



DIFFRAZIONE DA POLVERI

Se il materiale che si analizza è costituito da microcristalli (struttura ordinata, non amorfa), non è possibile applicare le tecniche di caratterizzazione strutturale viste in precedenza.

Informazioni strutturali possono essere ottenute mediante la tecnica di **diffrazione da polveri**:



- Metalli o leghe (ad esempio: catalizzatori)
- Polimeri (ad esempio: PET cristallino)
- Minerali o rocce
- Farmaci o preparazioni farmaceutiche
- ...

Preparazione del campione

La polvere viene prima macinata...



... e poi introdotta in un portacampioni



Capillari di Lindemann in vetro borosilicato
(basso assorbimento della radiazione X)

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

PER LA RACCOLTA DEI DATI
DI DIFFRAZIONE DA POLVERI



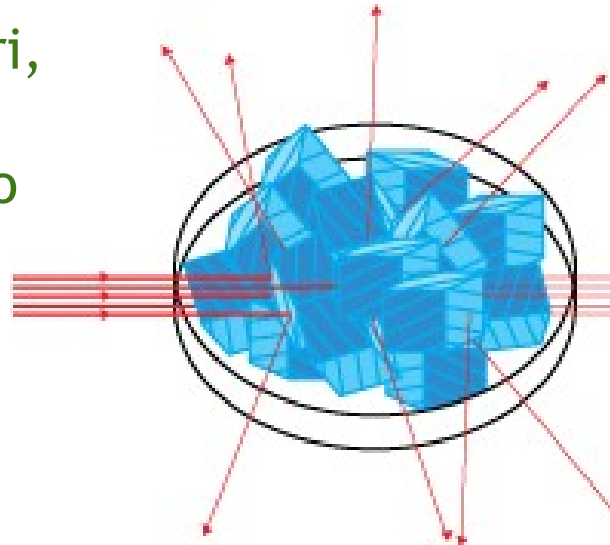
Video 1

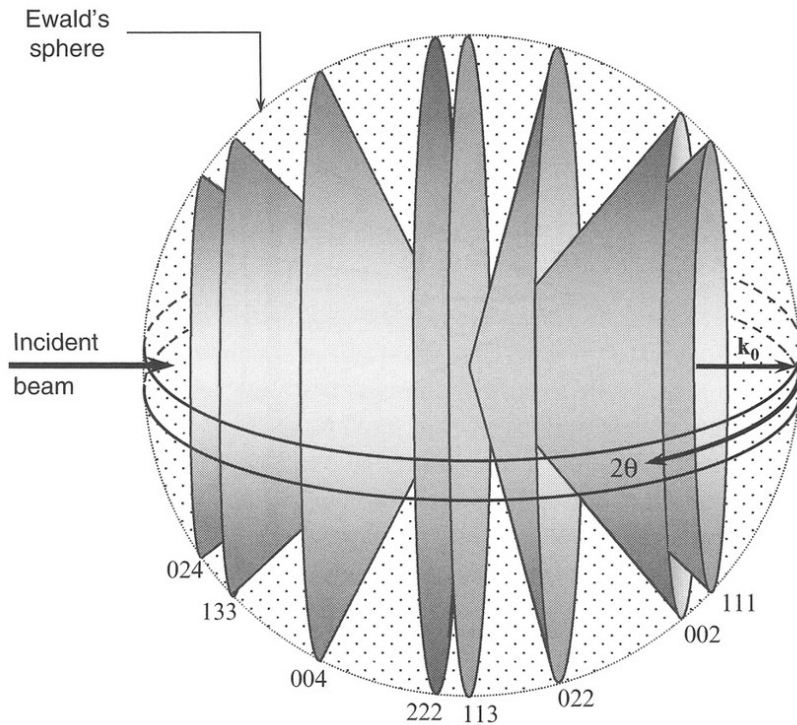
DIFFRAZIONE DA POLVERI

Permette di determinare:

- % di cristallinità di un campione
- Presenza di diverse fasi cristalline (e loro %)
- Parametri di cella
- Dimensione dei cristalliti
- (Struttura tridimensionale)

In un campione di polveri, i microcristalli sono orientati in modo diverso rispetto ai raggi X incidenti: famiglie di piani diverse sono contemporaneamente in diffrazione.

