

Laboratorio di Diffrazione Raggi X

INTRODUZIONE

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche di natura analoga quindi alla luce visibile, ma di lunghezza d'onda molto più breve. Molto importante, in campo mineralogico, lo spettro di diffrazione di raggi X che Laue (1912) per primo ottenne utilizzando un cristallo di blenda (ZnS). Questo primo spettro di diffrazione infatti non solo chiarì la natura dei raggi X, ma anche dimostrò in via definitiva la natura reticolare dei cristalli, sino al 1912 solamente supposta, ma non dimostrata sperimentalmente. I raggi X vengono normalmente prodotti bombardando un corpo con elettroni. Un generatore a raggi X è composto da un tubo a raggi X, con all'interno, sotto vuoto spinto, un blocco di metallo (anodo) ed un filamento di tungsteno. Mentre viene fatta passare corrente nel filo di W, una differenza di potenziale è applicata tra quest'ultimo e l'anodo: gli elettroni emessi dal filo per effetto Richardson vengono accelerati e, bombardando, l'anodo, generano raggi X che fuoriescono dal tubo attraverso una finestra di materiale trasparente ai raggi stessi (generalmente berillio). La diffrazione dei raggi X è quindi una tecnica fondamentale per lo studio dello stato solido delle sostanze.

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa principalmente sullo scattering elastico coerente. A seconda della natura del campione sotto esame si divide in diffrazione su cristallo singolo (SC-XRD, single crystal X-ray diffraction) e diffrazione di polveri (XRPD, X-ray powder diffraction). Sebbene dal punto di vista chimico fisico la tecnica più potente sia la prima (in quanto consente di ottenere, in certe condizioni, informazioni estremamente dettagliate su moto termico e densità elettronica di atomi, ioni e molecole componenti il cristallo), dal punto di vista sintetico-industriale è spesso preferita la seconda in quanto è molto meno costosa, richiede molto meno tempo ed è particolarmente indicata per riconoscere le fasi componenti un campione multifasico.

La XRPD permette in particolar modo:

Riconoscimento ed analisi qualitativa

Analisi mineralogica quantitativa in campioni polifasici

Analisi microstrutturale di sistemi monofasici (grain size e microstrain)

Analisi strutturale

I vari tipi di analisi si fondano principalmente sulla legge di Bragg: $2d\sin\theta = \lambda$ dove d_{hkl} è la distanza reticolare del piano con indici cristallografici hkl della fase in esame, θ è l'angolo per cui il piano con indici hkl è in condizioni di diffrazione, λ è la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata. L'analisi quantitativa di miscele polifasiche e l'analisi strutturale vengono eseguite utilizzando il metodo Rietveld. Utilizza l'intero spettro osservato e lo confronta con uno teorico, calcolato tenendo in considerazione tutti i fattori che contribuiscono alla diffrazione. Viene quindi analizzato l'intero spettro e non solo i singoli picchi, avendo così risultati più attendibili, in quanto si riducono i problemi derivanti dalla sovrapposizione di più picchi e dall'orientazione preferenziale.

STRUMENTI

Strumentazione presente nel laboratorio (Locale MO51-00-063):

Diffratometro automatico per polveri Philips PW1729 con generatore provvisto di anticatodo di Cu ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) e goniometro automatico in geometria parafocalizzante Bragg-Brentano