄) ₂ ·xH ₂ O	15- 290
3.31,	6.94x	4.85x	2.60,	3.47,	3.06,	2.30,	2.09,		Na ₂ Ca ₂ (PO ₃) ₂ ·12H ₂ O	27- 472
3.38,	6.90x	11.4,	3.07,	2.98,	2.59,	1.74,	1.76,		Ca-Y-CO ₃	28- 256
3.35x	6.52,	3.47x	2.58,	3.02,	3.55,	4.61,	2.77,		Na ₂ Ti ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ ·3H ₂ O	25-1218
3.34,	6.19,	12.4x	4.12,	3.07,	2.79,	2.40,	2.93,		(Ba,K)AlSi ₂ O ₆	21- 812
3.30,	5.97x	2.89,	3.23,	3.18,	3.13,	2.29,	2.48,		Cu ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇ ·2H ₂ O	11- 312
3.40,	5.88x	3.29,	3.49,	4.23,	2.01,	3.55,	1.97,		UMnO ₄ ·xSH ₂ O	24-1359
3.34,	5.77,	3.17x	1.97,	1.86,	2.69,	1.75,	1.44,		UO ₂ ·4H ₂ O	16- 209
3.32,	5.77x	6.68,	1.91,	4.45,	11.4,	4.95,	2.44,		Clackite syn	
3.34x	5.74,	1.87x	3.23,	2.12,	3.57,	1.75,	7.13,		(Na,K) ₂ (UO ₂) ₂ ·xH ₂ O	8- 315
3.41x	5.57,	2.99,	2.49,	6.81,	4.83,	2.68,	1.73,		CaMg ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O	11- 77
3.39x	5.57,	3.42,	2.91,	6.85,	4.84,	2.68,	2.49,		Fe-TeO	16- 146
3.40,	5.53x	3.35,	3.07,	6.75,	2.68,	2.61,	2.12,		CuAl ₂ Si ₂ O ₇ ·2H ₂ O	11- 156
3.35,	5.39x	4.94,	3.77,	3.04,	2.53,	2.88,	2.16,		CoAl ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	7- 326
3.32,	5.30,	3.38x	2.64,	2.00,	1.82,	2.16,	5.37,		KAl ₂ (PO ₃) ₂ (OH) ₂ ·4H ₂ O	27- 271
