

Diffrazione dei raggi X

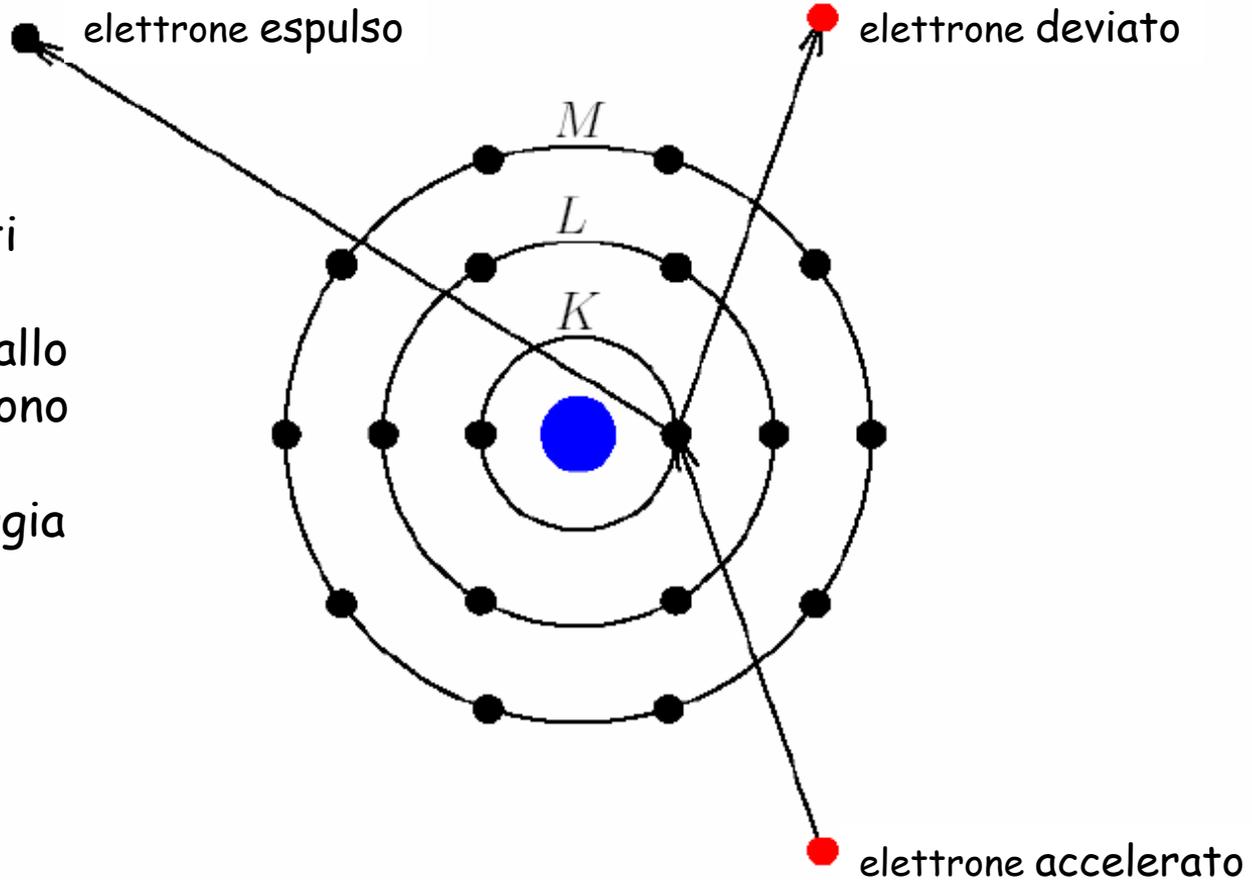
I raggi X

Da un punto di vista classico sono onde elettromagnetiche con lunghezza d'onda λ compresa tra 0.1 e 100 Å

Da un punto di vista quantistico sono fotoni con energia $E=h\nu$ compresa tra 0.1 e 100 KeV (1 KeV = $1.6 \cdot 10^{-16}$ J)

Generazione dei raggi X

Espulsione

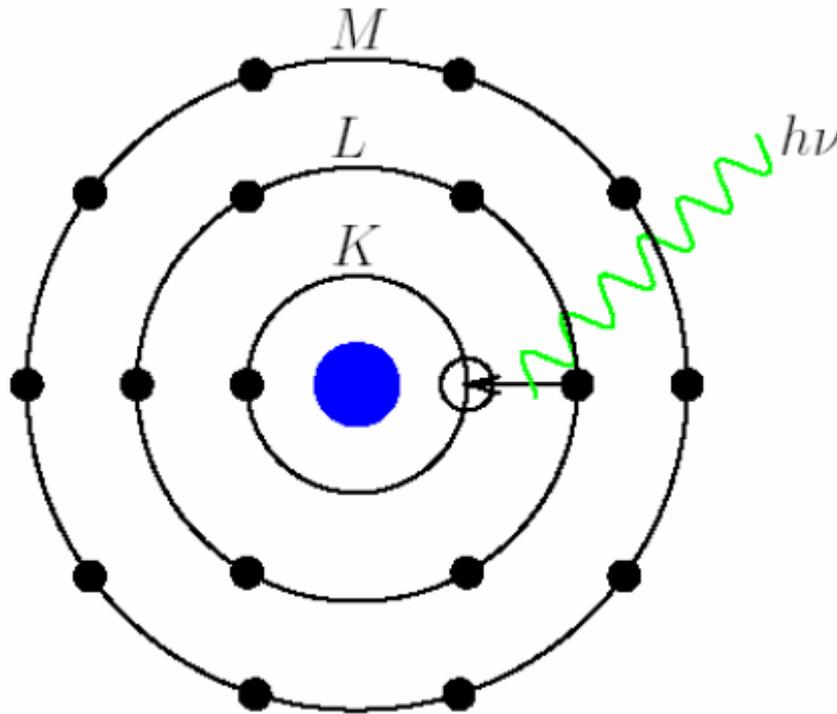


Vengono generati bombardando un bersaglio di metallo (i più utilizzati sono Cu o Mo) con elettroni di energia intorno a 10 KeV

Questi elettroni sono in grado di strappare gli elettroni degli orbitali più interni (shell K)

Generazione dei raggi X

Transizione ed emissione di radiazione X



La vacanza viene riempita attraverso la transizione di un elettrone di una shell più esterna:

$$L \longrightarrow \lambda_{K\alpha} = \frac{hc}{E_L - E_K}$$

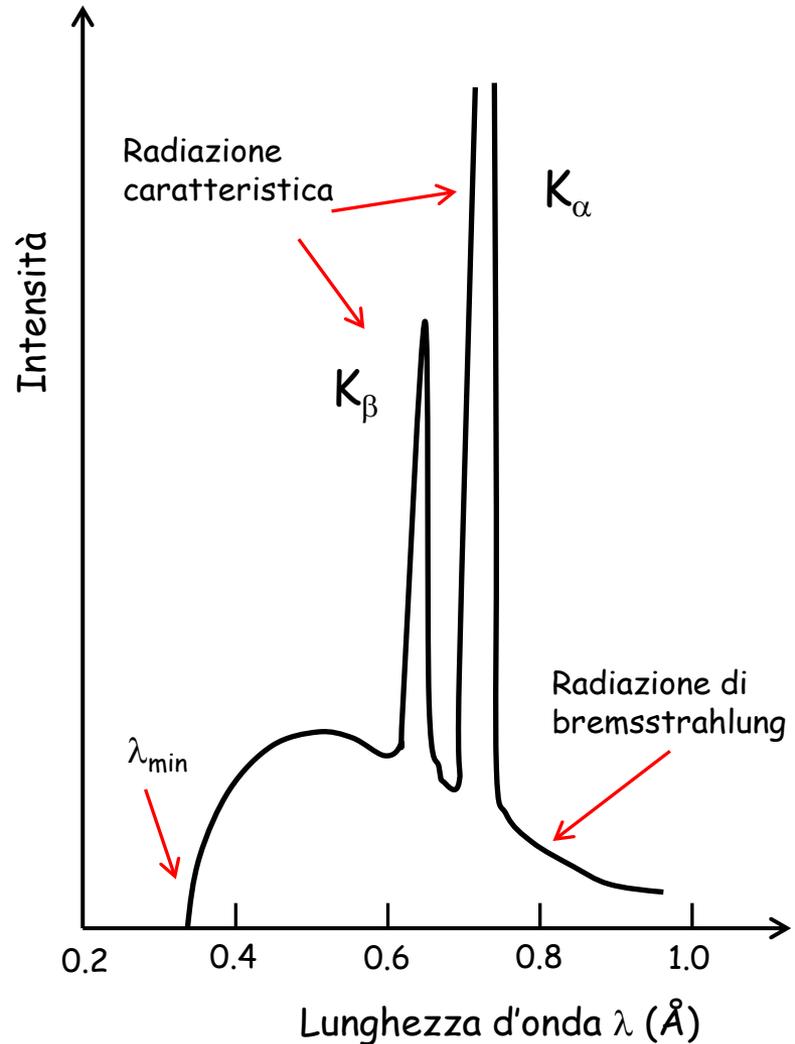
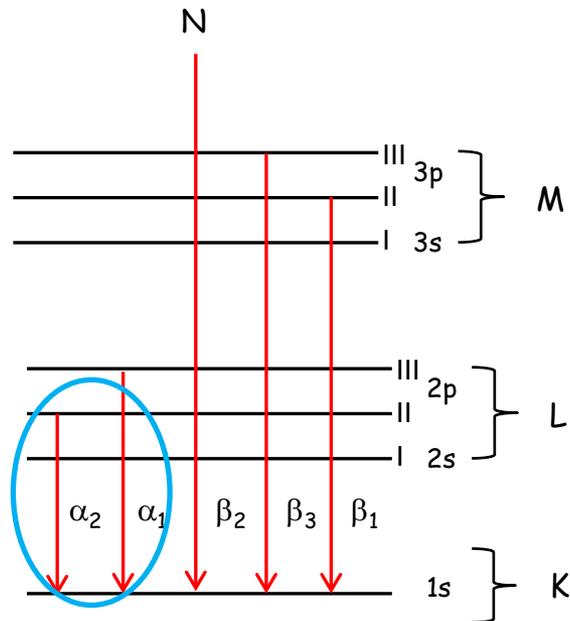
$$M \longrightarrow \lambda_{K\beta} = \frac{hc}{E_M - E_K}$$

Generazione dei raggi X

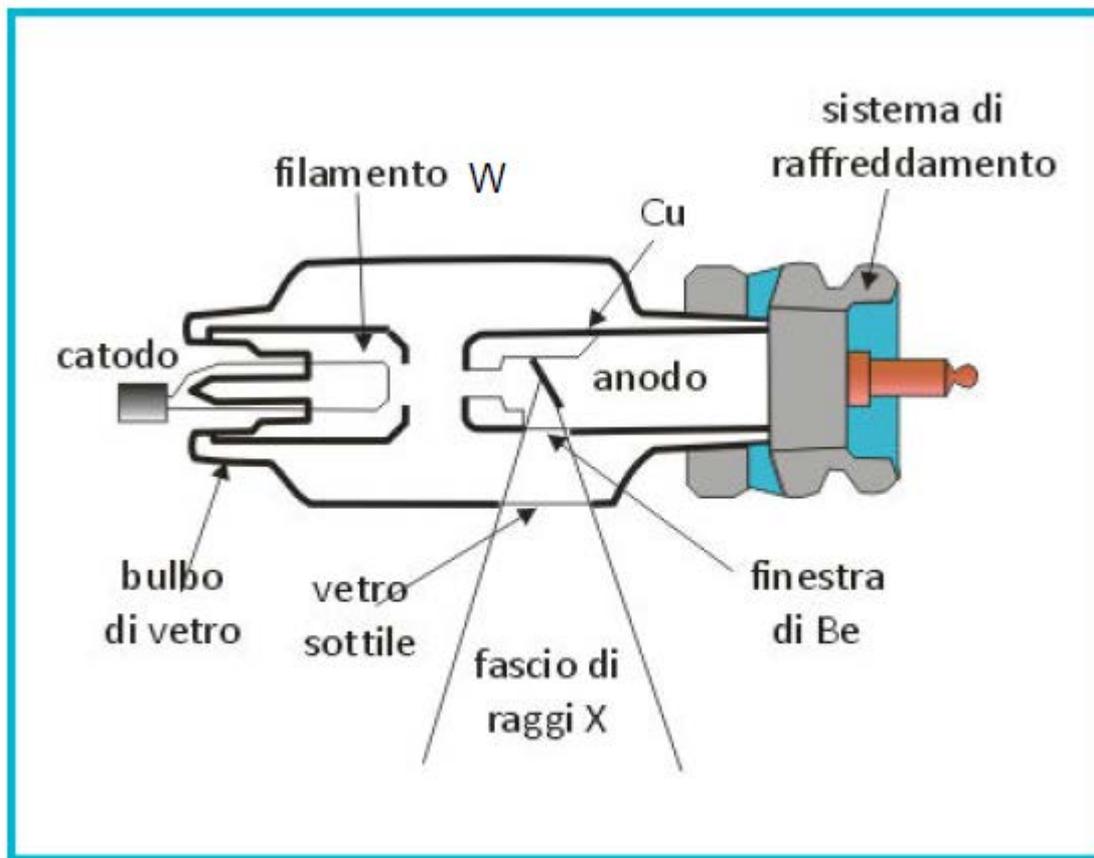
Oltre all'emissione di radiazione caratteristica

$\lambda_{K\alpha}$ e $\lambda_{K\beta}$

c'è l'emissione di uno spettro continuo detto di "bremsstrahlung", dovuto al frenamento che subisce l'elettrone incidente a causa dell'interazione con il nucleo



Tubo a raggi X



Descrizione matematica di un reticolo cristallino

Definizione di reticolo cristallino

Insieme dei vettori $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$

con n_1, n_2, n_3 interi e $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ linearmente indipendenti

Reticolo reciproco

Siano $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ i vettori elementari di un reticolo cristallino che chiameremo **diretto** o **reale**. Un secondo reticolo, definito dai vettori elementari $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$, e detto **reciproco** del primo se soddisfa le seguenti condizioni:

$$\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_2 = 0$$

$$\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2^* \cdot \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3^* \cdot \mathbf{a}_3 = 1$$

Cioè:

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$$

La prima serie di condizioni indica che \mathbf{a}_1^* è perpendicolare ad \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , \mathbf{a}_2^* è perpendicolare ad \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_3 , \mathbf{a}_3^* ad \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . La seconda riga fissa in modulo e verso i tre vettori reciproci fondamentali \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* .

