

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Mineralogia per i Beni Culturali

Michele Secco



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dbc
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA . RILIEVO . TECNOLOGIE

Diffrazione



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

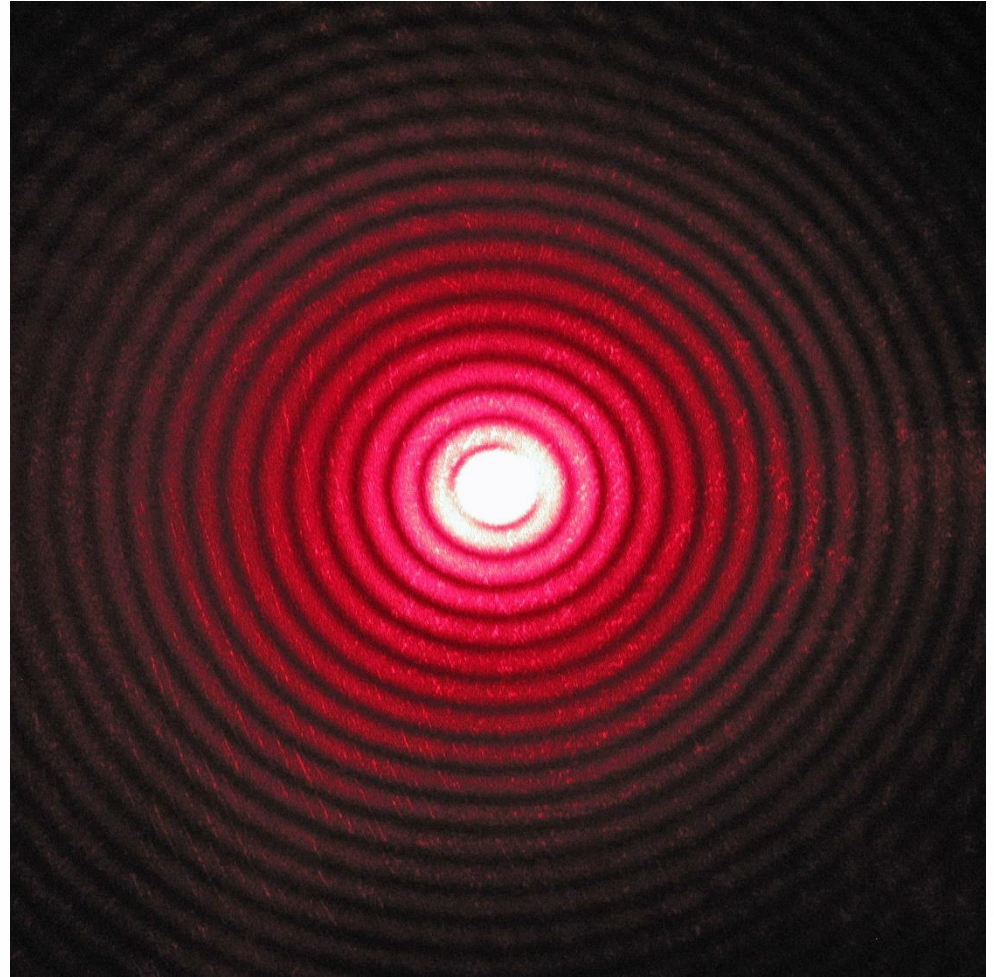
CIBA

CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

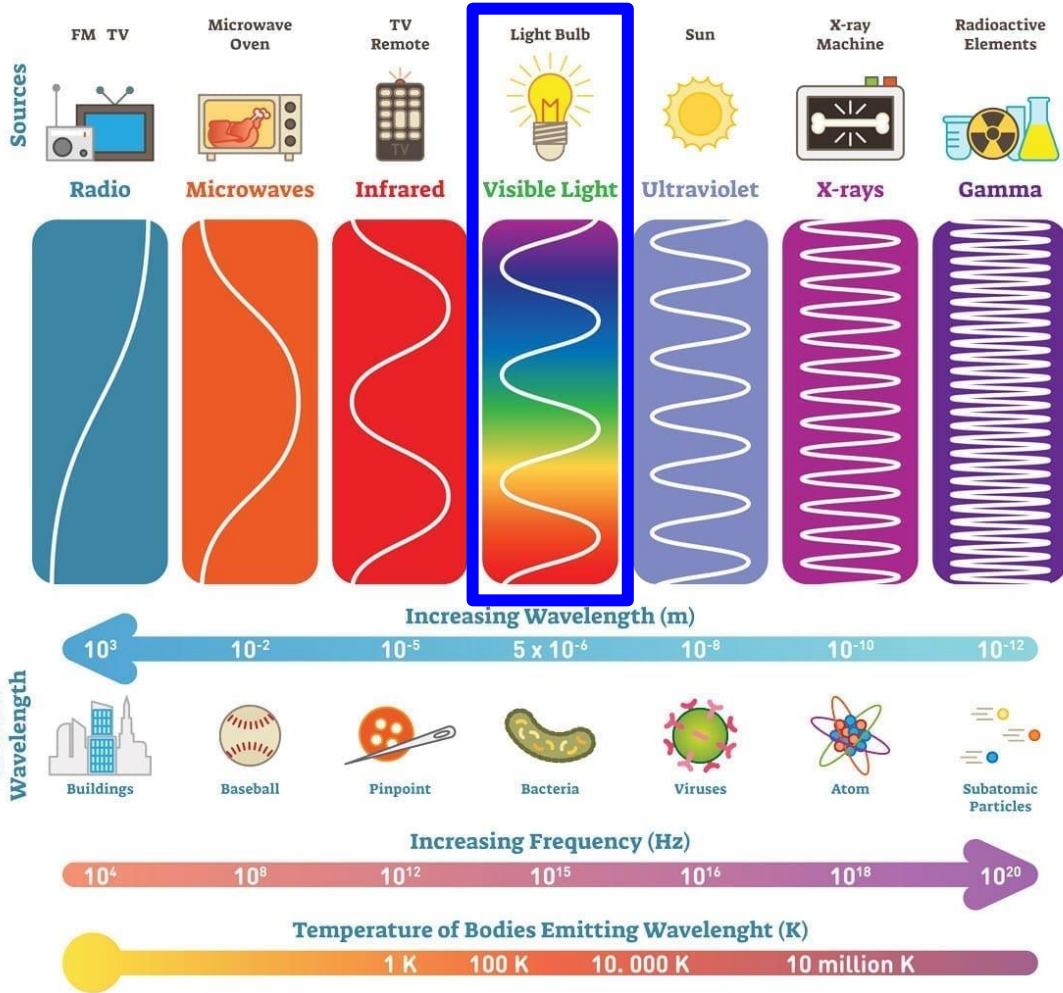
Diffrazione

La **diffrazione** è un fenomeno associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino. È tipica di ogni genere di onda. Il fenomeno si verifica anche nelle particolari situazioni in cui la materia mostra proprietà ondulatorie, in accordo con il dualismo onda-particella.

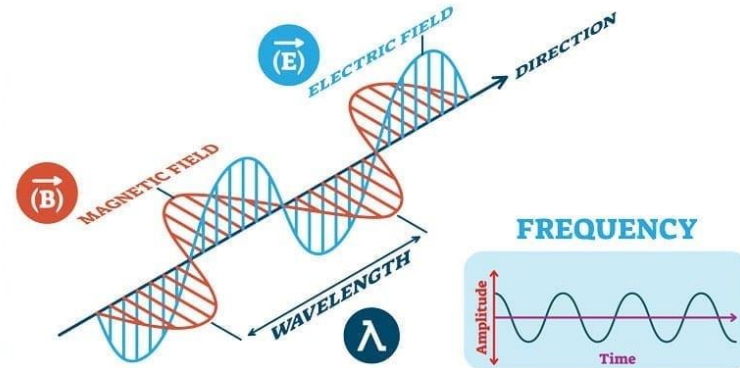


Diffrazione

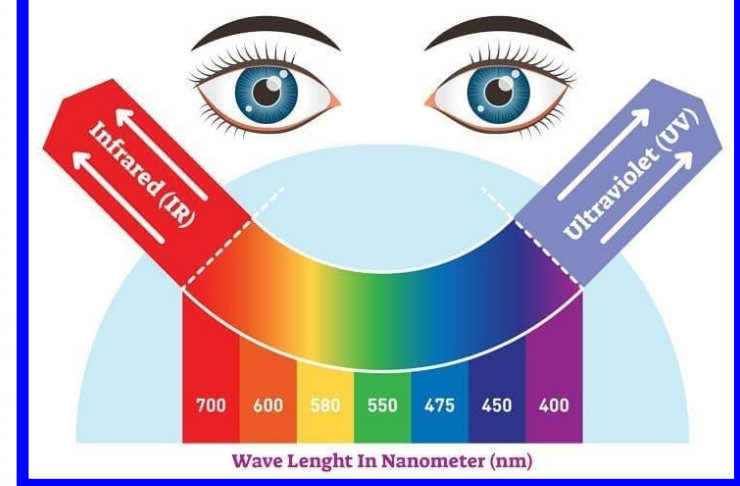
ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



ELECTROMAGNETIC WAVES



VISIBLE SPECTRUM



Diffrazione



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dbc
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELLO SPORTELLI, CINEMA
E BELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione



1 cm



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA

CENTRO PER I
BENI CULTURALI

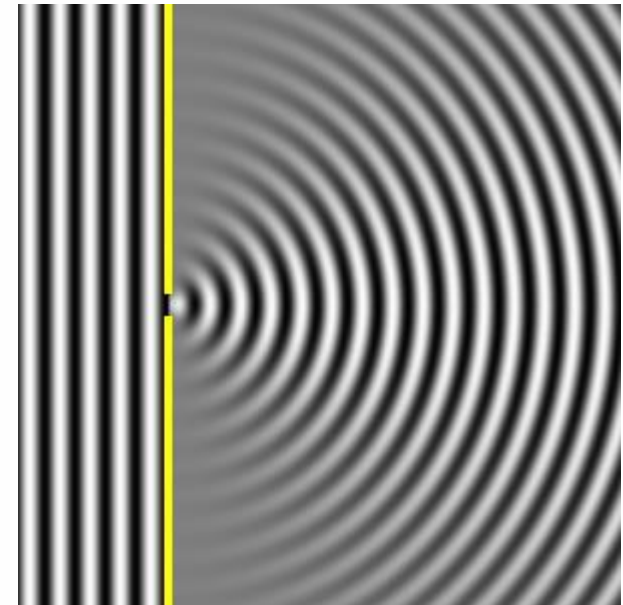
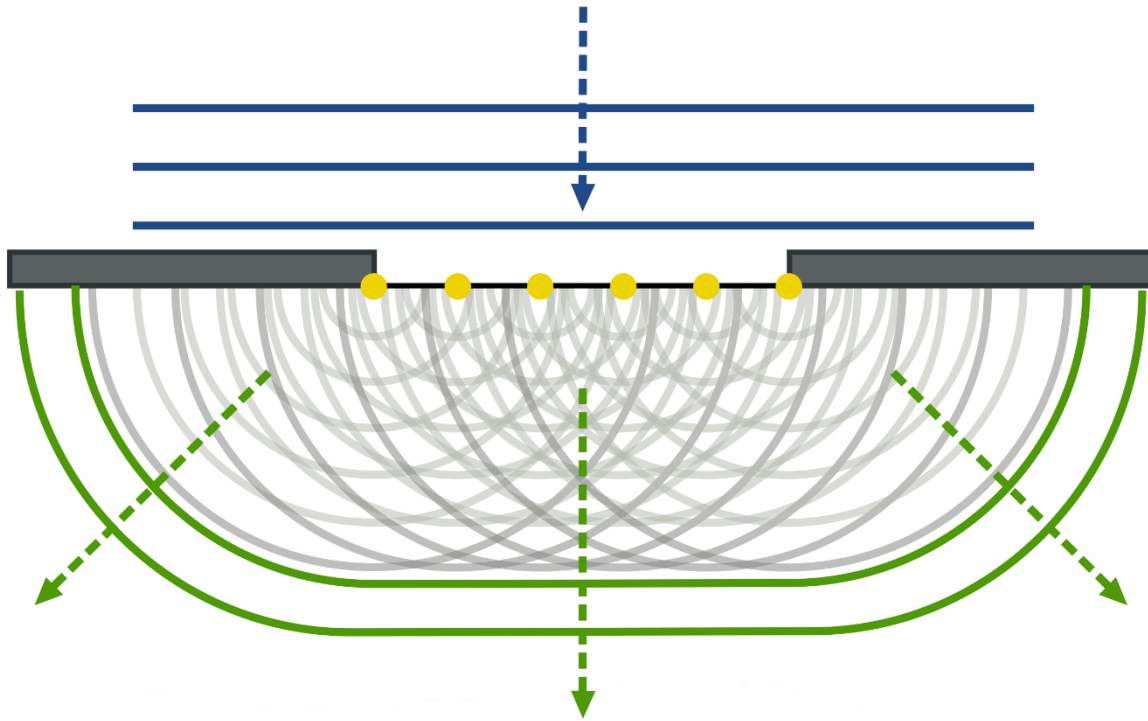
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione

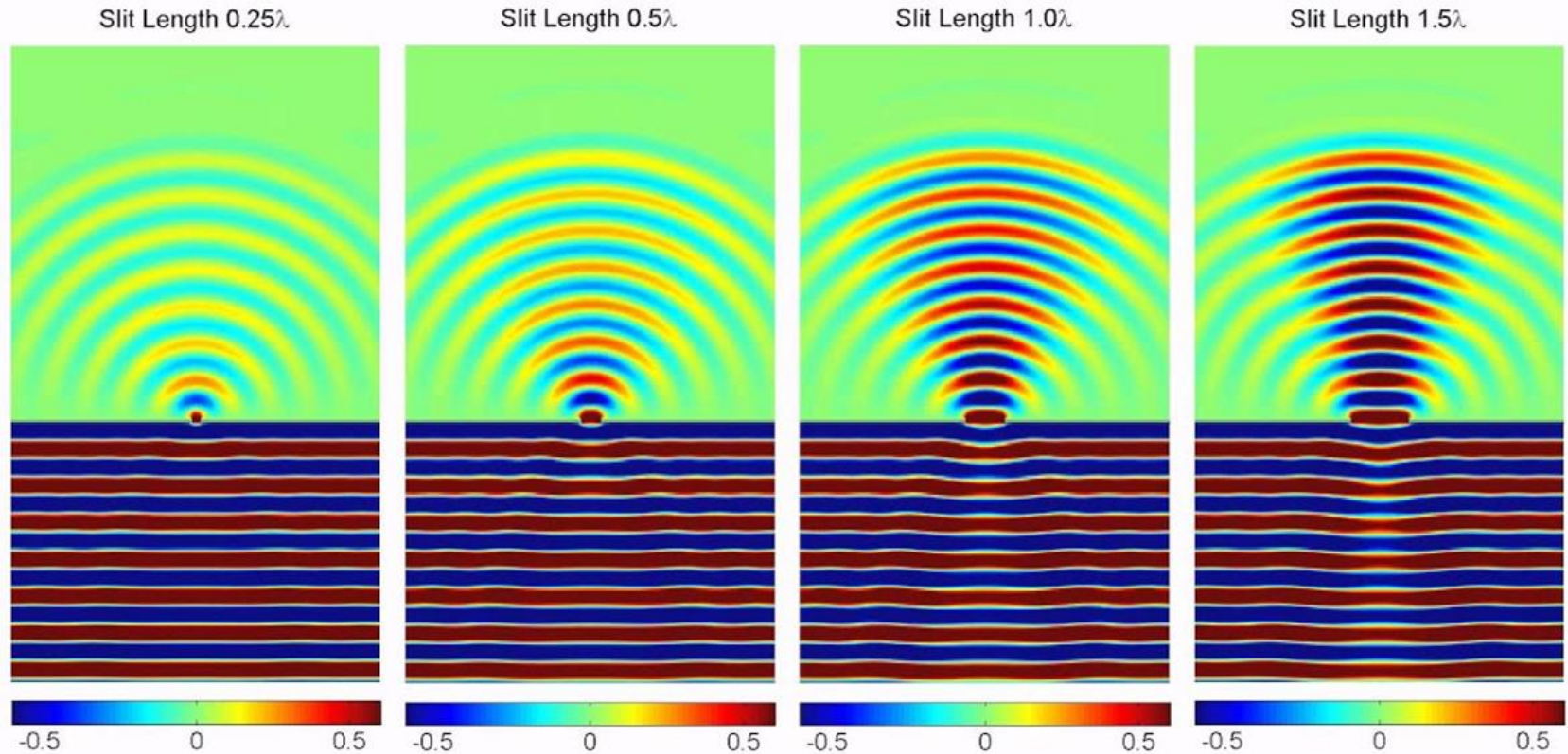
Principio di Huygens–Fresnel

Ogni elemento di un fronte d'onda si può considerare come una sorgente secondaria di onde sferiche di stessa fase ed ampiezza. La perturbazione prodotta si può sempre ottenere come sovrapposizione di tutte le onde sferiche secondarie che raggiungono quel punto.



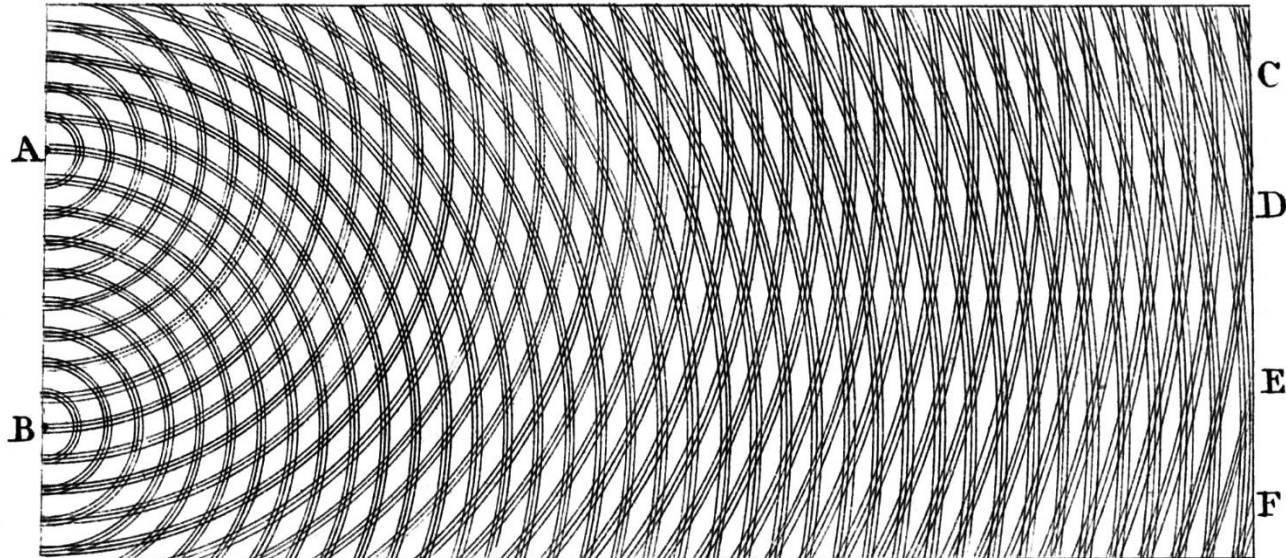
Diffrazione

Principio di Huygens–Fresnel



Diffrazione

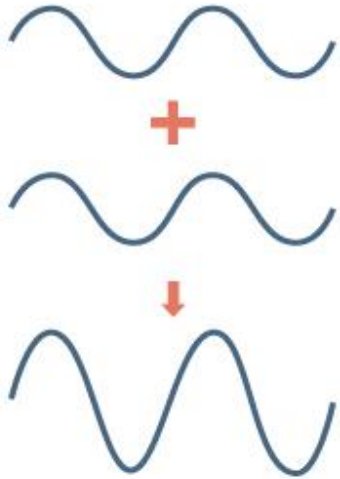
Esperimento della doppia fenditura di Young



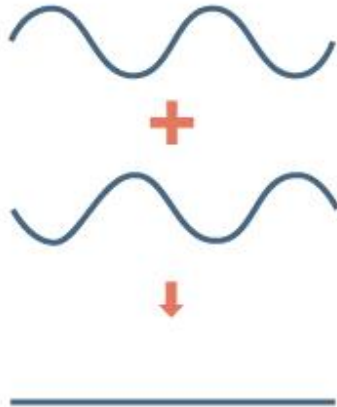
Diffrazione

Interferenza costruttiva-distruttiva

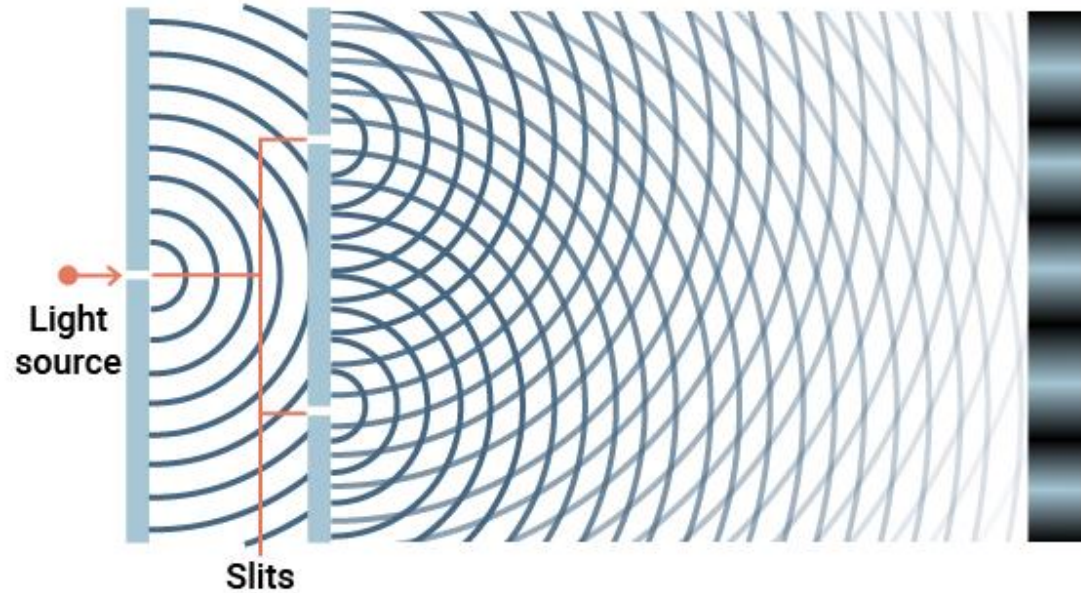
Add together



Cancel each other



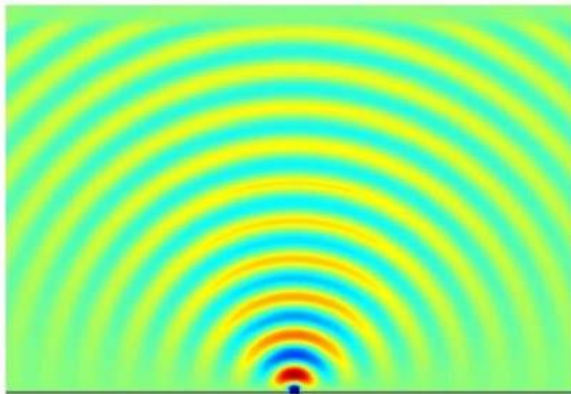
Slit plate 1 Slit plate 2



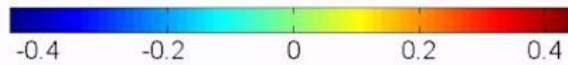
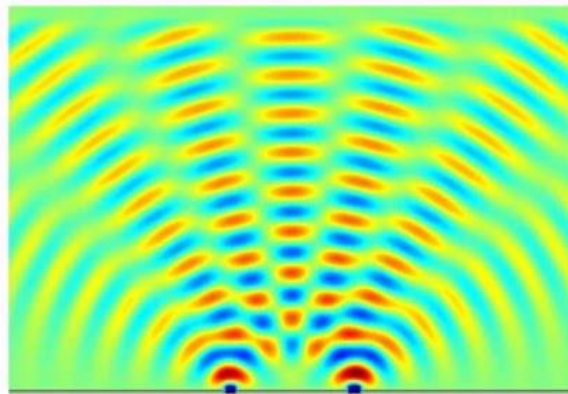
Diffrazione

Diffrazione da aperture multiple

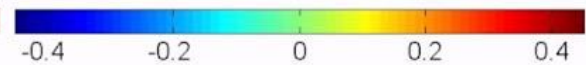
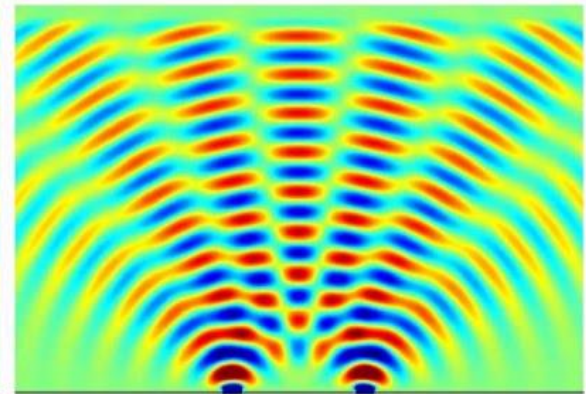
Single Slit of Length 0.5λ



