

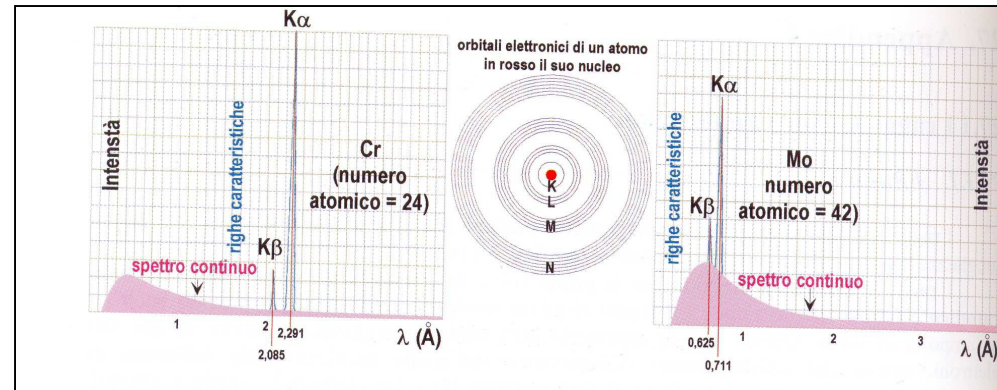
Lo studio strutturale dei cristalli: raggi X

È nota come **raggi X** quella porzione dello spettro elettromagnetico con una lunghezza d'onda compresa approssimativamente tra 10 nanometri (nm) e 1/1000 di nanometro.

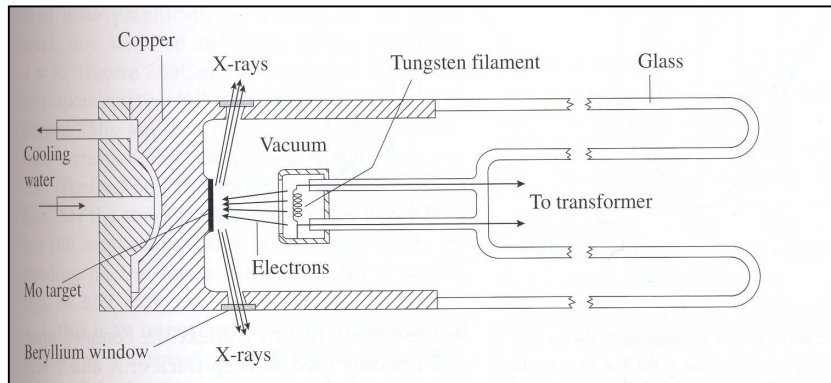
Qualunque radiazione elettromagnetica è in grado di interagire con la materia attraverso due processi principali:

- **Assorbimento:** nel corso del quale la radiazione cede tutta o parte della propria energia al sistema materiale, aumentandone la temperatura o determinandone la transizione ad uno stato eccitato. Nel caso dei raggi X, la radiazione incidente ha energia sufficiente per provocare transizioni elettroniche, ed espellere elettroni dagli atomi.
- **Diffusione:** nel corso del quale la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde elettromagnetiche ad essa associate cambiano direzione di propagazione.

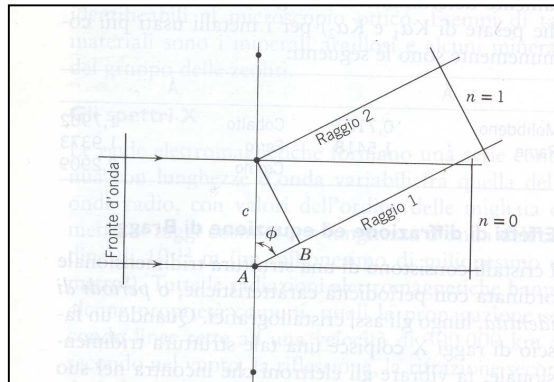
In sostanza, quando si hanno degli elettroni accelerati in qualche maniera che collidono con altri elettroni causandone lo spostamento negli strati elettronici interni di un atomo si ha che gli elettroni degli strati esterni vanno ad occupare i buchi elettronici rilasciando energia sotto forma di fotoni. Questi fotoni hanno delle lunghezze d'onda piuttosto corte e sono chiamati raggi X.