Potremo quindi scrivere

$$\mathbf{a}_1^* = \text{cost} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

ma essendo $\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1 = 1$ avremo

$$\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1 = \text{cost} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1 = \text{cost } V = 1$$

Quindi $\text{cost} = 1/V$ ($V = \text{volume di cella}$), e avremo per i tre parametri reciproci

$$\mathbf{a}_1^* = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)/V \quad \mathbf{a}_2^* = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_3)/V \quad \mathbf{a}_3^* = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)/V$$

In termini scalari

$$a_1^* = (a_2 a_3 \sin \alpha)/V \quad a_2^* = (a_1 a_3 \sin \beta)/V \quad a_3^* = (a_1 a_2 \sin \gamma)/V$$

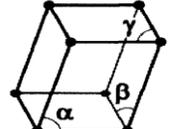
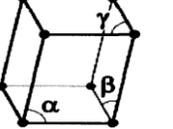
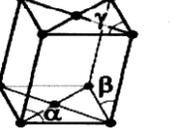
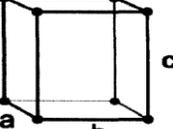
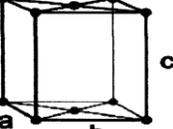
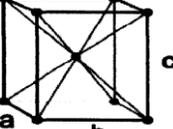
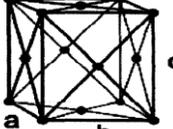
Si noti che $V^* = \mathbf{a}_1^* \cdot (\mathbf{a}_2^* \times \mathbf{a}_3^*) = 1/V$

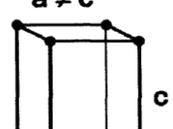
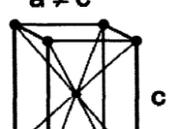
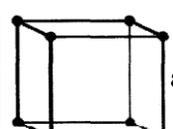
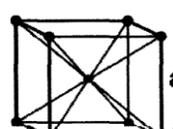
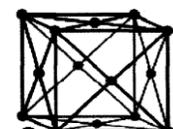
Vettore del reticolo reciproco

$$\mathbf{S} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*$$

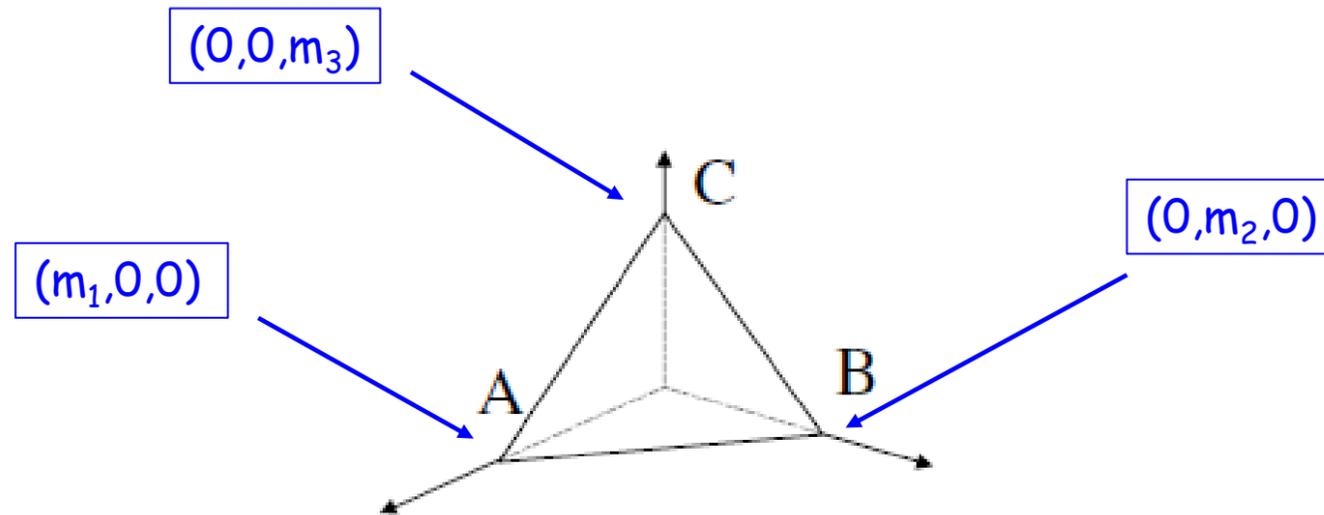
Celle elementari e reticoli cristallini

Relazioni tra i parametri di cella		Tipo di reticolo
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cubico
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonale
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ortorombico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	monoclino
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triclino
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	trigonale
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	esagonale

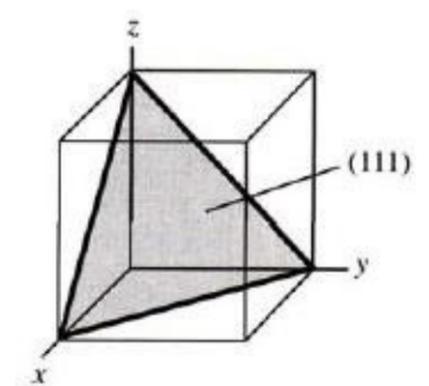
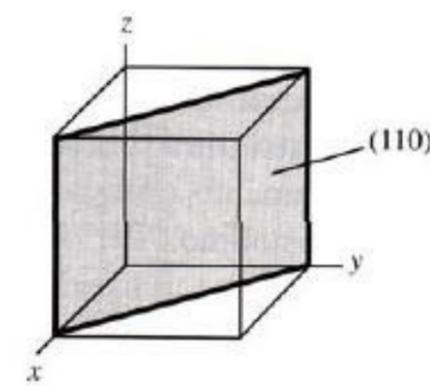
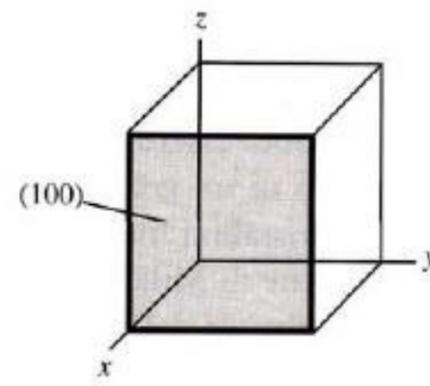
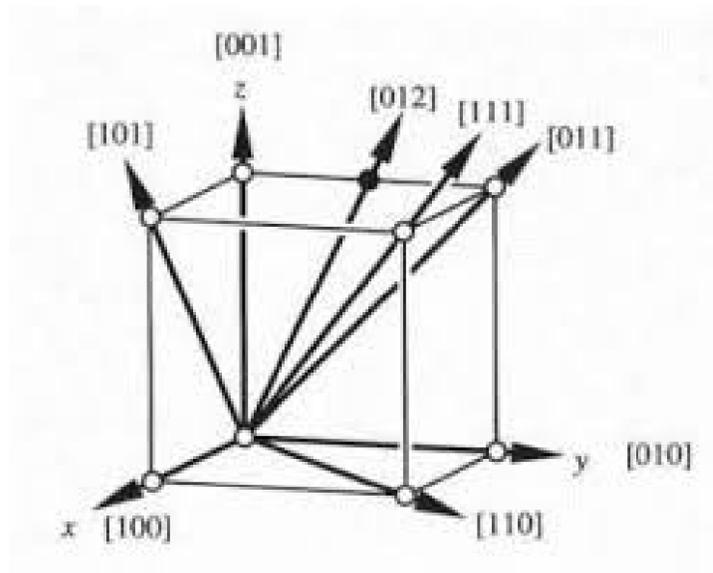
Crystal system	Lattices			
triclinic	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
monoclinic	simple $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	centered $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
	simple $a \neq b \neq c$ 	base-centered $a \neq b \neq c$ 	body-centered $a \neq b \neq c$ 	face-centered $a \neq b \neq c$ 
orthorhombic				
hexagonal	$a \neq c$ 			

rhombohedral (trigonal)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 		
tetragonal	simple $a \neq c$ 	body-centered $a \neq c$ 	
	simple 	body-centered 	face-centered 
cubic			

Posizione ed orientamento dei piani cristallini



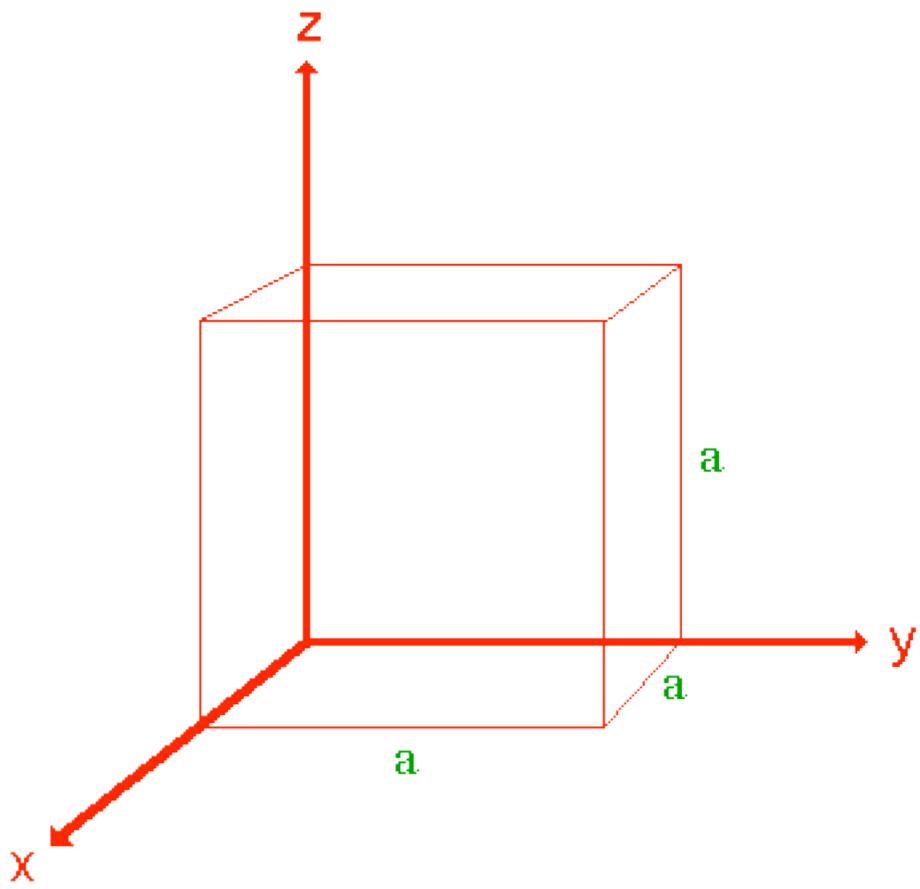
$$h:k:l = m_1^{-1}:m_2^{-1}:m_3^{-1} \Rightarrow \text{Indici di Miller}$$

