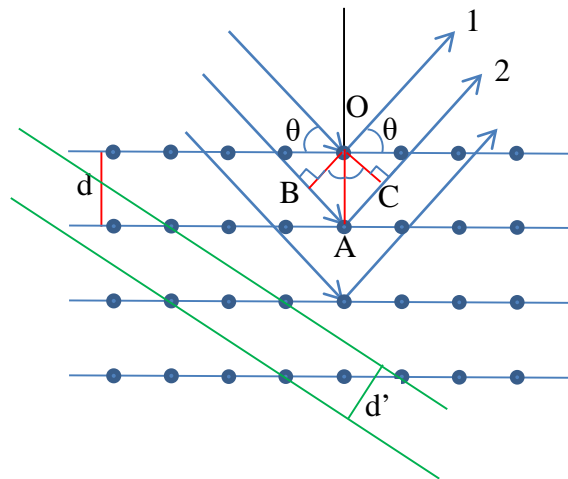


Diffrazione X

Lo studio dei cristalli e delle strutture cristalline è eseguito utilizzando la diffrazione X (XRD, X-ray Diffraction), una tecnica sviluppata nel 1913 da William Henry Bragg (padre) e William Lawrence Bragg (figlio) (entrambi Nobel nel 1915) che utilizza l'interferenza che si osserva quando fotoni X sono inviati su un campione cristallino (o policristallino).

Supponiamo di avere un cristallo, cioè un insieme di punti reticolari ordinati (nella figura i pallini azzurri indicano i punti reticolari, che potrebbero essere atomi, gruppi di atomi, molecole..., le righe orizzontali azzurre i piani reticolari, cioè piano geometrici su cui giacciono i punti reticolari, la riga nera la verticale ai piani).



Consideriamo un fascio di raggi X monocromatico di lunghezza d'onda λ che incide con un angolo θ rispetto ai piani reticolari. Questi sono riflessi dai diversi piani paralleli allo stesso angolo θ rispetto ai piani stessi. I raggi X penetrano molto nella materia (sicuramente molti micron) quindi sono riflessi da centinaia o migliaia di piani. Considerando la teoria dell'interferenza delle onde, i raggi X riflessi possono interferire costruttivamente se la differenza di cammino ottico dei vari "raggi" X è un multiplo intero della lunghezza d'onda. Nel nostro caso, considerando i primi 2 piani reticolari, la differenza di cammino ottico tra il raggio 1 e il raggio 2 è data dalla somma delle lunghezze dei segmenti BA e AC (questi rappresentano i fronti d'onda, rispettivamente, dei fasci incidente e riflesso, cioè sono perpendicolari alla direzione di propagazione delle onde incidente e riflessa).

Considerando i triangoli OAB e OAC e gli angoli di incidenza e riflessione θ (rispetto ai piani reticolari), abbiamo che gli angoli \widehat{AOC} e \widehat{AOB} sono anch'essi pari a θ (complementari con θ degli stessi angoli). Inoltre, essendo d = distanza tra i piani, abbiamo che:

$$BA = d \sin \theta \quad e \quad AC = d \sin \theta \quad \rightarrow \quad BA + AC = 2d \sin \theta$$