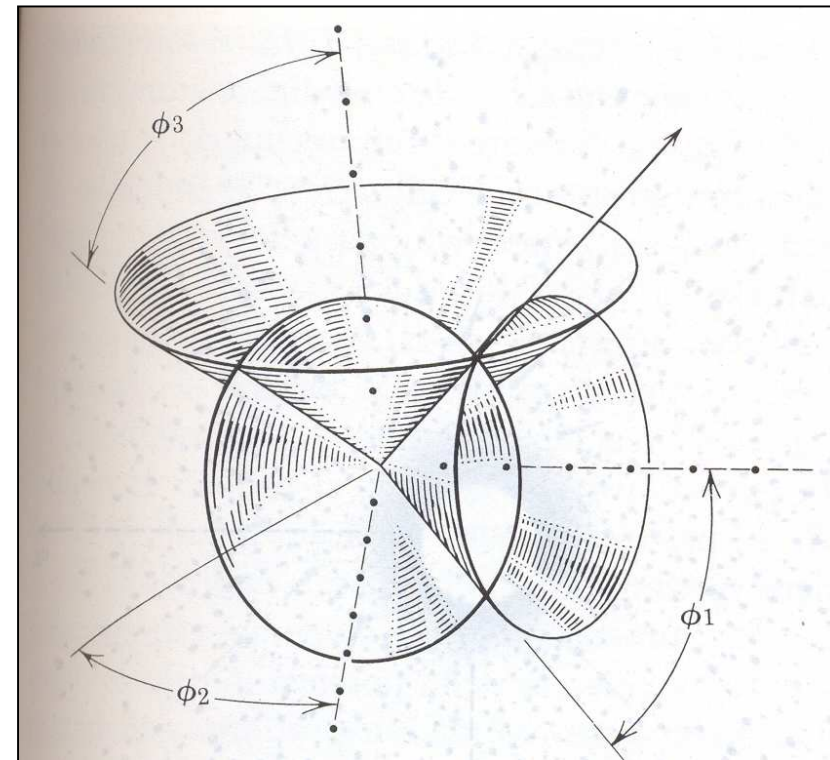
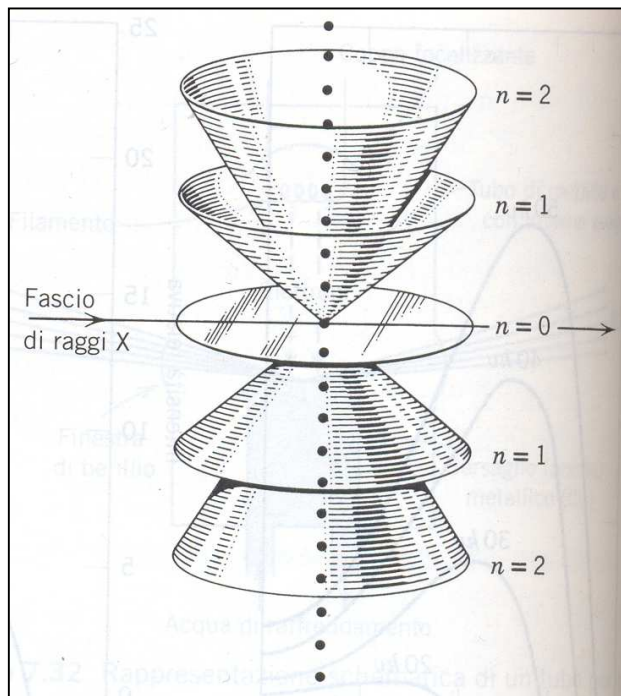
L'insieme delle lunghezze d'onda, definito spettro è costituito da una radiazione di fondo chiamata spettro continuo e da picchi di maggiore intensità che, essendo caratteristici dell'elemento presente all'anodo, sono denominati righe caratteristiche. Le intensità delle radiazioni variano proporzionalmente al variare dell'energia dell'eccitazione che dipende dalla differenza di potenziale elettrico applicata tra anodo e catodo. Le righe caratteristiche hanno lunghezze d'onda tanto minori quanto maggiore è il numero atomico dell'elemento presente nell'anticatodo. Le radiazioni caratteristiche non sono però strettamente monocromatiche, ossia costituite da un'unica lunghezza d'onda. In particolare le cosiddette radiazioni K sono costituite da quattro lunghezze d'onda, $K\alpha_1, K\alpha_2, K\beta_1, K\beta_2$. Le due radiazioni $K\alpha$ e rispettivamente le due $K\beta$, hanno lunghezze d'onda abbastanza vicina mentre tra loro differiscono per valori dell'ordine del decimo di angstrom.



