

COLLEZIONE di CAMERE a DIFFRAZIONE di RAGGI X

I raggi X sono stati usati come mezzo d'indagine strutturale di materiale cristallino d'origine minerale, biologica o di sintesi nel nostro Dipartimento a partire dagli anni '60 del secolo scorso. Questo spiega la presenza nella Raccolta Museale Ciamician di diverse tipologie di camere ai raggi X, che ne rispecchiano anche l'evoluzione nel tempo.

La diffrazione dei raggi X è una tecnica analitica non distruttiva ampiamente utilizzata nella caratterizzazione dei materiali cristallini. Questa viene impiegata principalmente per identificare le fasi cristalline presenti in un materiale e per determinarne le caratteristiche cristallografiche attraverso il calcolo dei parametri di cella.

Nel 1913 Bragg diede una semplice spiegazione della diffrazione di raggi X da parte di un cristallo assumendo che i raggi X incidenti fossero riflessi specularmente (cioè che l'angolo di incidenza θ fosse uguale all'angolo di riflessione) da parte di piani paralleli di atomi (fig. 1), per cui la condizione di diffrazione è data dall'equazione:

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

dove d_{hkl} è la distanza tra i piani paralleli degli atomi e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati.

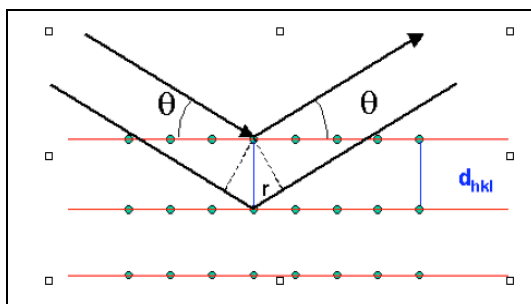


Figura 1 – Rappresentazione geometrica della diffrazione dei raggi X su un reticolo cristallino.

La relazione permette di ottenere la distanza d_{hkl} note le altre grandezze o, viceversa, di determinare λ conoscendo d_{hkl} ed è alla base del funzionamento di tutte le camere a diffrazione. Dunque dall'analisi dei dati forniti dalla diffrazione di raggi X si può risalire alla struttura cristallografica.

Il fenomeno della diffrazione dei raggi X è stato spiegato quasi contemporaneamente dallo studioso Max Theodor Felix von Laue usando un modello diverso, ma arrivando a risultati analoghi. La lunghezza d'onda gioca un ruolo molto importante nei fenomeni di diffrazione: infatti, se è troppo grande rispetto al passo reticolare, non si osserva nessuna diffrazione, mentre se è troppo piccola si hanno picchi di diffrazione in numero elevato creando enorme confusione.

1 – Camera di Laue

Max Theodor Felix von Laue fu un fisico tedesco (1879-1960), che sviluppò una legge che mette in relazione gli angoli di diffrazione e le dimensioni e l'orientazione della cella unitaria nel cristallo. Per questo ricevette nel 1914 il Premio Nobel.

La camera di Laue (vedi fig. 1.1) è la più semplice delle camere a diffrazione: fornisce l'immagine degli effetti di diffrazione ad alto angolo di una fibra, un cristallo singolo o una polvere inserita in un capillare; il rivelatore è una lastra fotografica. Se consideriamo, ad es., un cristallo il campione è in posizione fissa e viene irradiato con una radiazione X non monocromatica, cioè costituita da uno spettro di lunghezze d'onda. In tal caso i piani reticolari del cristallo selezionano, per così dire, i raggi X di lunghezza d'onda appropriata per dare un effetto di diffrazione in una particolare direzione, in modo da soddisfare l'equazione di Bragg.

In questa camera di Laue si utilizza una radiazione incidente non monocromatica, ma con una ben precisa direzione (fig. 1.2).