3.37,	5.23,	3.23x	2.72,	2.00,	3.35,	2.55,	1.95,		CuSeO ₂ ·2H ₂ O	17- 523
3.39,	5.18,	6.79x	2.57,	3.12,	2.31,	4.68,	3.94,		K[Na,Ca] ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	25- 677
3.40,	5.09,	10.2x	2.55,	1.70,	2.65,	2.46,	2.03,		Na ₂ Ce ₂ Si ₂ O ₇ ·6H ₂ O	26-1375
3.38x	5.08,	2.54,	2.68,	1.42,	3.61,	2.94,	2.82,		Co ₂ O ₃ ·4H ₂ O	13- 243
3.32x	5.00,	2.49,	9.22,	2.72,	2.68,	3.43,	1.92,		K[ZnMnFe] ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	19- 544
3.33x	4.99,	9.97x	2.00,	2.56,	4.49,	4.49,	2.88,		BaMn ₂ Fe ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂	29- 185
3.30,	4.96,	9.83x	5.83,	3.00,	2.89,	3.56,	4.08,		Baf ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂	19- 78
3.30x	4.87,	4.36,	3.16,	3.10,	2.92,	2.85,	2.18,		KAl ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (OH) ₂	7- 42
3.41x	4.84,	3.32x	2.53,	2.06,	3.05x	2.57,	1.62,		(Mn,K) ₂ (UO ₂) ₂ ·xH ₂ O	11- 675
3.32,	4.84,	3.72x	2.14,	2.69,	2.47,	1.80,	2.79,		Pb ₁₂ M(CO ₃) ₄ (SO ₄) ₂ F ₂	24-1457
3.31,	4.84,	3.36x	3.24,	3.16,	2.32,	1.31,	2.41,		MgSO ₄ ·H ₂ O	13- 102
3.30x	4.82,	3.67x	4.00,	2.49,	2.13,	6.00,	2.46,		(CeNa) ₂ (Si,Al) ₂ O ₇ (SO ₄) ₂ ·H ₂ O	29-1187
3.35g	4.74x	3.44g	6.04,	3.02,	2.95,	2.04,	2.77,		FeFe ₂ (PO ₃) ₂ (OH) ₂	11- 423