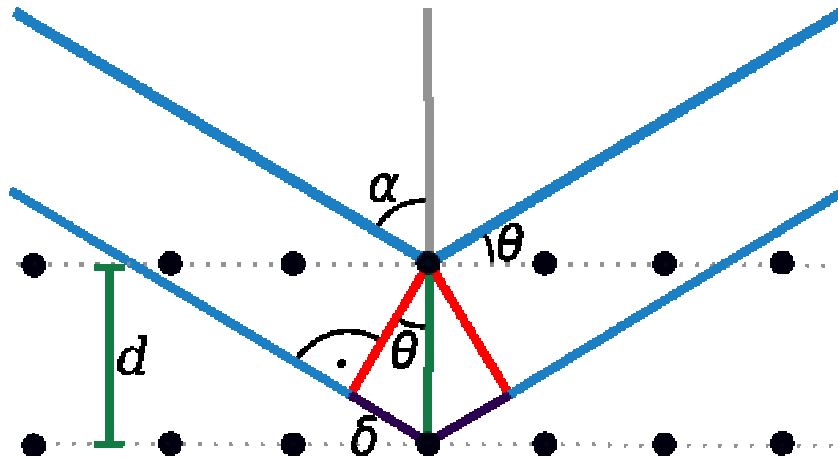
Schema di un tubo per raggi X. Si tratta di un tubo di vetro sotto vuoto in cui gli elettroni sono rilasciati dal riscaldamento di un filamento di tungsteno. Applicando un certo voltaggio, gli elettroni sono accelerati in un campo fino a 40-50 keV e collidono con un anodo di metallo (Mo, Cu, Fe). A causa delle transizioni energetiche all'anodo, si producono raggi X che escono dal tubo attraverso delle finestre di berillio. Poiché molta dell'energia degli elettroni provoca calore piuttosto che raggi X, è necessario raffreddare il tubo con acqua. Per semplicità si utilizza anche un monocromatore in maniera da avere un'unica lunghezza d'onda.



Quando le onde diffuse interferiscono costruttivamente, producono fronti d'onda che sono in fase e si ha diffrazione ($AB = n \lambda = c \cos \Phi$). Per uno specifico valore di $n \lambda$, Φ è costante e il luogo di tutti i possibili raggi diffratti sarà rappresentato da un cono con il filare dei punti diffrondenti che rappresenta l'asse centrale.



Equazione di Bragg



La lunghezza d'onda λ per il rame è circa 1.54 Å, 0.71 per il molibdeno, 1.94 per il ferro, 1.79 per il cobalto, 2.29 per il cromo

Facendo incidere un'opportuna onda elettromagnetica su di un cristallo si osservano fenomeni di interferenza, causati dalla riflessione di onde riflesse da piani cristallini diversi ma paralleli. Questo fenomeno fu interpretato per la prima volta da William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913, riassunta nella cosiddetta **legge di Bragg**:

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

dove:

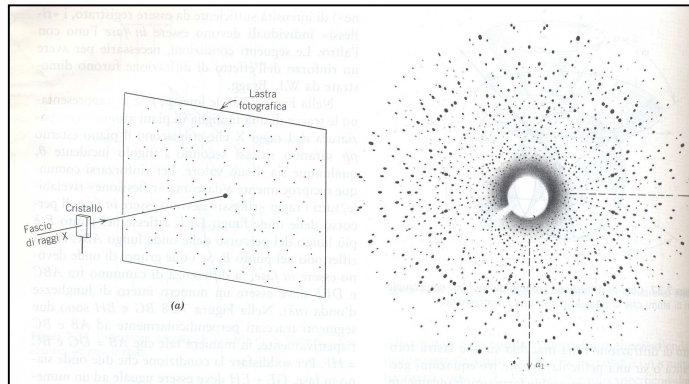
θ (theta) è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,
 λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione

d è la distanza tra due piani adiacenti

n indica l'ordine della diffrazione, tipicamente solo quello per $n=1$ è apprezzabile.