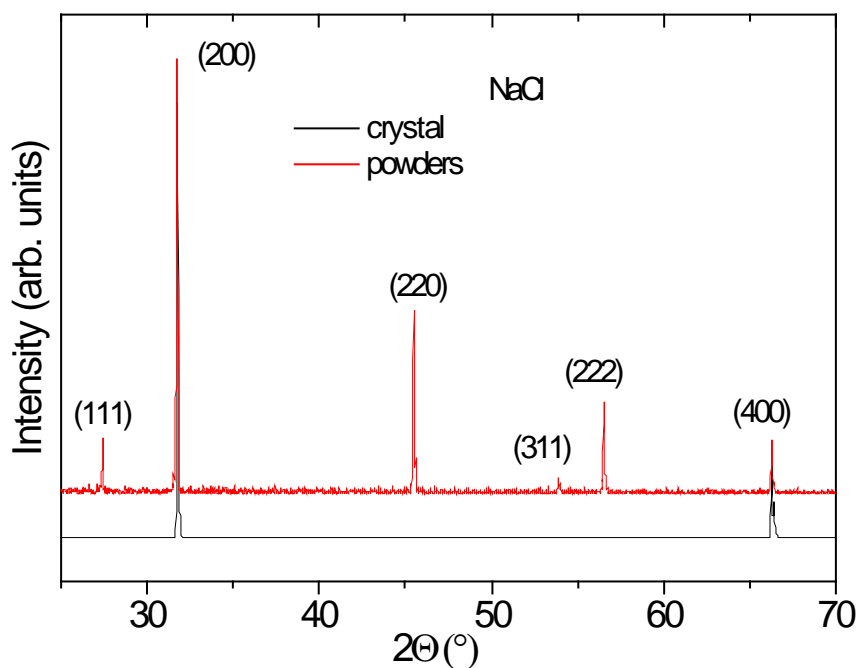
Quindi la condizione per ottenere interferenza costruttiva è che:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{con } n = 1, 2, 3 \dots$$

Pertanto, conoscendo λ e misurando l'angolo θ al quale si osserva un picco di interferenza costruttiva, si può determinare la distanza interplanare d .

Facendo queste misure ruotando il campione è possibile determinare le distanze tra piani diversi (es. d') e, pertanto, ricostruire la struttura reticolare completa. Ci sono poi diverse altre tecniche per determinare se i punti reticolari sono costituiti da uno o più atomi ecc.

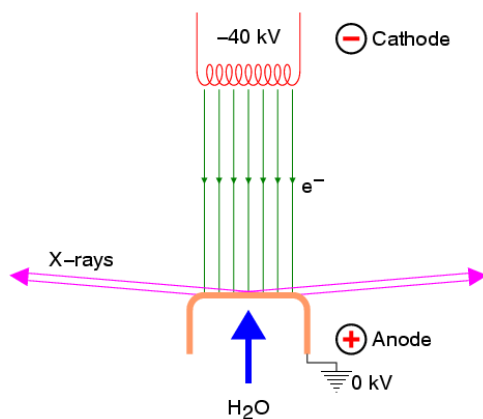
Di seguito è mostrato lo spettro di diffrazione X acquisito su sale (NaCl). Sono stati misurati 2 campioni diversi: un cristallo macroscopico ($\sim 1 \text{ cm}^3$, curva nera) e del sale ridotto in polvere fina (curva rossa).



Il grafico mostra l'intensità dei raggi X riflessi in funzione di 2θ , cioè della variazione di direzione del fascio incidente. Ad ogni picco può essere associata una particolare distanza interplanare, che viene indicata mediante una terna di numeri chiamati indici di Miller, che indica a quali piani reticolari si riferisce.

Come si vede dal grafico nel caso di un cristallo il numero delle distanze interplanari osservate è minore di quello che si osserva nel caso di un policristallo, cioè di un campione costituito da molti cristalli orientati a caso. Questo avviene in generale perché solo i piani la cui perpendicolare biseca il piano contenente il fascio incidente e quello riflesso possono essere osservati. Nel caso del policristallo, essendo i vari cristalliti disposti in modo casuale, si possono osservare molti più piani reticolari. Per i cristalli questo può essere fatto facendo inclinare il campione

X-Ray emission



Nello spettro di emissione sono presenti 2 contributi: fluorescenza e “bremsstrahlung” (frenamento)
 Bremsstrahlung: effetto dell’emissione da parte di cariche elettriche soggette a accelerazione/decelerazione (equazione di Larmor). Spettro continuo e (quasi) indipendente dal materiale dell’anodo;

Fluorescenza: effetto di diseccitazione radiativa (ovvero con emissione di fotoni) dell’atomo a seguito della presenza di una mancanza di un elettrone (detta “buca” o “vacanza” (in inglese “hole” o “vacancy”)) per effetto della emissione dell’elettrone mancante da parte degli elettroni incidenti. Picchi stretti e dipendenti dal materiale dell’anodo.