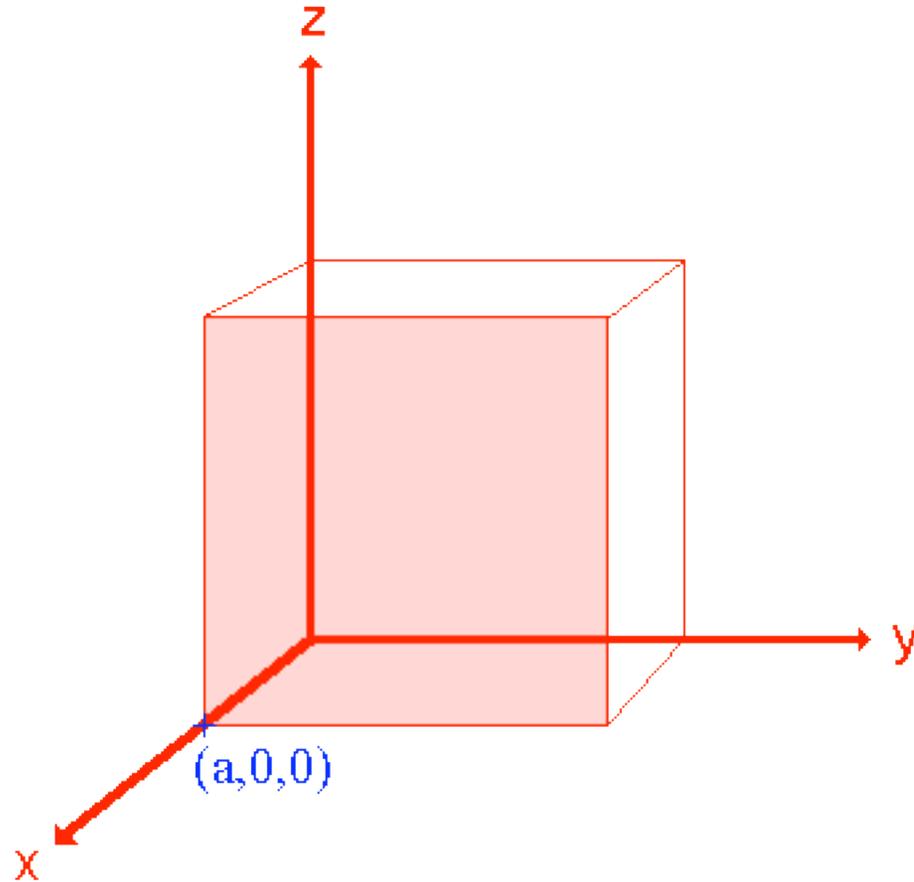


$$m_1=a, m_2=m_3=\infty \Rightarrow h=1, k=l=0$$

La terna di indici di Miller (hkl), che nello spazio **diretto** è associata ad una famiglia di piani paralleli, nello spazio **reciproco** indica le componenti del vettore \mathbf{d}_{hkl}^* ad essi associato. Questo vettore è **normale** alla famiglia di piani (hkl). Se h, k , l sono interi primi fra loro vale la relazione

$$d_{hkl}^* = 1 / d_{hkl}$$





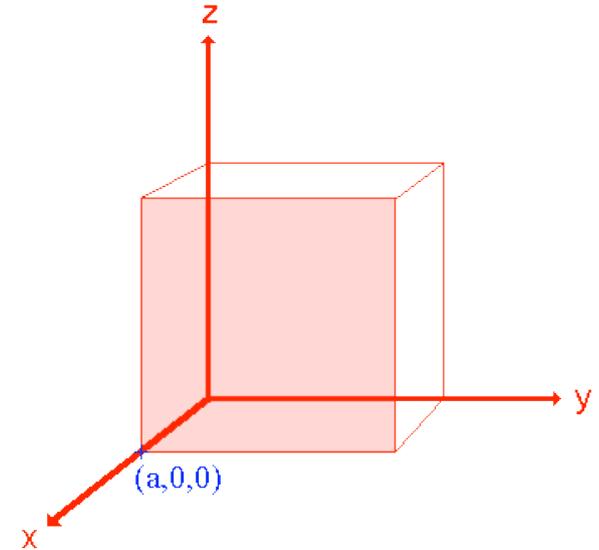
Step 1 : *Identificare le intercette sugli assi x- , y- e z-*

Step 1 : *Identificare le intercette sugli assi x- , y- e z-*

$x = a$ nel punto $(a,0,0)$

La superficie è parallela agli assi y e z: nessuna intercetta con tali piani tranne che ad ∞

Intercette: a, ∞, ∞



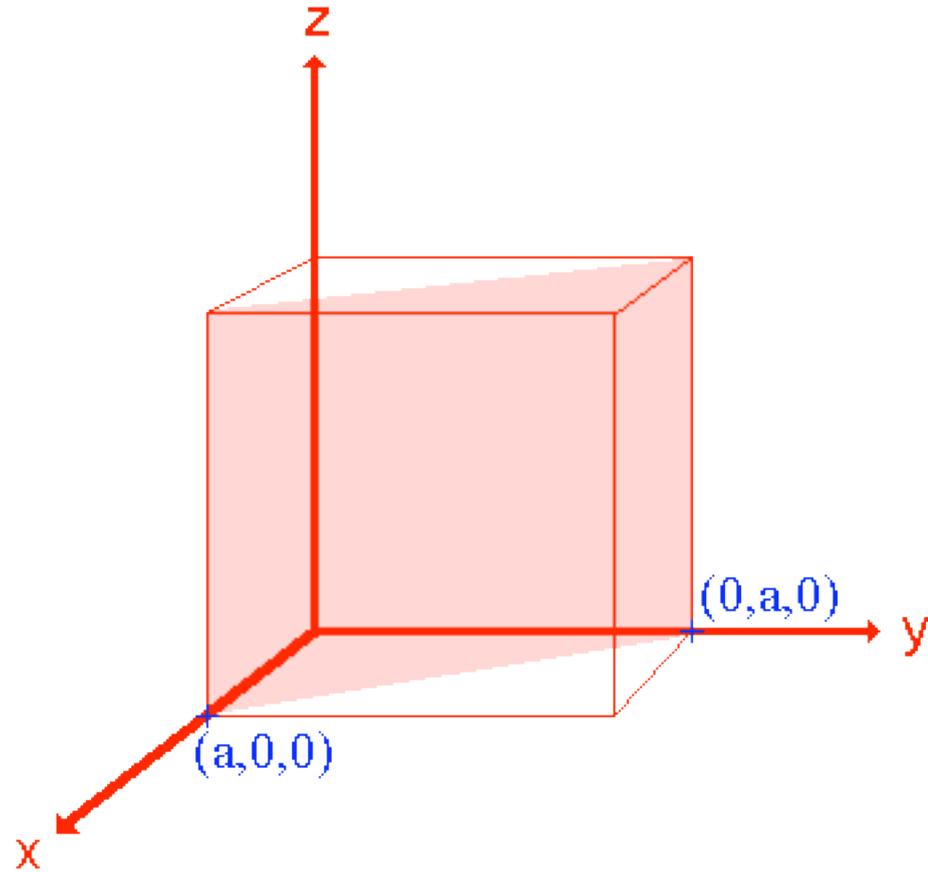
Step 2 : *specificare le intercette in coordinate relative*

$$a/a, \infty/a, \infty/a \quad \text{-->} \quad 1, \infty, \infty$$

Step 3 : *fare il reciproco delle coordinate relative*

(100)

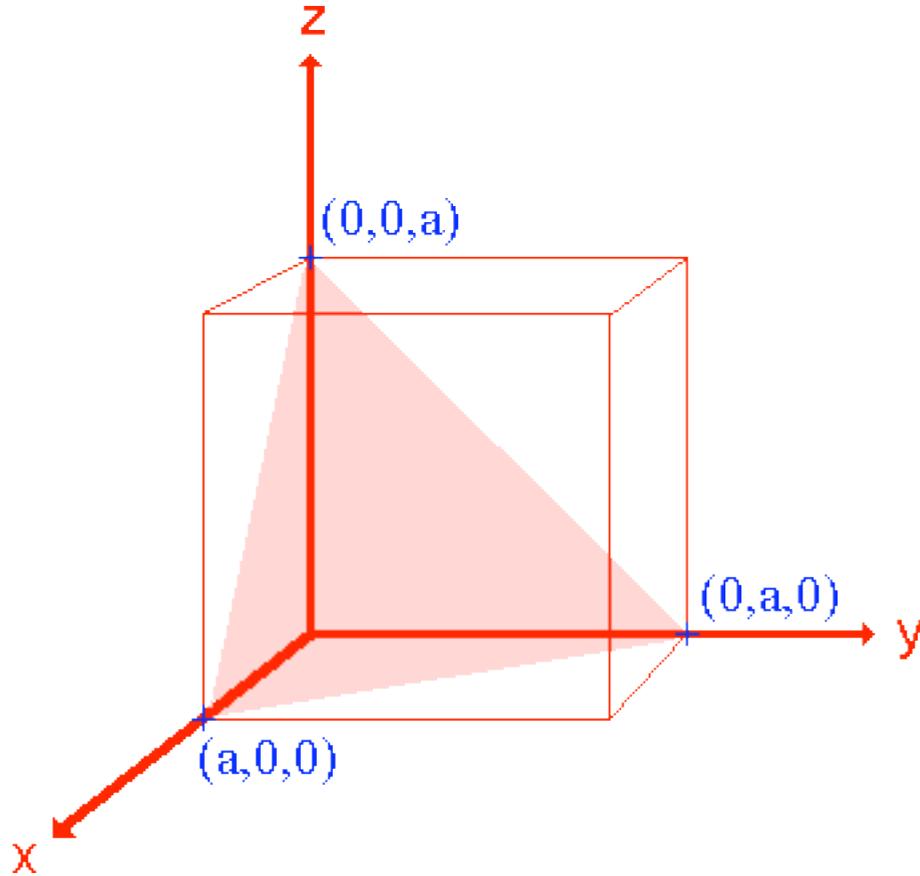
La superficie (o il piano) considerato è il piano (100) del cristallo cubico



Intercette : a , a , ∞

Coordinate relative : $1 , 1 , \infty$

Indici di Miller : **(110)**



Intercette : a , a , a

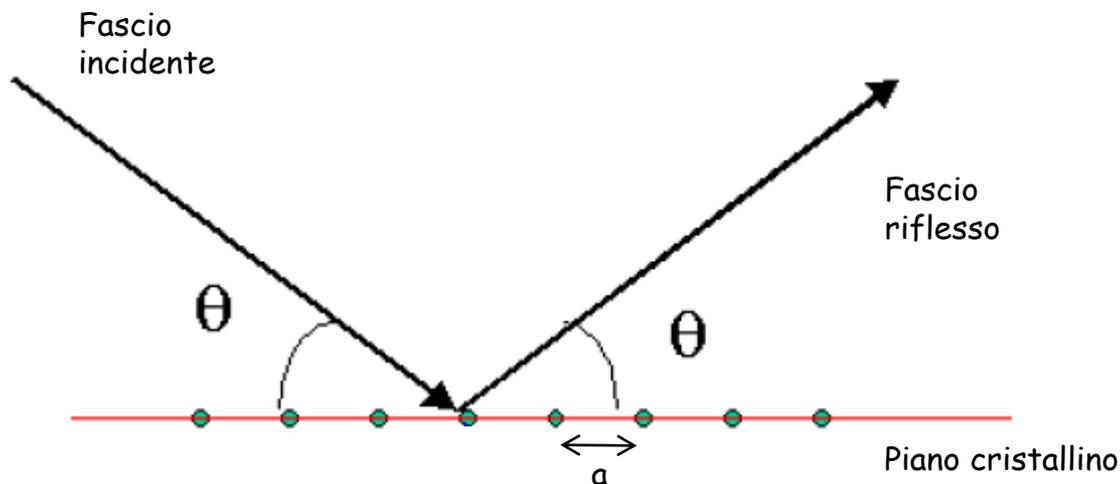
Coordinate relative : $1 , 1 , 1$

Indici di Miller : **(111)**

Diffrazione dei raggi X da cristalli

Nel 1912 Max Von Laue ipotizzò che i cristalli, formati da un arrangiamento regolare di atomi, potessero essere usati come reticolo di diffrazione, utilizzando radiazione X