La formula si spiega in maniera analitica considerando che per avere la condizione di interferenza costruttiva si deve avere una differenza di cammino ottico pari a

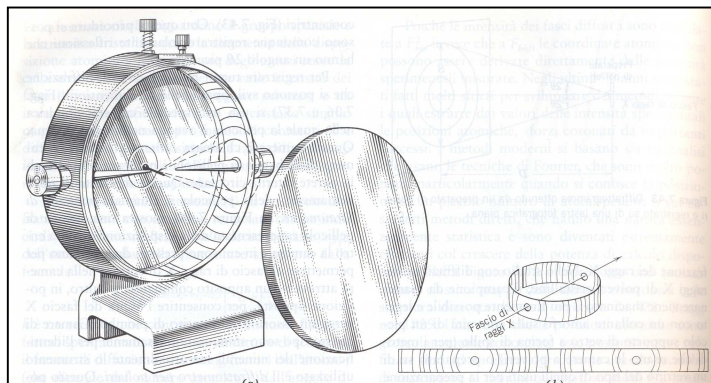
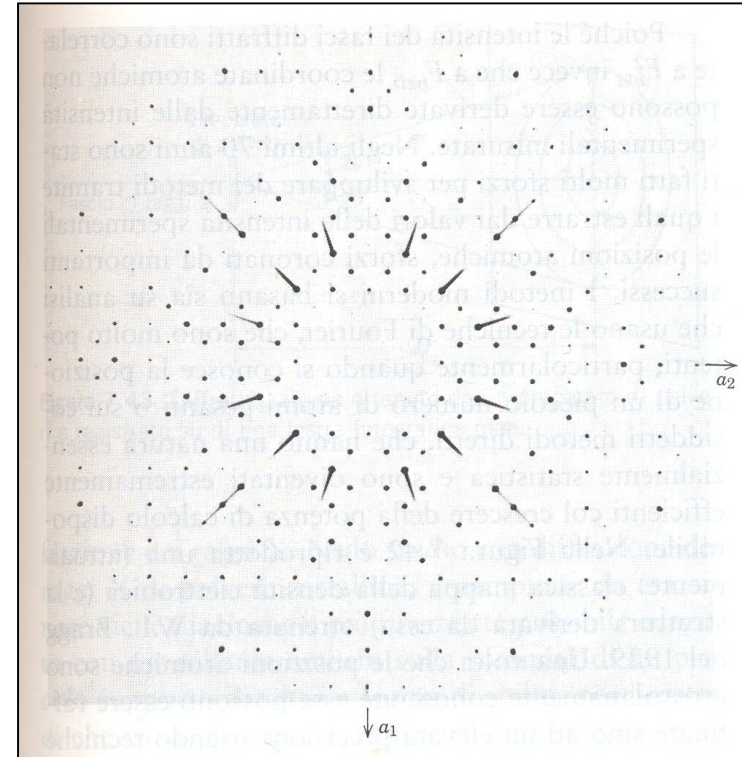
$$2 d \sin \theta$$



Sopra: Immagine di vesuviana con cristallo stazionario.