3.31x	4.73,	2.89,	2.31,	1.90,	4.09,	2.90,	2.77,		Na ₂ Co ₂ Si ₂ Al ₂ O ₇ (SO ₄) ₂	20-1086
3.38,	4.70,	3.15x	12.4,	4.52,	2.46,	4.14,	2.39,		U ₂ O ₇	12- 477
3.36x	4.66,	4.43x	2.81,	2.42,	2.39,	4.12,	2.30,		Pb ₂ CuCr ₂ (PO ₃) ₂ (OH)	13- 302
3.36x	4.49,	10.1x	2.57,	3.66,	3.07,	2.58,	5.04,		Na ₂ Si ₂ Al ₂ Be ₂ H ₂ O ₁₁ ·1.5H ₂ O	27- 1
3.32x	4.48,	6.14x	2.89,	2.47,	1.88x	2.09,	1.98,		Si ₂ (OH) ₂	17- 545
3.38,	4.46x	8.86x	2.83,	2.82,	2.22x	1.48,	4.55,		KAl ₂ Si ₂ AlO ₇ (OH) ₂	7- 25
3.30x	4.43,	2.52,	1.71,	2.07,	1.91,	1.65,	1.75,		(UO ₂) ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₂ ·SH ₂ O	12- 180
3.34,	4.42x	10.1,	1.48,	2.56,	1.68,	1.28,	1.33,		Zn ₂ Fe(PO ₃) ₂ ·4H ₂ O	29-1427
3.39x	4.41,	3.22,	3.09,	2.45,	2.29,	8.02,	2.75,		ZrSiO ₄	6- 266
3.37,	4.38,	6.92x	4.22,	3.48,	4.67,	2.32,	3.20,		Al ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·2H ₂ O	9- 451
3.38,	4.31x	2.64x	2.58,	2.22,	1.51,	2.42,	1.97,		Baf ₂ Si ₂ O ₇	3- 492
3.37x	4.28,	1.84,	1.55,	2.47,	2.31,	1.29,	1.39,		(Y,Ce) ₂ (CO ₃) ₂ Si ₂ O ₇ ·4H ₂ O	26-1394
3.34x	4.27,	3.19,	2.70,	7.28,	4.71,	1.82,	3.13,		VO(OH)	11- 152
3.34x	4.26,	2.13,	7.40,	2.57,	2.03,	3.49,	2.24,		Beilite syn	
3.34x	4.26,	2.13,	7.40,	2.57,	2.03,	3.49,	2.24,		Glimondine	
3.34x	4.26,	2.13,	7.40,	2.57,	2.03,	3.49,	2.24,		Despjuelite	