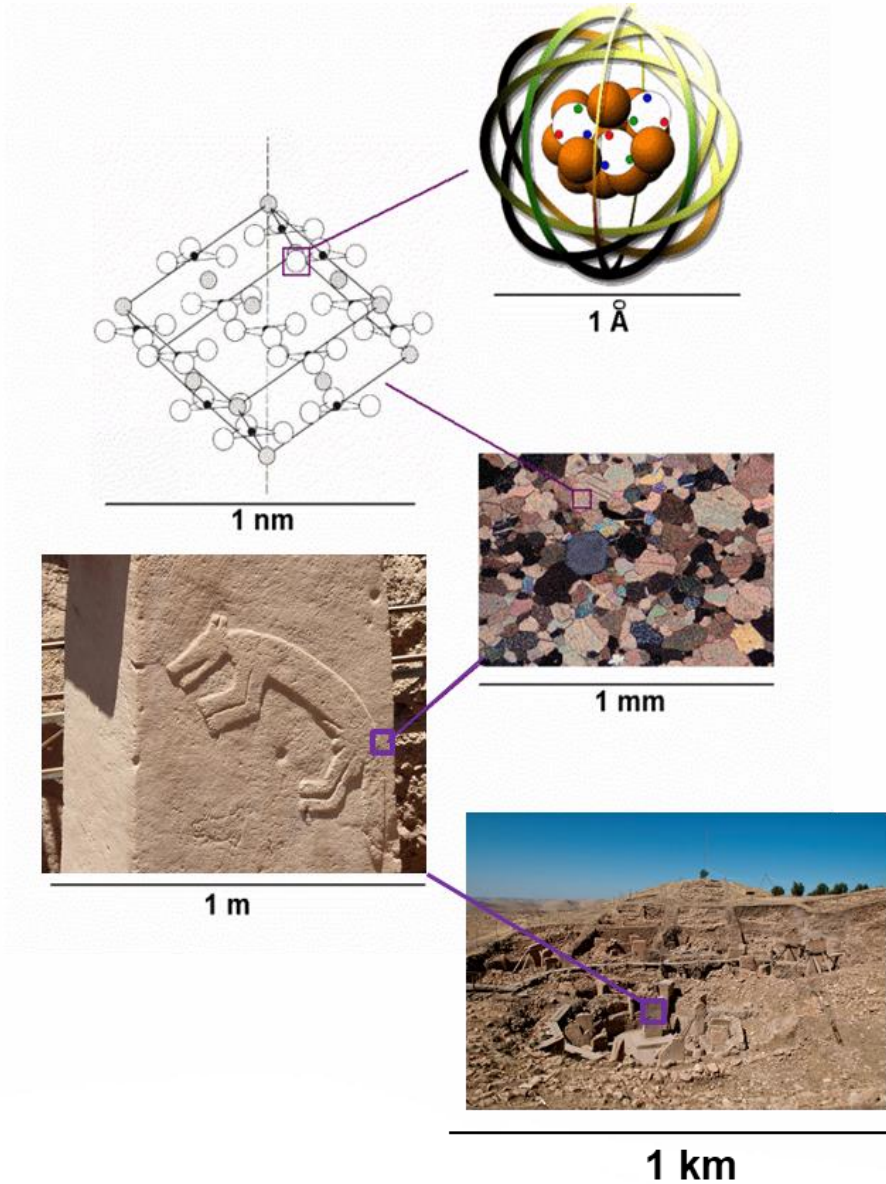
Double Slits of Length 0.5λ



Double Slits of Length 1.0λ

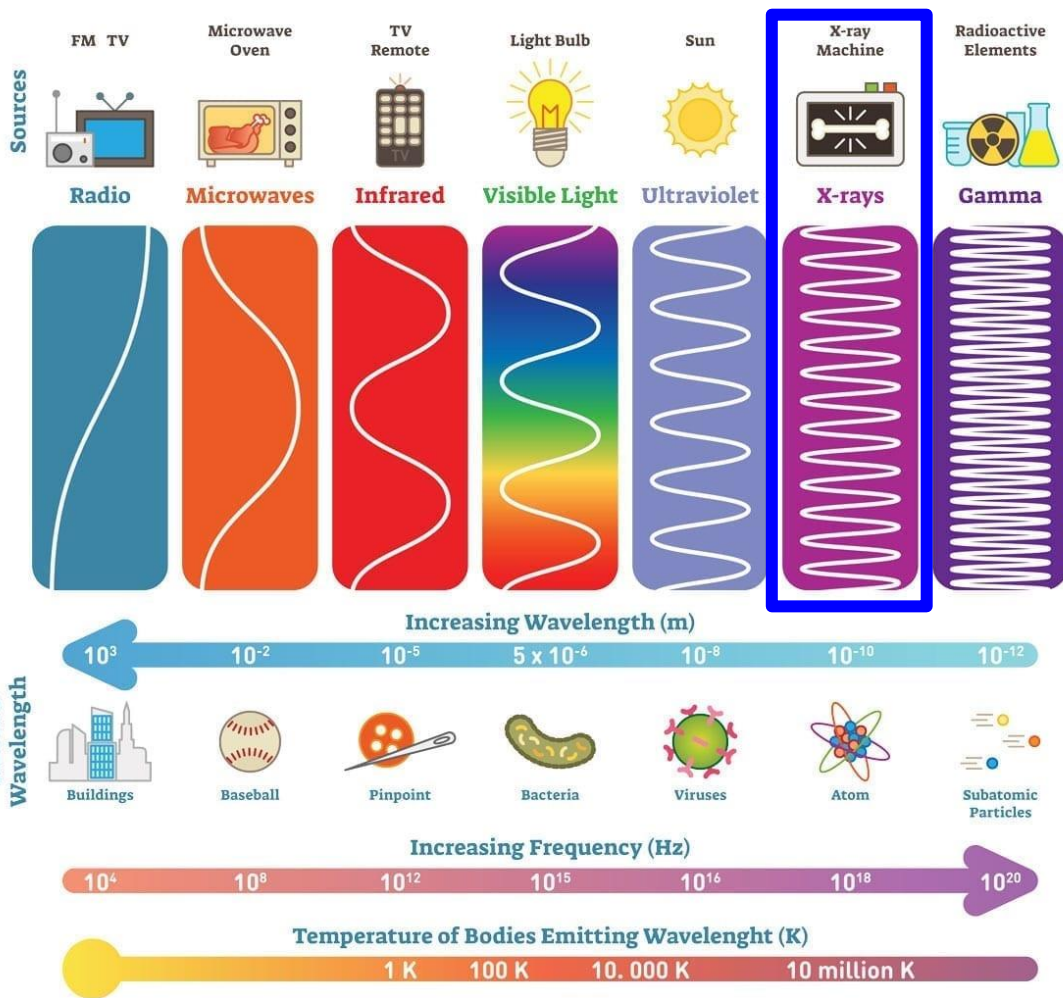


Lo studio dei materiali archeologici

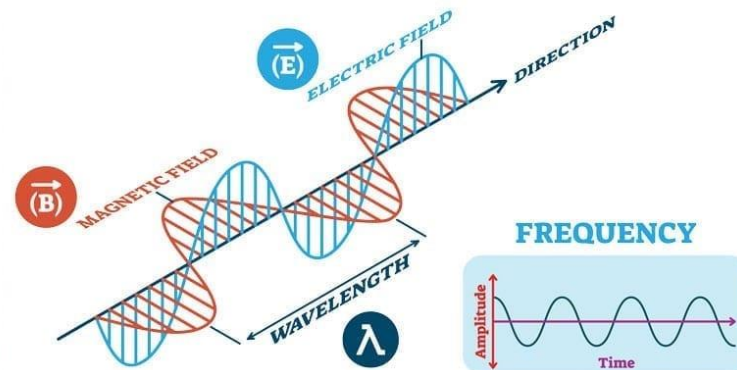


Lo studio dei materiali archeologici

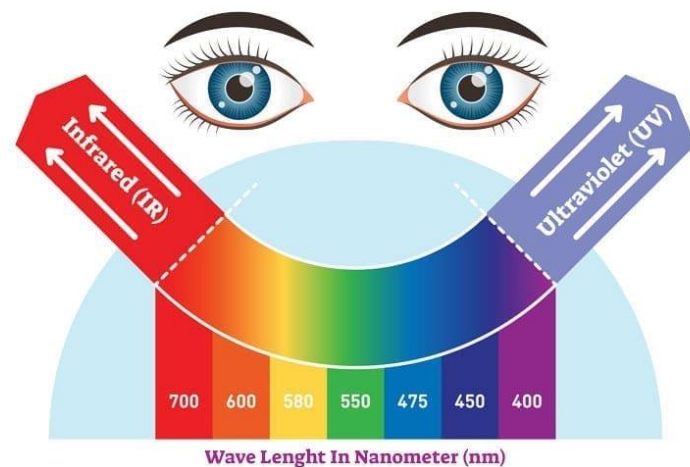
ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



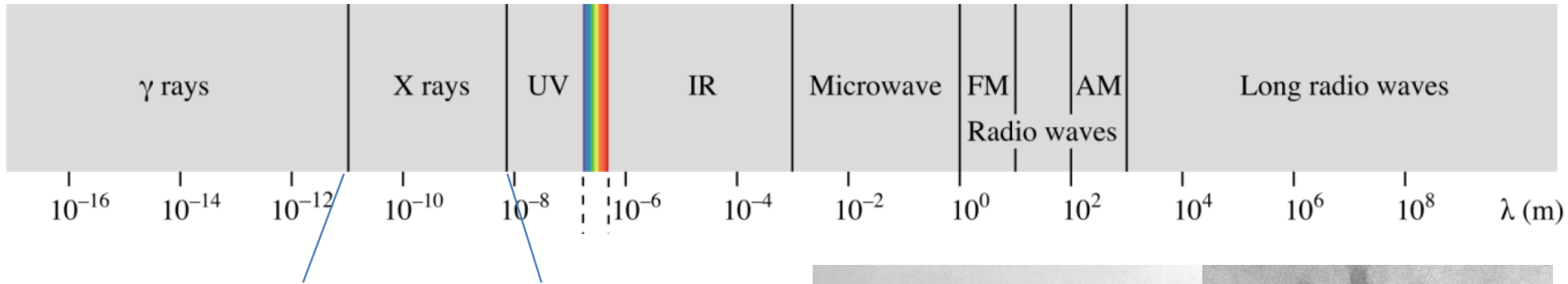
ELECTROMAGNETIC WAVES



VISIBLE SPECTRUM



Raggi X



Raggi X:

Lunghezza d'onda λ : 1 pm – 10 nm

Energia: 100 eV – 100 keV

Distanze interatomiche nei cristalli:

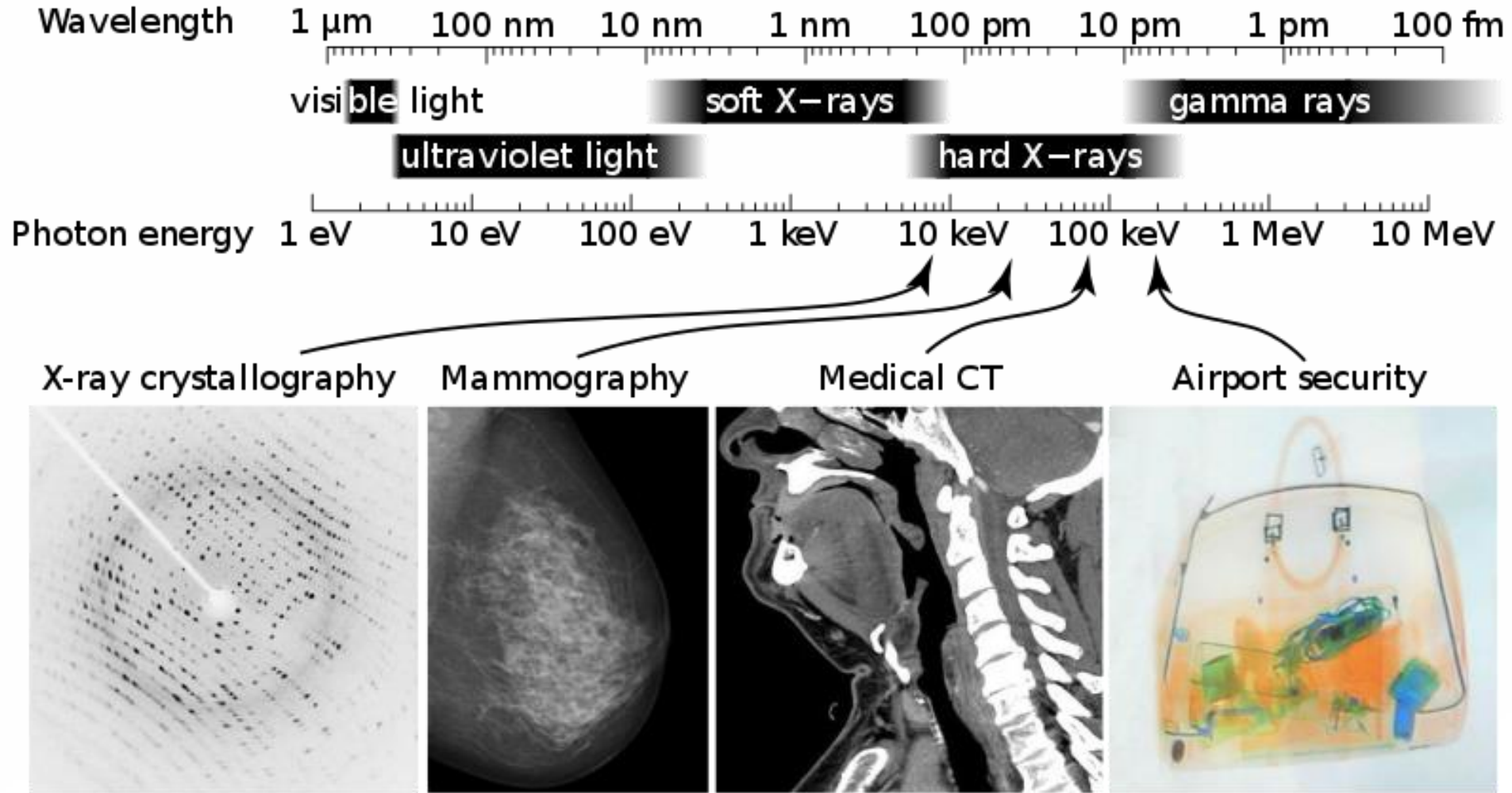
Tipicamente 0.15 – 0.4 nm

**Fenomeni di interferenza solo per
caratteristiche $\approx \lambda$**



Wilhelm Röntgen, 1895

Raggi X



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

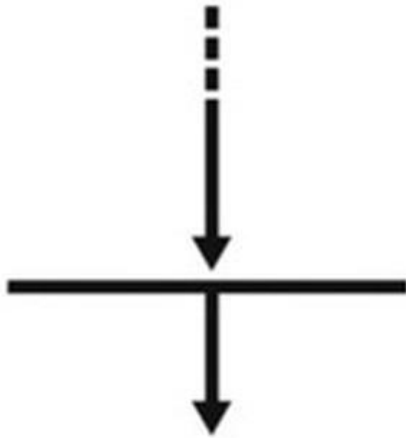


CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

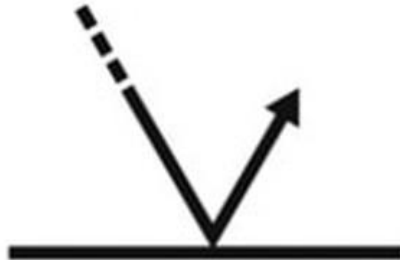
Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Raggi X

Trasmissione



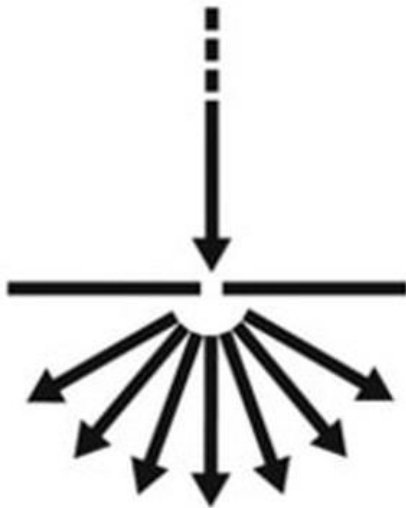
Riflessione



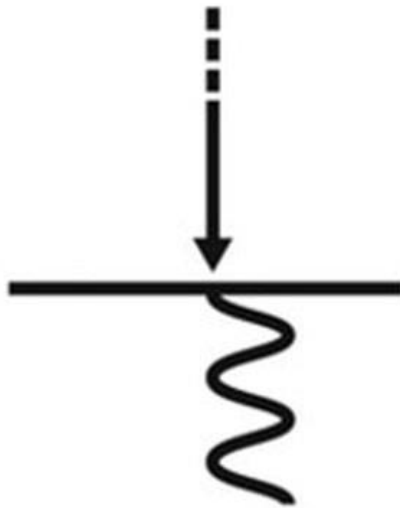
Rifrazione



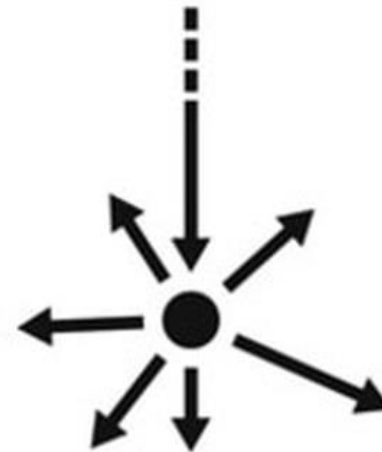
Diffrazione



Assorbimento



Scattering

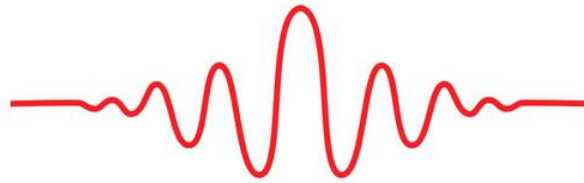


Raggi X

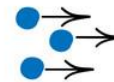
Dualismo Onda - Particella



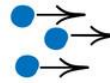
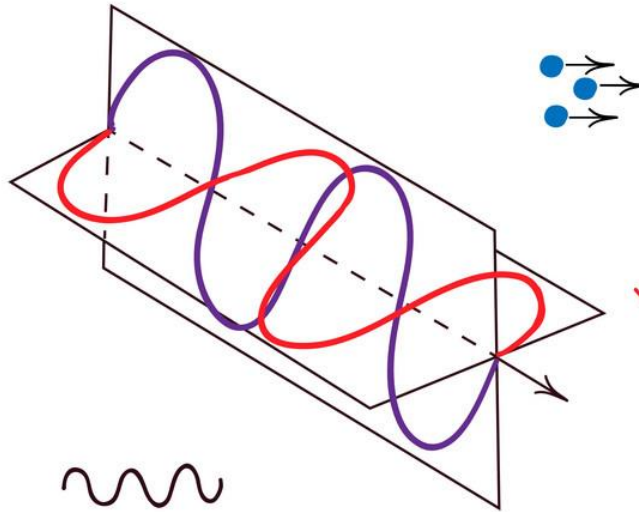
$$c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$$



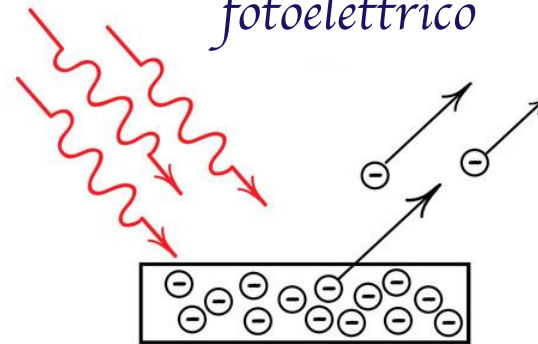
Onda



Particella

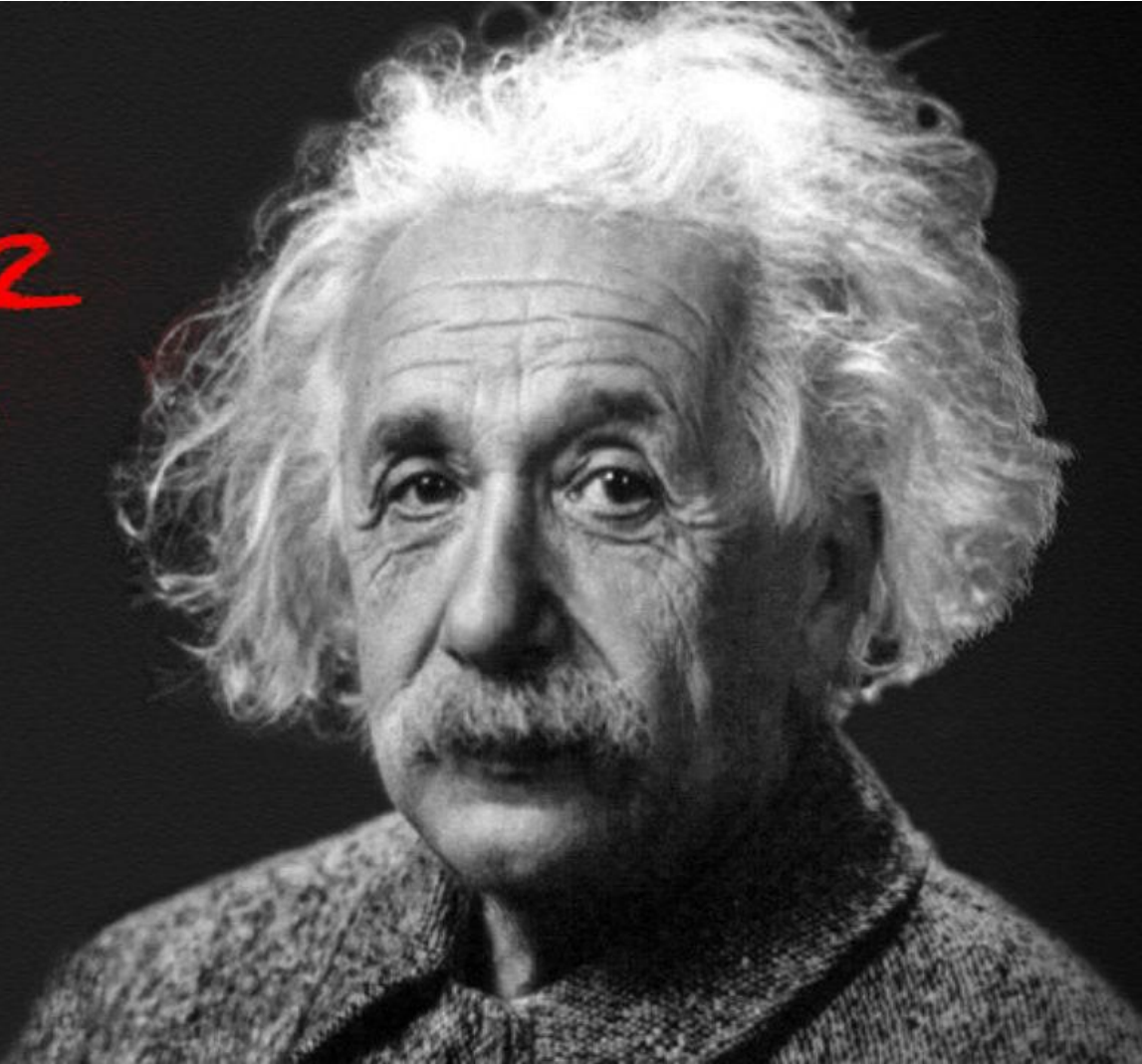


Effetto
fotoelettrico



Raggi X

$$E=mc^2$$



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



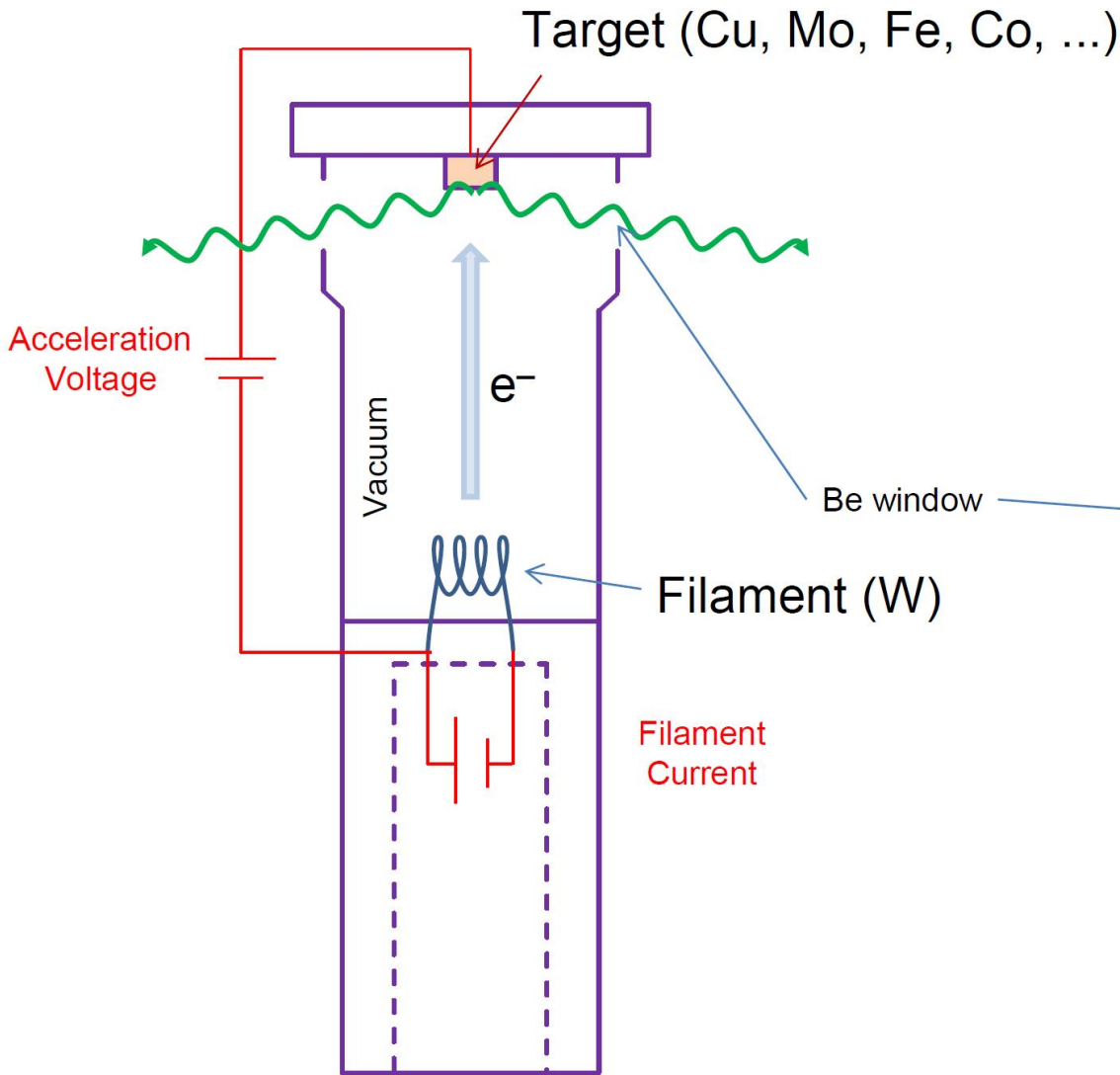
DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

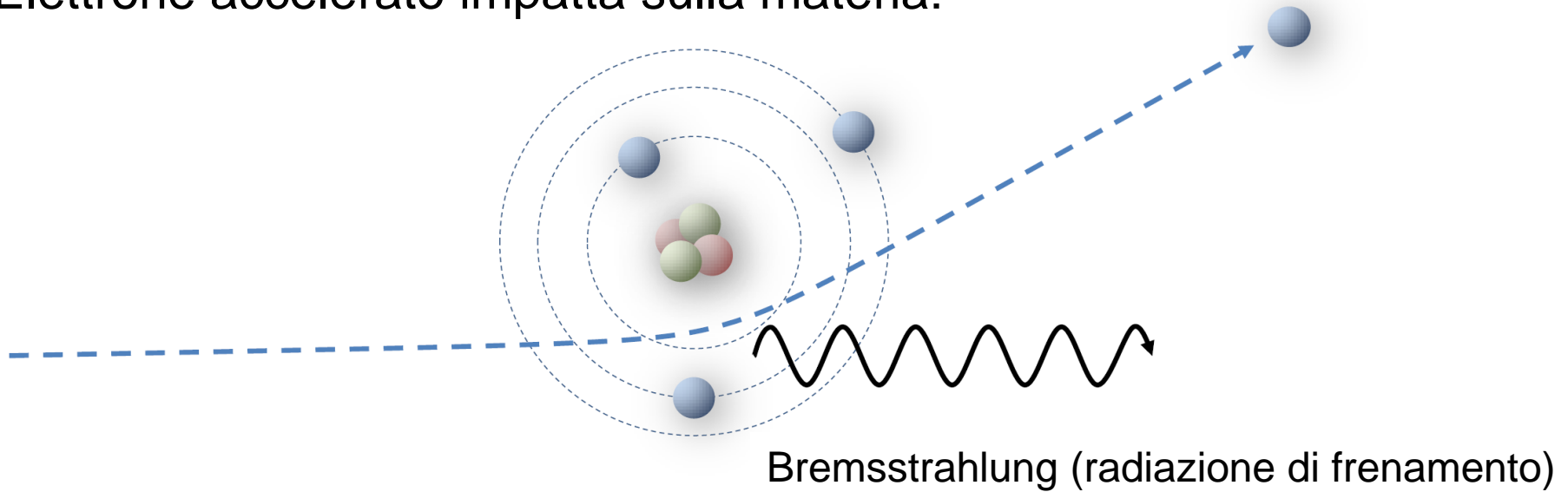
Raggi X



Raggi X

Radiazione di frenamento (Bremsstrahlung)

Elettrone accelerato impatta sulla materia:



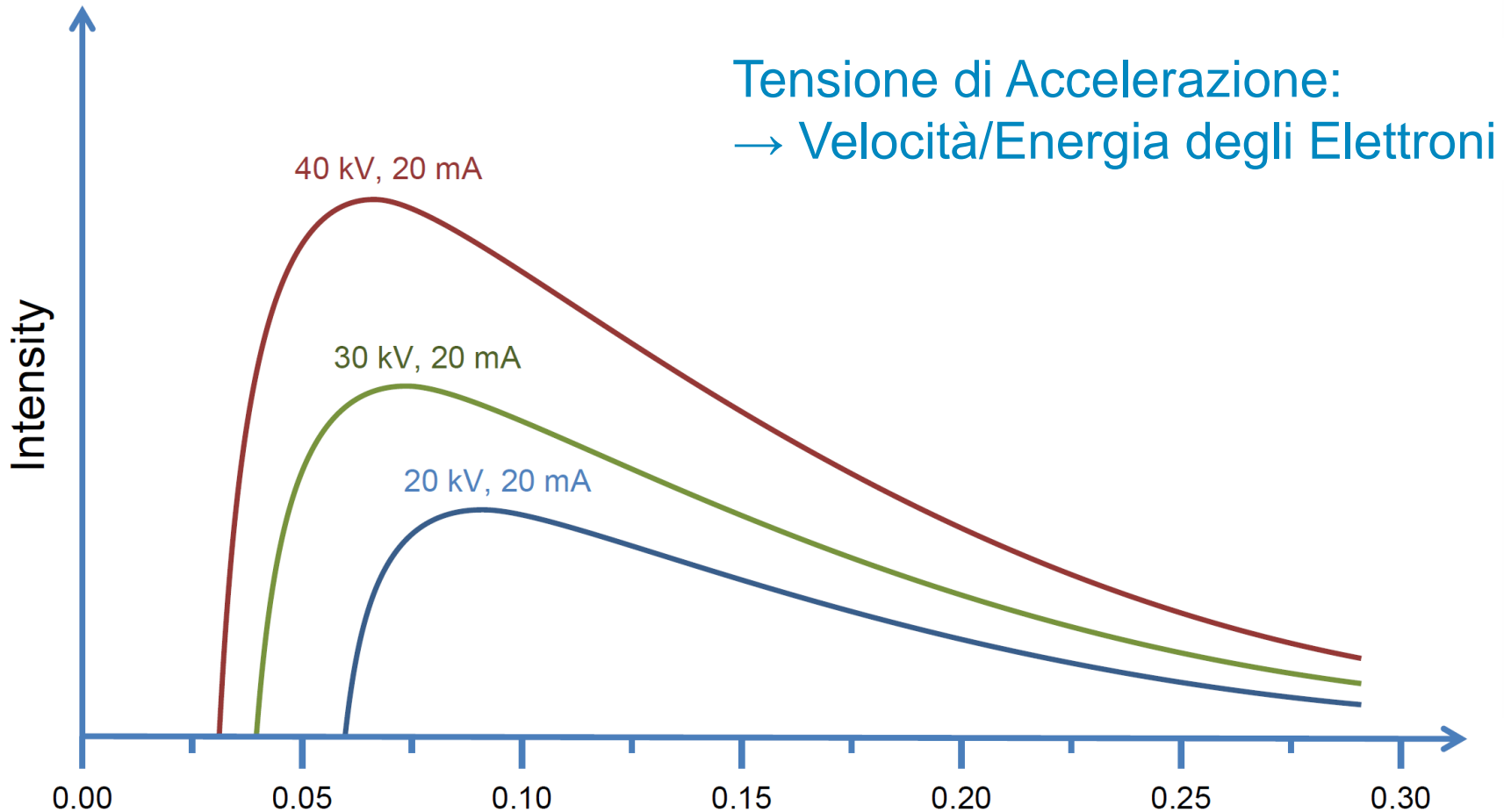
L'elettrone è deflesso e rallentato dal nucleo atomico.
(scattering inelastico)

L'elettrone deflesso emette radiazione elettromagnetica.
La lunghezza d'onda dipende dalla perdita di energia.