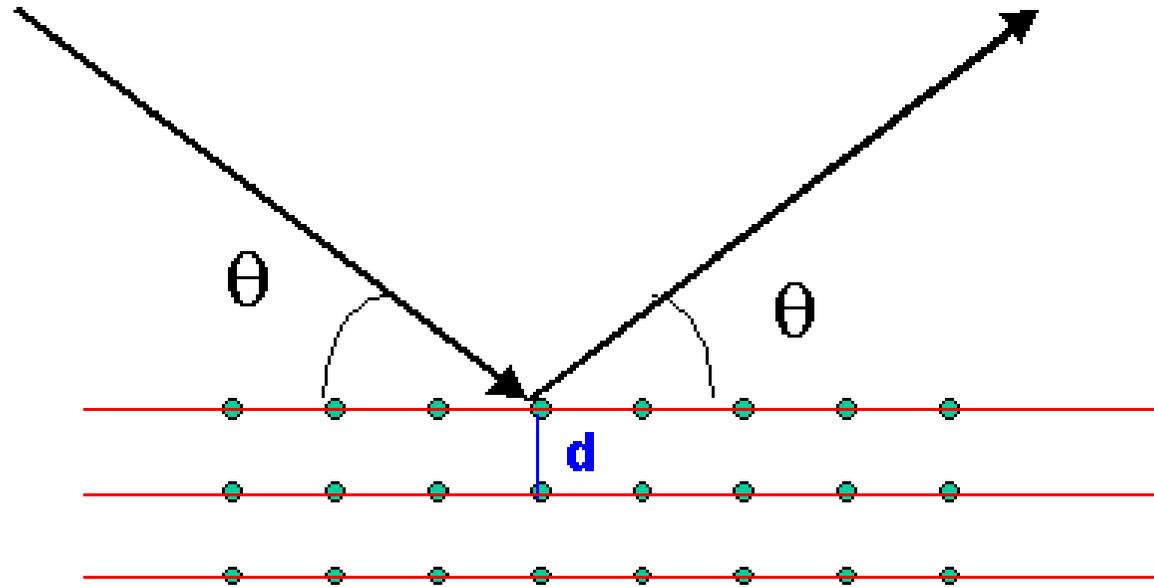
Nel 1913 W.H Bragg e W.L. Bragg dimostrarono che un piano di atomi nel cristallo riflette la radiazione come la luce viene riflessa da uno specchio



Legge di Bragg

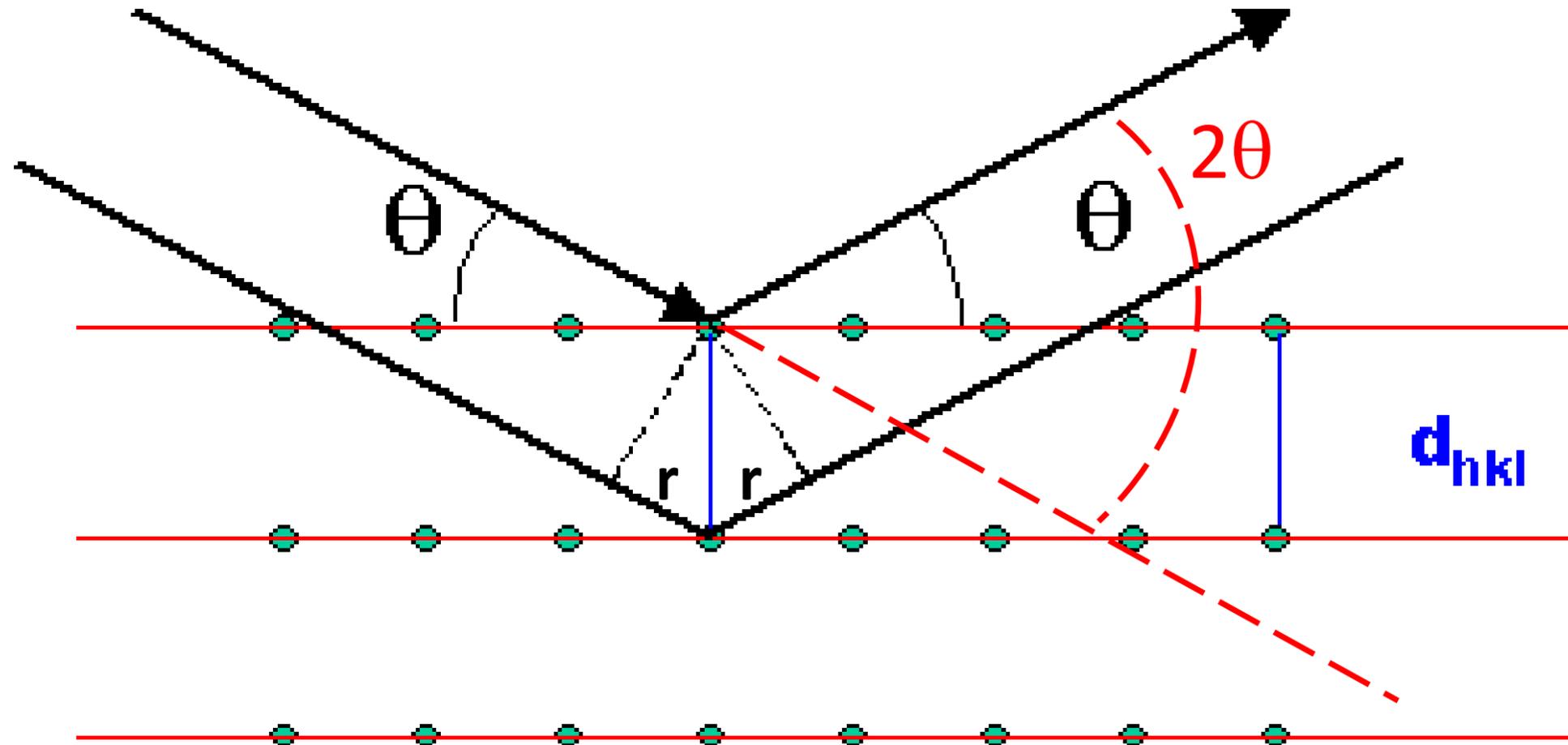
Nel reticolo cristallino vi sono svariate famiglie di piani ognuna delle quali può essere interessata dalla "riflessione" delle onde incidenti.

Tuttavia, data la natura dell'onda e le caratteristiche di periodicità del reticolo, la riflessione non è sempre possibile, ma limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione d'incidenza e il piano in questione.



Si genera interferenza costruttiva solo quando la differenza di cammino ottico tra raggi riflessi da due piani paralleli è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda

Legge di Bragg



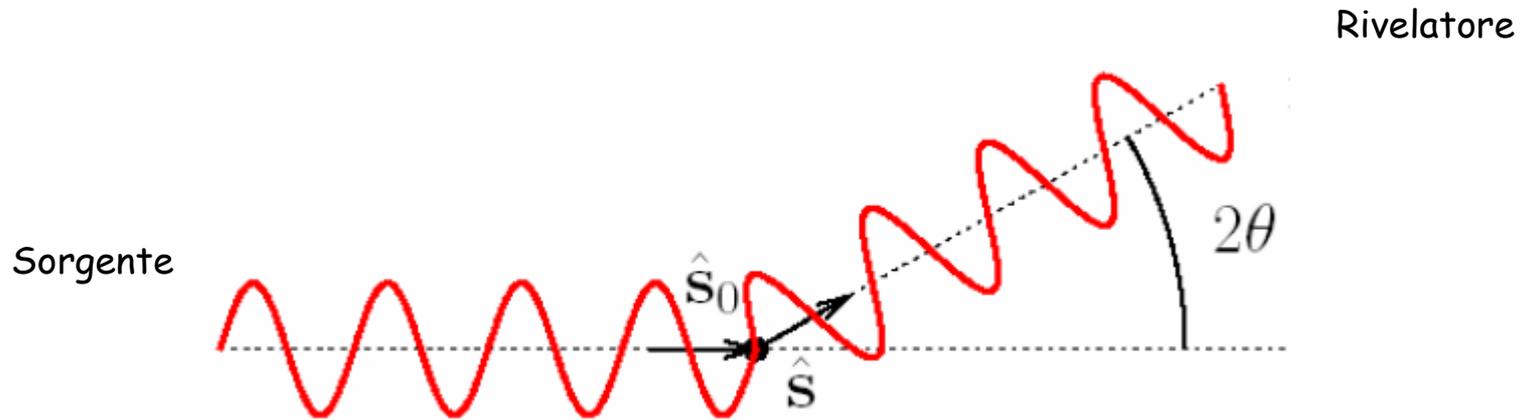
$$r+r = 2d_{hkl} \sin\theta$$

\Rightarrow

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

Legge di Laue

Processo elementare di scattering



\hat{S}_0 vettore unitario nella direzione del fascio incidente

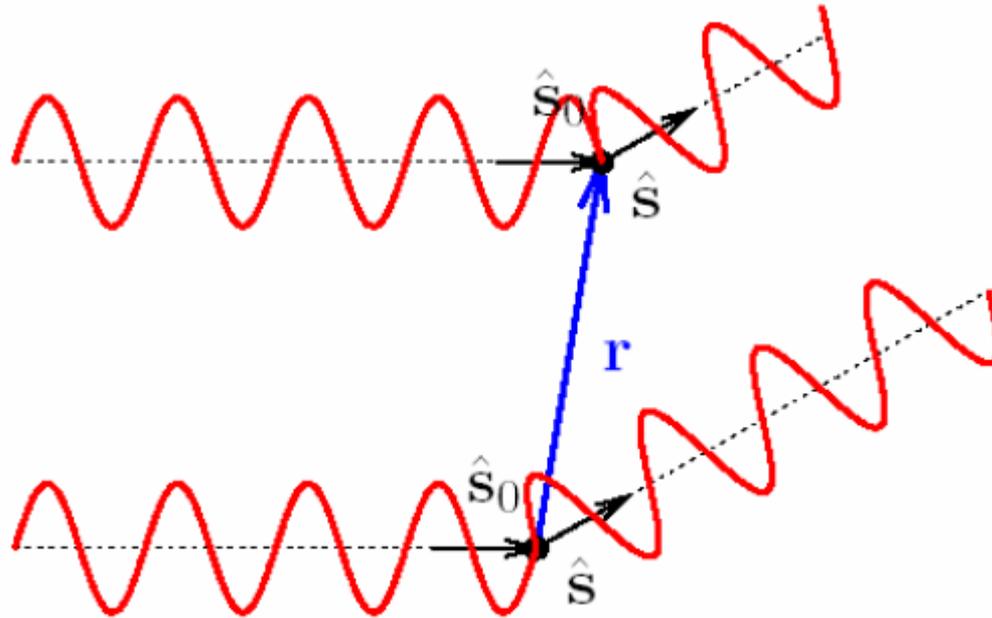
\hat{S} vettore unitario nella direzione del fascio deviato

2θ angolo di scattering

Un elettrone è posto al centro del sistema di riferimento e viene colpito da un fascio di raggi X

Se lo scattering è elastico, l'elettrone diventa sorgente di radiazione secondaria diffusa in tutte le direzioni

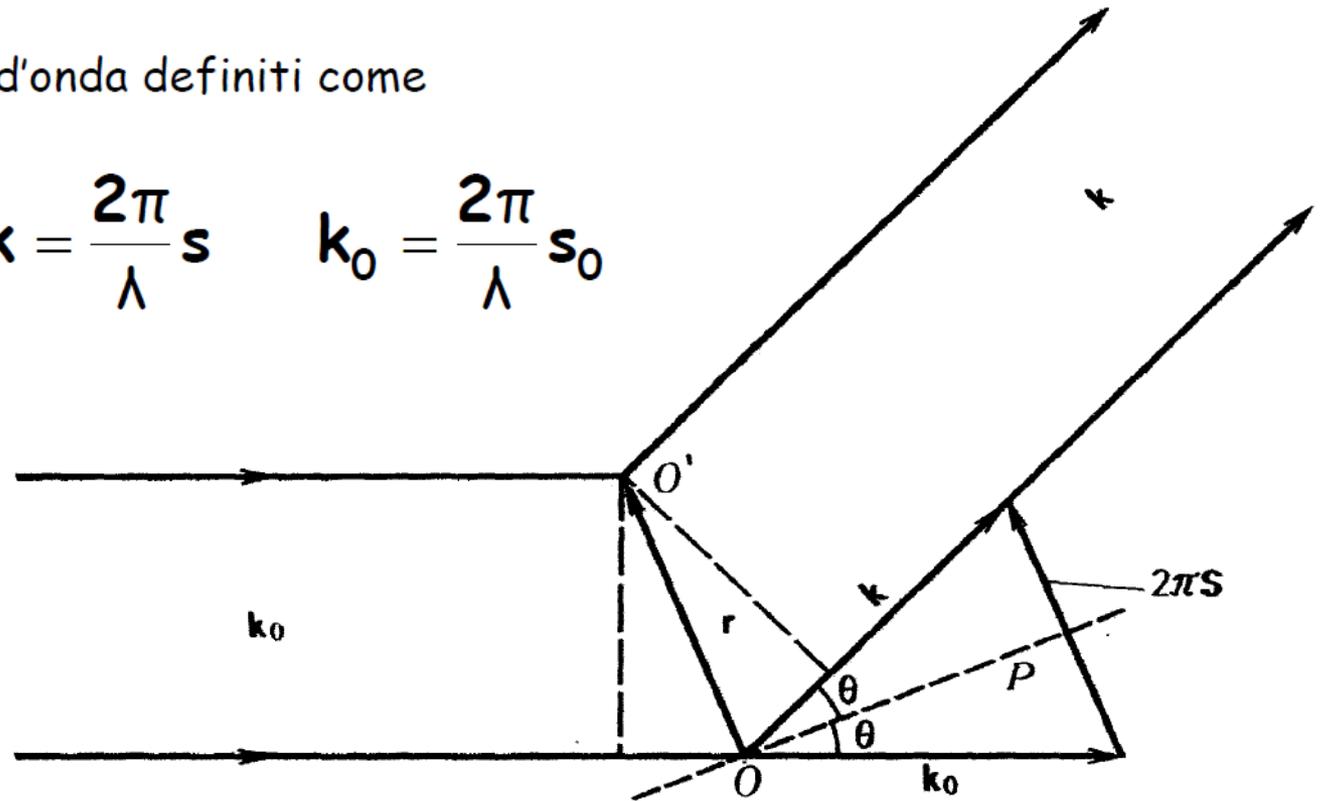
Scattering da due elettroni



La distanza r è molto più piccola della distanza degli elettroni dalla sorgente dal rivelatore

k e k_0 sono i vettori d'onda definiti come

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} s \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} s_0$$