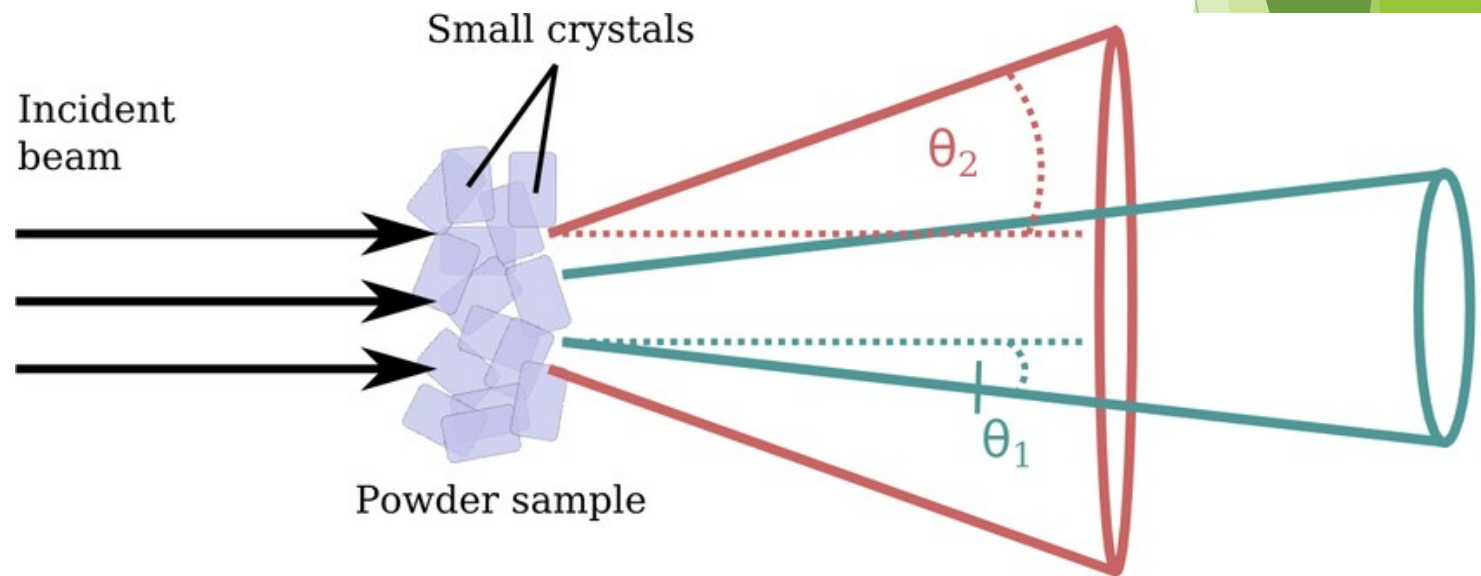




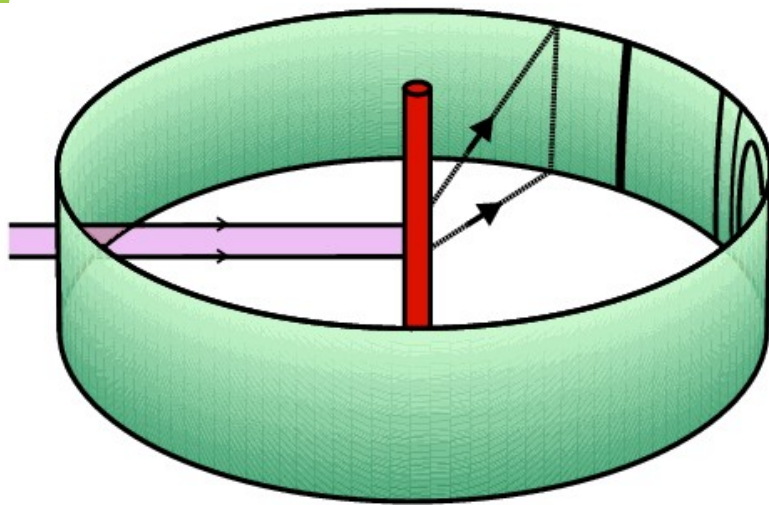
Invece che spot di diffrazione, si ottengono coni, in cui vale sempre la legge di Bragg:

$$2d \sin\vartheta = \lambda$$

Dal valore di ϑ , si ottiene la distanza tra i piani d .