Figura 1.1 – Camera di Laue (costruttore: Rigaku-Denki - Giappone)
(Dip. “Ciamician”, stanza atrio, inv. 320)

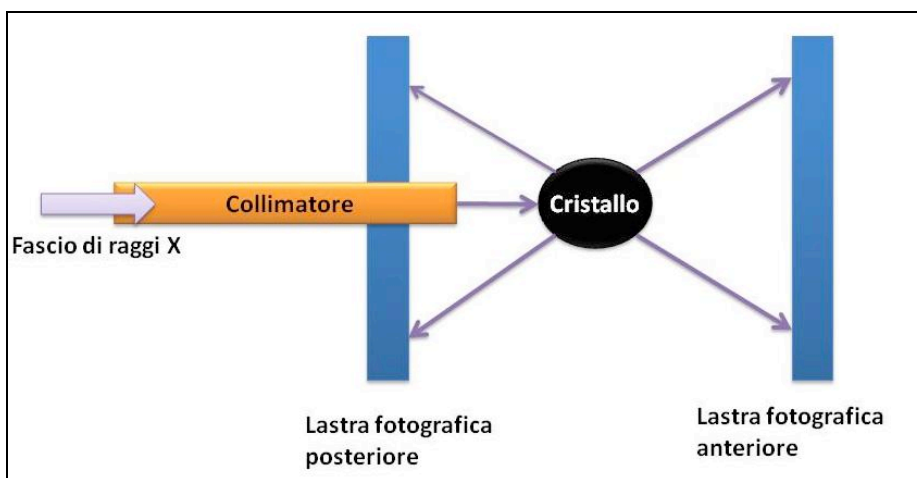


Figura 1.2 – Rappresentazione geometrica della diffrazione dei raggi X nella camera di Laue.

Il ristretto fascio di raggi X entra nella camera dove c'è il cristallo da esaminare attraverso il collimatore; il cristallo è posto al centro tra due lastre fotografiche. Grazie a questa geometria, la diffrazione dei raggi X forma sulle lastre fotografiche delle macchie (vedi, ad es., fig. 1.3), che ci consentono di capire come è fatto il cristallo, permettendo quindi di determinare la struttura cristallina del campione esaminato.

NOTA: Questo si realizza quando la geometria del cristallo è ben nota, altrimenti si potrebbe presentare una situazione molto confusa, perché diverse lunghezze d'onda, che corrispondono a ordini diversi della stessa famiglia di piani, possono essere diffratti nello stesso punto.

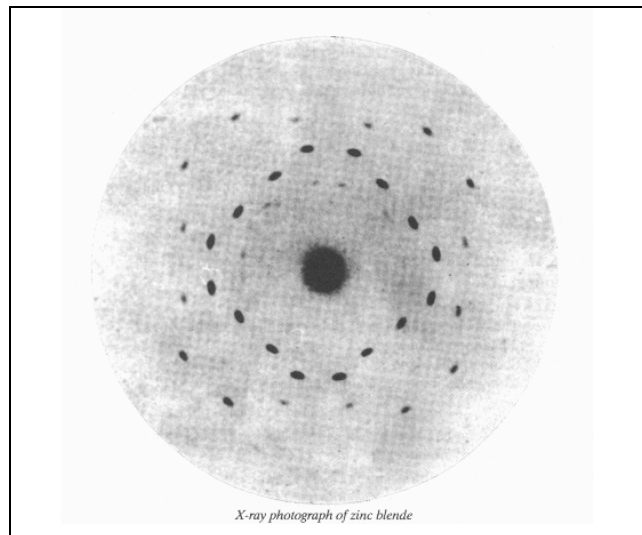


Figura 1.3 - L'immagine ottenuta con lo storico esperimento di Laue su di un cristallo di blenda (ZnS)
(da: <http://www.nobelprize.org/educational/physics/x-rays/what-4.html>)

Per approfondire:

- <http://www.mineraldata.org/mineral/cristallografia/cristallografiar>
- <https://sites.google.com/site/cristallografia/appunti/cristallografia-strutturale/tecniche-sperimentali>
- scienze naturali.unipr.it/didattica/att/99c4.8636.file.pdf
- <http://www.matter.org.uk/diffraction/Default.htm>
- <http://capsicum.me.utexas.edu/ChE386K/html/braggislaue.htm>

2 – Camera di Guinier-de Wolff

Questa camera fornisce diagrammi di diffrazione di polveri usando la geometria in trasmissione, cioè sfruttando la diffrazione delle radiazioni trasmesse attraverso il campione. E' capace di fornire diagrammi di diffrazione in alta risoluzione da grandi campioni usando sorgenti a bassa intensità, come tubi standard di raggi X. Un raggio monocromatico attraversa un campione di polveri e i raggi diffratti vengono registrati su un cerchio di focalizzazione (fig. 2.1).