La differenza di cammino ottico è

$$(s - s_0) \cdot r$$

per avere interferenza positiva

$$(s - s_0) \cdot r = m\lambda$$

Quindi moltiplicando per $2\pi/\lambda$

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} = 2\pi m$$

Condizione di Laue per avere la diffrazione

$$\mathbf{S} = \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{2\pi} = \text{vettore R.R.}$$

$$|\mathbf{S}| = \frac{1}{2\pi} \cdot 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d}$$

Definiamo $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{S} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$

Fattore di scattering di un elettrone

Ampiezza delle onde diffuse da due elettroni

Elettrone all'origine (scattering Thompson): $E(\mathbf{S}) = -r_0 \frac{\sin\Psi}{R} E_0$

Elettrone in \mathbf{r} $E(\mathbf{S}) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})}$

r_0 raggio classico dell'elettrone, R distanza tra elettrone e rivelatore,

Ψ angolo tra \mathbf{r} e la direzione di polarizzazione

Il **fattore di scattering di un elettrone** in \mathbf{r} è definito dal rapporto tra l'ampiezza dell'onda diffusa dallo stesso elettrone e quella diffusa dall' elettrone posto nell'origine. Si ha pertanto

$$f(\mathbf{S}) = e^{2\pi i(\mathbf{S}\cdot\mathbf{r})}$$

Fattore di scattering di un atomo

Il **fattore di scattering di un atomo** sarà dato dal contributo di tutti gli elettroni

$$f(\mathbf{S}) = \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}$$

$\rho(\mathbf{r})$ è la densità elettronica

L'equazione rappresenta una trasformata di Fourier: il fattore di scattering di un atomo è la trasformata di Fourier della densità elettronica.

La trasformata inversa

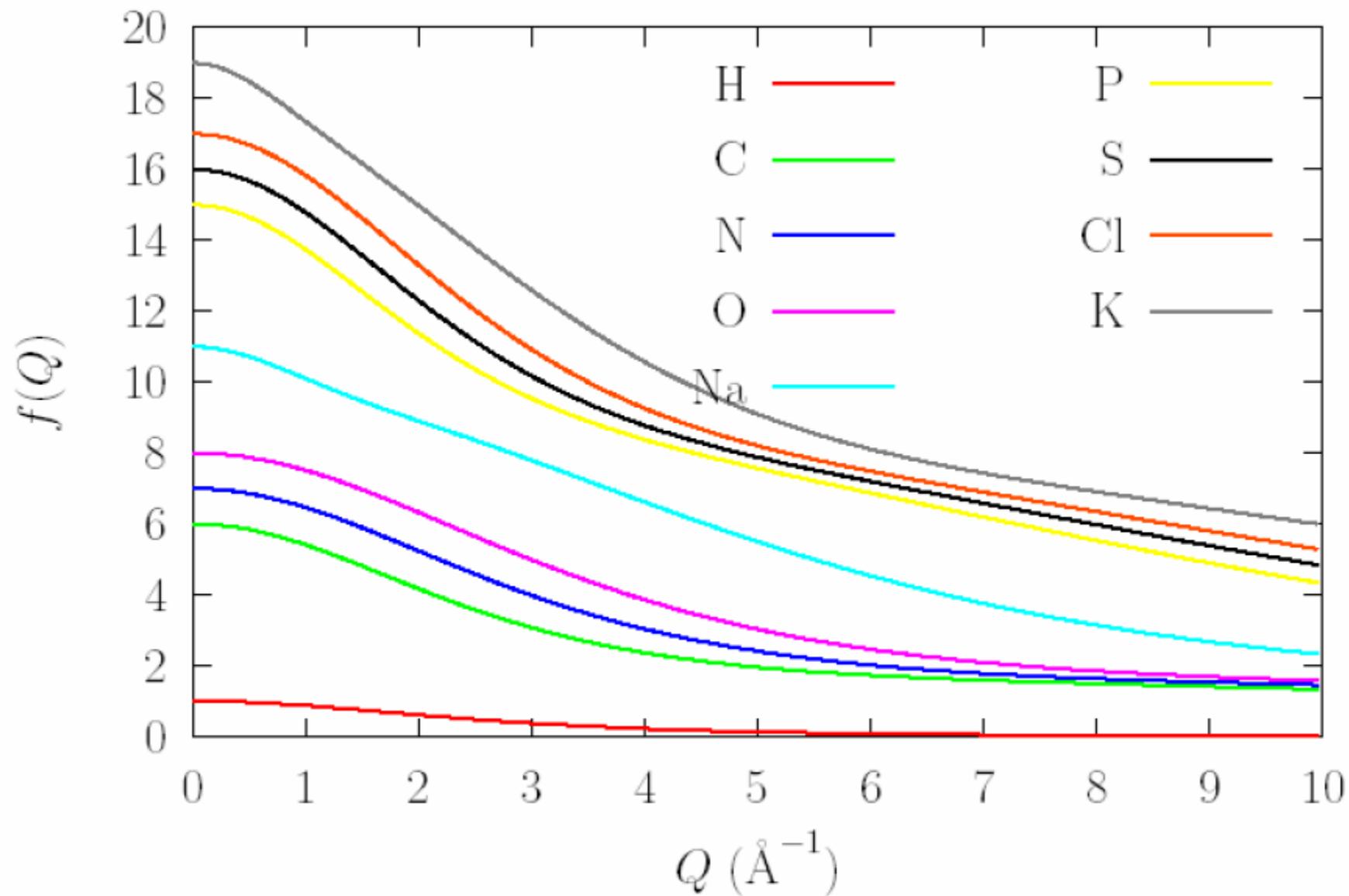
$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{S} f(\mathbf{S}) e^{-2\pi i(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}$$

Proprietà del fattore di scattering di un atomo

Se $\mathbf{S}=0$ $f(0) = \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) \equiv Z$ Numero atomico

È un numero complesso e quindi costituito da una parte reale e una immaginaria (o da un modulo e una fase)

Sperimentalmente non si misura l'ampiezza ma l'intensità della radiazione diffusa, dipende solo dal modulo del fattore di scattering



Fattore di scattering di una molecola

Se N è il numero totale di atomi della molecola, r_n è la posizione dell'atomo n -esimo e f_n il suo fattore di scattering, il **fattore di scattering di una molecola** è

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(\mathbf{S}) e^{2\pi i(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n)}$$

Fattore di scattering di una cella elementare

fattore di struttura

fattore di scattering atomico

$$F(\mathbf{S}) = \sum_n f_n(\mathbf{S}) e^{2\pi i(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n)}$$

$$\mathbf{S} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$$



$$F_{hkl} = \sum_n f_n(\mathbf{S}) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}}$$

modulo

fase

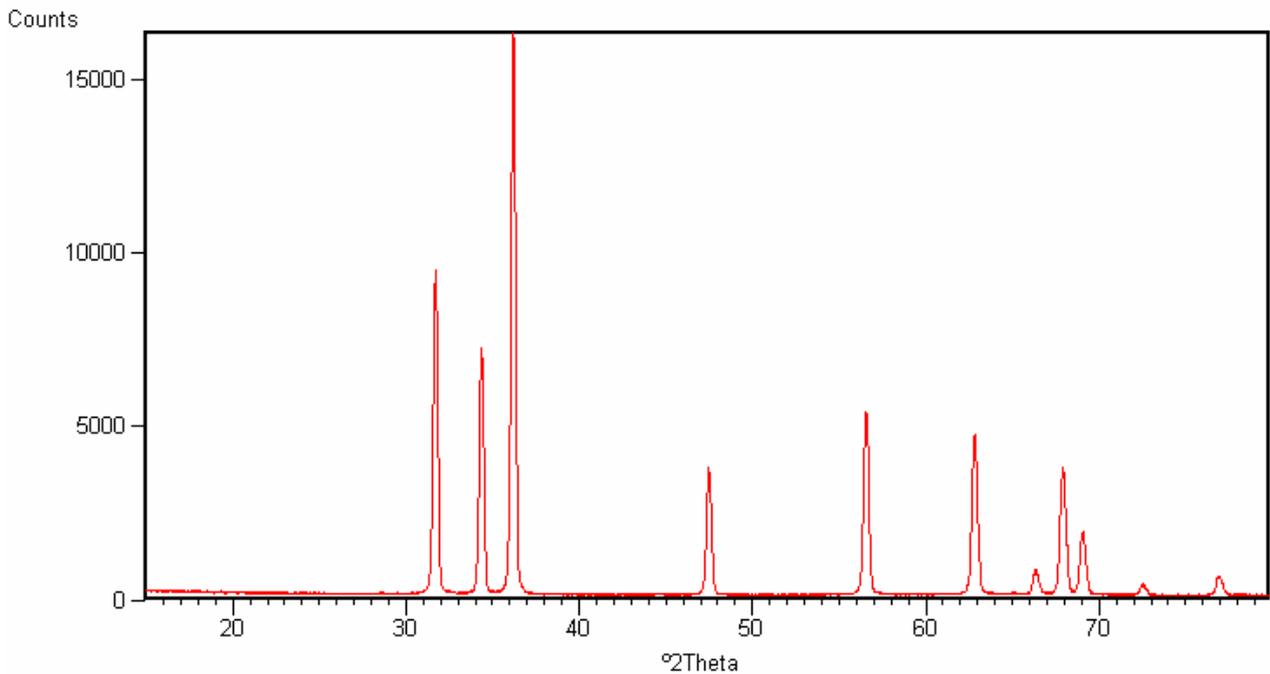
x_n, y_n, z_n sono le coordinate nella cella dell'atomo n-esimo

φ_{hkl} è la fase del numero complesso

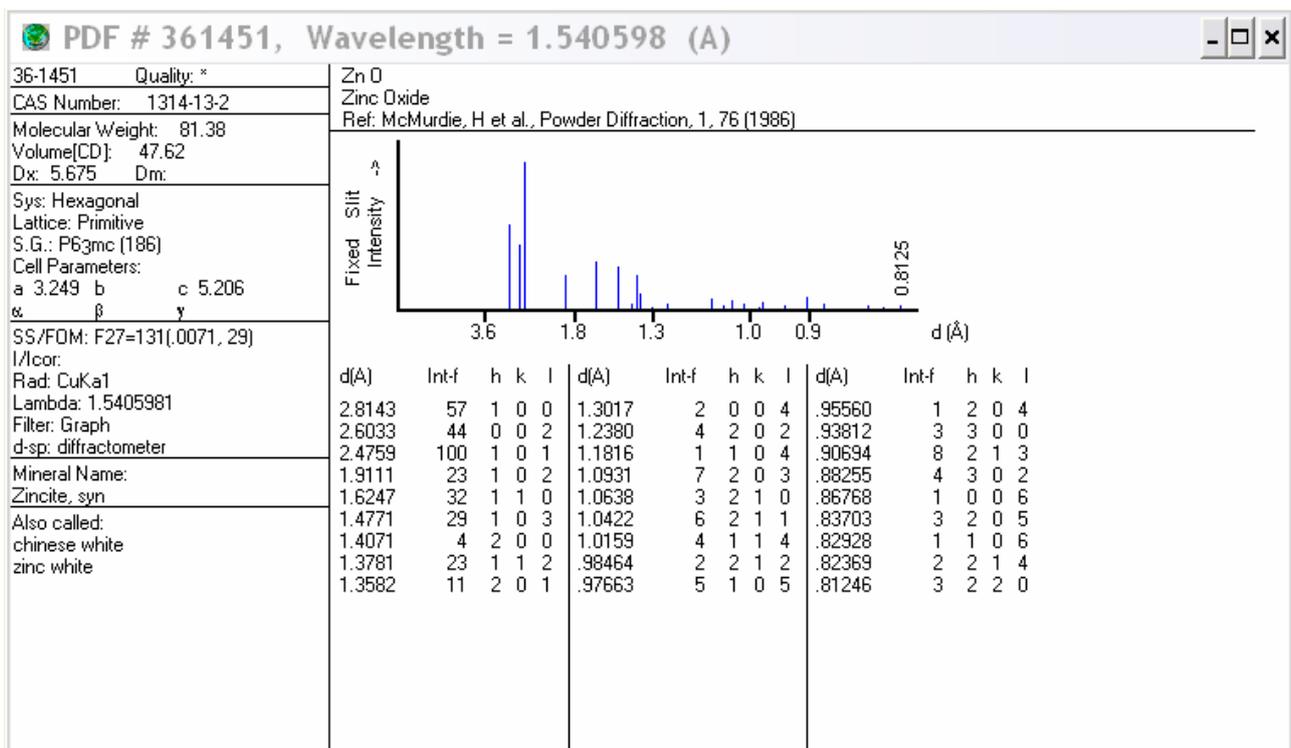
F_{hkl} dipende dai tipi di atomi nella cella (f_n) e dalla loro posizione (x_n, y_n, z_n)