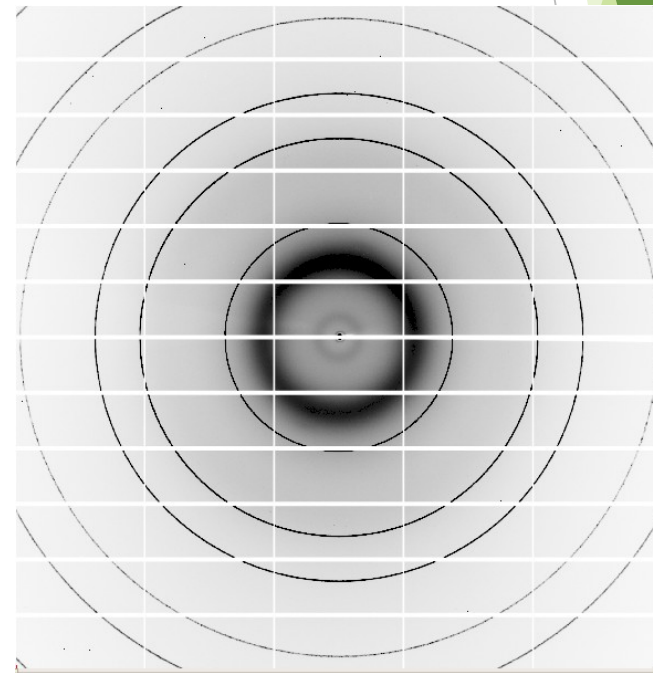
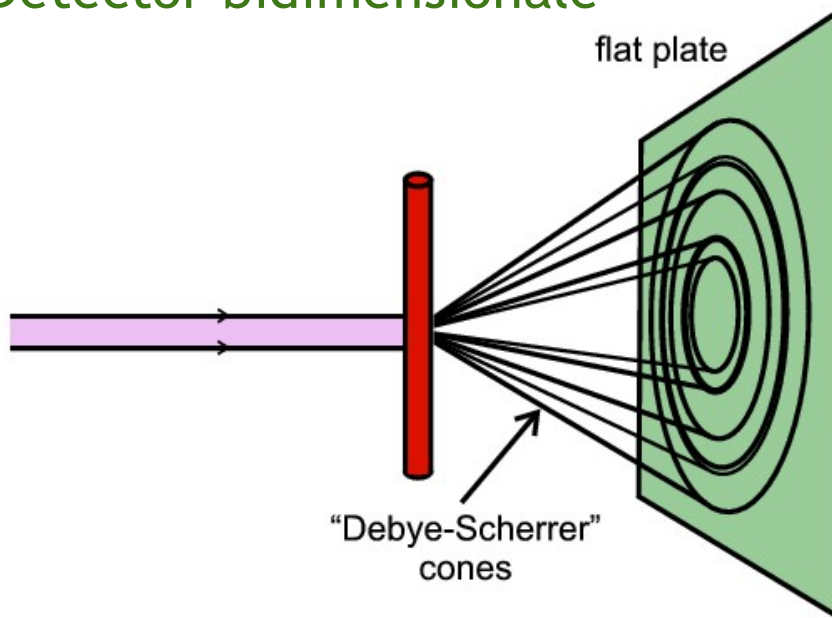