La più vecchia camera di Guinier usa un cristallo singolo che serve a due scopi: isolare il raggio caratteristico dalla radiazione "bianca" (cioè raggi X policromatici) e far convergere i raggi diffratti su un cerchio di focalizzazione; il diagramma di diffrazione è registrato su una pellicola sensibile ai raggi X con un periodo di esposizione di circa 10 minuti. Le linee di diffrazione sono nette con un rumore di fondo (*noise*) basso eccetto quando si ha fluorescenza. Gli svantaggi principali della pellicola sono la bassa sensibilità all'intensità dei raggi X e l'esistenza di un limite superiore alla dose di radiazioni. Uno dei miglioramenti a questo metodo di rivelazione è l'uso di cristalli d'alta qualità nel monocromatore (avendo come risultato un raggio monocromatico, ad es. CuK_{α} , $\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e la sostituzione della pellicola con un contatore che misura l'intensità delle radiazioni diffratte leggendo lungo il cerchio di focalizzazione ogni $0,01^\circ$ nella scala 2θ (θ = angolo diffrazione).

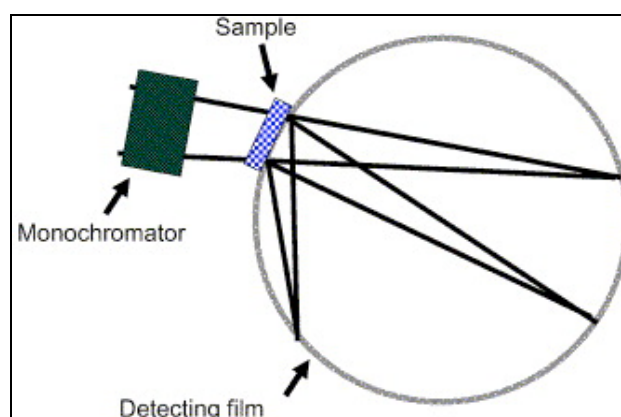


Fig. 2.1 - Schema geometrico di una camera di Guinier



Fig. 2.2 - Foto di una camera di Guinier-de Wolff
(Dip. "Ciamician", stanza atrio, inv. 322)

La camera di Guinier-de Wolff (fig. 2.2) è invece costituita dall'assemblaggio di 2 o 4 camere di Guinier impilate una sull'altra e separate da diaframmi. Permette di registrare simultaneamente sullo stesso film, disposti parallelamente, i diagrammi di diffrazione di 2 o 4 campioni (fig. 2.3). Ciò è reso possibile dal monocromatore, che è in grado di suddividere in 2 o 4 il fascio di raggi X.

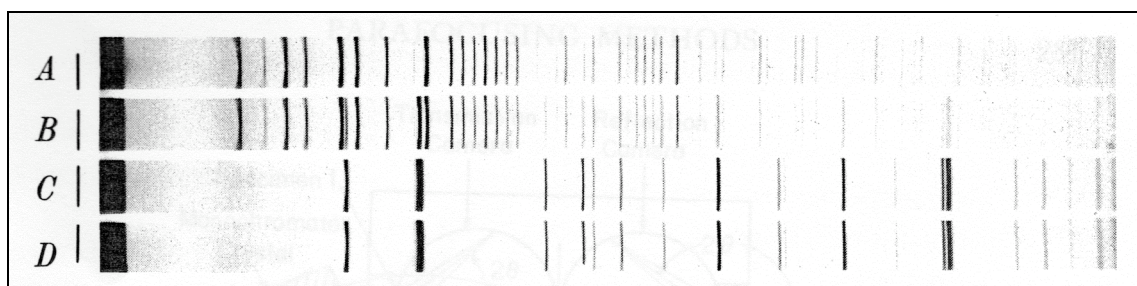


Figura 2.3 - Tipico diagramma ottenuto con una camera di Guinier-de Wolff

André Guinier fu un fisico francese (1911-2000), che fu attivo nel campo della fisica dello stato solido e della cristallografia ai raggi X. Nel campo della diffrazione a basso angolo, egli scoprì la relazione tra la dimensione della particella e l'intensità del segnale, chiamata appunto "Legge di Guinier". Egli sviluppò anche un diffrattometro chiamato "Camera di Guinier" (*Acta Cryst.* (2001), A57, 1-3).