Raggi X

Radiazione di frenamento (Bremsstrahlung)

Spettro continuo

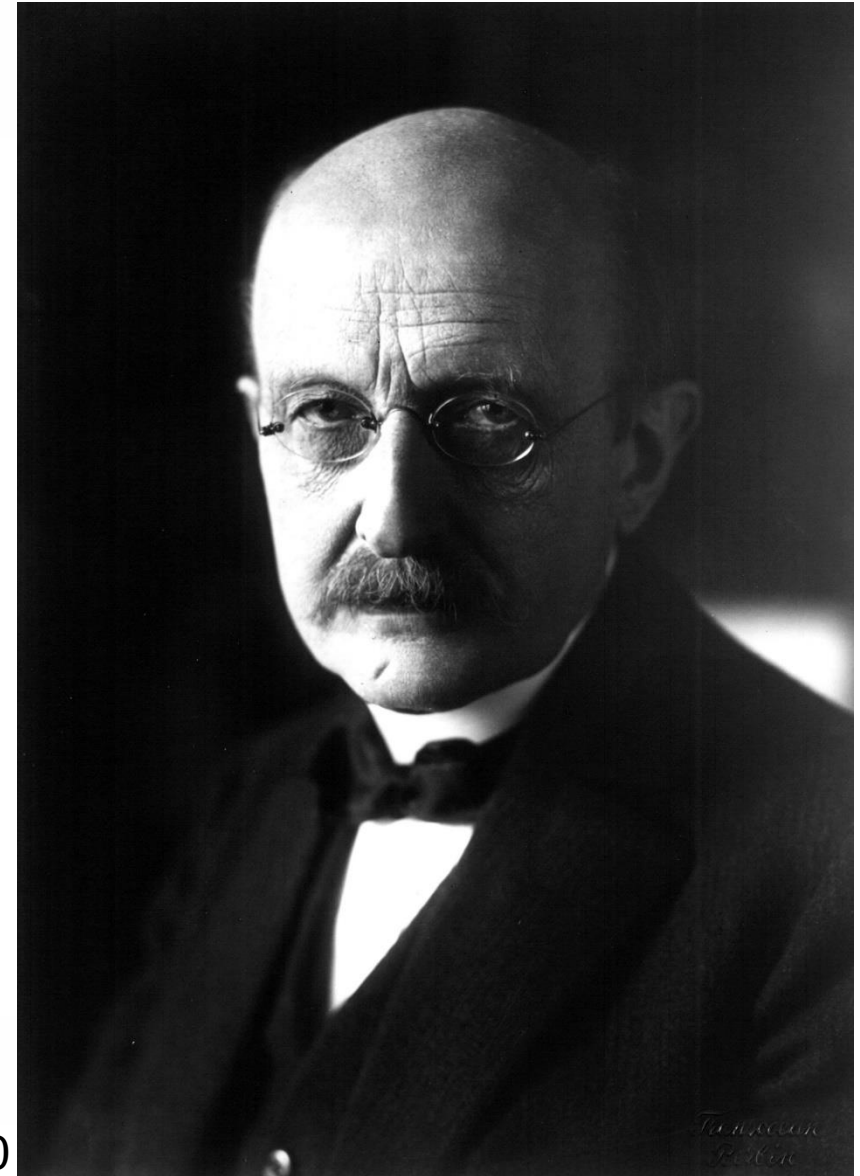
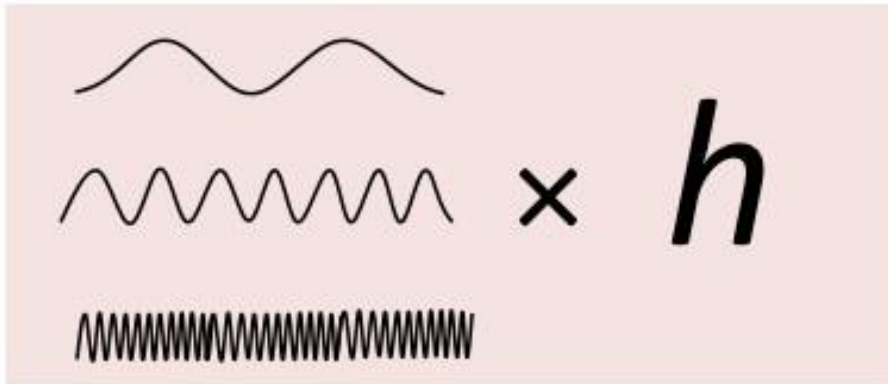


Costante di Planck: h

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$E = h\nu$$

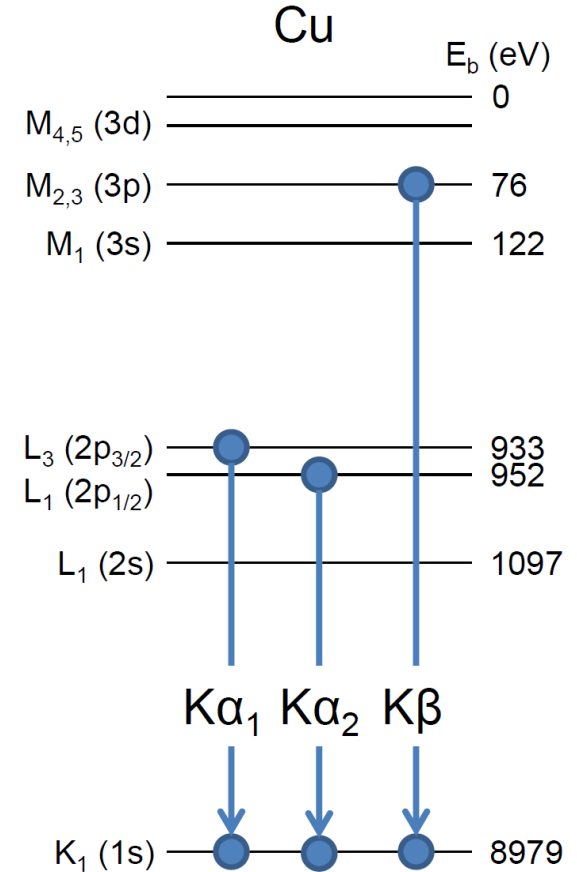
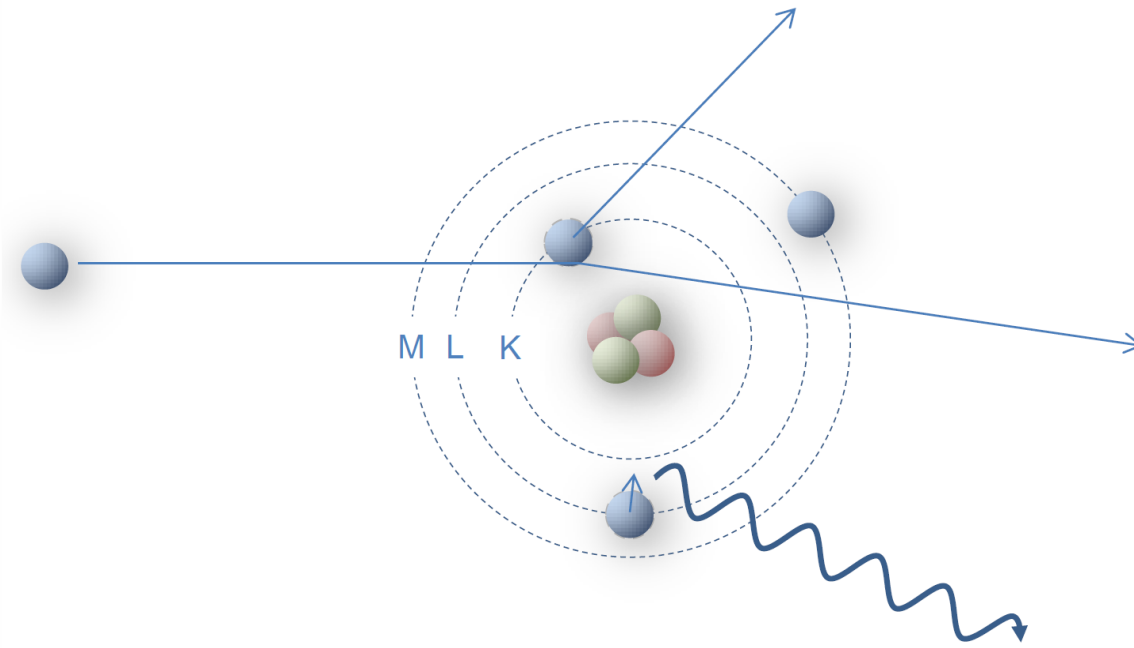
Proporzionalità tra
frequenza (ν) ed energia



Max Planck, 1900

Raggi X

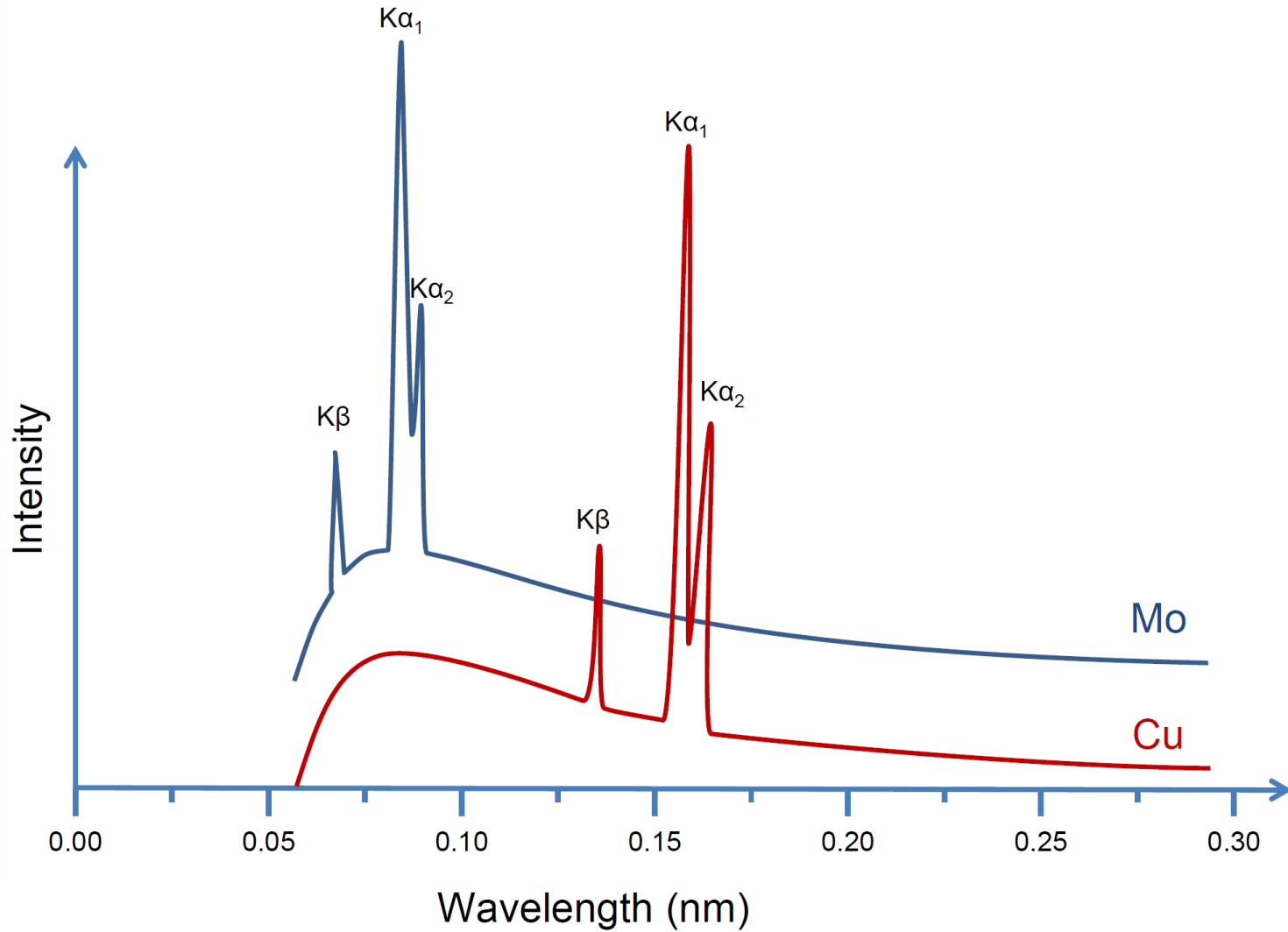
Radiazione caratteristica



Le lunghezze d'onda di $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, $L\alpha$... sono caratteristiche per ciascuna specie atomica.