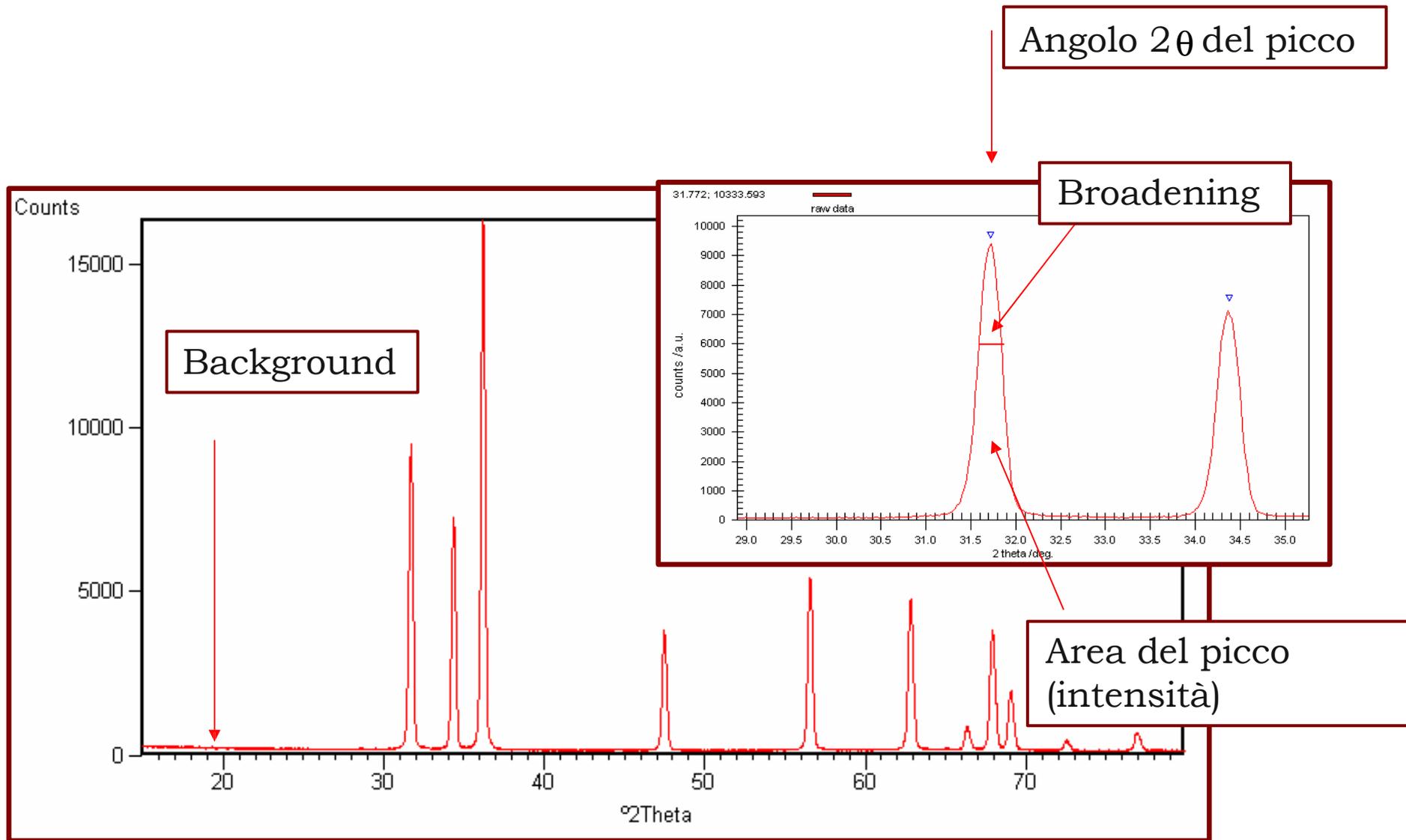
L'intensità della radiazione diffusa però è proporzionale a $|F_{hkl}|^2$, si perdono le informazioni sulla posizione degli atomi nella cella

Profilo di diffrazione di ZnO



Card JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
ICDD (International Centre for Diffraction Data)





Parametri di cella

Sono in relazione con la distanza interplanare e gli indici di
Miller

Table 2.2. The algebraic expressions of d_h for the various crystal systems

System	$1/d_{hkl}^2$
Cubic	$(h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal and trigonal (P)	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal (R)	$\frac{1}{a^2} \left(\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right)$
Monoclinic	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Triclinic	$(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \left(\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha \right.$ $\left. + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right.$ $\left. + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right)$

Posizione angolare dei picchi

- Relazioni per il sistema cubico

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$
$$n = 1$$
$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

- Cubico semplice: **nessuna estinzione**
- Cubico a corpo centrato: diffrazione presente solo per **$h + k + l = 2n$**
- Cubico a facce centrate: diffrazione presente solo per **h, k, l tutti pari o tutti dispari (0 è pari)**
- Esagonale compatto: estinzione per **$h + 2k = 3n$ e l dispari**

{hkl}	$\Sigma (h^2+k^2+l^2)$	FCC	BCC
{100}	1	—	—
{110}	2	—	SI
{111}	3	SI	—
{200}	4	SI	SI
{210}	5	—	—
{211}	6	—	SI
{220}	8	SI	SI
{221}	9	—	—
{310}	10	—	SI

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{3}{4} = 0.75 \text{ (FCC)}$$

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ (BCC)}$$

Se le condizioni precedenti non sono verificate, si può operare con un procedimento per tentativo.

Equazione di Scherrer

Mette in relazione l'ampiezza del picco con la dimensione dei cristalliti lungo determinate direzioni

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

K = costante che dipende dalla simmetria della cella

β =ampiezza a metà altezza del picco

Metodo di Rietveld

Informazioni ottenibili:

Parametri di cella

Posizioni atomi nella cella elementare

Orientamenti preferenziali

Analisi quantitativa di sistemi a più fasi

Il metodo si basa sulla minimizzazione di una funzione che rappresenta la differenza tra il profilo sperimentale e quello calcolato

$$I_i^{calc} = \sum_{k=1}^{n^{\circ} \text{ picchi}} |F_k|^2 L_k A_k P_k \Omega(2\vartheta_i - 2\vartheta_k) + bkg_i$$

F : fattore di struttura

L : correzione di Lorentz-polarizzazione

A : correzione di assorbimento

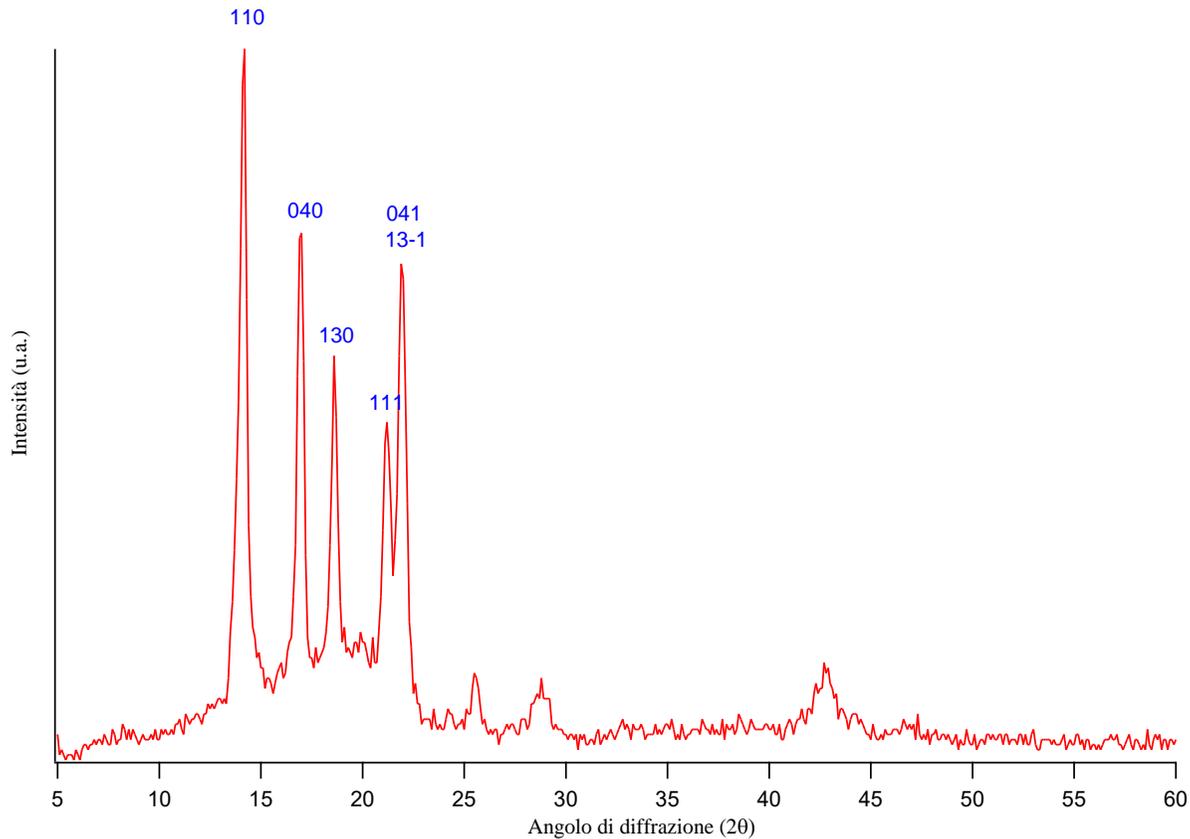
P : funzione per gli orientamenti preferenziali

Ω : funzione usata per il profilo del picco

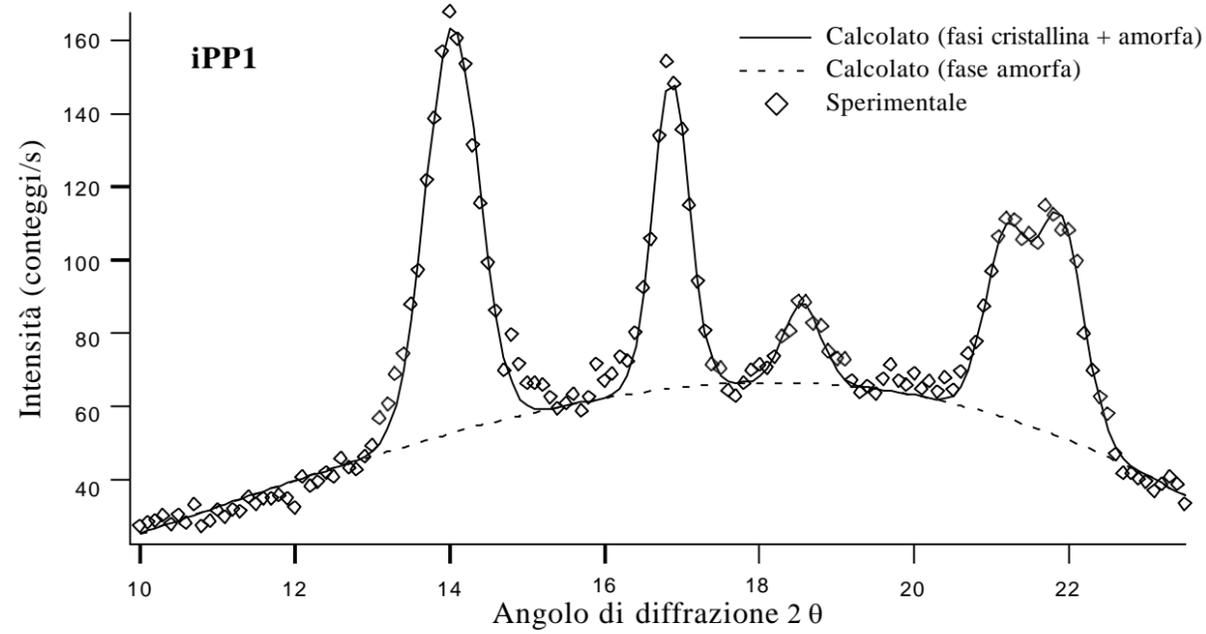
bkg : contributo del fondo

cella monoclinica $a=6.65 \text{ \AA}$, $b=20.96 \text{ \AA}$, $c=6.5 \text{ \AA}$ $\beta=99^\circ$