Pieter Maarten de Wolff (1919-1998), diede un importante contributo alla cristallografia perfezionando, attorno all'anno 1947, sotto vari aspetti, la camera di Guinier, da questo progettata nel 1939. Più di mille esemplari di questo apparecchio furono venduti dalla ditta olandese Enraf-Nonius, col nome di "Camera di Guinier-de Wolff" (*J. Appl. Cryst.* **1998**, 31, 829-830).

3 – Camera di Statton

Questa camera (fig. 3.1) fu progettata da W.O. Statton negli anni '50 del secolo scorso per acquisire diagrammi WAXS (Wide Angle X-ray Scattering, alto angolo) e SAXS (Small Angle X-ray Scattering, basso angolo) da fibre (fig. 3.2). La camera di Statton produce un fascio di raggi X collimati in un punto attraverso 2 fori di spillo (100-500 micron) distanti circa 15 cm. La monocromatizzazione è ottenuta con monocromatore pirolitico a grafite (Huber 151) a monte dei fori di spillo. Questa camera permette di registrare simultaneamente i diagrammi di diffrazione a basso e alto angolo su pellicola fotografica. I due portalastre sono tipicamente distanziati di 10-12 cm. L'apparecchiatura è dotata di valvole per il vuoto e/o l'ingresso di gas inerte. Con radiazione

monocromatica CuK_α (1,54 Å) si possono evidenziare periodicità fino a 4-5 nm e pertanto tale camera trovava utilizzo nello studio strutturale di materiali polimerici e di cristalli liquidi.

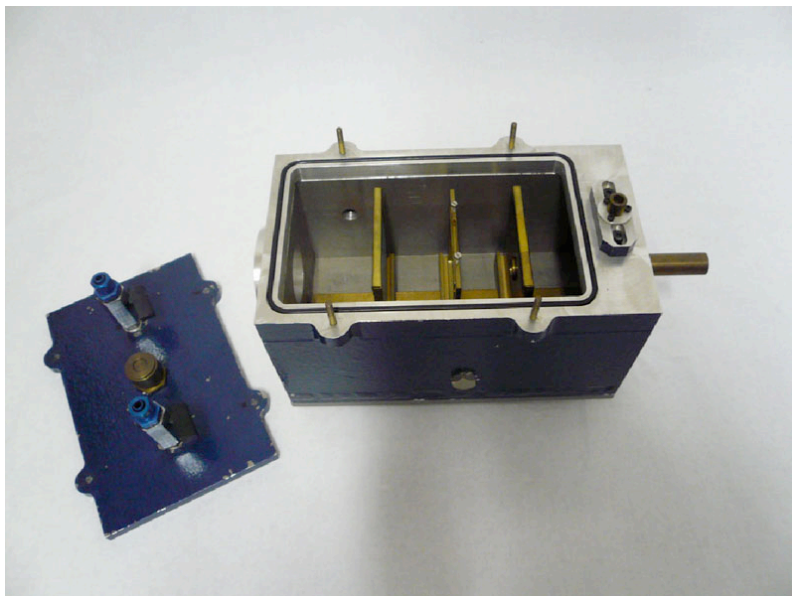


Figura 3.1 - Camera di Statton (Stanza atrio, inv. 319)