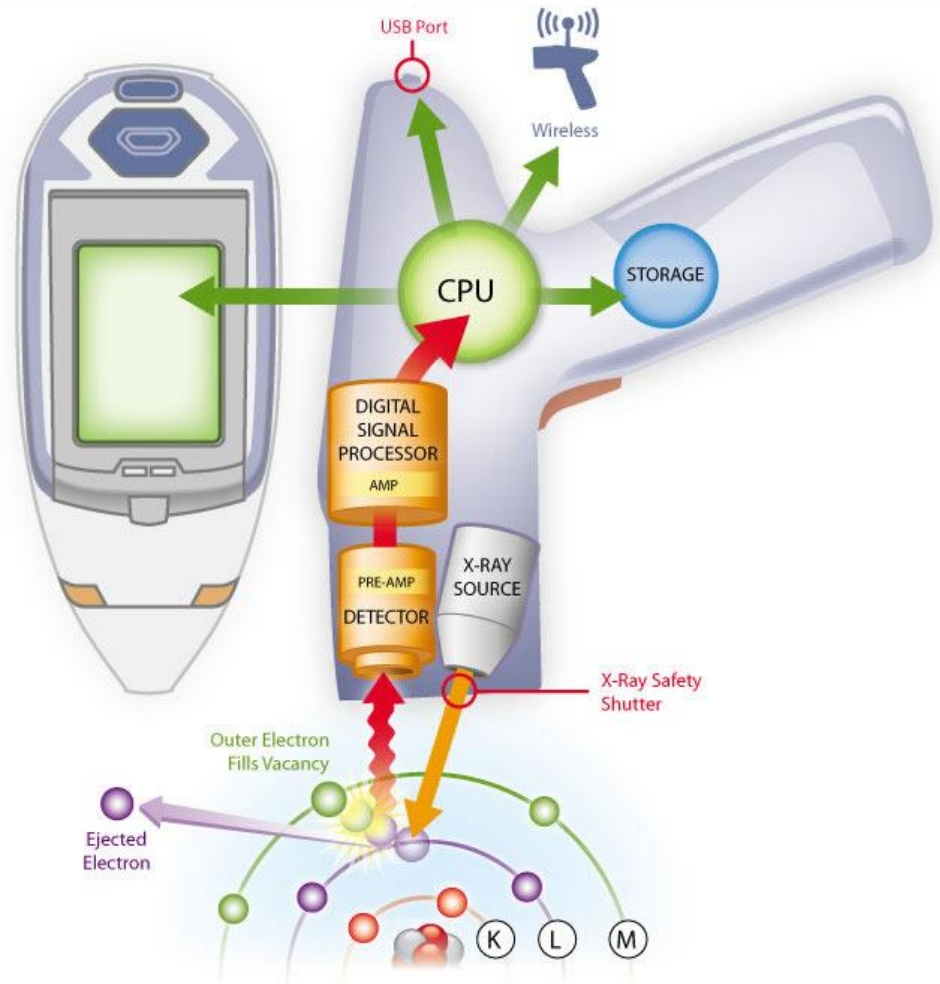
Raggi X

Radiazione caratteristica



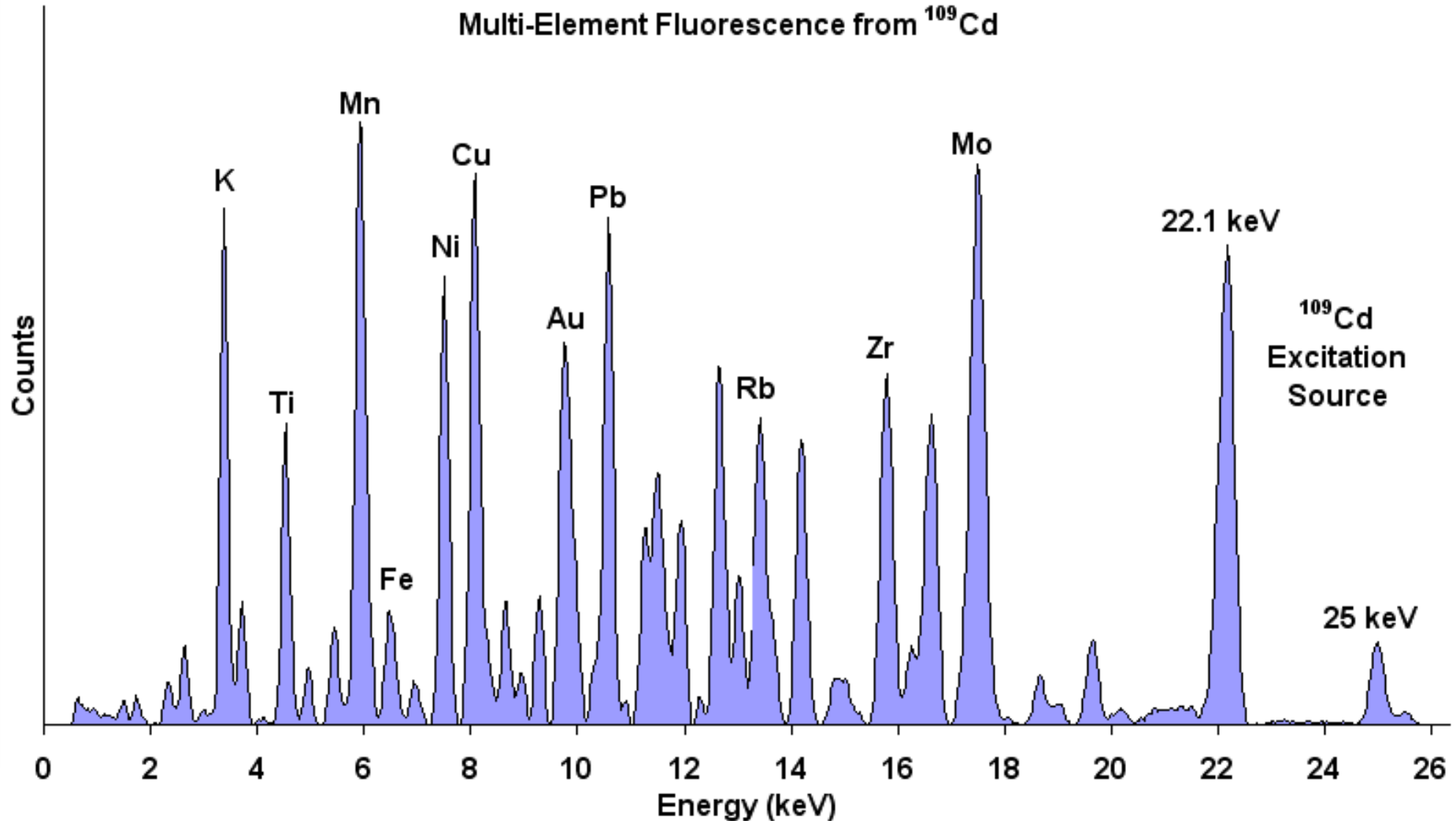
Raggi X

Spettrofotometro XRF (fluorescenza X) portatile



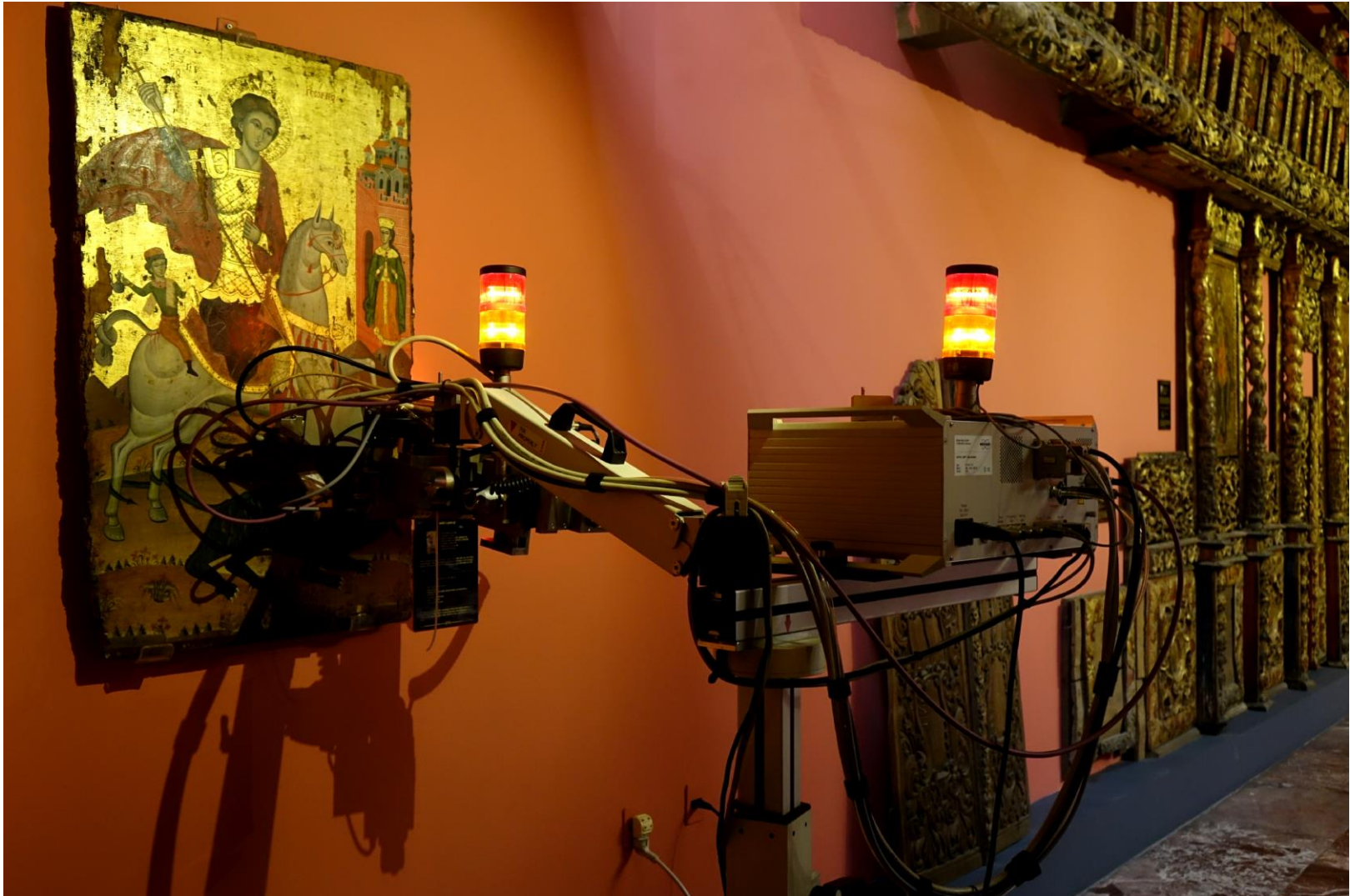
Raggi X

Spettrofotometro XRF (fluorescenza X) portatile



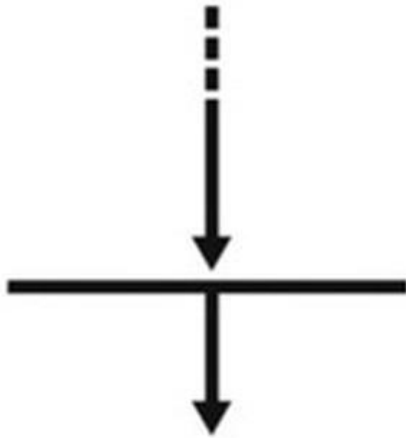
Raggi X

Spettrofotometro XRF (fluorescenza X) portatile

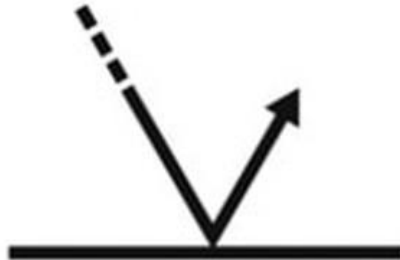


Diffrazione

Trasmissione



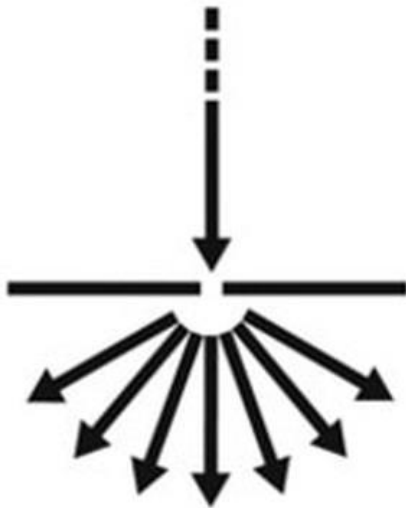
Riflessione



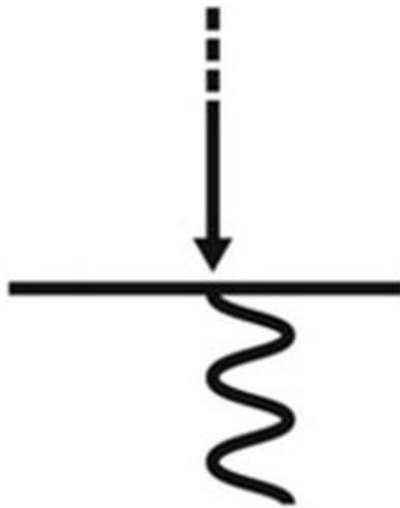
Rifrazione



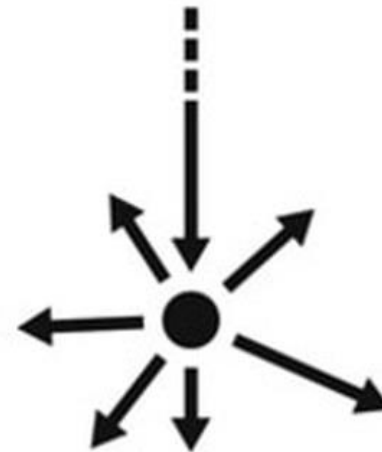
Diffrazione



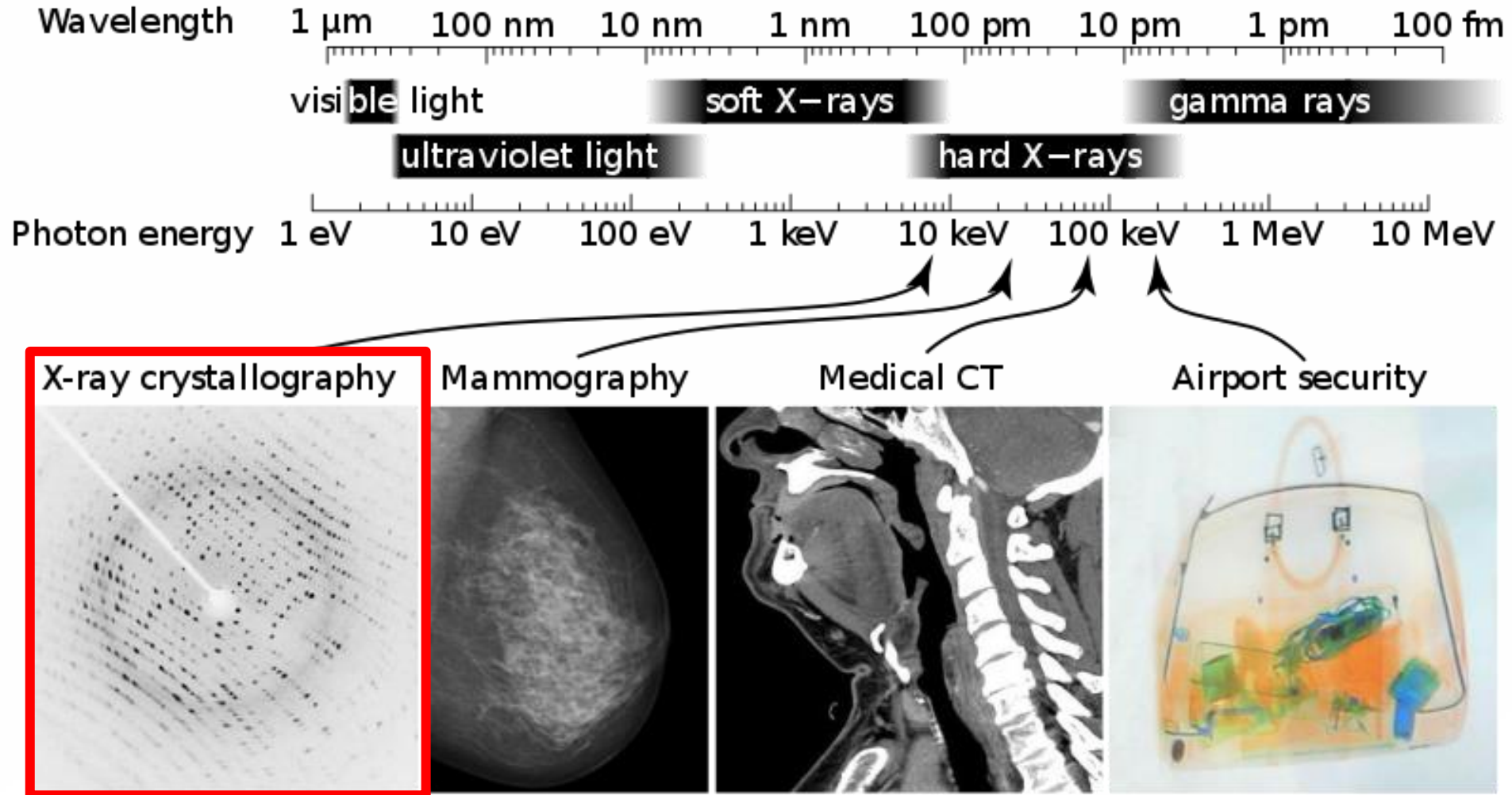
Assorbimento



Scattering



Diffrazione dei raggi X



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

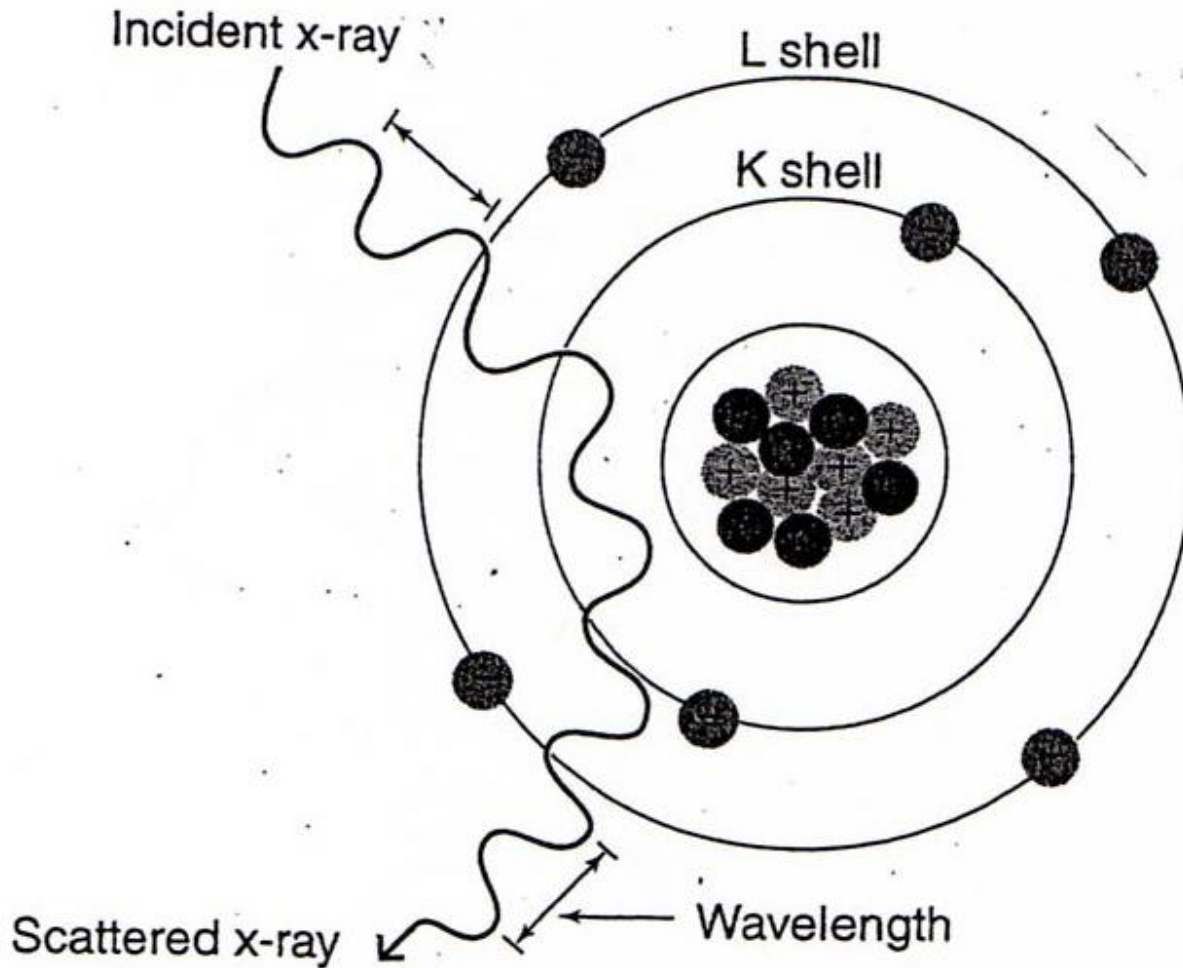
CIBA

CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

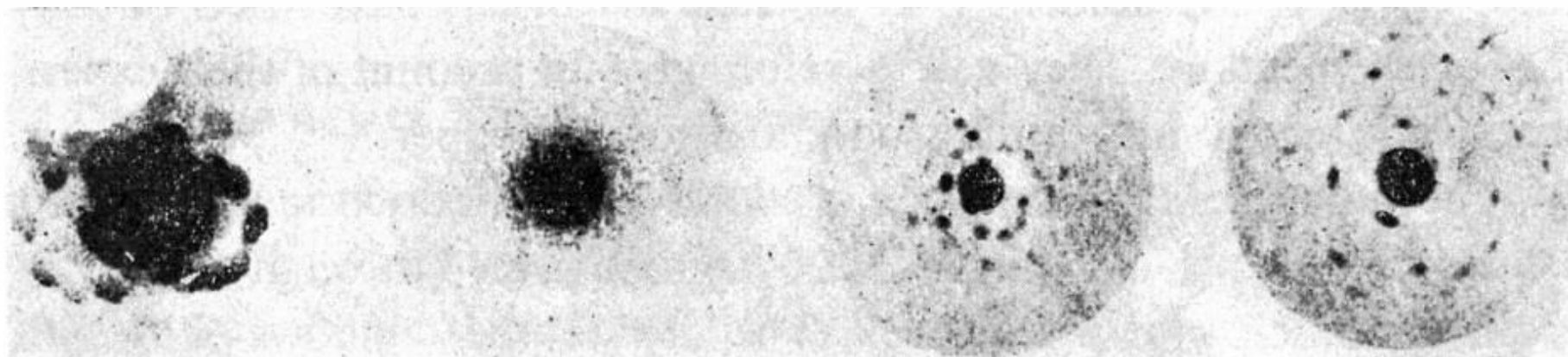
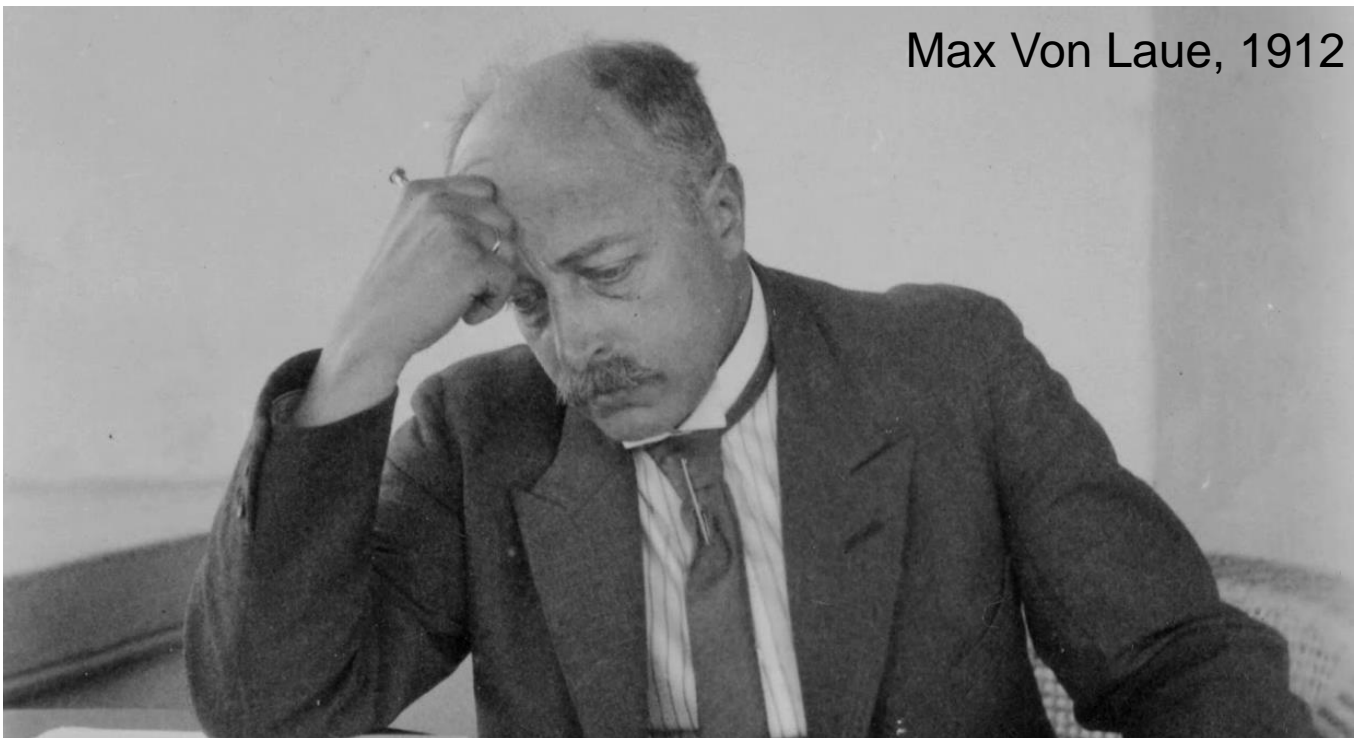
Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione dei raggi X

Scattering elastico/coerente



Diffrazione dei raggi X



Ordine vs Disordine nei Solidi

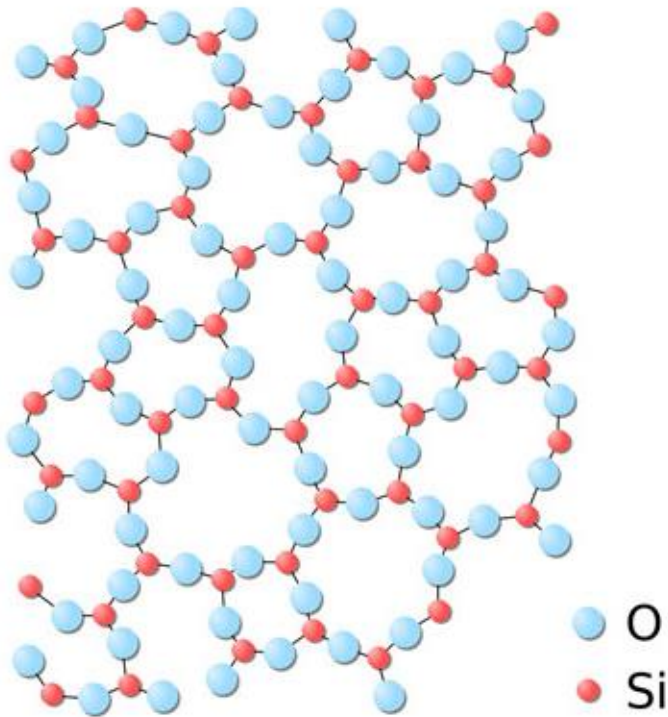


Vetro

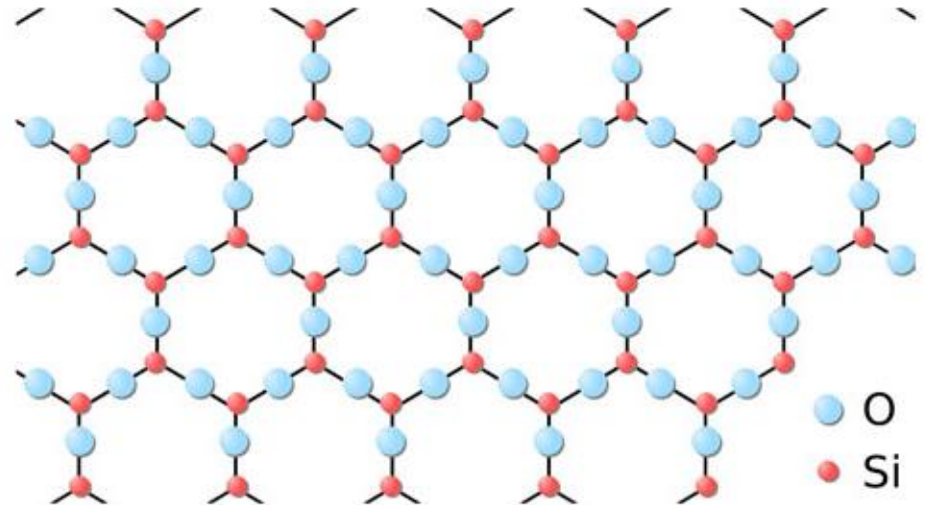


Quarzo

Ordine vs Disordine nei Solidi



Vetro



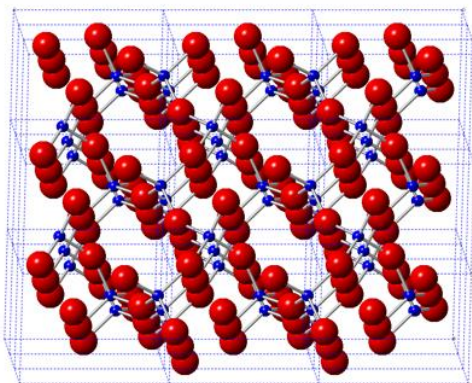
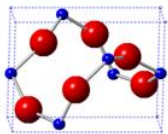
Quarzo

Diffrazione dei raggi X

I materiali cristallini sono caratterizzati da un'organizzazione ordinata e periodica a lungo raggio degli atomi.

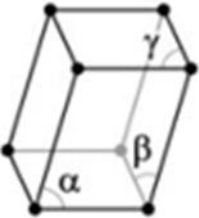
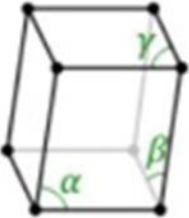
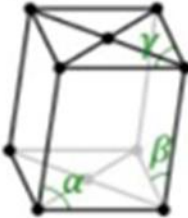
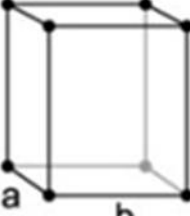
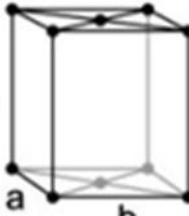
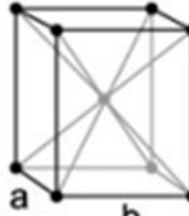
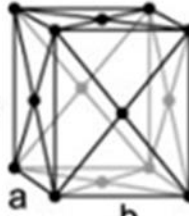
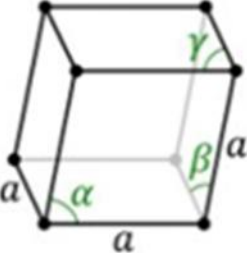
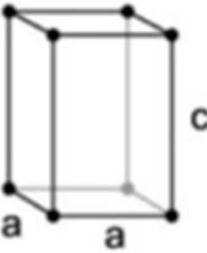
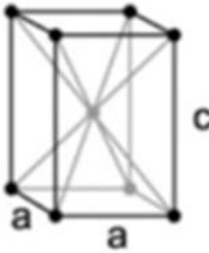

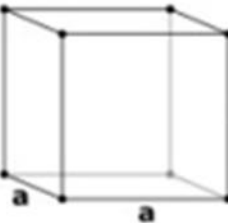
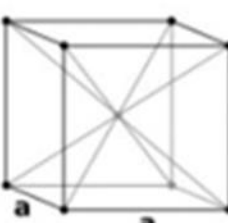
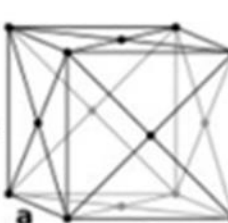
- La cella unitaria è l'unità di base che definisce la struttura cristallina.
 - La cella unitaria contiene gli elementi di simmetria richiesti per definire in maniera univoca la struttura cristallina.
 - La cella unitaria può contenere più di una molecola:
 - ad esempio, la cella unitaria del quarzo contiene 3 molecole complete di SiO_2 .
 - Il sistema cristallino definisce la forma della cella unitaria.
 - I parametri di cella descrivono la dimensione della cella unitaria.
- La cella unitaria si ripete in tutte le dimensioni per riempire lo spazio e formare un cristallo macroscopico di materiale.

Sistema cristallino: esagonale
Parametri di cella:
4.9134 x 4.9134 x 5.4052 Å
(90 x 90 x 120°)



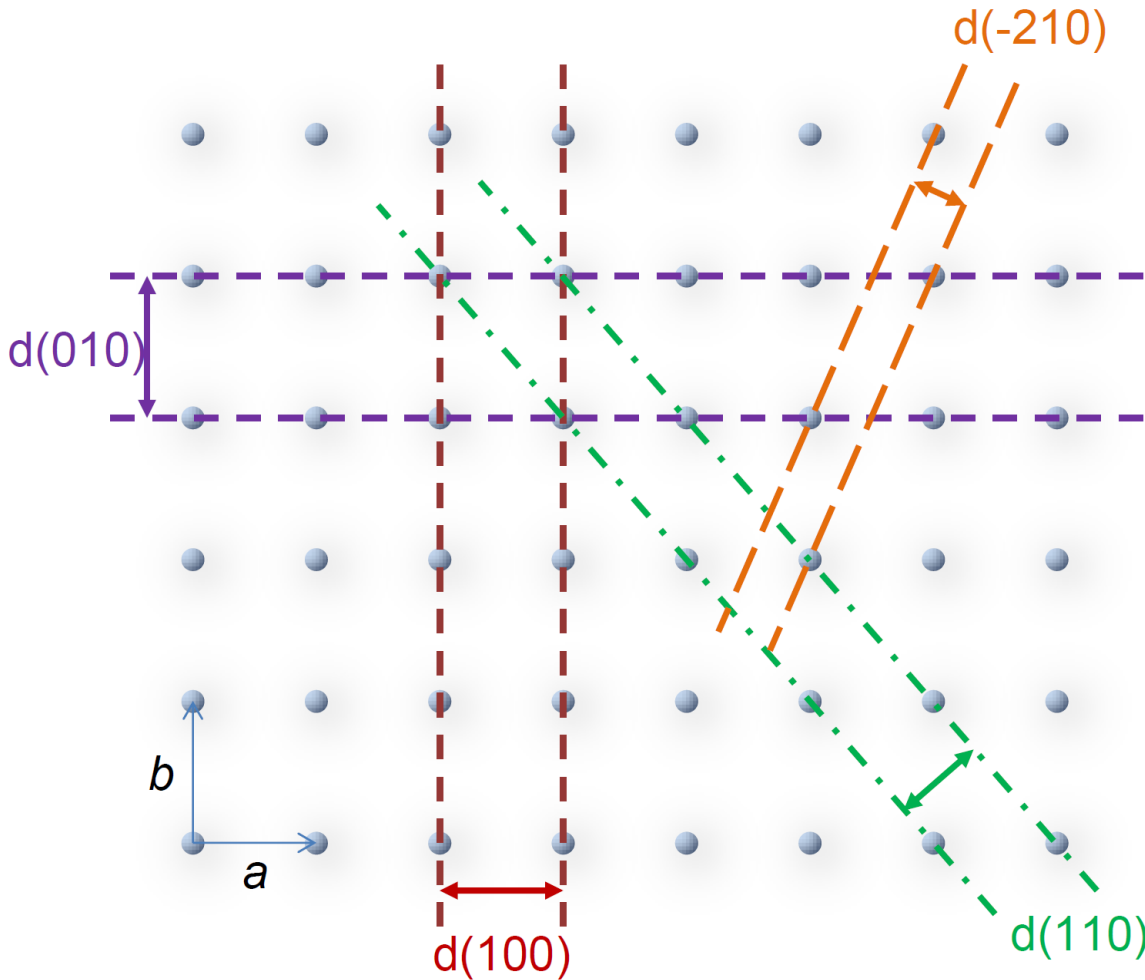
Diffrazione dei raggi X

Sistemi cristallini

| | | | | | | |
|---|--|--|---|--|--|--|
| <p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p>  | <p>$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$</p>  <p>Simple</p>  <p>Centered</p> | | <p>$a \neq b \neq c$</p>  <p>Simple</p>  <p>Base Centered</p>  <p>Body Centered</p>  <p>Face Centered</p> | | | |
| <p>Triclinic</p> | <p>Monoclinic</p> | | <p>Orthorhombic</p> | | | |
| <p>$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p>  | <p>$a \neq c$</p>  <p>Simple</p>  <p>Body Centered</p> | | <p>$a \neq c$</p>  | <p>$a = b = c$</p>  <p>Simple</p>  <p>Body Centered</p>  <p>Face Centered</p> | | |
| <p>Rhombohedral</p> | <p>Tetragonal</p> | | <p>Hexagonal</p> | <p>Cubic (or isometric)</p> | | |