Camera cilindrica (Debye-Scherrer)



curved plate

Detector bidimensionale



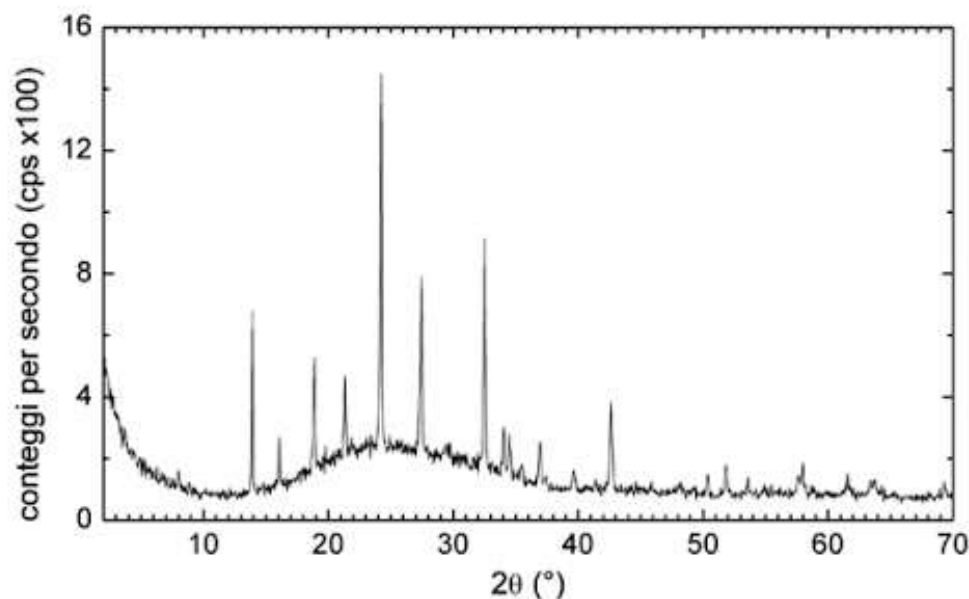
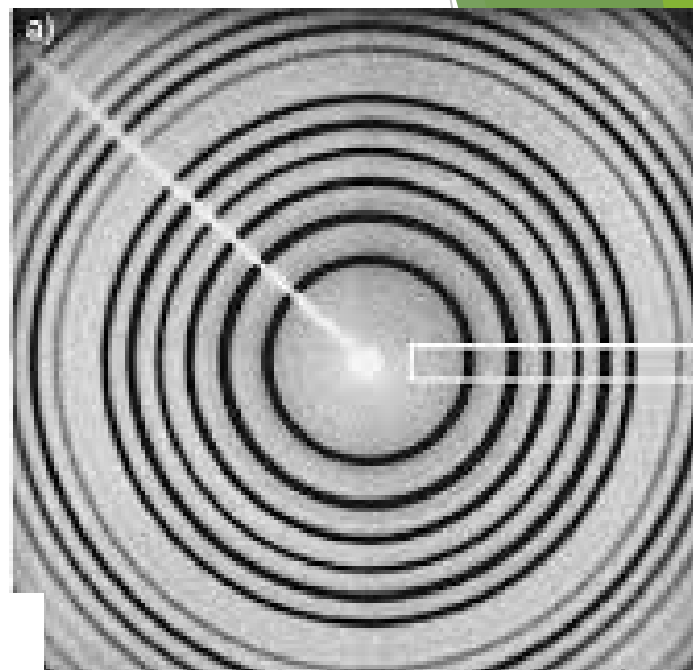
flat plate

"Debye-Scherrer"
cones

Pattern di diffrazione da polveri

Il pattern di diffrazione ottenuto su un detector bidimensionale (o su una camera Debye-Scherrer) viene mediato radialmente per ottenere un valore di intensità per ciascun anello.

L'intensità viene espressa in dipendenza dall'angolo di Bragg:



Utilizzando la legge di Bragg, il pattern può essere espresso anche con la distanza interplanare d .