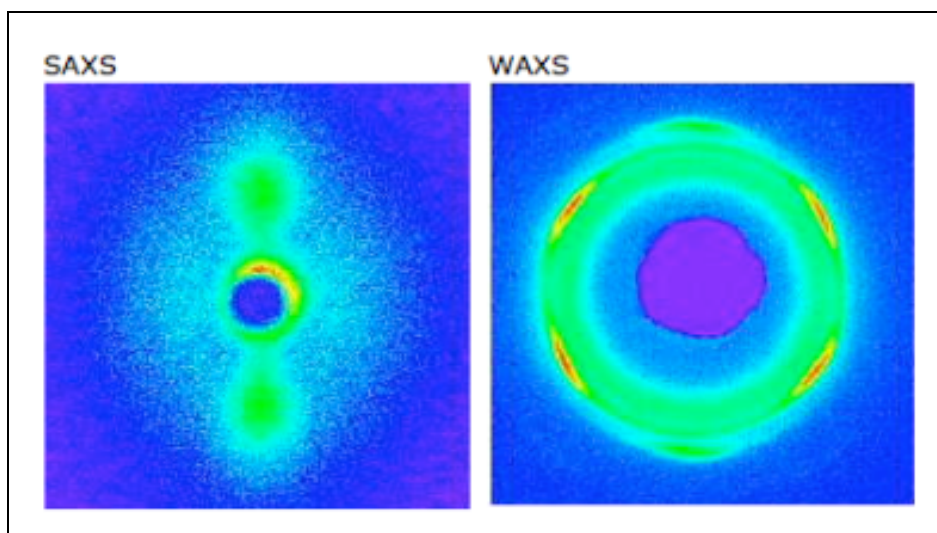


Figura 3.2 - Immagini ottenute con la Camera di Statton

(da: <http://www.princeton.edu/cbe/people/faculty/register/group/facilities/xray-system/statton-camera-1/>)

4 – Camera di Weissenberg

E' uno strumento (fig. 4.1) per lo studio della struttura di sostanze allo stato cristallino mediante analisi ai raggi X e registrazione di diffrattogrammi su pellicola fotografica. E' stato sviluppato nel 1924 dallo scienziato austriaco Karl Weissenberg (1893-1976). Oggi è però usato essenzialmente per la determinazione della qualità dei cristalli, simmetria, geminazioni, ecc.

Come precedenti sistemi a cristallo rotante, è essenzialmente costituito da (fig. 4.2):

- a) una camera cilindrica di metallo, all'interno del quale è adagiata la pellicola fotografica;
- b) un asse rotante coassiale alla camera cilindrica della pellicola, al quale viene attaccato il cristallo in modo che uno dei suoi assi cristallografici coincida con l'asse di rotazione;
- c) un fascio monocromatico di raggi X, collimato sul cristallo e perpendicolare all'asse di rotazione del cristallo.



Figura 4.1 – Camera di Weissenberg
(Stanza Atrio, inv. 321)

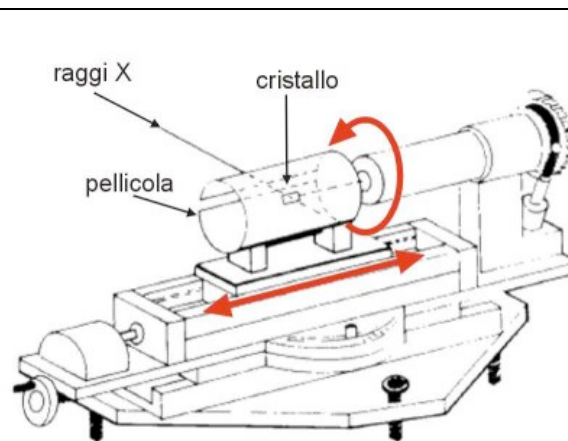


Figura 4.2 – Schema della camera di Weissenberg

Rispetto ai preesistenti sistemi, Weissenberg adottò però due accorgimenti:

- uno *schermo cilindrico* coassiale con la camera della pellicola, per schermare tutti i raggi diffratti, tranne quelli di un dato “filare” di diffrazione (vedi sotto).
- imprimere alla camera della pellicola un *moto traslazionale* parallelo all’asse di rotazione del cristallo, sincronizzato con la rotazione del cristallo stesso (generalmente a una rotazione di 180° corrisponde una traslazione della camera di 90 mm).