Diffrazione dei raggi X

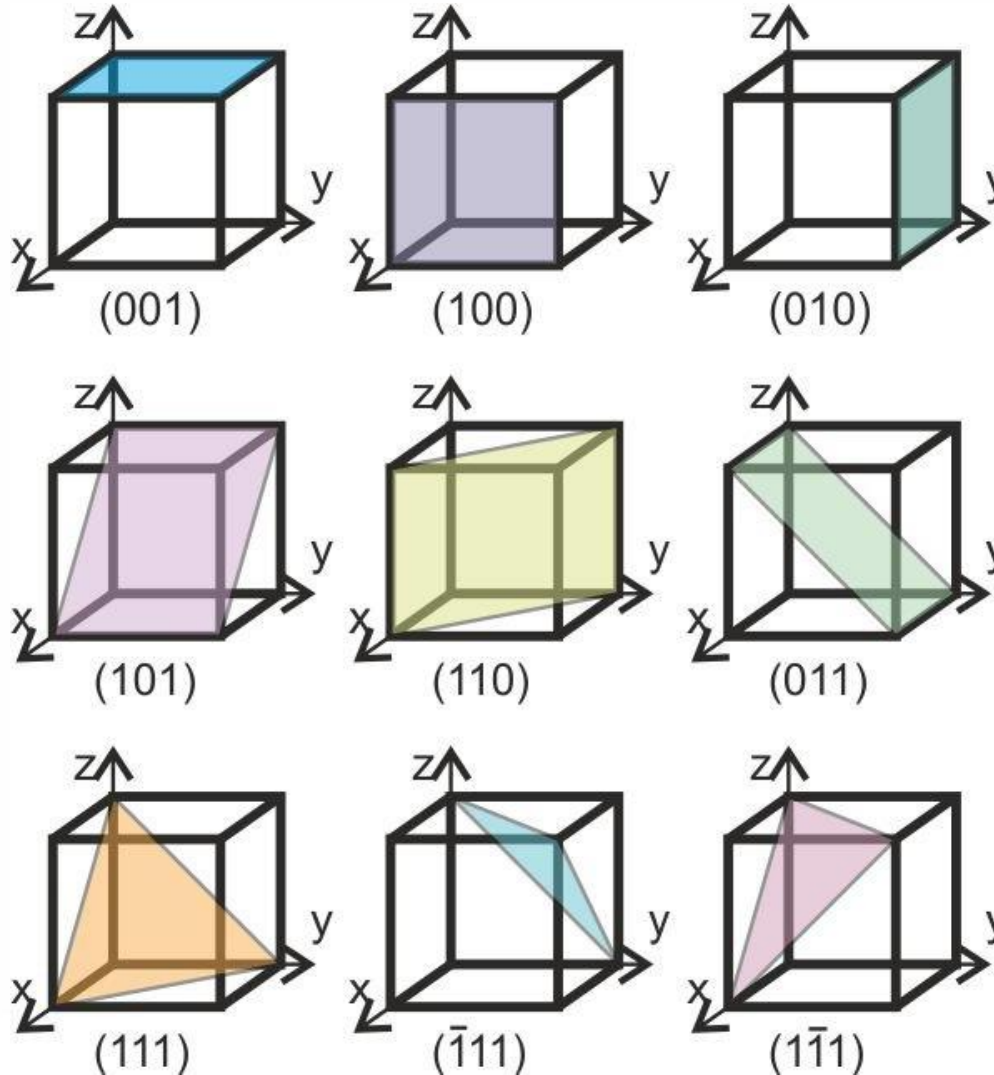
Piani reticolari ed indici di Miller



Un piano reticolare intercetta gli atomi di una cella unitaria lungo tutto il reticolo tridimensionale e viene identificato dal relativo indice di Miller

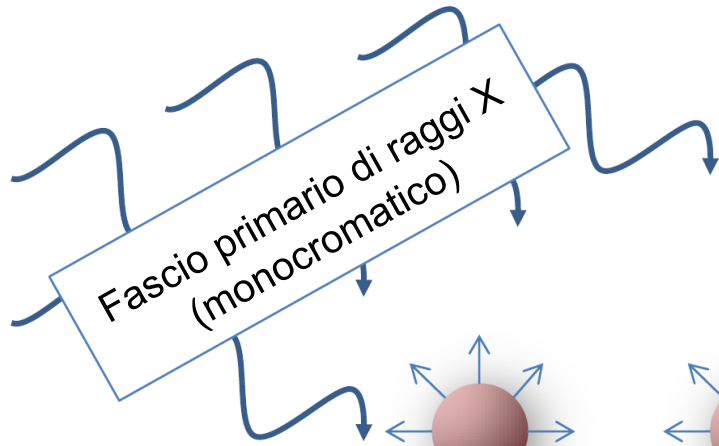
Diffrazione dei raggi X

Piani reticolari ed indici di Miller

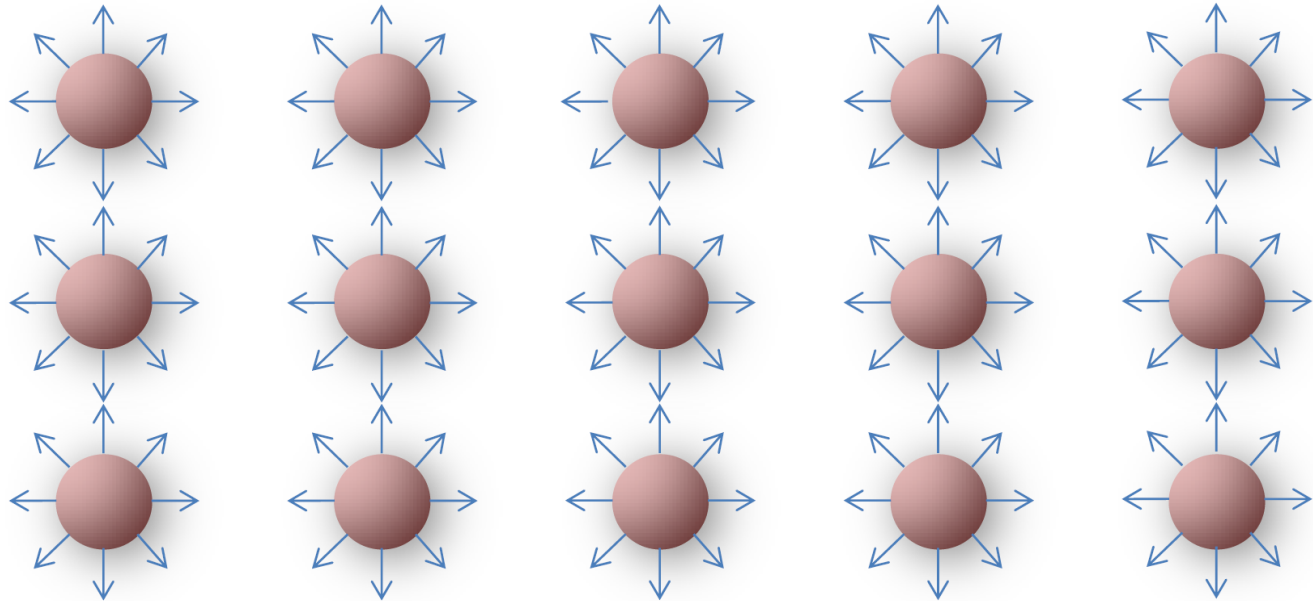


Diffrazione dei raggi X

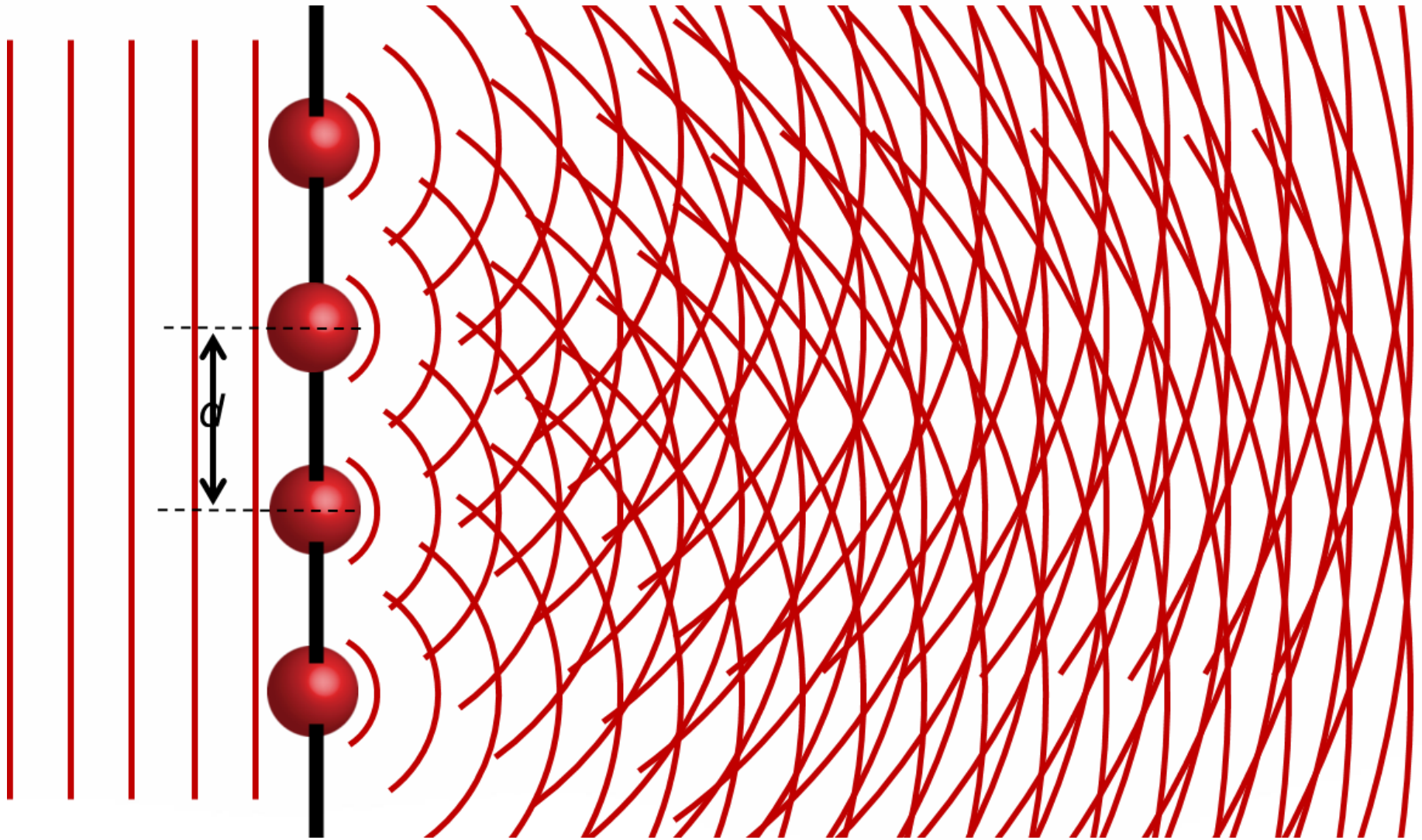
Cristallo: organizzazione periodica degli atomi/ioni/molecole nelle 3 dimensioni.



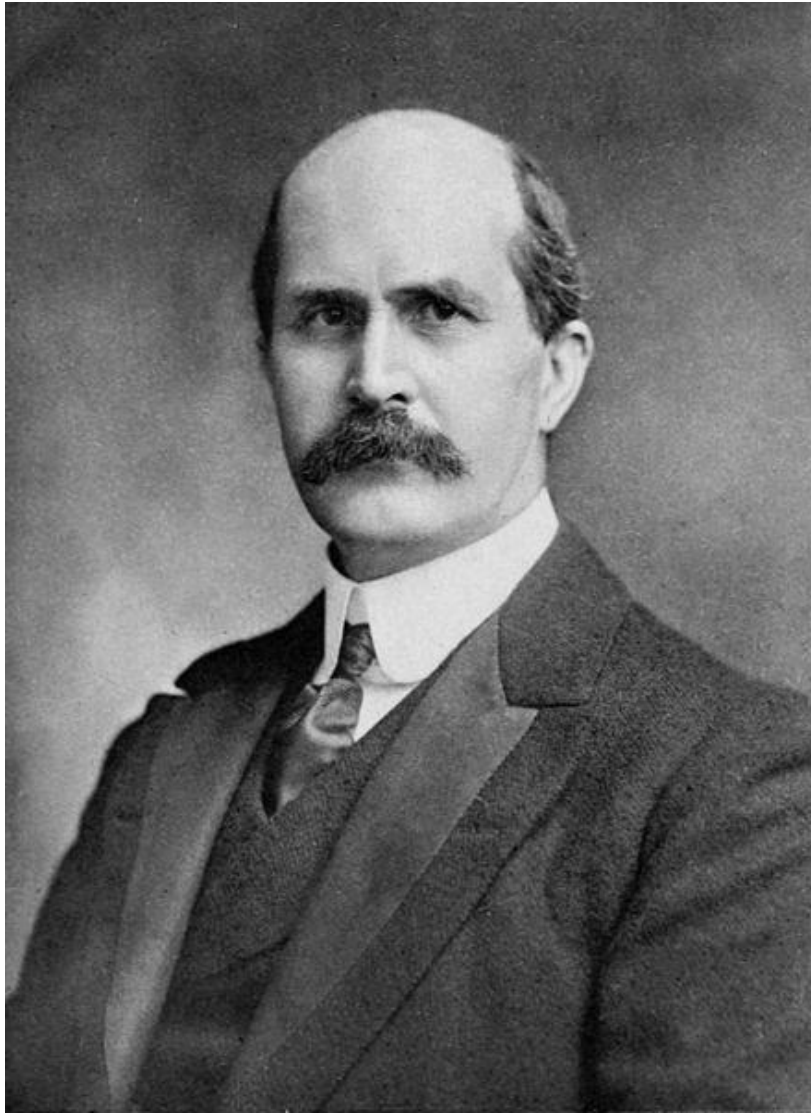
Gli elettroni di ciascun atomo diventano una sorgente di radiazione di scattering (onde sferiche)



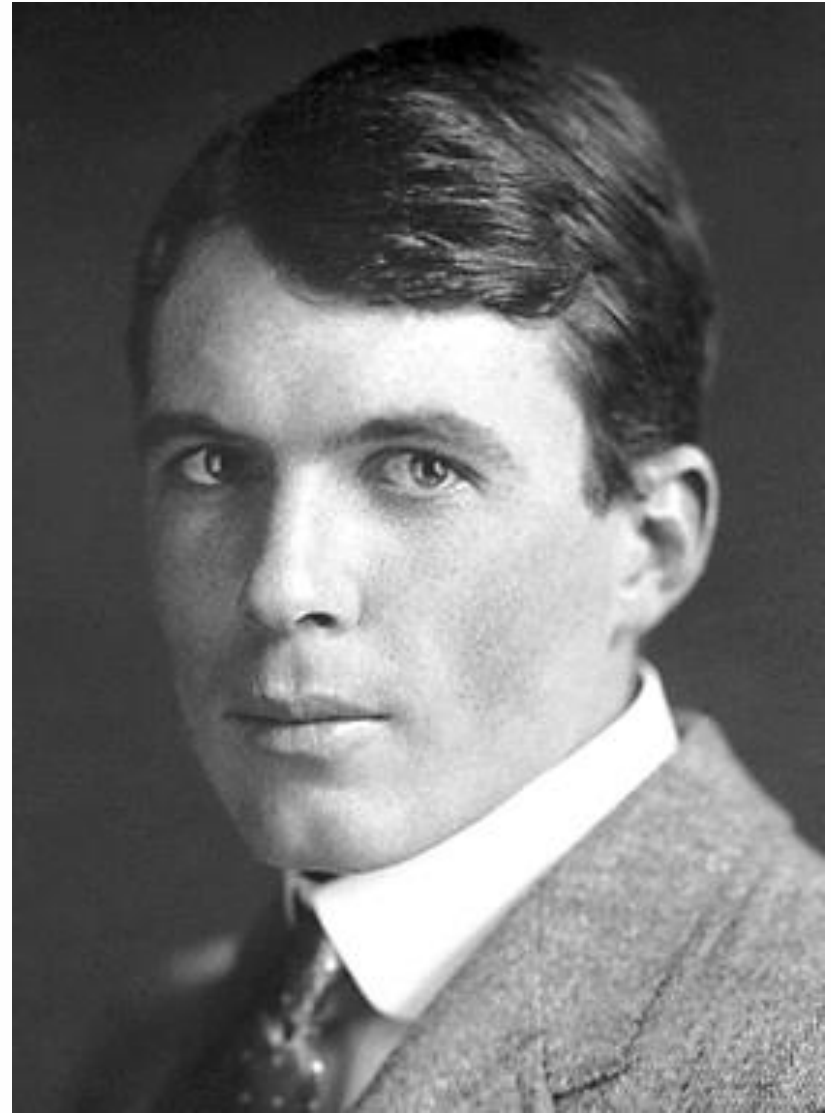
Diffrazione dei raggi X



Diffrazione dei raggi X



William Henry Bragg, 1913



William Lawrence Bragg, 1913



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA

CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

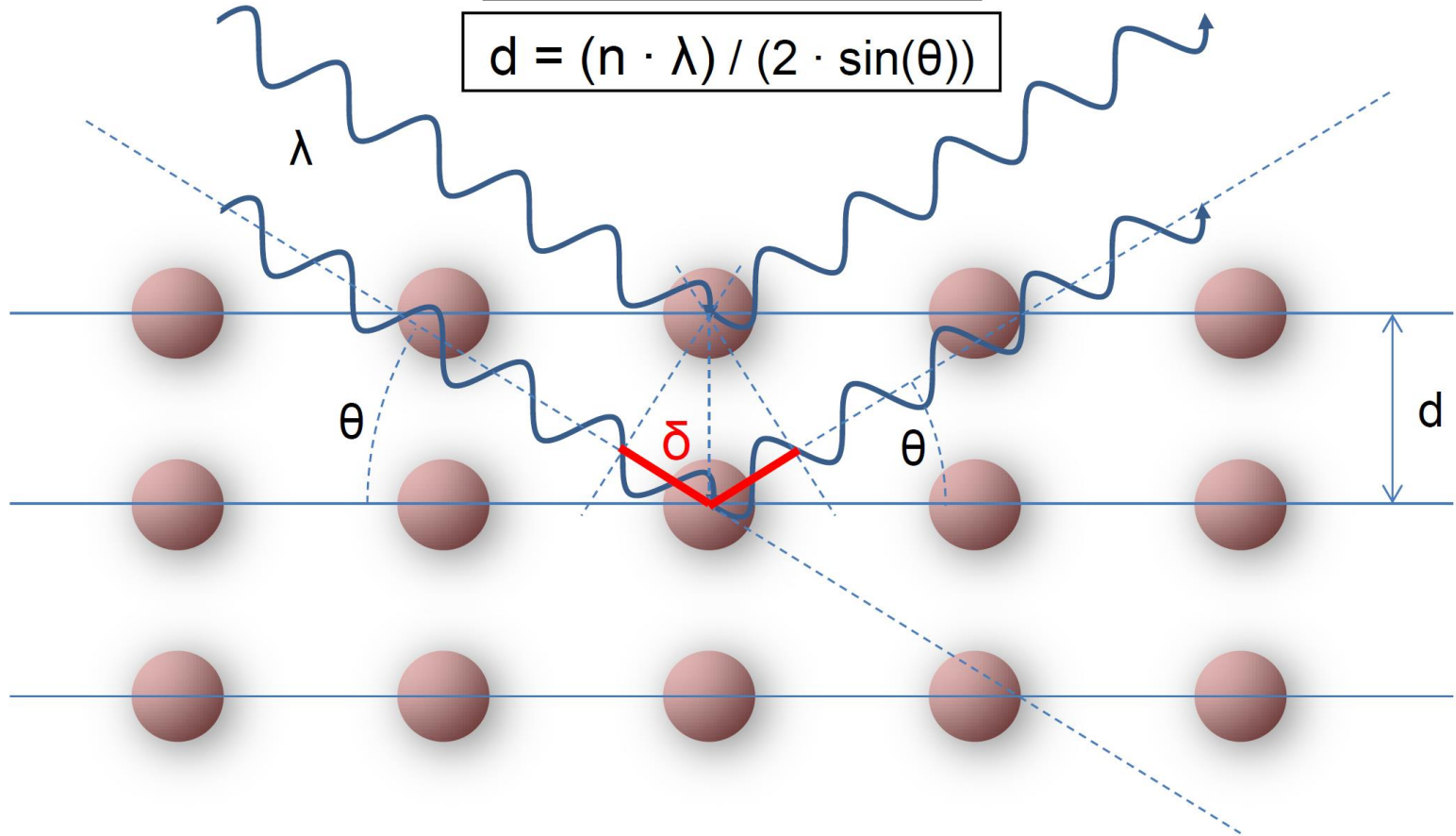
Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione dei raggi X

Legge di Bragg

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

$$d = (n \cdot \lambda) / (2 \cdot \sin(\theta))$$

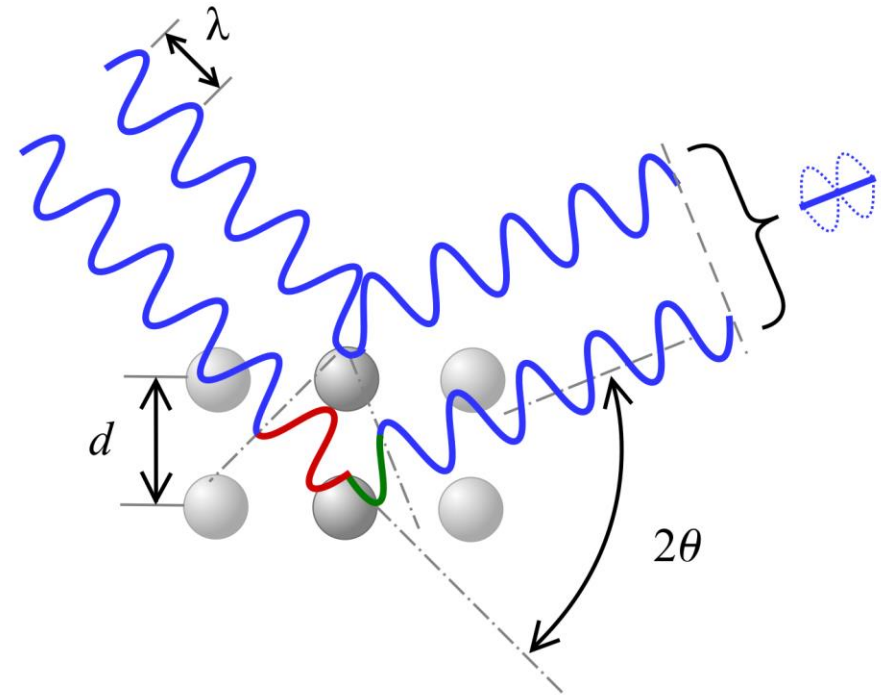
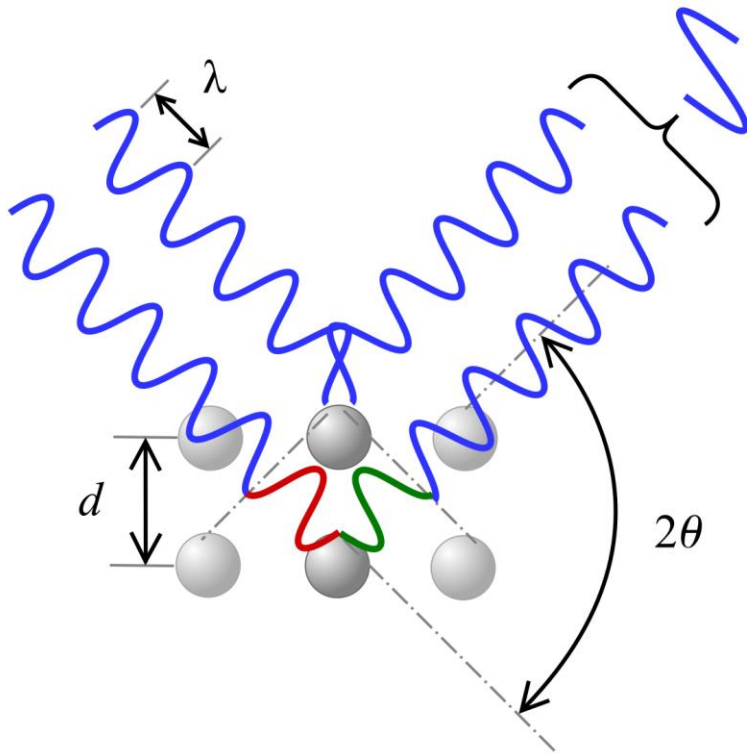


$$2\delta = n \cdot \lambda$$

$$\delta = d \cdot \sin(\theta)$$

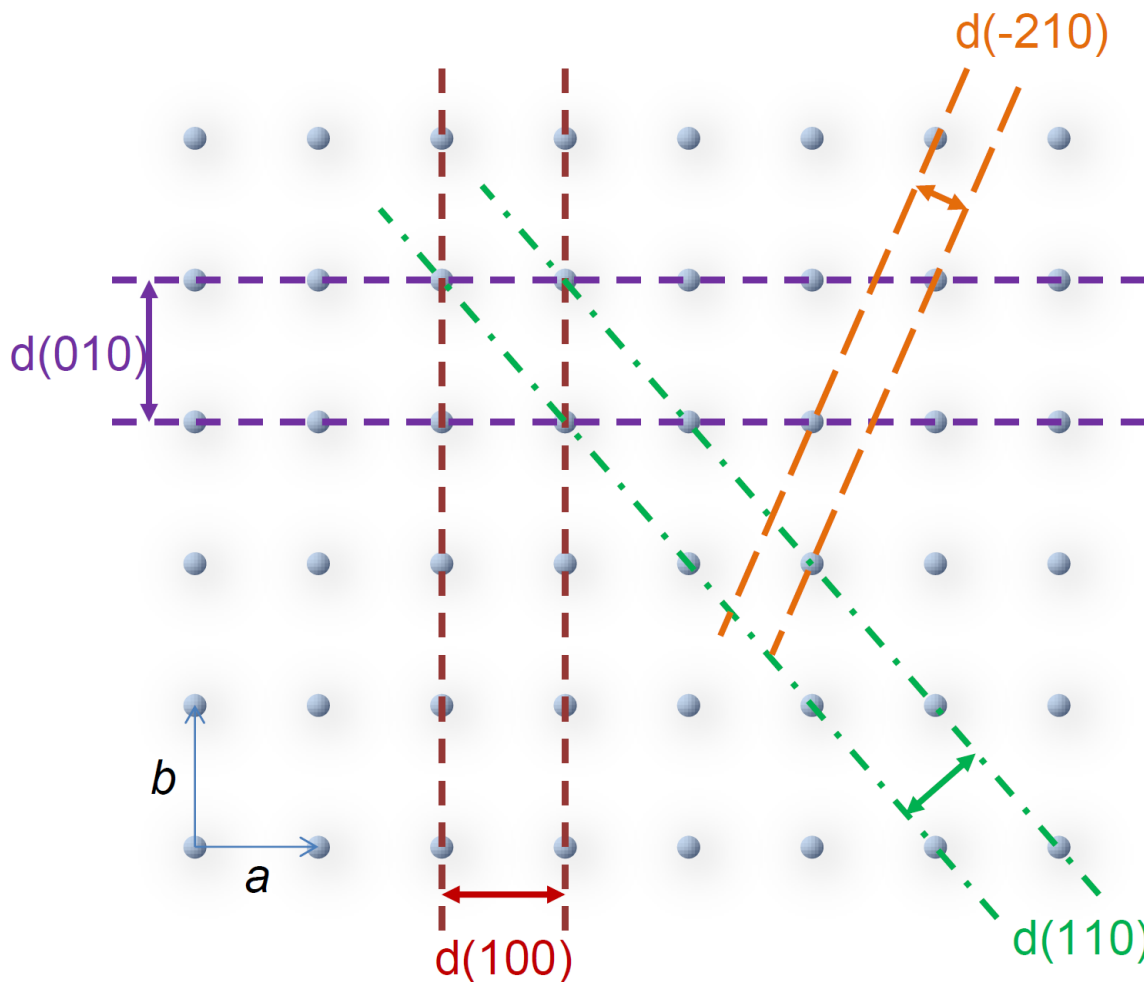
Diffrazione dei raggi X

Legge di Bragg



Diffrazione dei raggi X

Piani reticolari e diffrazione



Definizione:

Un piano reticolare intercetta gli atomi di una cella unitaria lungo tutto il reticolo tridimensionale.