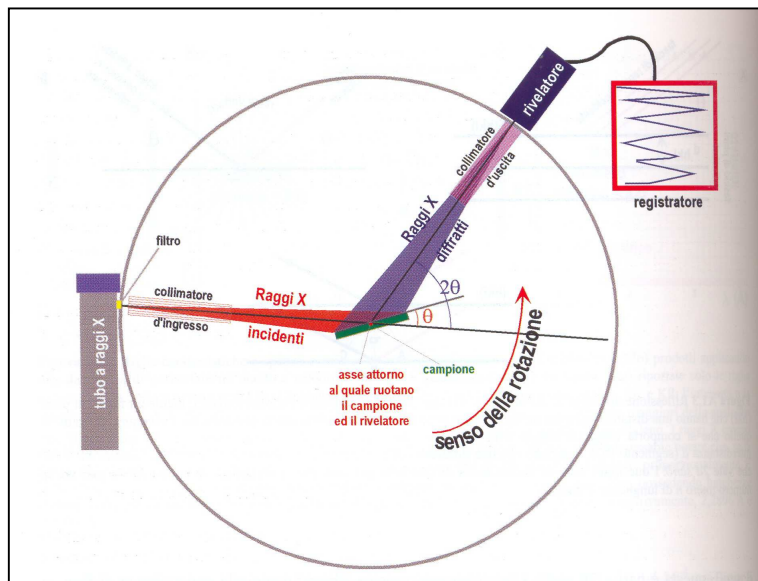
A destra: immagine di vesuviana da camera di precessione

Sotto: camera di diffrazione con lastra fotografica

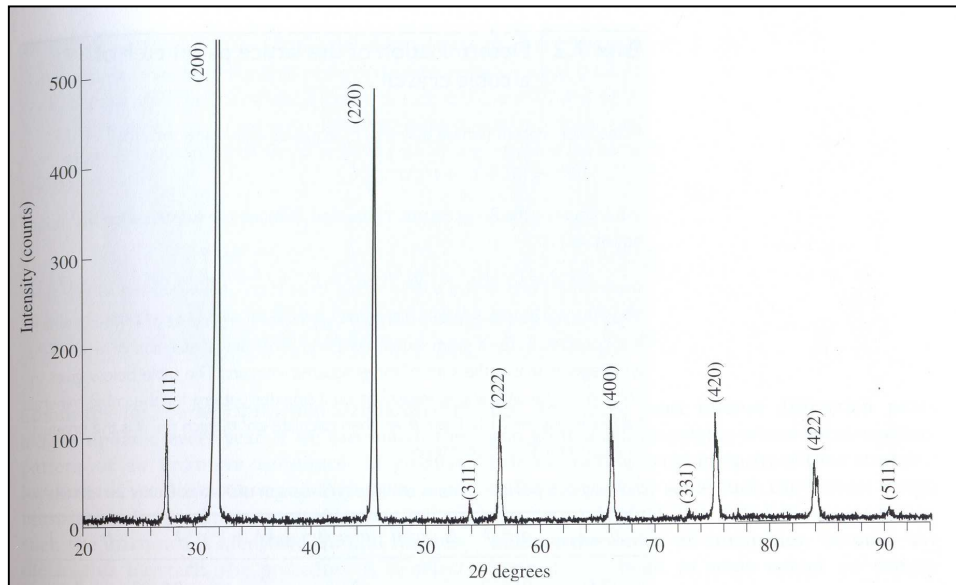


Diffrattometro polveri

Si tratta di uno dei metodi più comunemente utilizzati per il riconoscimento dei minerali tramite raggi X. Le polveri del campione da esaminare sono messe su un supporto piatto e i riflessi sono ricevuti da un contatore che registra digitalmente l'intensità come una funzione dell'angolo di diffrazione. Sul cammino del fascio, affinché risulti quanto più possibile monocromatico, è posta una lamina che elimina le altre radiazioni.



Il collimatore d'ingresso, o finestra di Soller, contribuisce a concentrare il fascio di raggi X sul campione posto al centro di un sistema goniometrico che fa ruotare il campione ed il rivelatore attorno ad un unico asse perpendicolare al piano della figura. La velocità angolare di rotazione del rivelatore è doppia di quella del campione. Questo permette al rivelatore di ricevere, tra tutti gli assi diffratti, solo quelli che, istante dopo istante, sono in posizione di riflessione nei confronti del raggio primario e del campione.



Ogni picco corrisponde a delle riflessioni di differenti piani reticolari. A ogni angolo di diffrazione, solo i piani reticolari che sono paralleli alla superficie del campione danno diffrazione.

Conoscendo l'angolo θ e la lunghezza d'onda λ , si possono ricavare le distanze interplanari. Poichè queste sono funzione dell'unità di cella e le intensità registrate sono funzione dell'arrangiamento degli atomi nella cella stessa è quindi possibile riconoscere i minerali corrispondenti.