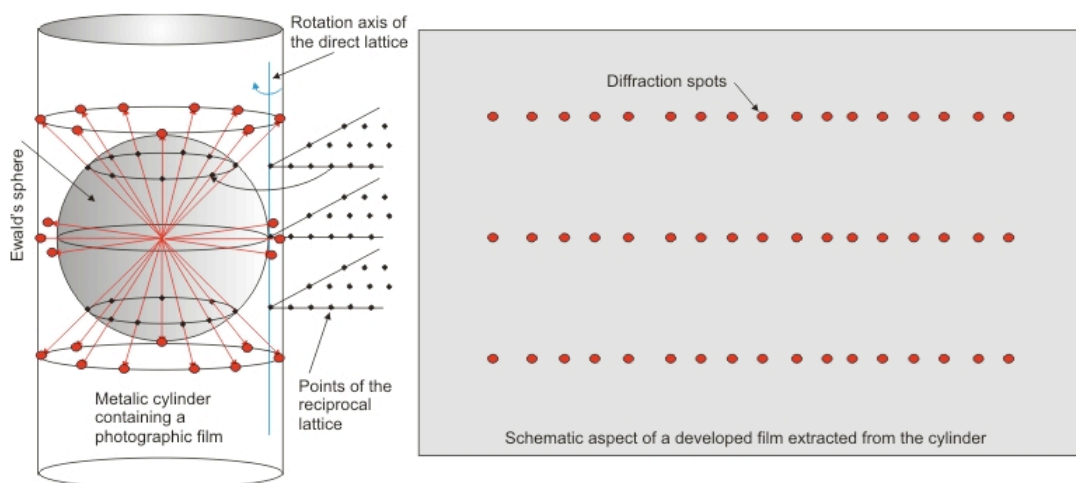


Figura 4.3 - Schema di formazione dei raggi diffratti in un sistema con cristallo rotante e pellicola cilindrica fissa: a sinistra, l'origine dei vari filari; a destra è mostrato il modello del fotogramma (l'asse di rotazione del cristallo è verticale).

Nei sistemi a cristallo rotante e pellicola fissa, la rotazione del cristallo origina sulla pellicola serie di "macchie" disposte in filari tra loro paralleli e perpendicolari all'asse di rotazione (fig. 4.3 a destra), i quali permettono di definire uno dei tre parametri (h , k , l) che identificano i vari piani del reticolo cristallino. E' però molto difficile definire gli altri due parametri, principalmente perché le singole macchie possono essere dovute alla sovrapposizione di raggi diffratti da piani diversi.

Nella camera di Weissenberg, l'introduzione dello schermo permette di avere in un fotogramma le macchie relative ad un unico filare, semplificando lo studio (ma più fotogrammi corrispondenti a filari diversi sono necessari per avere un quadro completo). La traslazione della pellicola durante la rotazione del cristallo fa sì che le macchie non siano più allineate su una linea perpendicolare all'asse di rotazione, ma distribuite su una superficie bidimensionale (fig. 4.4). La distanza di una macchia dalla posizione iniziale permette inoltre di determinare l'angolo di rotazione del cristallo che ha prodotto la macchia; macchie causate dalla sovrapposizione di raggi diffratti da piani diversi sono quindi scisse e compaiono come due o più macchie in punti diversi della pellicola. L'analisi della macchie permette così di identificare tutti e 3 i parametri del piano che ha causato la macchia:

uno dalla posizione dello schermo rispetto al cristallo e gli altri dalla posizione della macchia sulla superficie della pellicola. In fig. 4.4 è mostrato un diagramma di diffrazione di Weissenberg, corrispondente in pratica alla risoluzione bidimensionale di uno solo dei filari di figura 4.3.

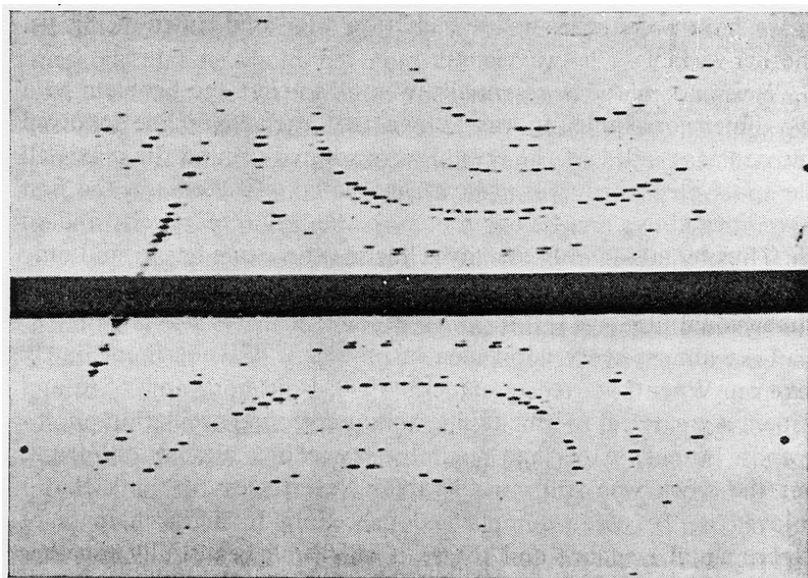


Figura 4.4 – Esempio di pellicola impressionata nella camera di Weissenberg (da <http://weissenberg.bsr.org.uk/>).