3.34x	4.26,	1.82x	1.54x	2.46,	2.28,	1.38,	2.13,		CaAl ₂ Si ₂ O ₇ ·4H ₂ O	20- 452
3.39,	4.25,	2.81x	3.97,	3.12,	2.59,	1.72,	6.51,		Co ₂ Mn(SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·3H ₂ O	20- 228
3.31,	4.24x	2.62x	2.17x	2.85,	2.97,	1.87,	1.75,		Schaerite	19- 225
3.36x	4.23,	1.64x	2.72,	2.44,	2.22,	1.93,	3.14,		Quartz, low	6- 490
3.31,	4.23,	6.95x	3.05,	2.88,	2.15x	1.98,	1.89,		Br ₂ AsO ₄ (OH)·4H ₂ O	15- 378
3.37,	4.22x	8.45,	2.89,	3.31,	2.81,	2.73,	2.28,		Na ₂ Ba ₂ Ti ₂ Si ₂ O ₁₀	25- 784
3.39,	4.25,	2.81x	3.97,	3.12,	2.59,	1.72,	6.51,		D'Ansite syn	
3.31,	4.24x	2.62x	2.17x	2.85,	2.97,	1.87,	1.75,		Redfieldite	
3.36x	4.23,	1.64x	2.72,	2.44,	2.22,	1.93,	3.14,		Isomannite	
3.31,	4.23,	6.95x	3.05,	2.88,	2.15x	1.98,	1.89,		Sparsite	
3.37,	4.22x	8.45,	2.89,	3.31,	2.81,	2.73,	2.28,		Leucosphenite	

*	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 ₆	2.56 ₆	1.68 ₆	1.28 ₁	1.23 ₁	Halloysite, 10A	Al ₇ 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 ₆	6.93x	4.22 ₄	3.48 ₆	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 ₆	4.31x	2.64x	2.50 ₆	2.22 ₆	1.51 ₆	2.42 ₆	1.97 ₆	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 ₆	2.13 ₆	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 ₆	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 ₆	4.24x	2.62 ₆	2.17 ₆	2.85 ₃	2.97 ₄	1.87 ₃	1.75 ₃	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 ₃	3.14 ₂	Ilsemannite	Mo ₂ O ₈ ·xH ₂ O	21- 574