- Ogni piano reticolare genera un segnale di diffrazione.
- L'angolo 2θ del picco dipende dalla distanza interplanare (d-spacing) del piano
- I picchi di diffrazione sono identificati dall'indice di Miller del piano.

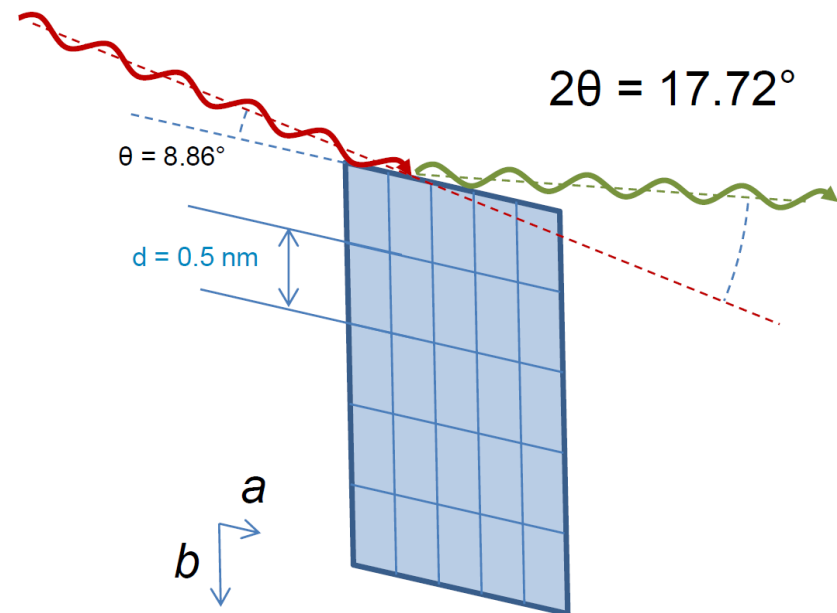
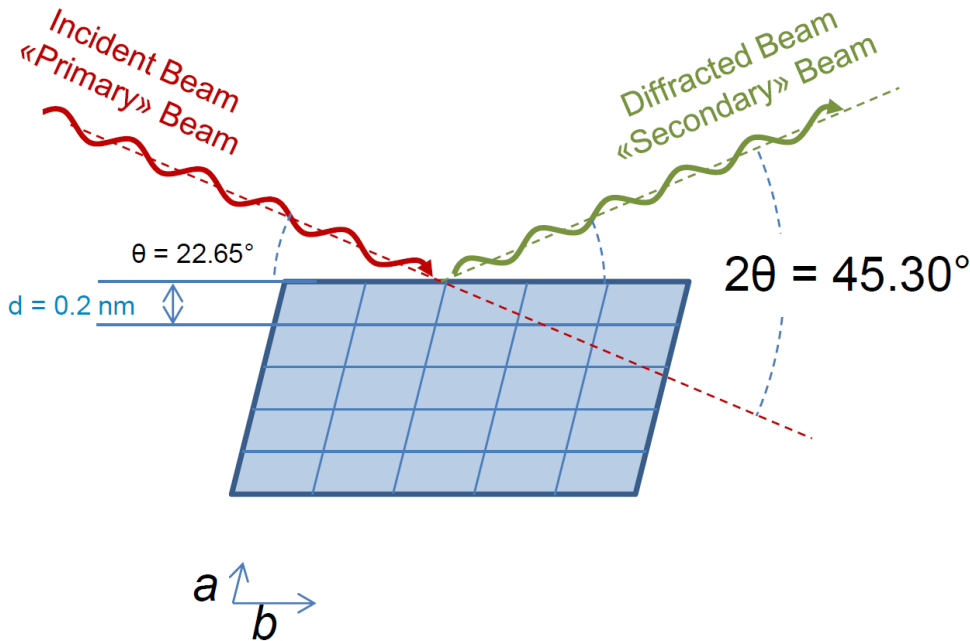
Diffrazione dei raggi X

Piani reticolari e diffrazione

$$\text{CuK}\alpha_1 = 0.154056 \text{ nm}$$

$$a = 0.2 \text{ nm}$$

$$b = 0.5 \text{ nm}$$



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

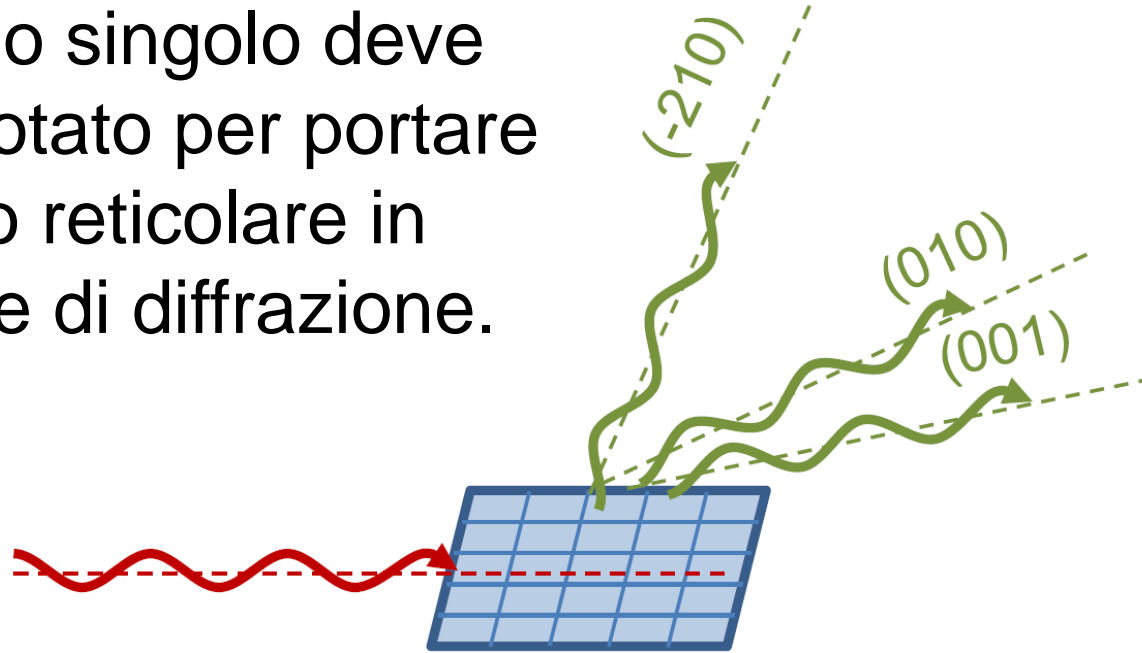
CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione dei raggi X

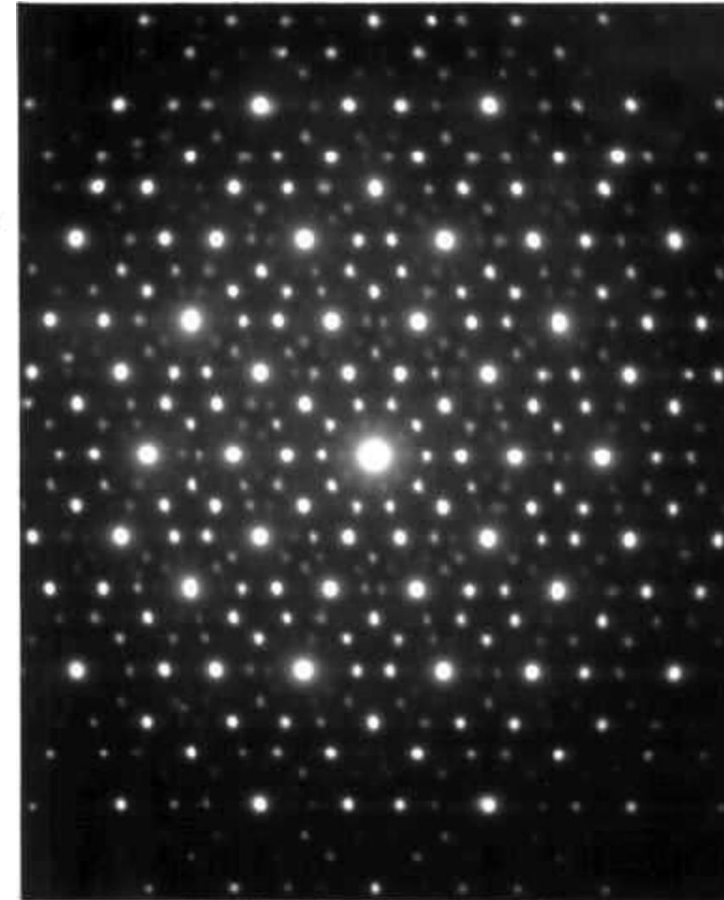
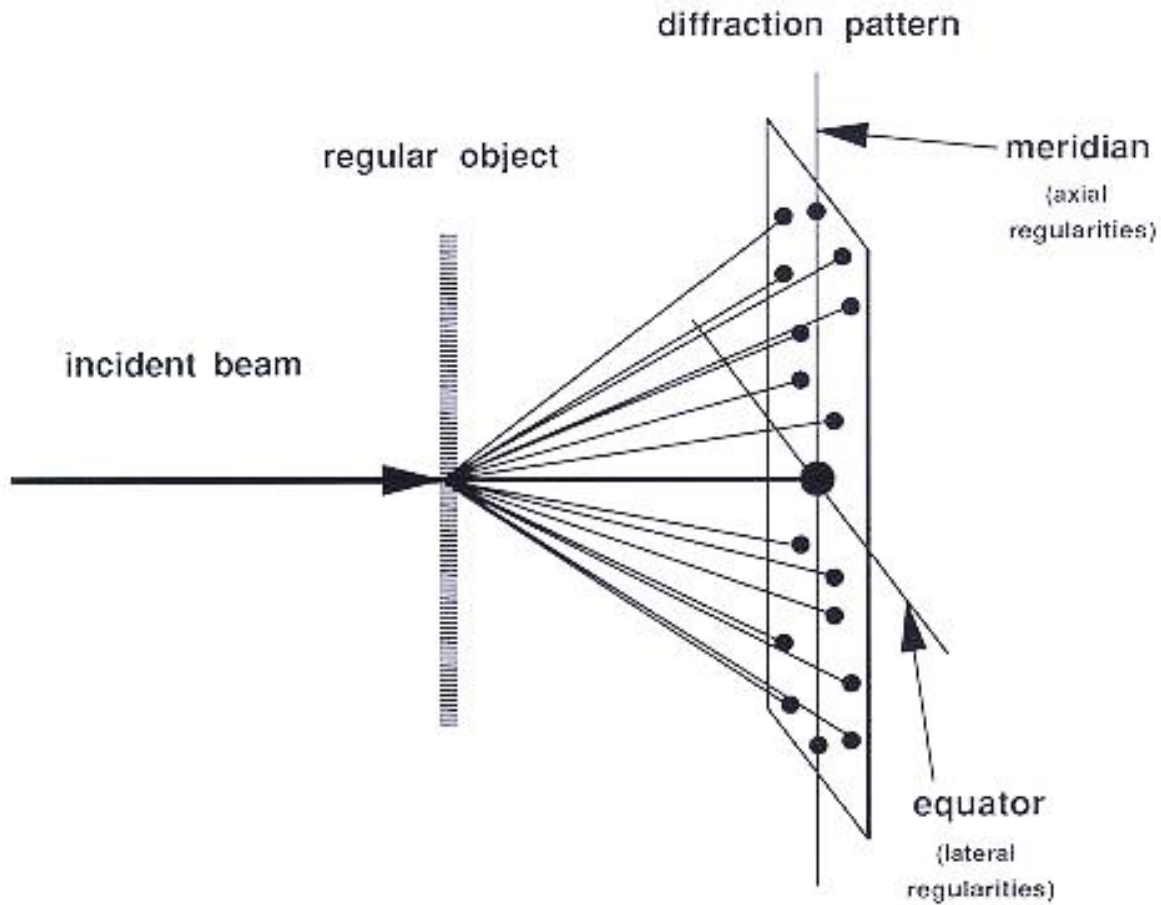
Diffrazione da cristallo singolo

Un cristallo singolo deve essere ruotato per portare ogni piano reticolare in condizione di diffrazione.



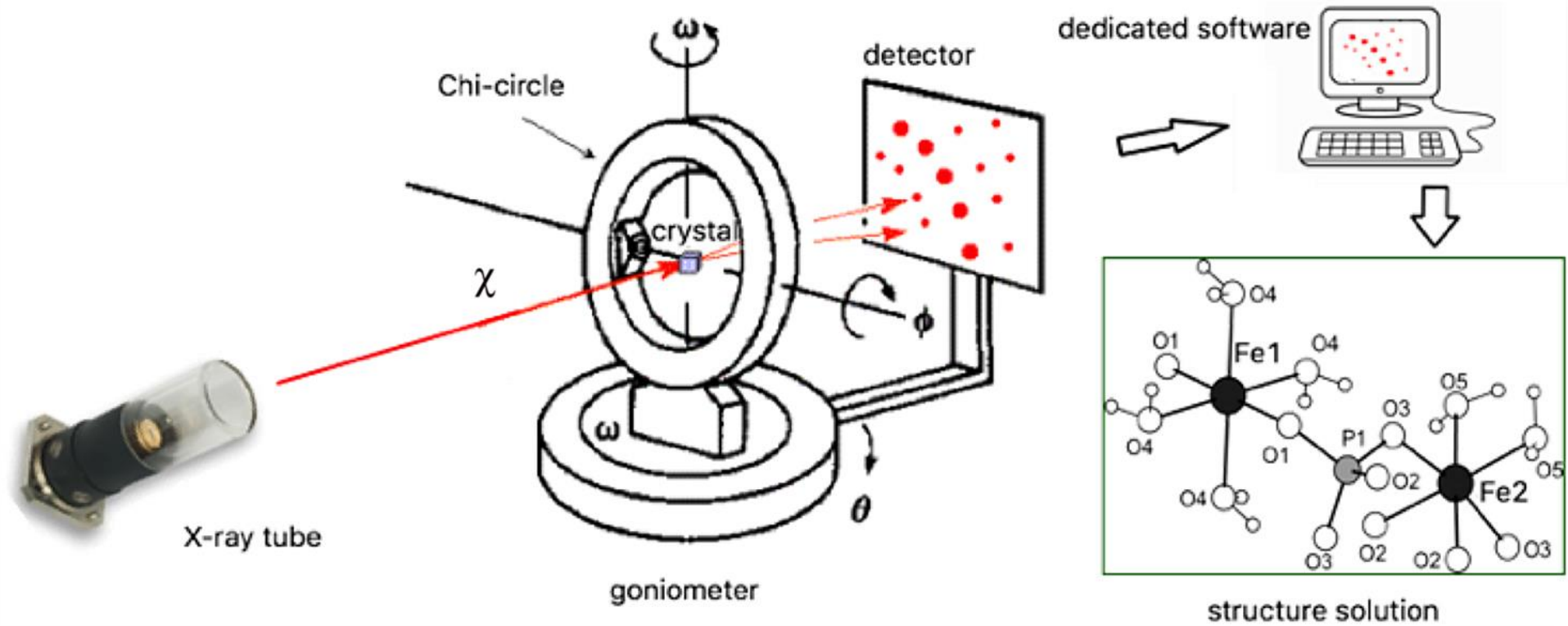
Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da cristallo singolo



Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da cristallo singolo

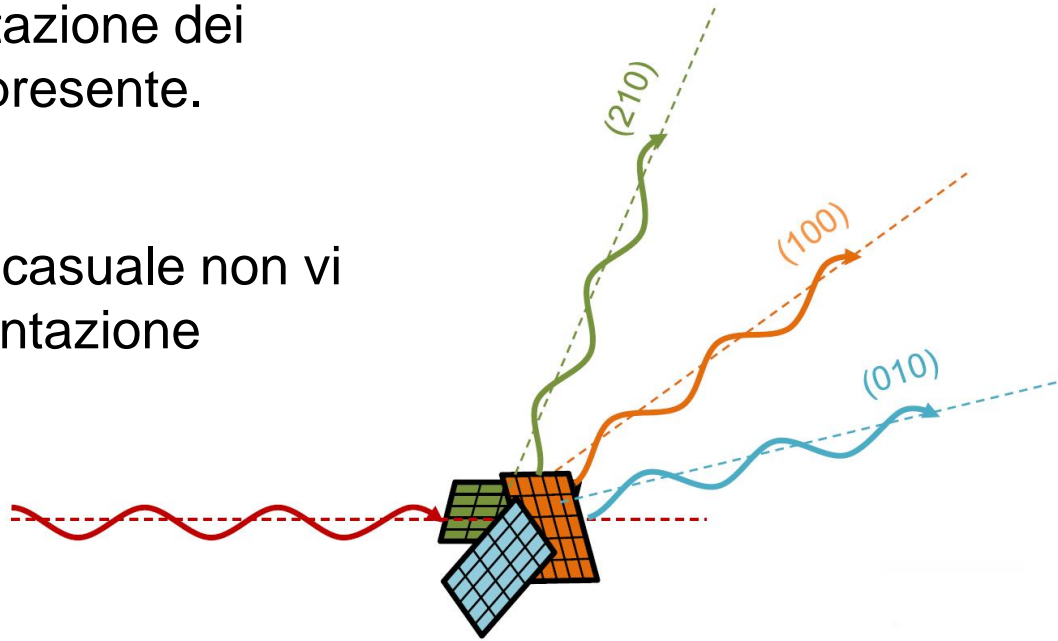


Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da polveri

In una polvere ideale qualsiasi possibile orientazione dei cristalli risulta presente.

In una polvere casuale non vi è nessuna orientazione preferenziale.



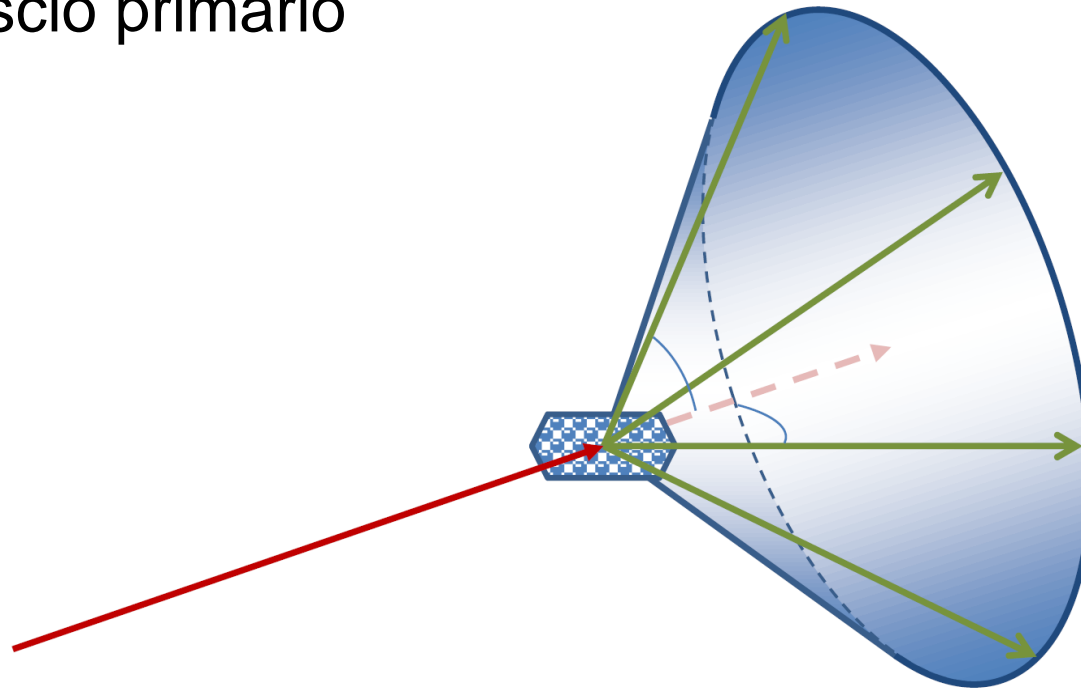
In una polvere ideale tutti i possibili picchi di diffrazione vengono generati, indipendentemente dall'orientazione del campione.



Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da polveri

Diffrazione ad un angolo
 $2\theta^\circ$ dal fascio primario

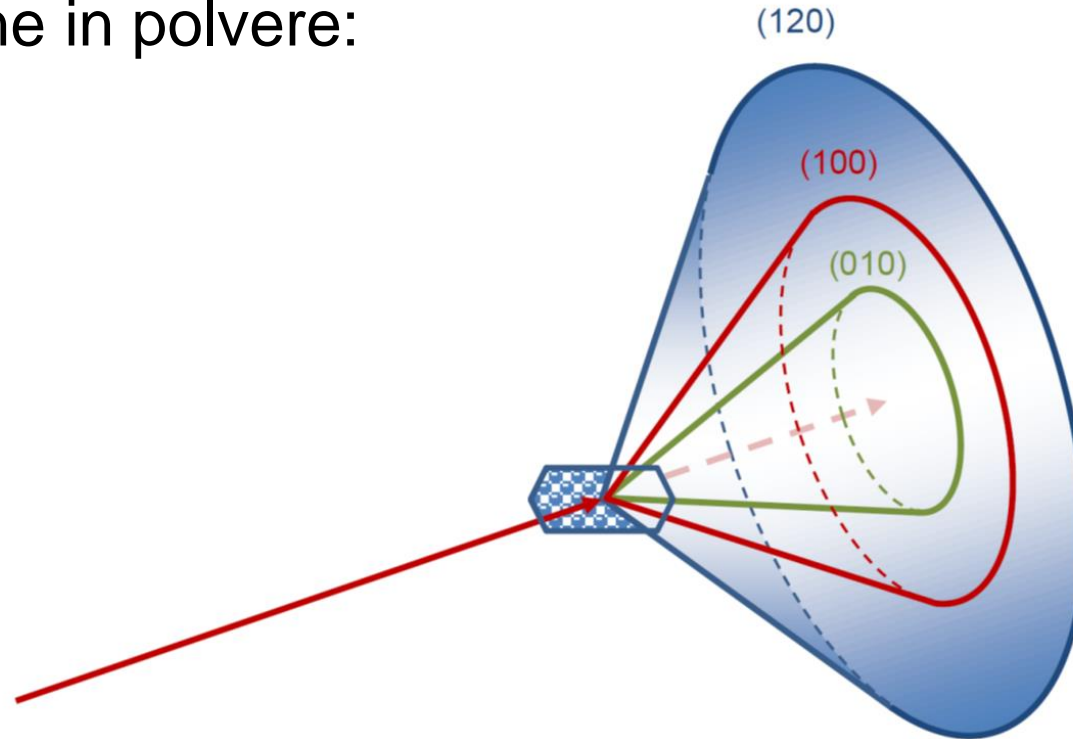


Tutti i possibili raggi di diffrazione formano un cono =
cono di diffrazione = cono di Debye

Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da polveri

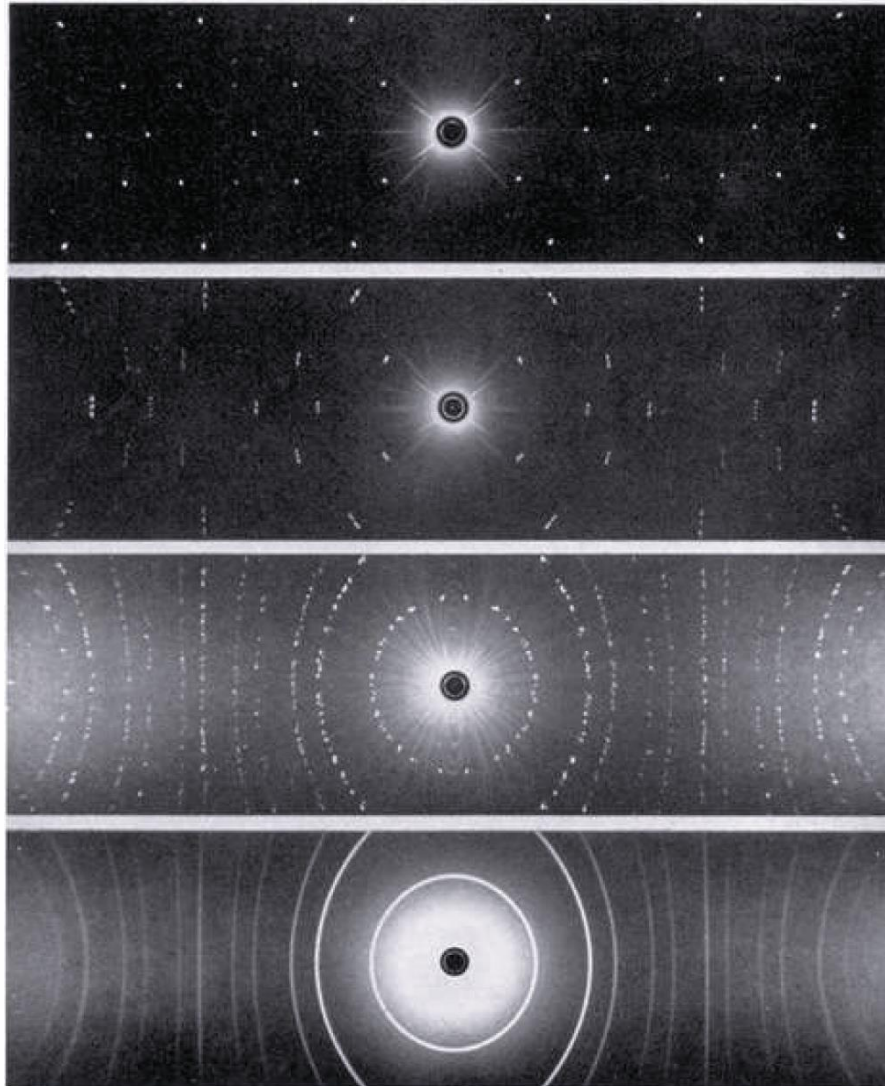
Campione in polvere:



Un Cono di Debye relativo alla distanza interplanare di ciascun piano reticolare (d-spacing)