Per approfondire:

- A. Immirzi e C. Tedesco, *La diffrazione dei cristalli*, Cooperativa Universitaria Athena.
- http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristallografia/parte_06-en.html
- www.geo.uniba.it/diffrattometria-rx/camera-weissenberg
- <https://sites.google.com/site/cristallografia/appunti/.../tecniche-sperimentali>

5 - Camera per la diffrazione dei raggi X a basso angolo con collimazione a “pin-holes”

L'apparecchio presente nella nostra Raccolta Museale (Figura 5.1) è una camera a basso angolo e ad alta risoluzione per l'analisi cristallografica di polveri, costruito presso il Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft–Berlino, (acquistato nel 1972).

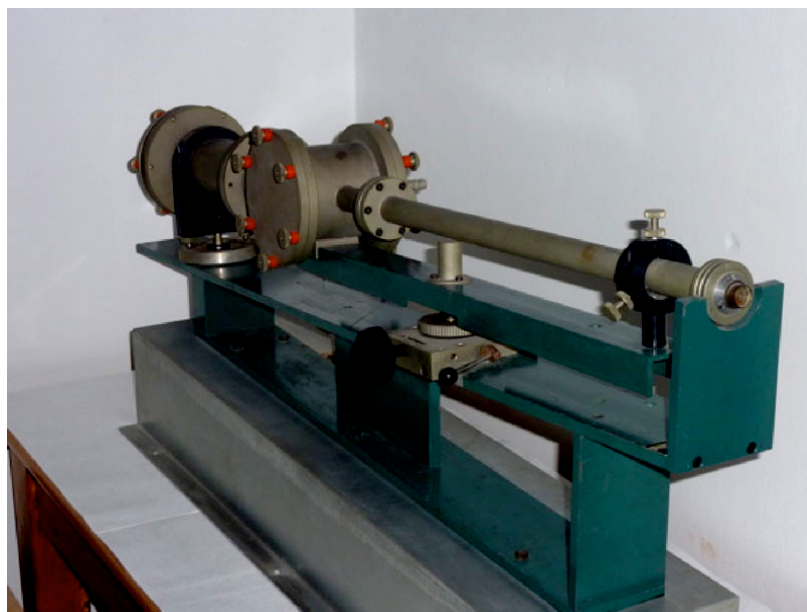


Figura 5.1 - Camera a basso angolo ad alta risoluzione (stanza atrio, inv. 323)

Fra le tecniche diffrattometriche che utilizzano radiazioni ad alta energia, quali raggi X, elettroni e neutroni, la tecnica a basso angolo (b.a.) è finalizzata ad analisi morfologiche e macrostrutturali di materiali sia solidi che in soluzione; condizione perché si abbiano effetti di diffusione e diffrazione a b.a. è che i materiali studiati presentino fluttuazioni della densità elettronica a distanze maggiori rispetto alle distanze interatomiche ed intermolecolari. Se ci si richiama infatti alla nota legge di Bragg, che descrive le condizioni di diffrazione da parte della famiglia di piani (hkl) con distanza interplanare d_{hkl}

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

(dove θ è l'angolo di diffrazione e λ è la lunghezza d'onda della radiazione impiegata), si evince che a valori grandi di d_{hkl} corrispondono valori piccoli di θ ; di qui la necessità di rendere esplorabili valori angolari molto bassi che, nella diffrattometria tradizionale (ad alto angolo), non sono utilizzabili a causa della divergenza del fascio primario.

La camera a b.a. cui si riferiscono queste note ha un potere risolvante, riferito alla radiazione monocromatica $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), di ~ 300 Å; il potere risolvante è funzione sia delle dimensioni dei collimatori sia delle distanze tra campione e rivelatore; infatti le camere a b.a. hanno forma molto allungata.

Il problema che rende oggi non competitivo l'utilizzo di questa camera, rispetto ad analoghe di costruzione più recente, è la bassa intensità del fascio primario, non compensata da accessori focalizzanti che potenzierebbero la brillantezza della macchia focale.

Per approfondire:

- Immirzi, A. e Tedesco, C., *La diffrazione dei cristalli*, 2^a ediz. Cooperativa Universitaria Athena
- Klug, H. K. e Alexander, L., E., *X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*,