i	3.31 ₆	4.23 ₆	6.95x	3.02 ₆	2.88 ₃	2.15 ₃	1.96 ₃	1.89 ₃	Beersite	Be ₂ AsO ₄ (OH)·4H ₂ O	15- 378
i	3.37 ₇	4.22x	8.45 ₁	2.89 ₆	3.31 ₃	2.81 ₄	2.73 ₄	2.28 ₄	Leucosphenite	Na ₄ BaB ₇ 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
e 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		

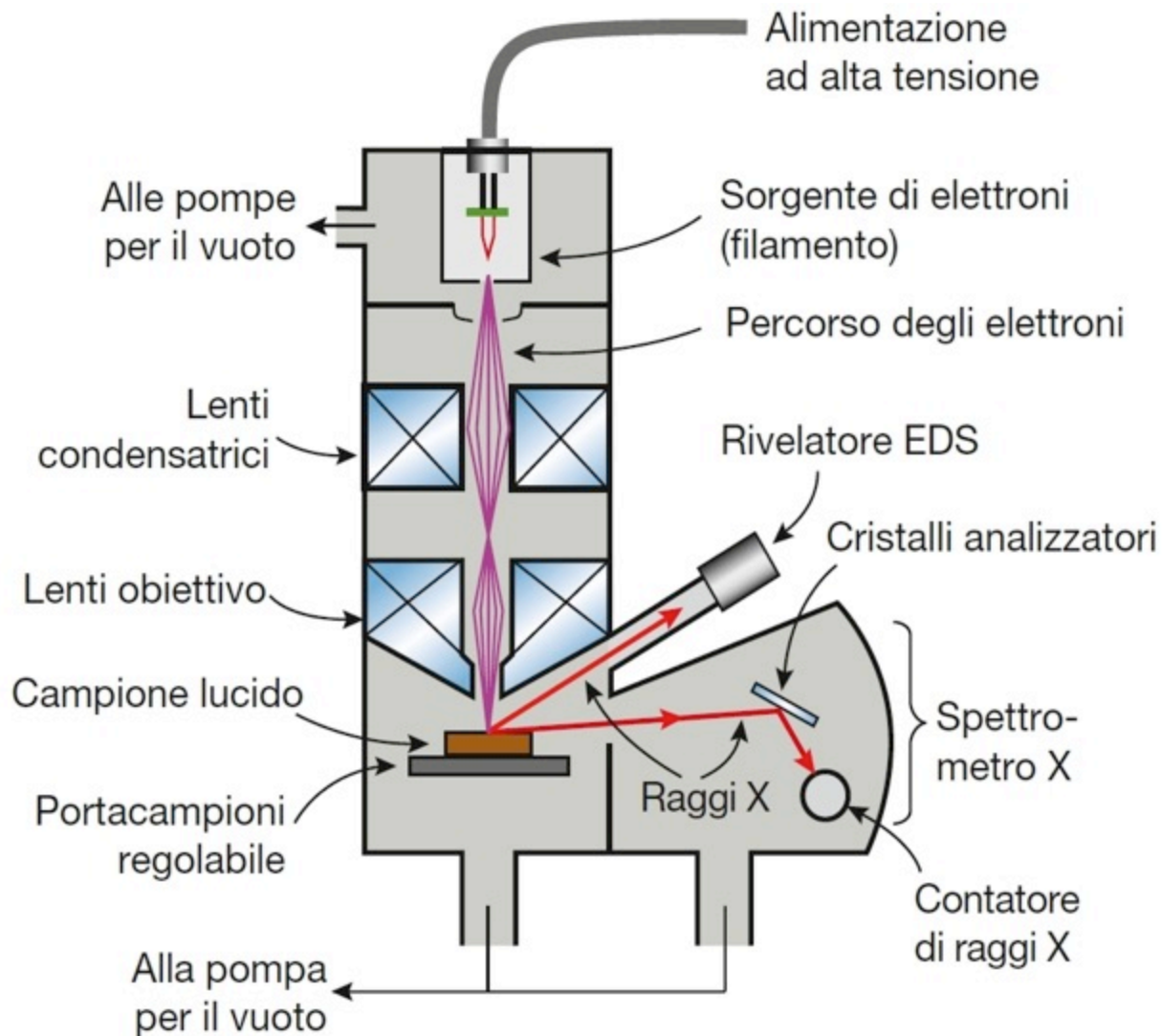


Figura 3.21 Schema di microsonda elettronica (EMPA). Si osserva la colonna elettron-ottica e due possibili rivelatori per l'analisi dei raggi X (spettrometro per raggi X e rivelatore EDS).

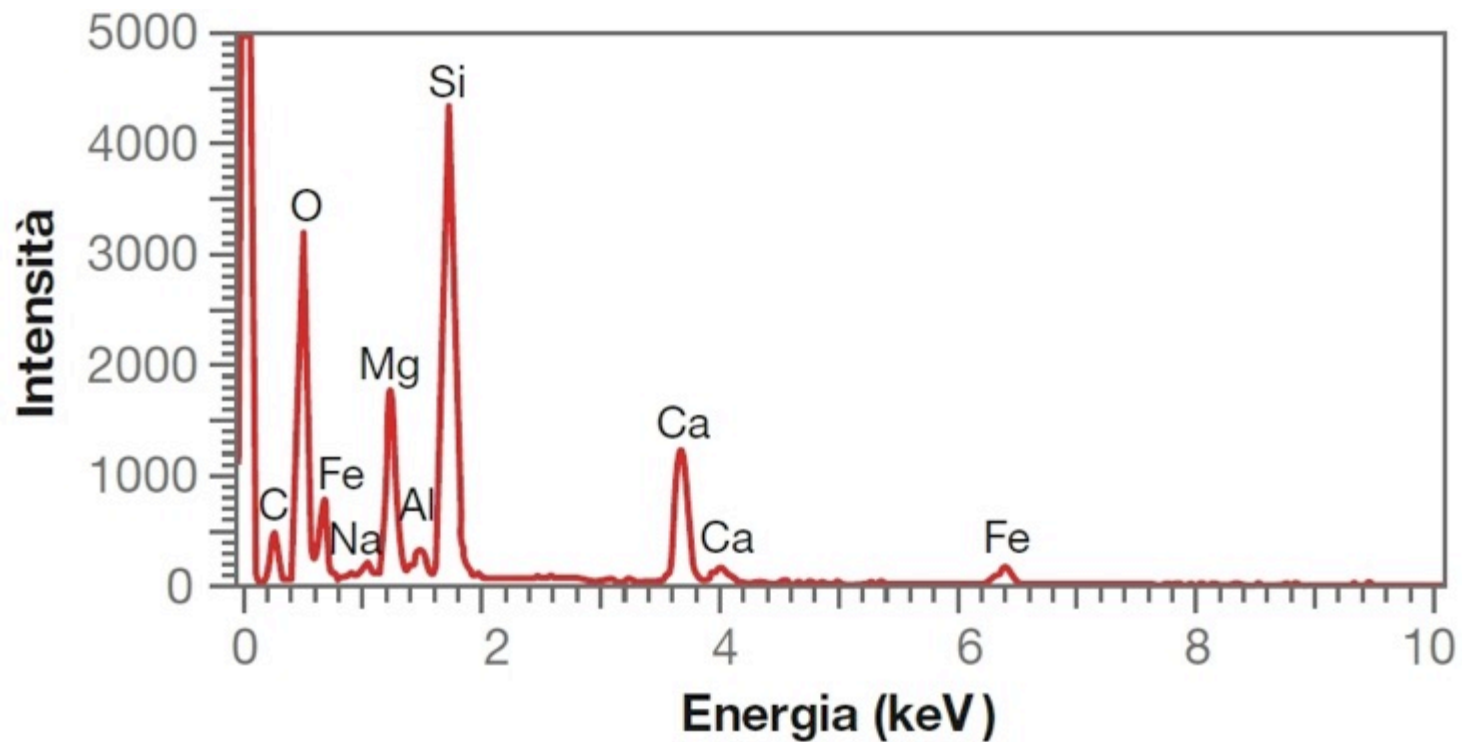


Figura 3.22 Spettro con gli elementi presenti nell'augite, ottenuto con un rivelatore a dispersione di energia (EDS) installato su di una microsonda (EMPA). Questo spettro qualitativo consente di individuare la presenza di O, Si, Ca, Al, Fe, Mg e Na. Il picco del carbonio, C, è dovuto a un sottilissimo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

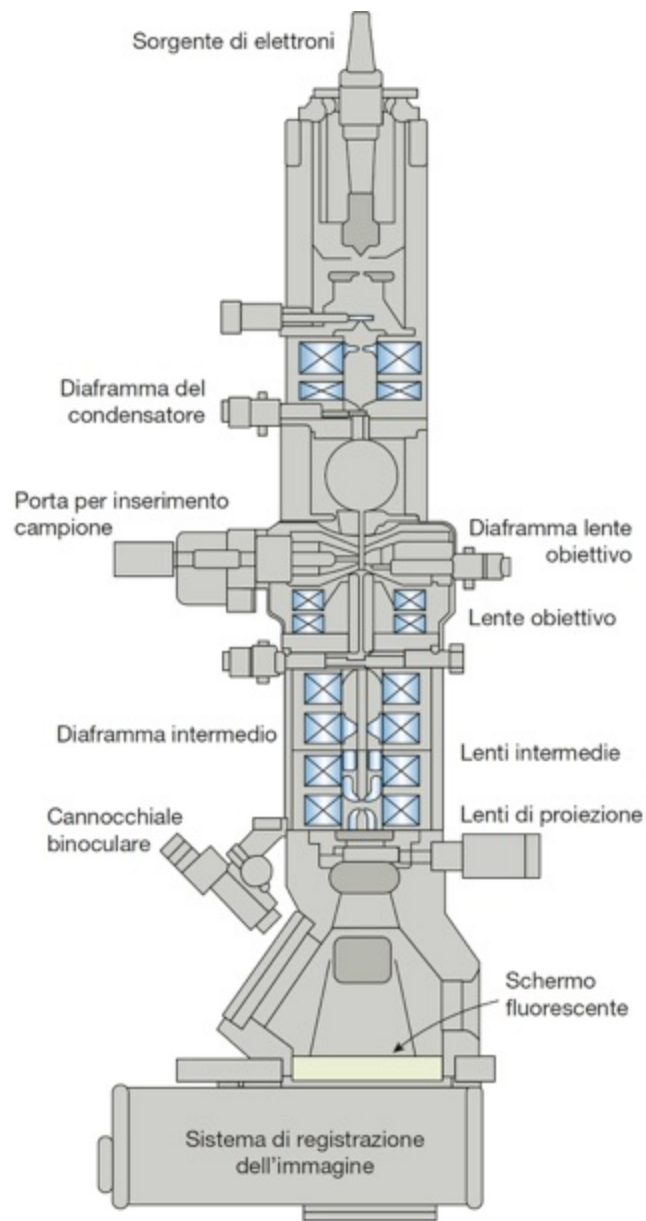


Figura 3.23 Schema di microscopio elettronico a trasmissione (TEM). Le lenti sono elettromagnetiche.