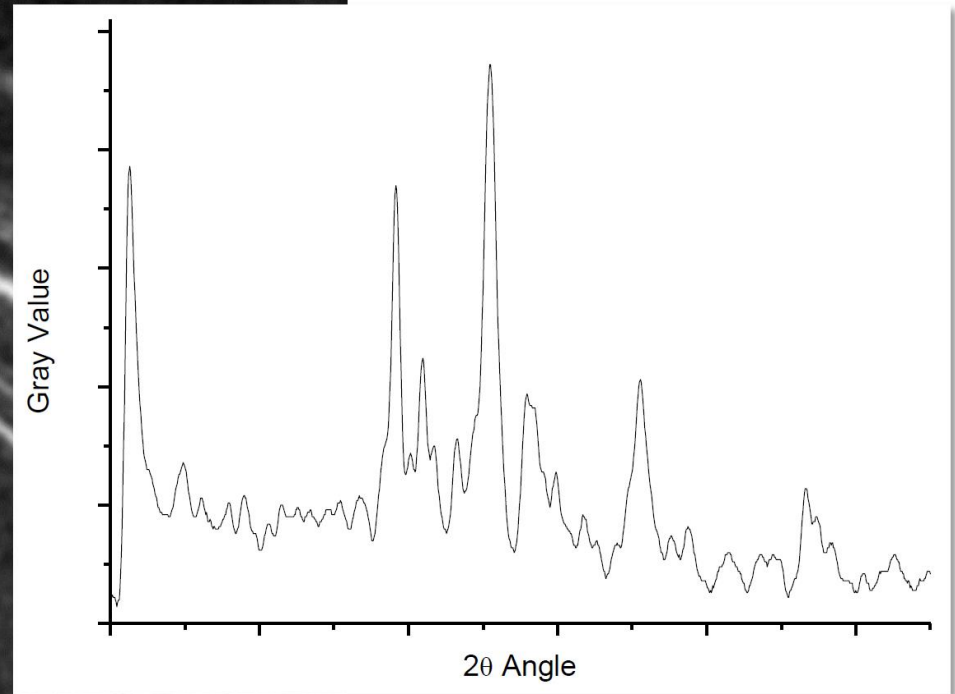
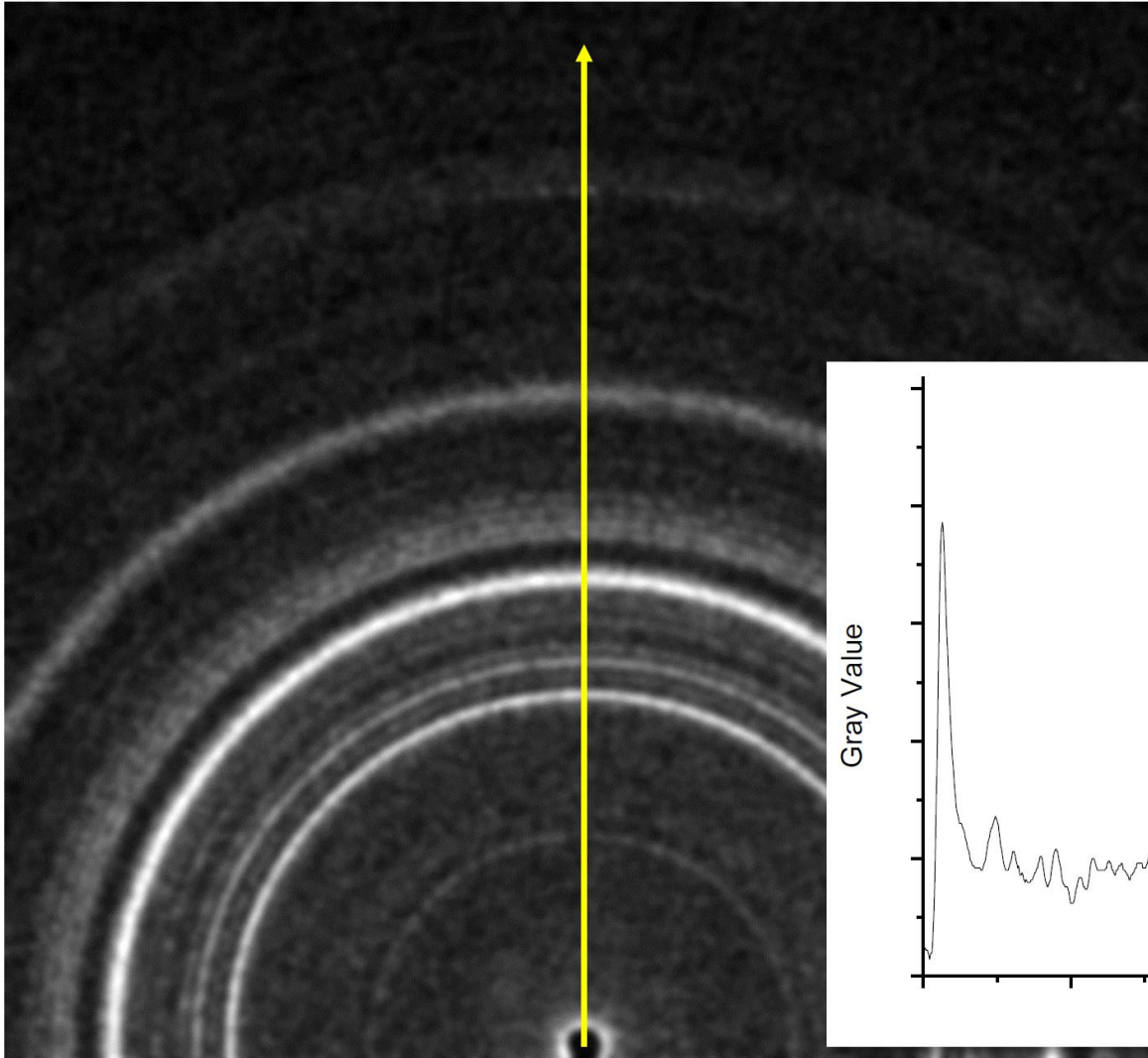
Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da polveri



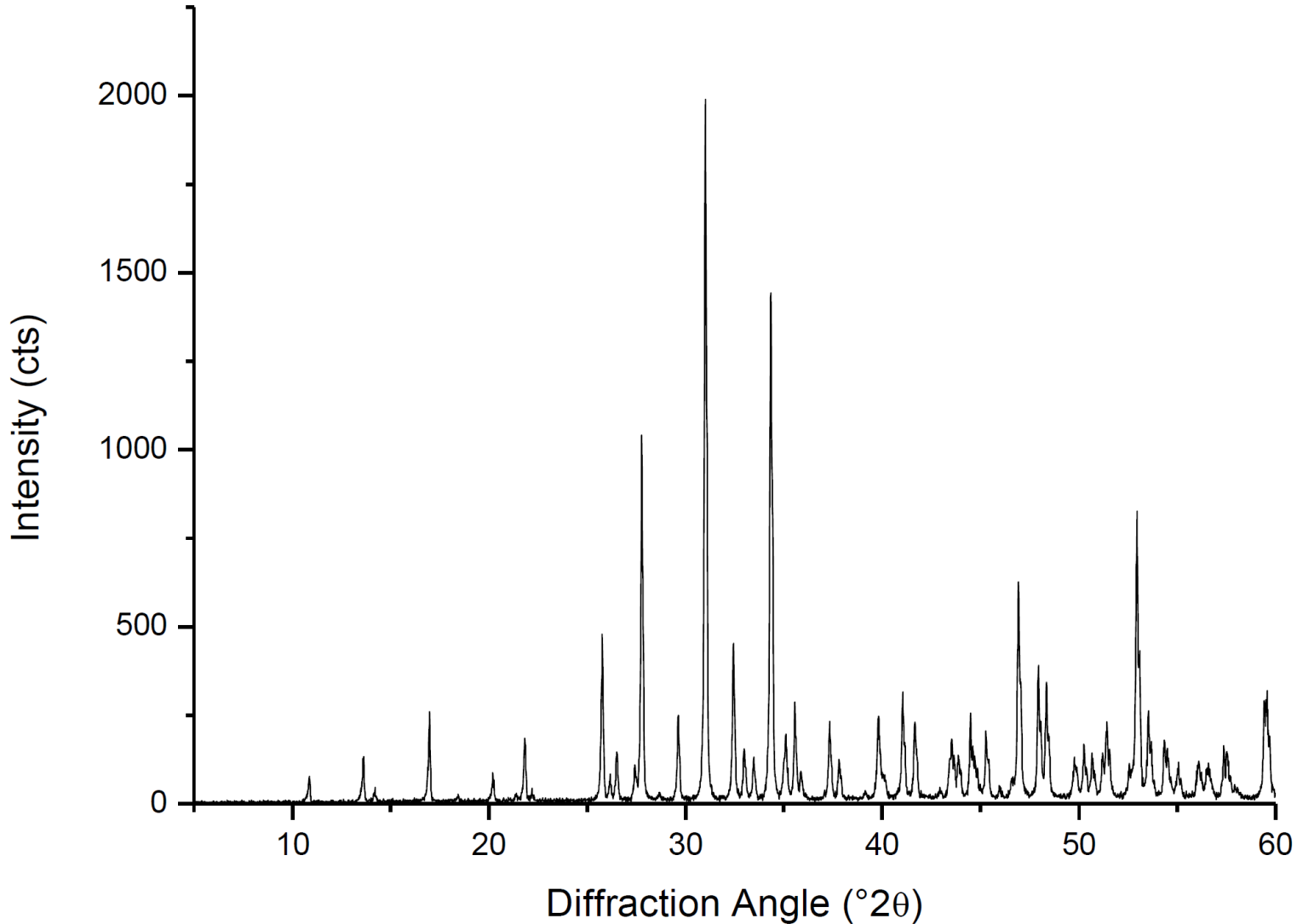
Diffrazione dei raggi X

Diffrazione da polveri

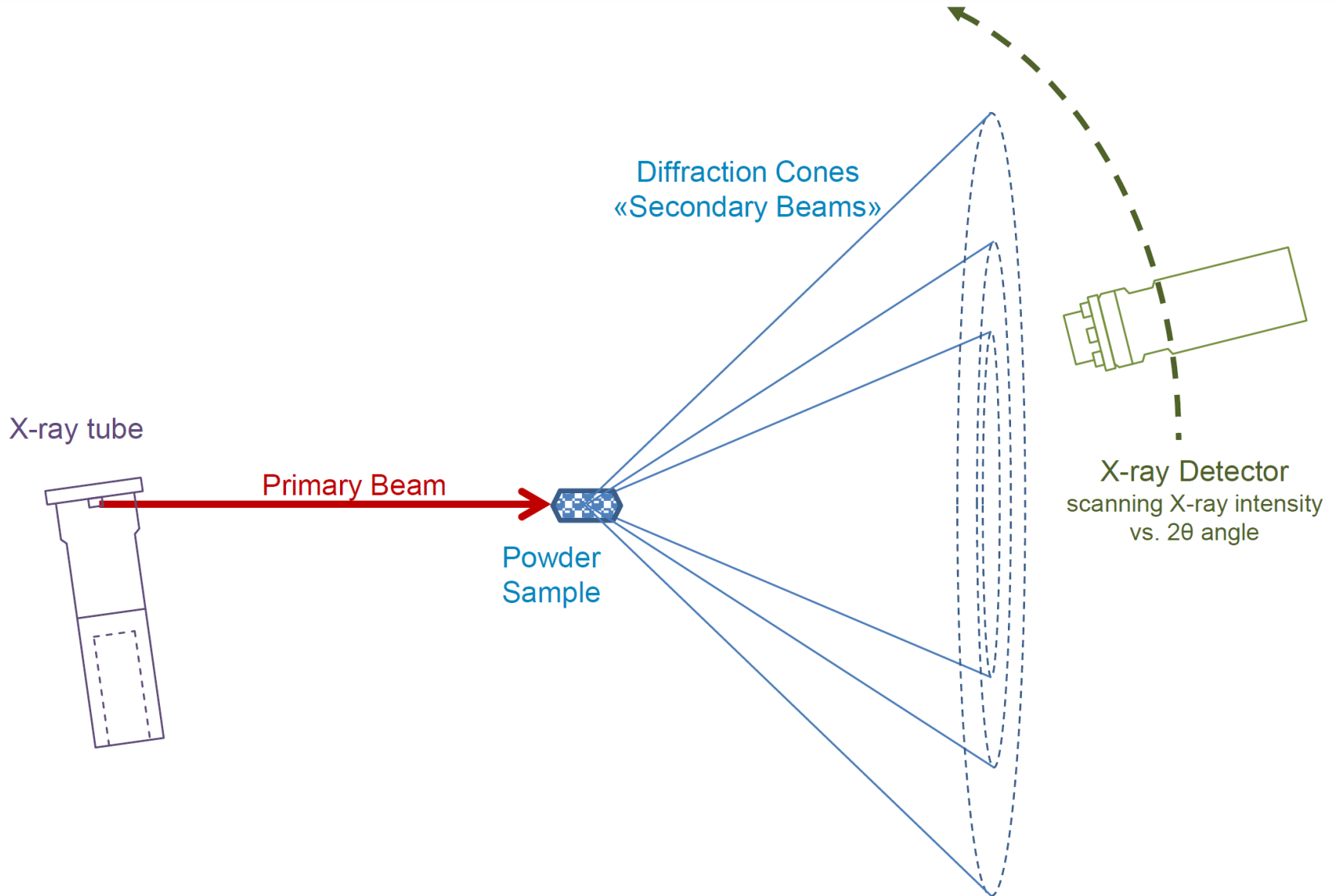


Diffrazione dei raggi X

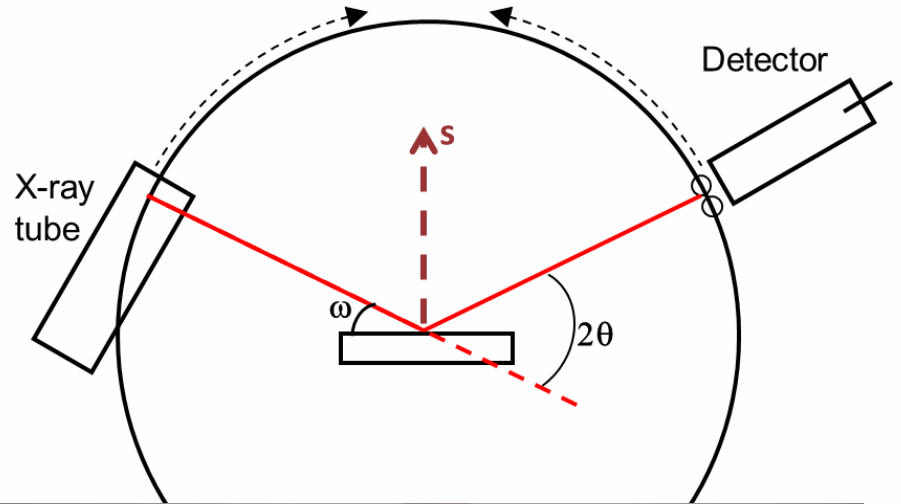
Diffrazione da polveri



Diffrazione dei raggi X



Diffrazione dei raggi X

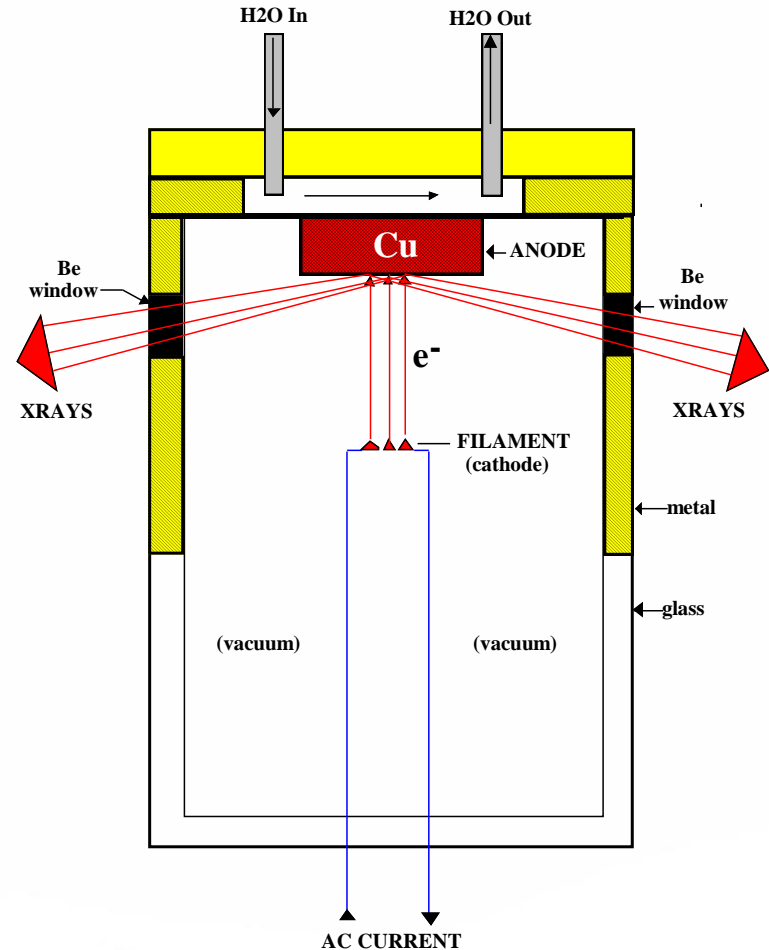


**Diffrattometro da
polveri a geometria
parafocalizzante
Bragg-Brentano**

Diffrazione dei raggi X

Raggi X per misure di diffrazione prodotti da sorgenti sigillate o anodi rotanti.

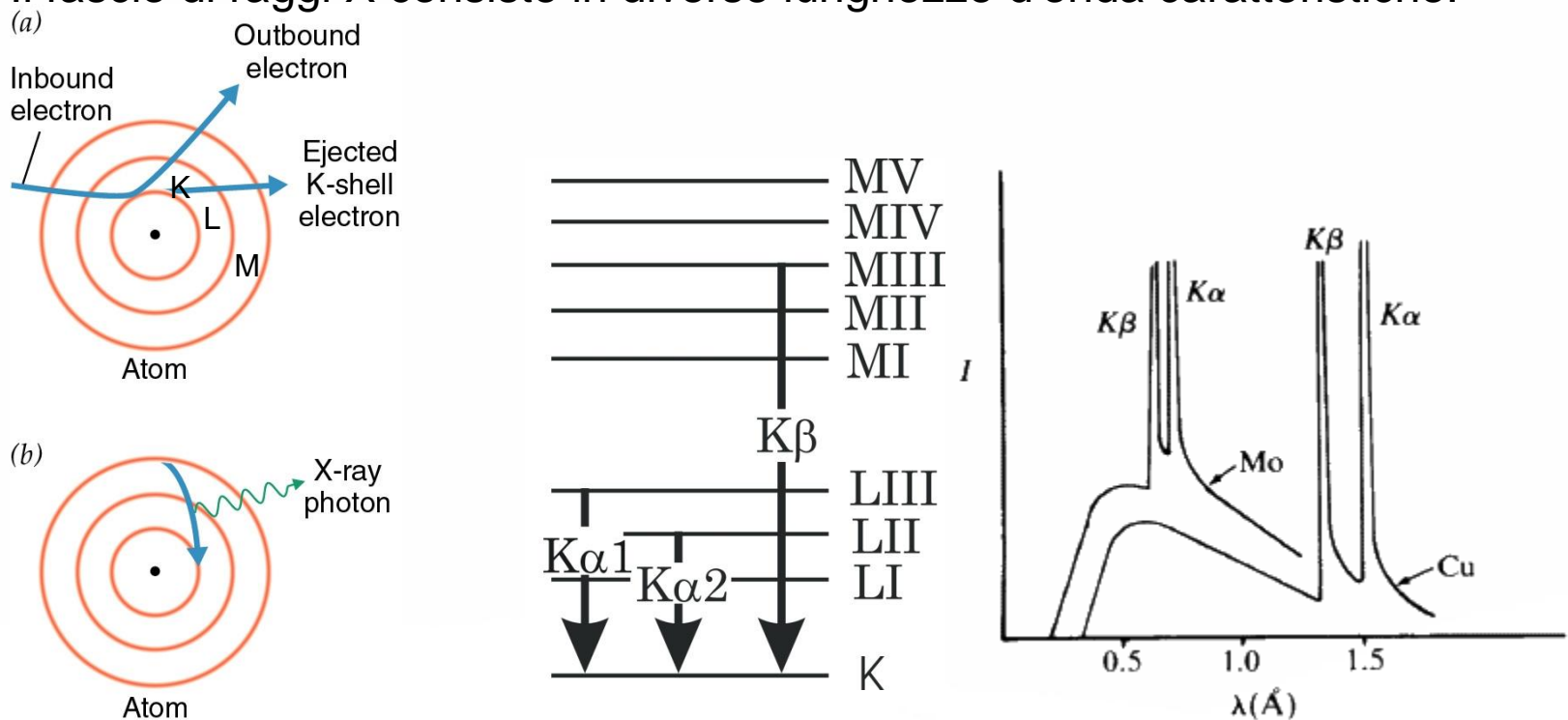
- Sorgenti sigillate di raggi X lavorano a potenze tra 1.8 e 3 kW.
- Sorgenti di raggi X ad anodo rotante producono un flusso maggiore in quanto operano tra i 9 e i 18 kW.
 - Un anodo rotante ruota a 6000 rpm, permettendo una migliore distribuzione del calore su un'area maggiore, e pertanto consentendo di alimentare la sorgente a potenze maggiori senza fondere l'anodo.
- **Entrambe le sorgenti generano raggi X colpendo l'anodo con un fascio elettronico emesso da un filamento di tungsteno.**
 - L'anodo è raffreddato ad acqua.
 - L'anodo e il filamento operano sottovuoto.



Diffrazione dei raggi X

La lunghezza d'onda dei raggi X è determinata dalla tipologia di anodo.

- Gli elettroni dal filamento colpiscono l'anodo bersaglio, producendo una radiazione caratteristica attraverso l'effetto fotoelettrico.
- Il materiale dell'anodo determina le lunghezze d'onda della radiazione caratteristica.
- Il fascio di raggi X consiste in diverse lunghezze d'onda caratteristiche.



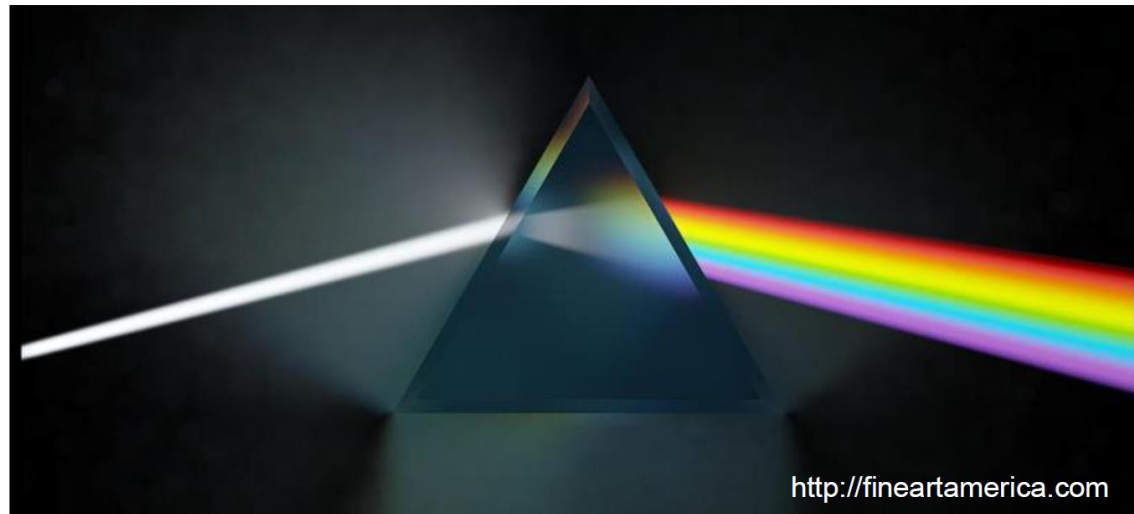
Diffrazione dei raggi X

L'angolo di diffrazione θ dipende dalla lunghezza d'onda λ della radiazione incidente:

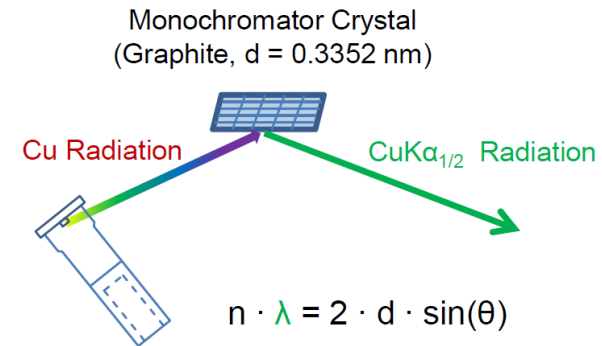
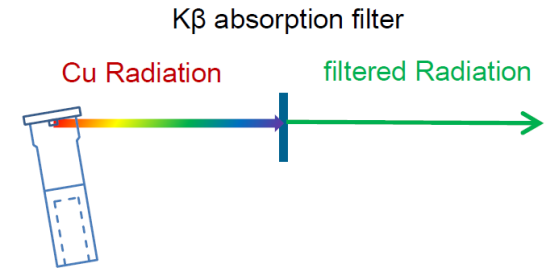
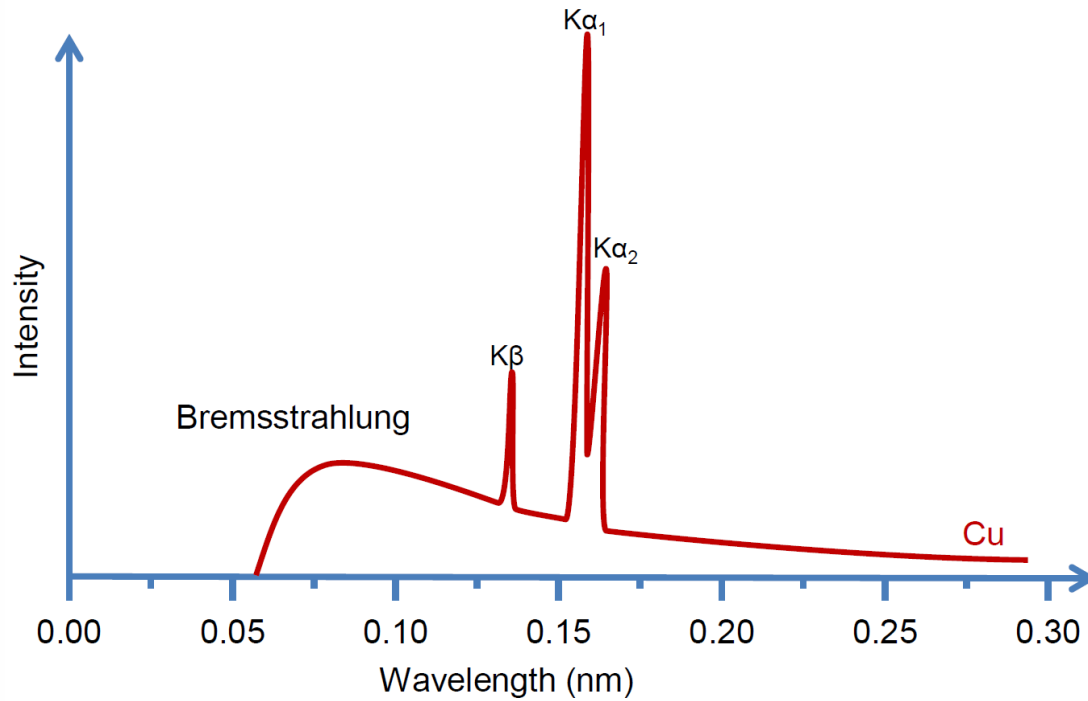
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$



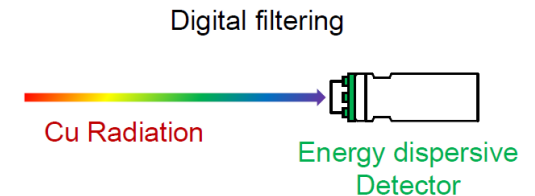
Necessaria radiazione X monocromatica!