Profilo di diffrazione di i-PP fase α



Calcolo grado di cristallinità

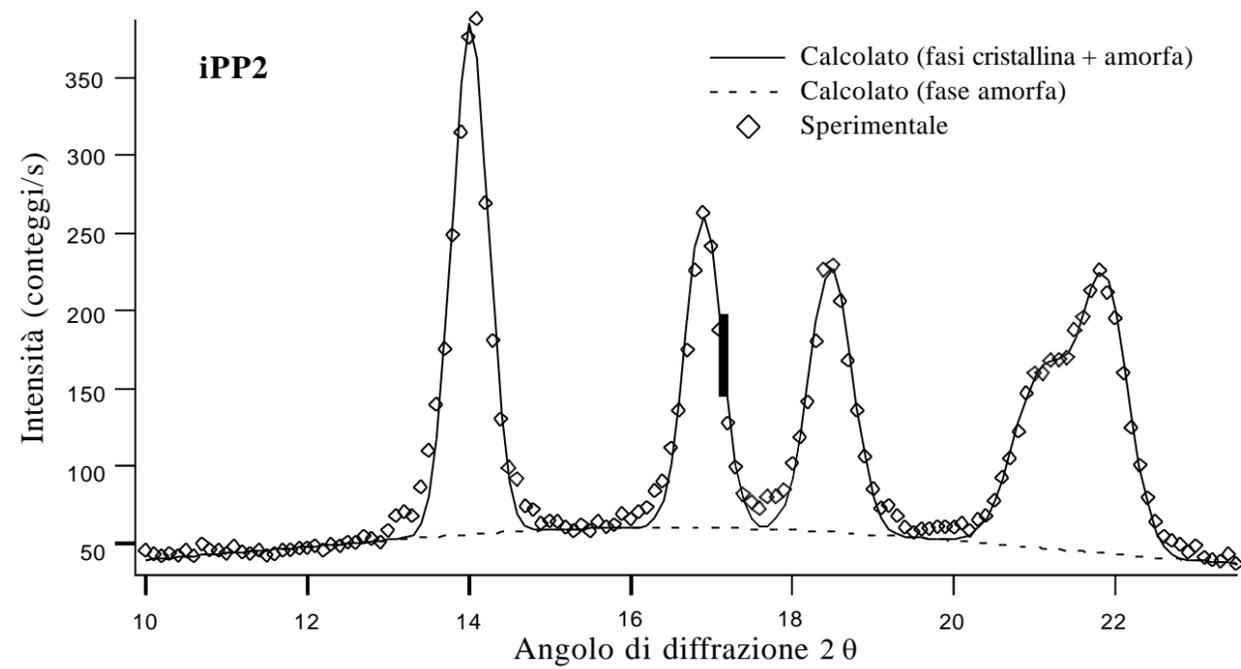


$$\chi_c = \frac{\int_{2\theta_i}^{2\theta_f} I_c(2\theta) d\theta}{\int_{2\theta_i}^{2\theta_f} I_{tot}(2\theta) d\theta}$$

Area picchi

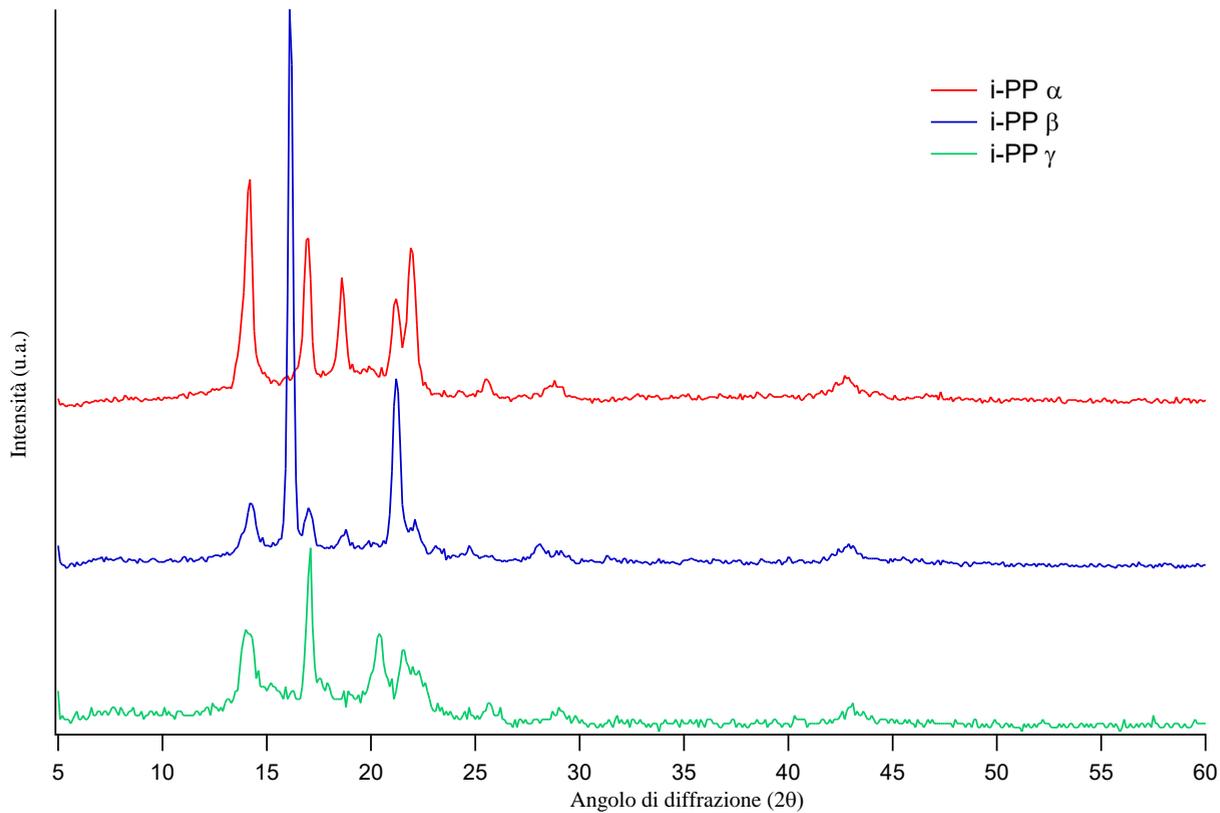
$$\chi_c \% = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100$$

Area totale
 = Area amorfo + Area picchi



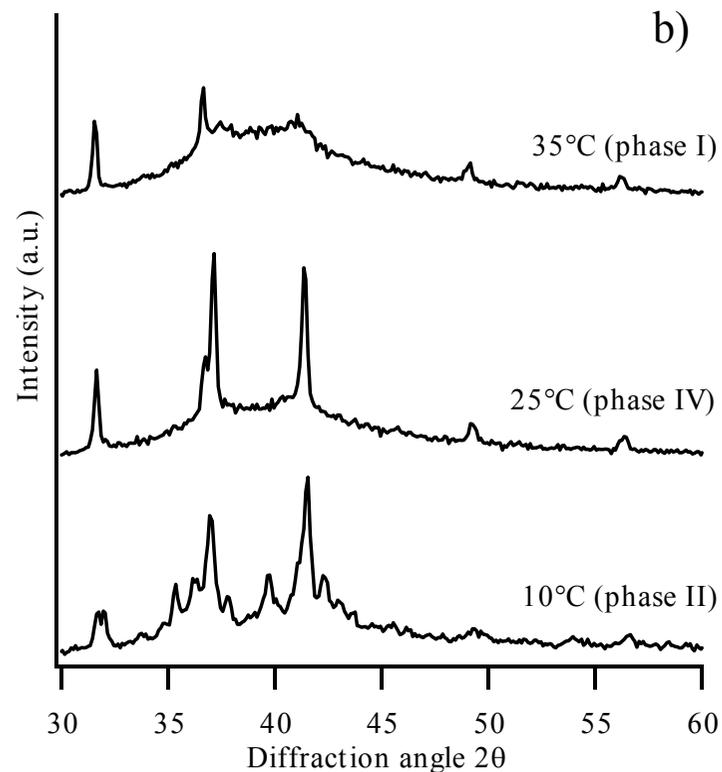
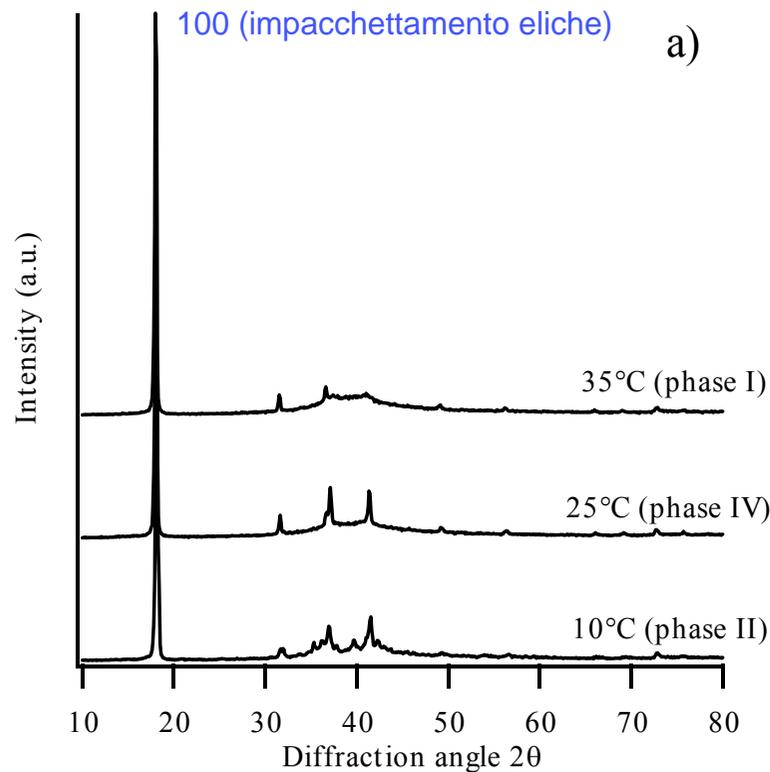
POLIMORFISMO

POLIMERO	FASE	CONFORMAZIONE	RETICOLO CRISTALLINO
i-PP	α	3_1	monoclino
	β	3_1	esagonale
	γ	3_1	triclino
PTFE	II	13_6	triclino
	IV	15_7	esagonale
PVDF	α	TGT \bar{G}	monoclino
	β	all-trans	ortorombico
	γ	T $_3$ GT $_3\bar{G}$	ortorombico
i-PB	II metastabile	11_3	tetragonale
	I	3_1	esagonale



Profili di diffrazione dei raggi X di PTFE

$a=b= 5.66$ $c=19.5$



Informazioni ottenibili

Posizione dei picchi

Distanze interplanari

Parametri di cella

Determinazione di fase (polimorfismo)

Analisi qualitativa

Intensità dei picchi

Analisi strutturale

Analisi quantitativa

Calcolo % cristallinità

Larghezza dei picchi

Dimensione dei cristalliti

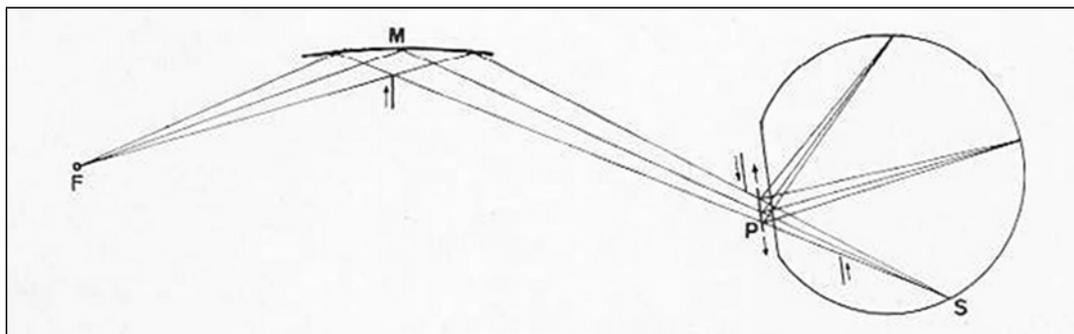


figura 4.2: geometria in trasmissione.