RACCOLTA DEI DATI DI DIFFRAZIONE DA POLVERI

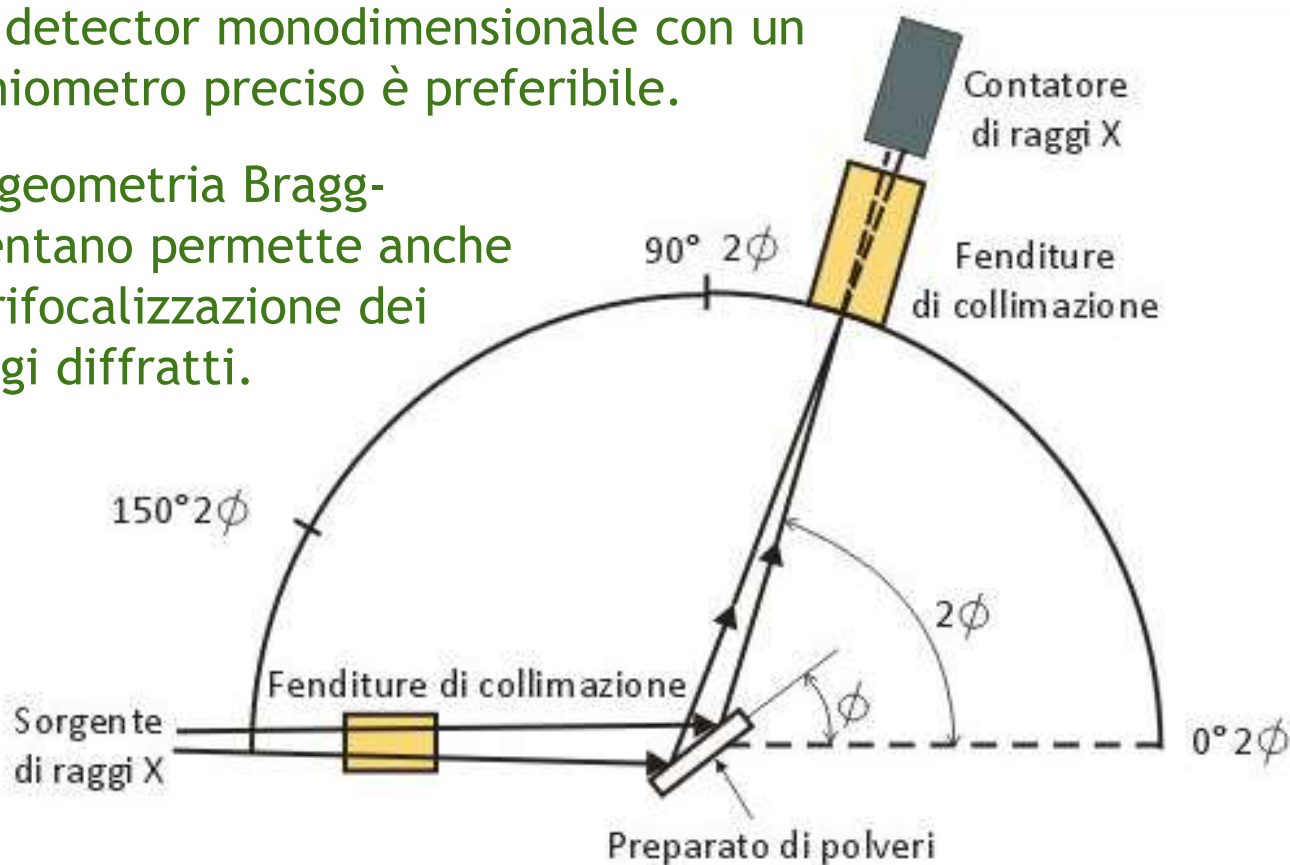
Video 2

Diffrattometro con geometria Bragg-Brentano

Con un detector bidimensionale l'errore sull'angolo ϑ (e quindi su d e sulle dimensioni di cella) è significativo.

Un detector monodimensionale con un goniometro preciso è preferibile.

La geometria Bragg-Brentano permette anche la rifocalizzazione dei raggi diffratti.



Schema dei componenti essenziali di un diffrattometro per polveri. In questo strumento il portacampione ruota di un angolo $(\phi)^\circ$ mentre il braccio che porta il contatore ruota di un angolo $2(2\phi)^\circ$.

GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO



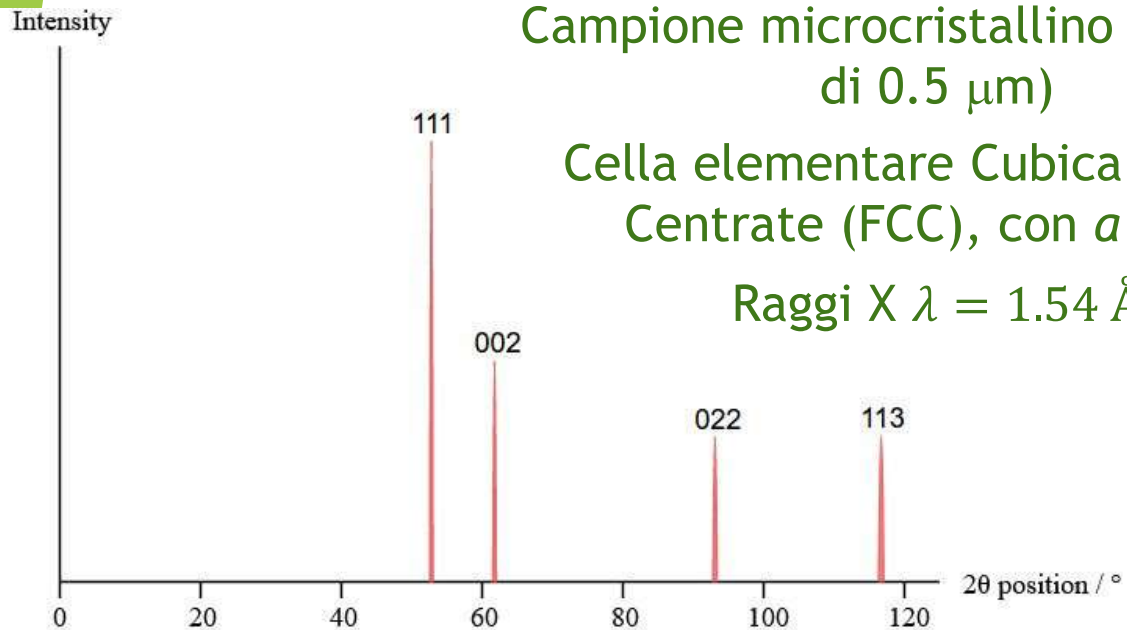
Video 3

Effetto della dimensione dei cristalliti

Campione microcristallino (cristalliti di $0.5 \mu\text{m}$)

Cella elementare Cubica a Facce Centrate (FCC), con $a = 3 \text{ \AA}$

Raggi X $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

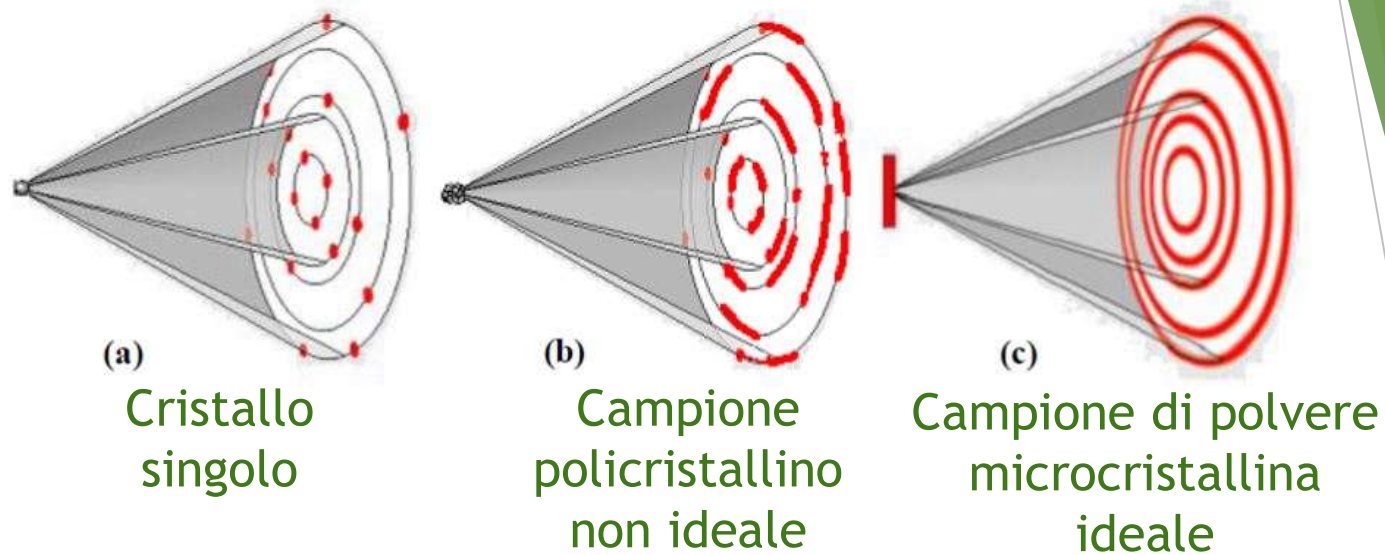


Dimensione media dei cristalliti: 50 \AA

Allargamento dei picchi e riduzione dell'intensità!



Effetti di disomogeneità della polvere

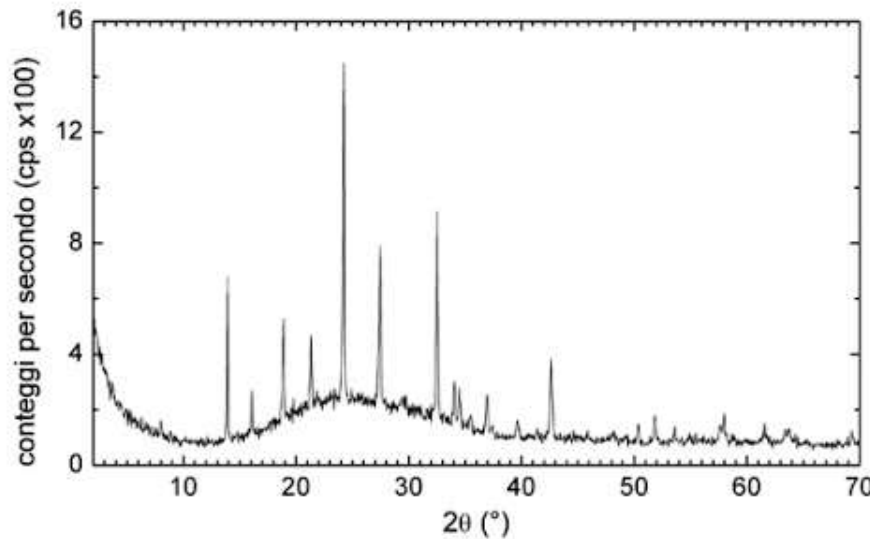


Effetti non ideali possono essere dovuti a:

- Dimensione troppo grande dei microcristalli ($>50 \mu\text{m}$) \rightarrow la polvere viene macinata durante la preparazione del campione
- Orientazione preferenziale dei microcristalli all'interno del portacampioni \rightarrow il portacampioni viene generalmente ruotato durante la raccolta dati per ridurre gli effetti di orientazione preferenziale
- Quantità di campione non sufficiente
- Campione non sufficientemente cristallino

Analisi del pattern di diffrazione

1. Posizione dei picchi: informazioni sulla spaziatura del reticolo cristallino. Può essere utilizzata per individuare una specifica fase solida cristallina (analisi qualitativa), anche confrontando con standard.



$$d = \frac{\lambda}{2d \sin\theta}$$

d = spaziatura tra i piani cristallografici di una famiglia

2. Intensità dei picchi: dipende dalla struttura cristallina. Può essere utilizzata per risolvere la struttura (metodo di Rietveld) oppure per quantificare la percentuale delle diverse fasi cristalline.

Analisi del pattern di diffrazione

3. Larghezza dei picchi: dimensione dei cristalliti.

La dimensione media dei cristalliti D può essere stimata considerando la larghezza dei picchi grazie all'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{k_S \lambda}{(\cos \vartheta) \Delta}$$

con k_S fattore di forma (tra 0.8 e 1.2), adimensionale

λ lunghezza d'onda della radiazione

ϑ angolo di Bragg

Δ larghezza del picco a mezza altezza (in radianti)