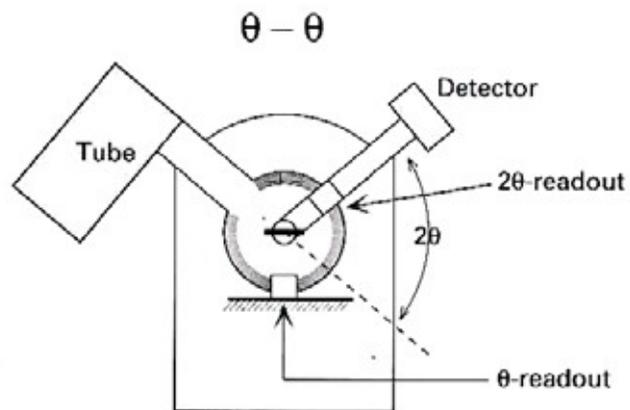
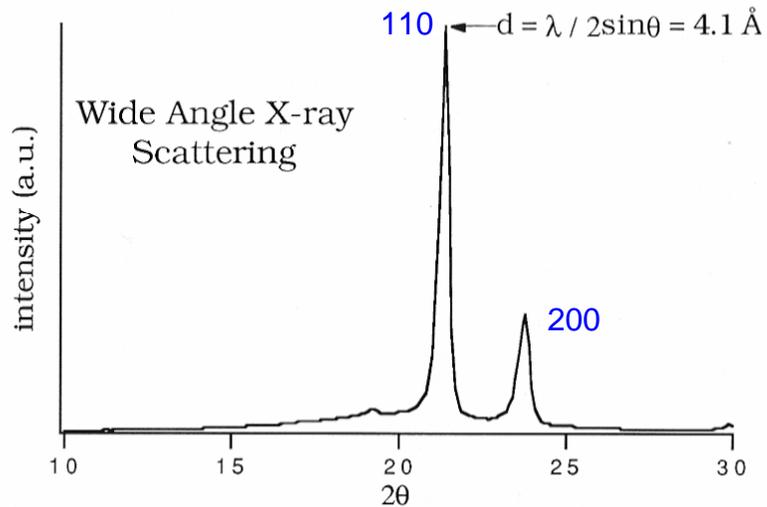
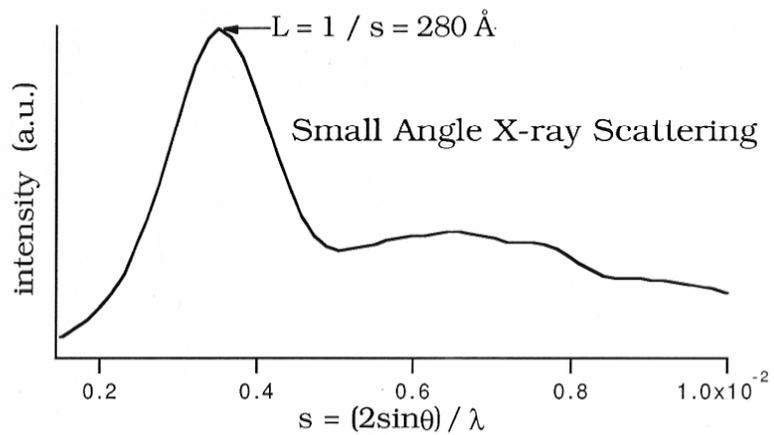
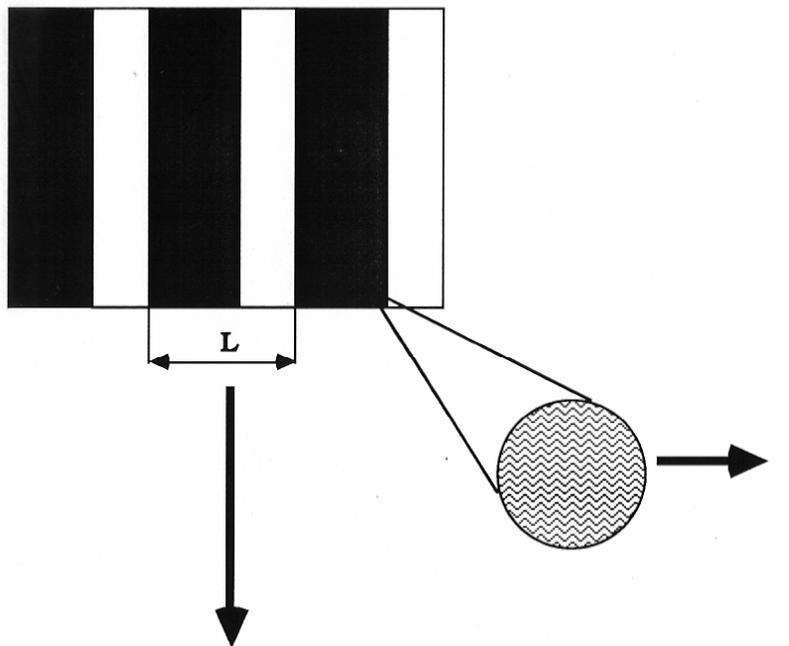


figura 4.3: geometria in riflessione.

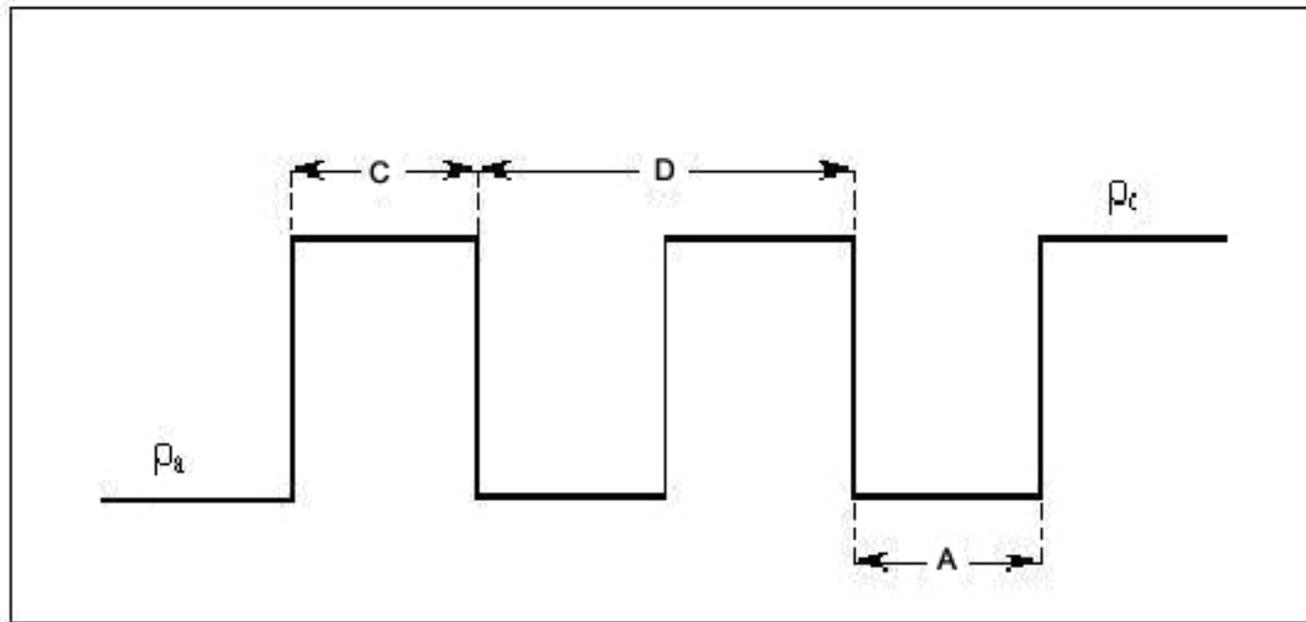


Modelli lamellari

La struttura lamellare può essere descritta da un modello in cui strati ad alta densità (ρ_c) e a bassa densità (ρ_a) si alternano lungo una direzione normale alla superficie delle lamelle.

Si definisce C lo spessore lamellare, A lo spessore dello strato amorfo e D la periodicità lamellare (long period).

Si assume che la struttura lamellare abbia una dimensione laterale infinita e una netta variazione di densità all'interfaccia cristallino/amorfo.



$$D = A + C$$

Si assume che la fluttuazione di densità lungo la catasta sia descritta da una statistica secondo la quale la variazione di spessore degli strati amorfi e cristallini è indipendente.

Indicando con ρ_C e ρ_A la densità dello strato cristallino e amorfo
 F_C e F_A le trasformate di Fourier della distribuzione degli strati

N = numero di lamelle cristalline lungo la catasta

D = Long Period

$S = 2\sin\theta/\lambda$

L'intensità di scattering è data da:

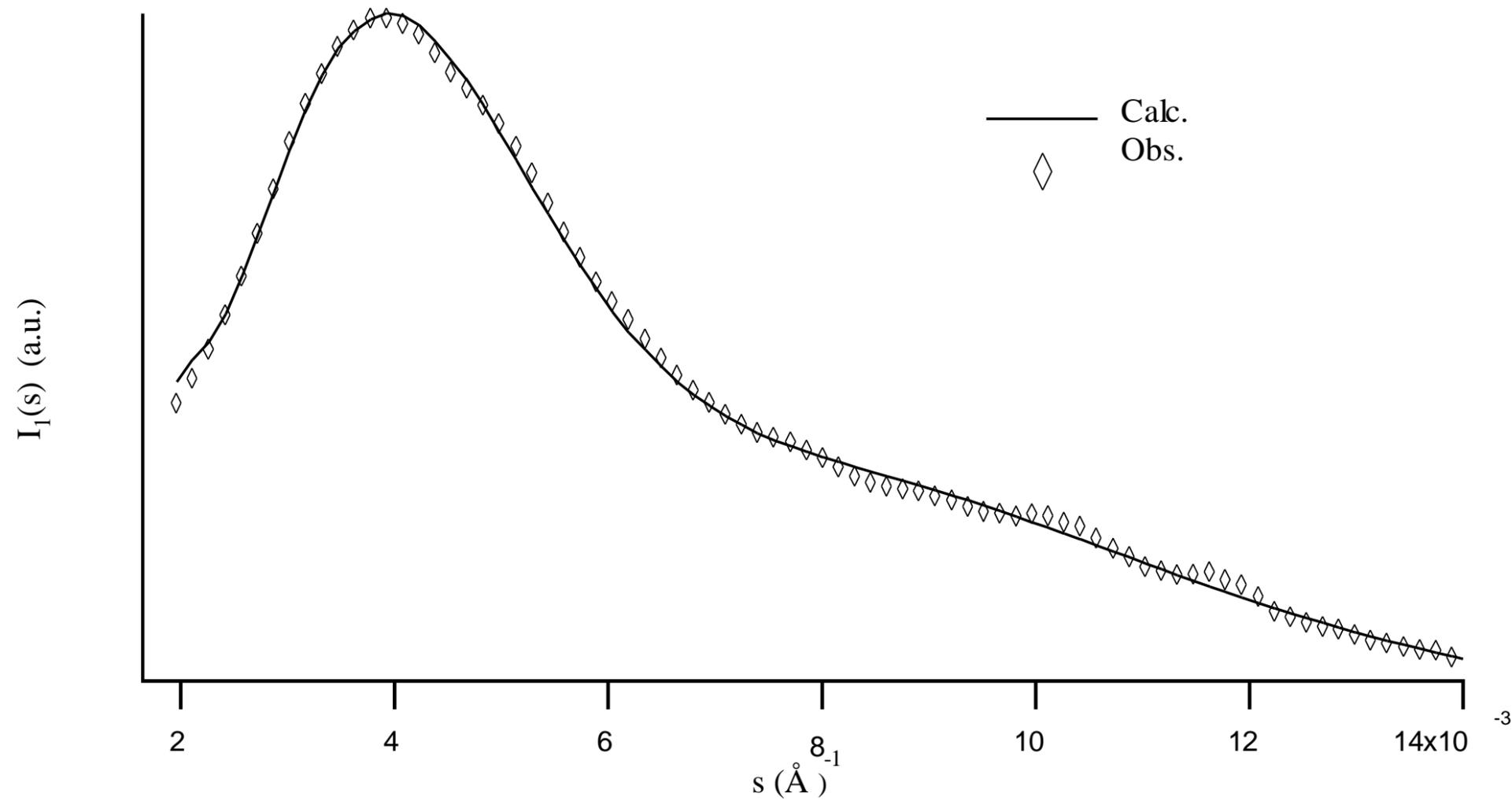
$$I(s) = I^I(s) + I^{II}(s)$$

$$I^I(s) = \frac{(\rho_C - \rho_A)^2}{4\pi^2 s^2 D} \times \frac{|1 - F_C|^2 (1 - |F_A|^2) + |1 - F_A|^2 (1 - |F_C|^2)}{(1 - F_C F_A)^2}$$

$$I^{II}(s) = \frac{(\rho_C - \rho_A)^2}{2\pi^2 s^2 D N} \times \operatorname{Re} \left\{ \frac{F_A (1 - F_C)^2 (1 - (F_C F_A)^N)}{(1 - F_C F_A)^2} \right\}$$

Grado di cristallinità

$$\phi = \frac{C}{A + C}$$



Tramite il fitting con il profilo sperimentale si ottengono:

- il numero medio di lamelle nella catasta (N)
- spessore medio della lamella (C) e dello strato dell'amorfo (A)
- il Long Period (D)
- il grado di cristallinità in volume $\Phi=C/D$