Diffrazione dei raggi X



Situazione ideale: isolamento K α_1
Realtà: soppressione K β e Bremsstrahlung



Diffrazione dei raggi X

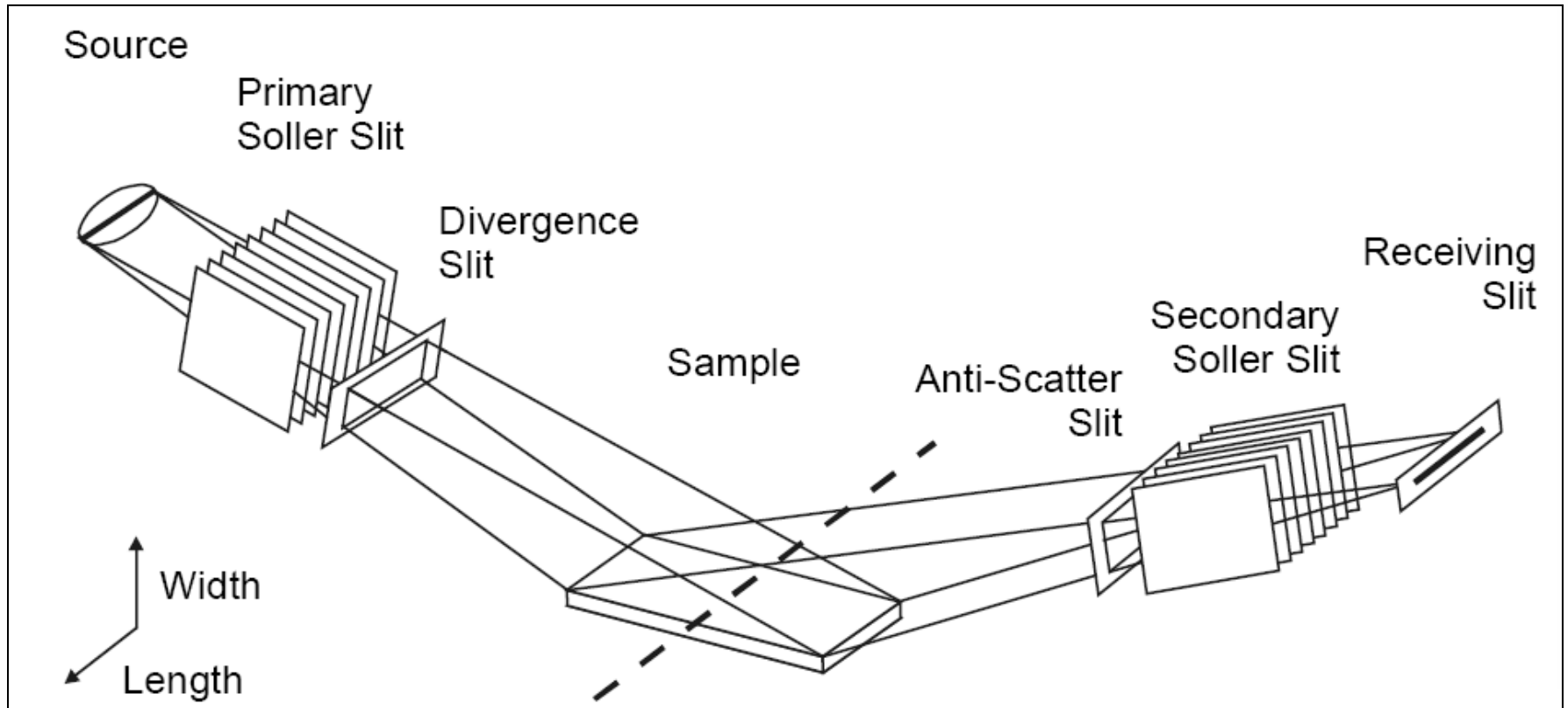
Fluorescenza

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | L | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | A | | | | | | | | | | | | | | | |

- Alcuni atomi assorbono i raggi X incidenti e li riemettono come raggi X di una lunghezza d'onda diversa.
 - L'assorbimento dei raggi X diminuisce il segnale diffratto
 - I raggi X fluorescenti aumentano il rumore di fondo
- L'aumento del rumore di fondo dovuto ai raggi X fluorescenti si può rimuovere utilizzando:
 - un monocromatore sul raggio diffratto
 - un rivelatore sensibile all'energia
- Il segnale del fascio diffratto può essere aumentato solo utilizzando una diversa lunghezza d'onda della radiazione
- Gli elementi più problematici sono i due/tre più prossimi all'elemento bersaglio:
 - Per il Cu, gli elementi che fluorescono di più sono il Fe e il Co

Diffrazione dei raggi X

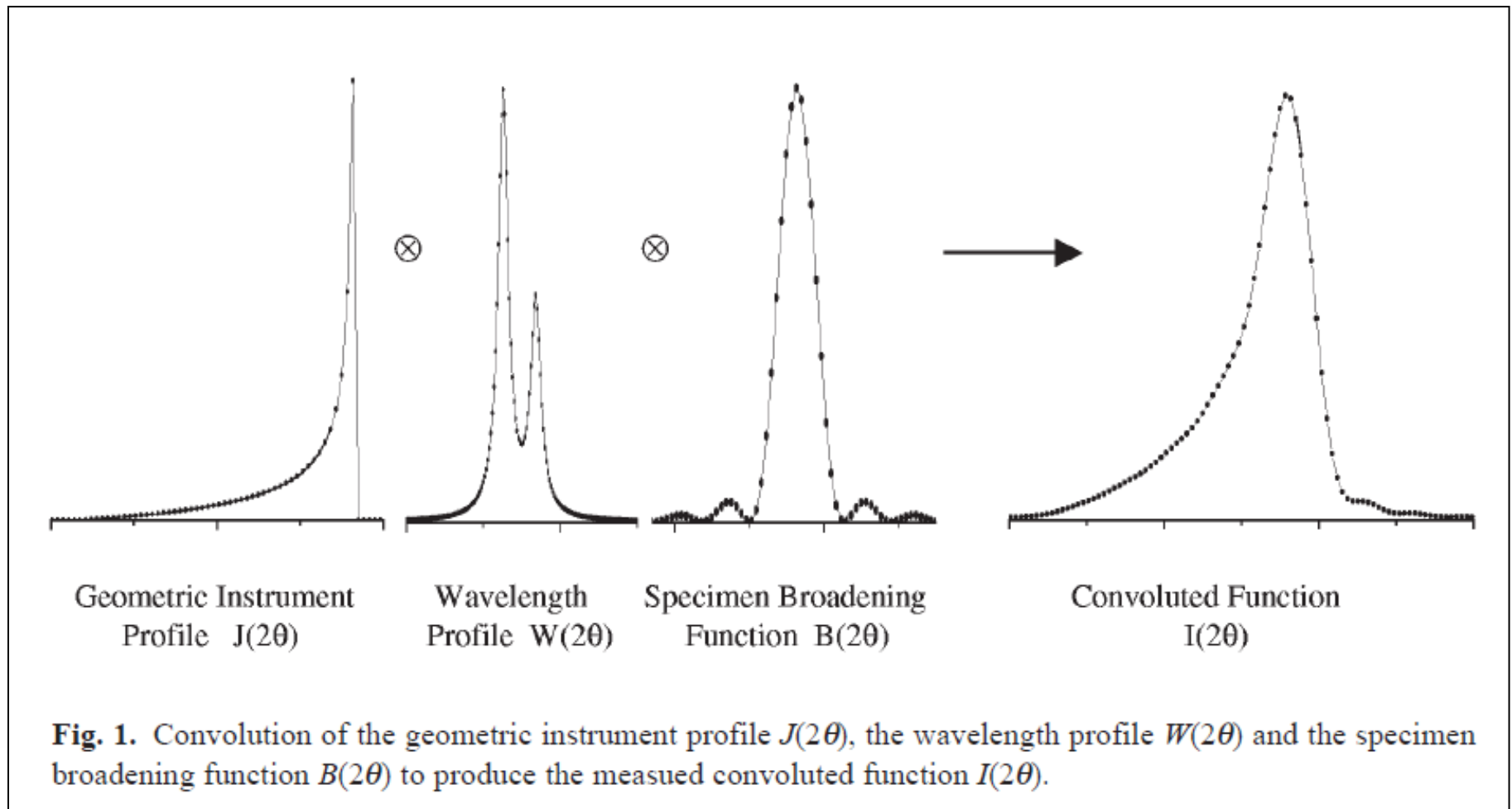
Geometria Bragg-Brentano: ottiche



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

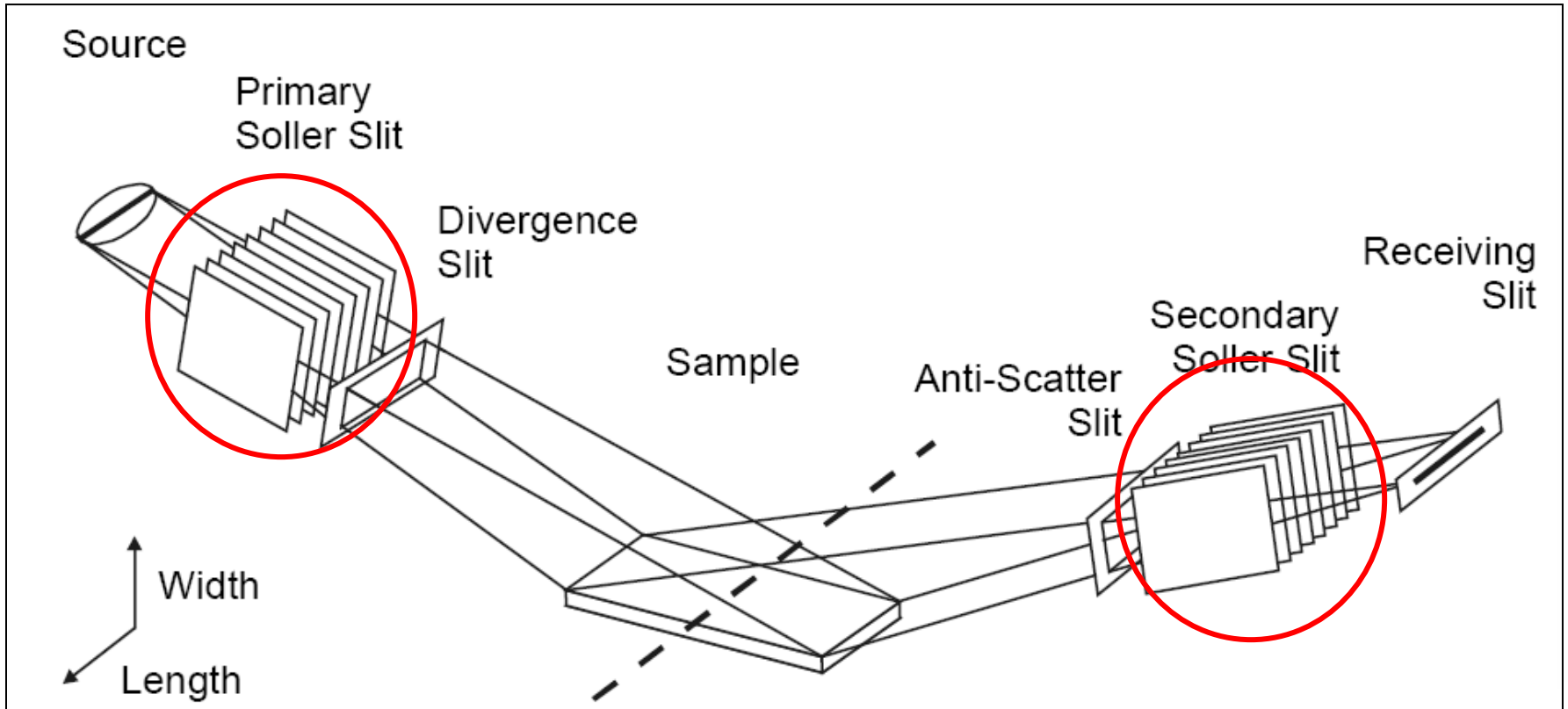
Forma di picco: convoluzione tra contributi del campione e strumentali



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

Correzione della divergenza assiale: slitte Soller

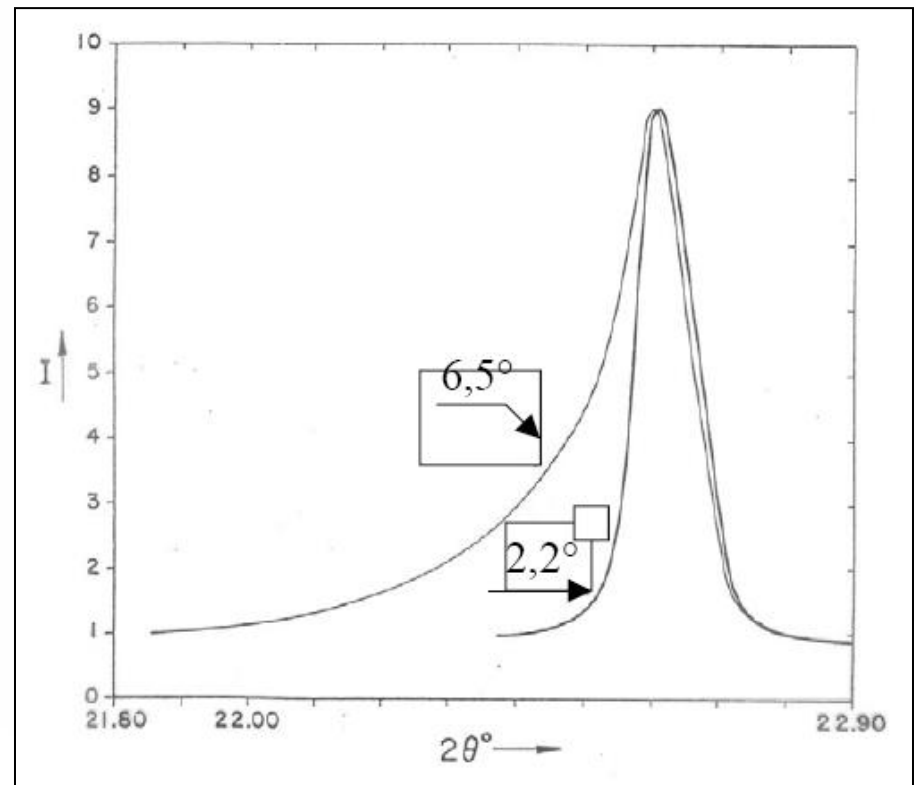
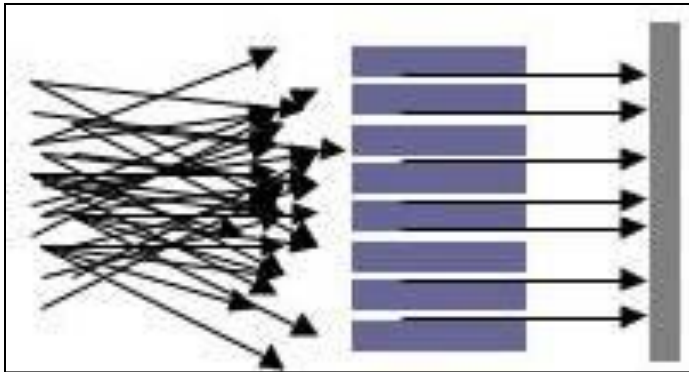


Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

Correzione della divergenza assiale: slitte Soller

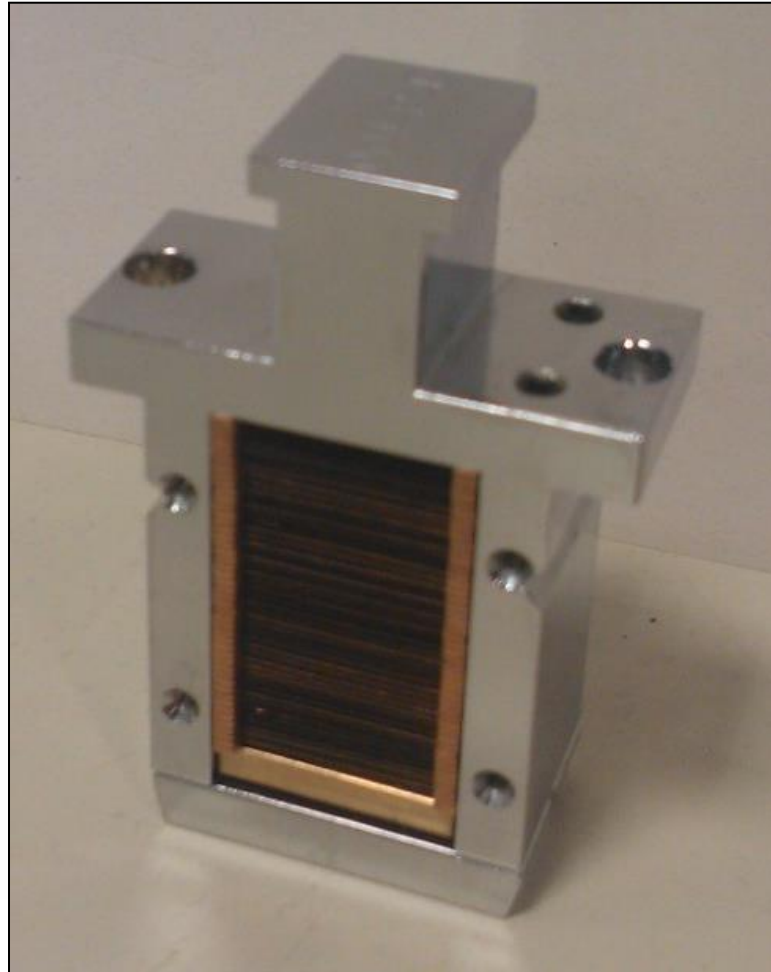
- Allargamento asimmetrico dei picchi a bassi valori di 2θ
- Spostamento del centroide di intensità (errore 2θ)



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

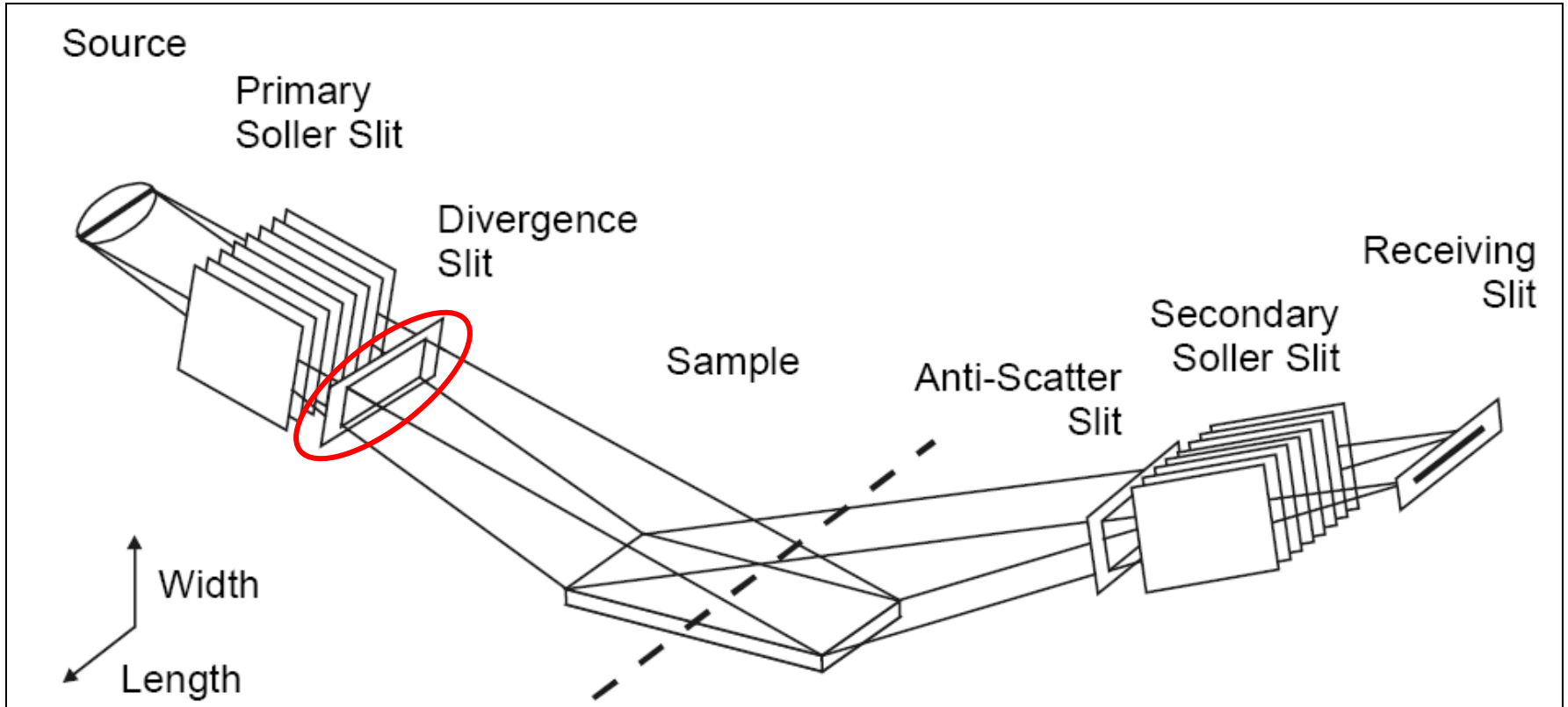
Correzione della divergenza assiale: slitte Soller



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

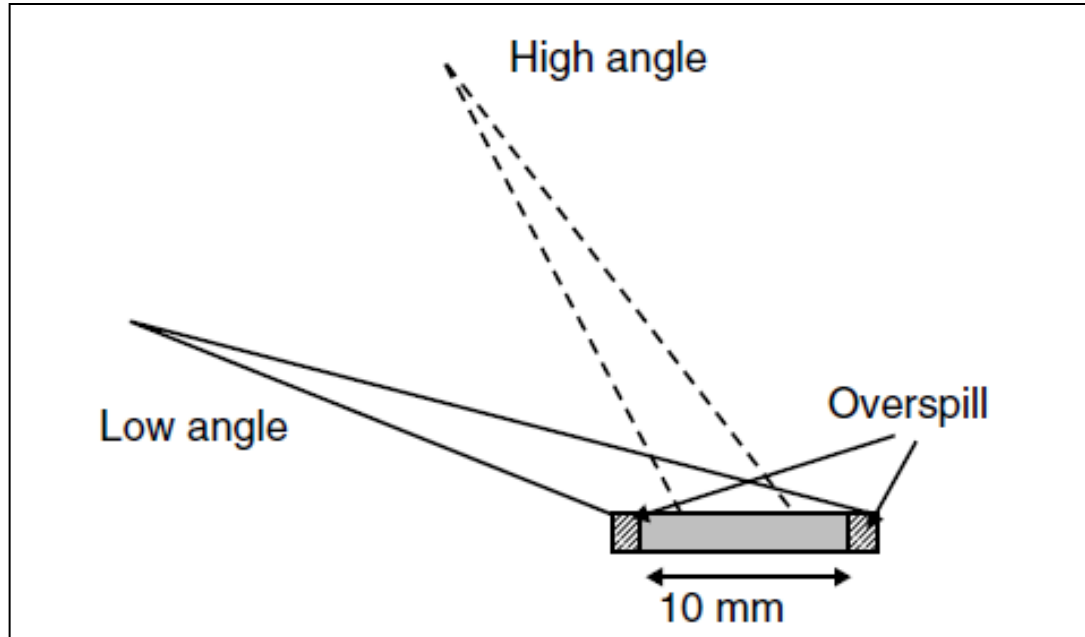
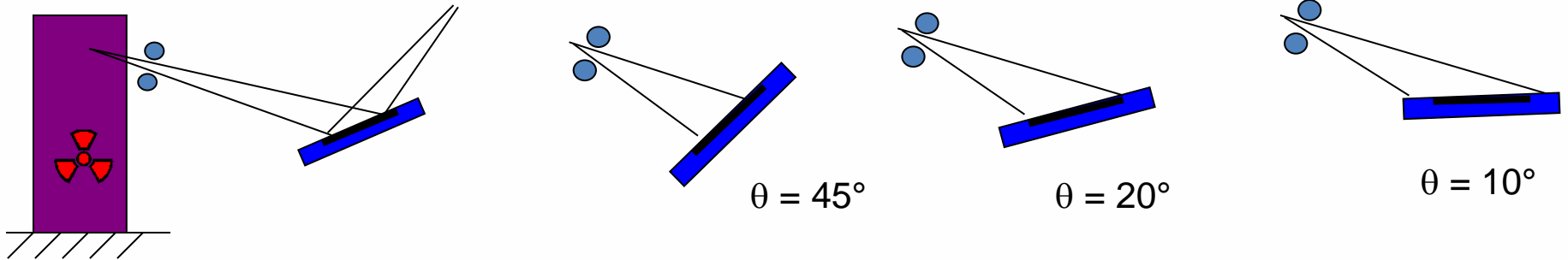
Correzione della divergenza verticale: slitte divergenti



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

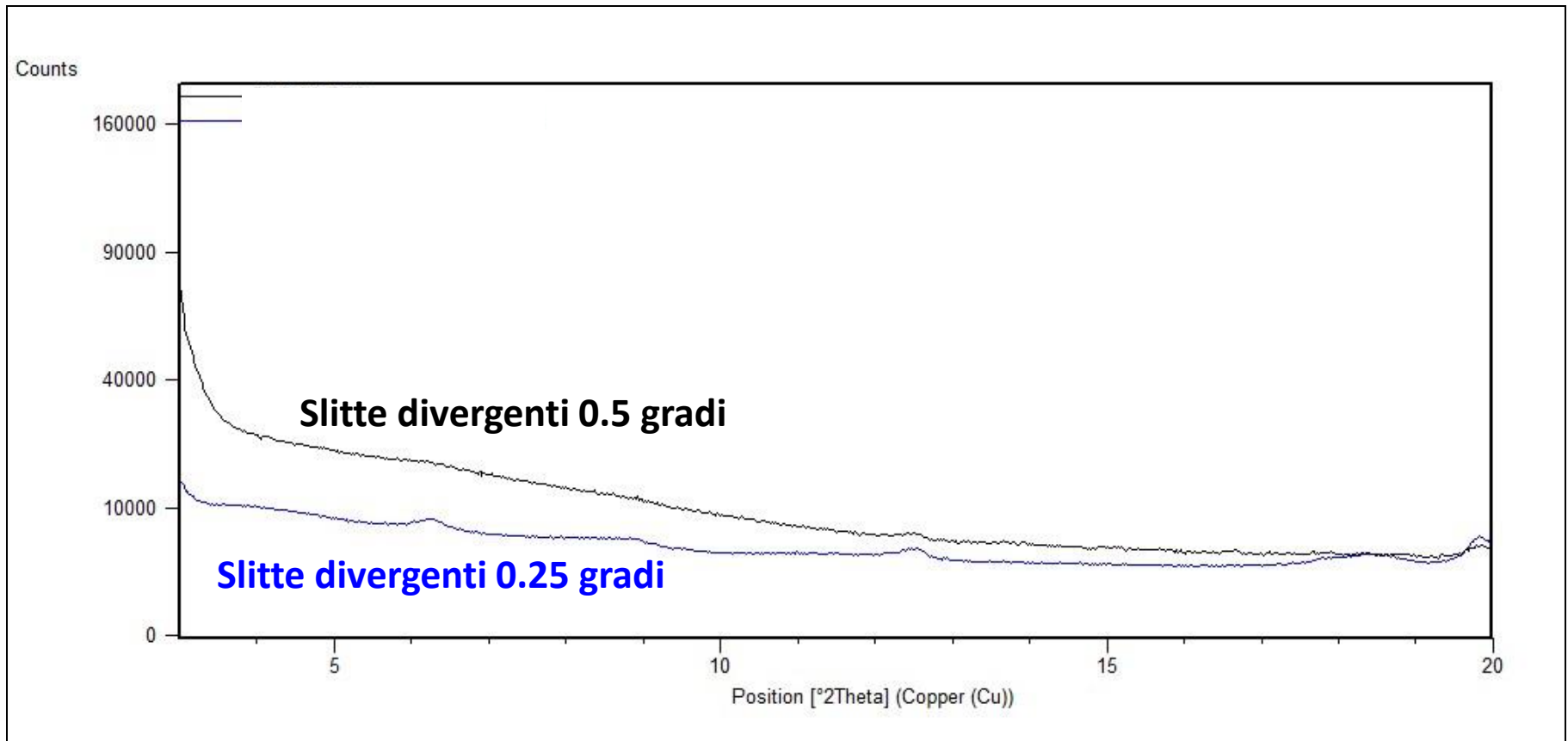
Correzione della divergenza verticale: slitte divergenti



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

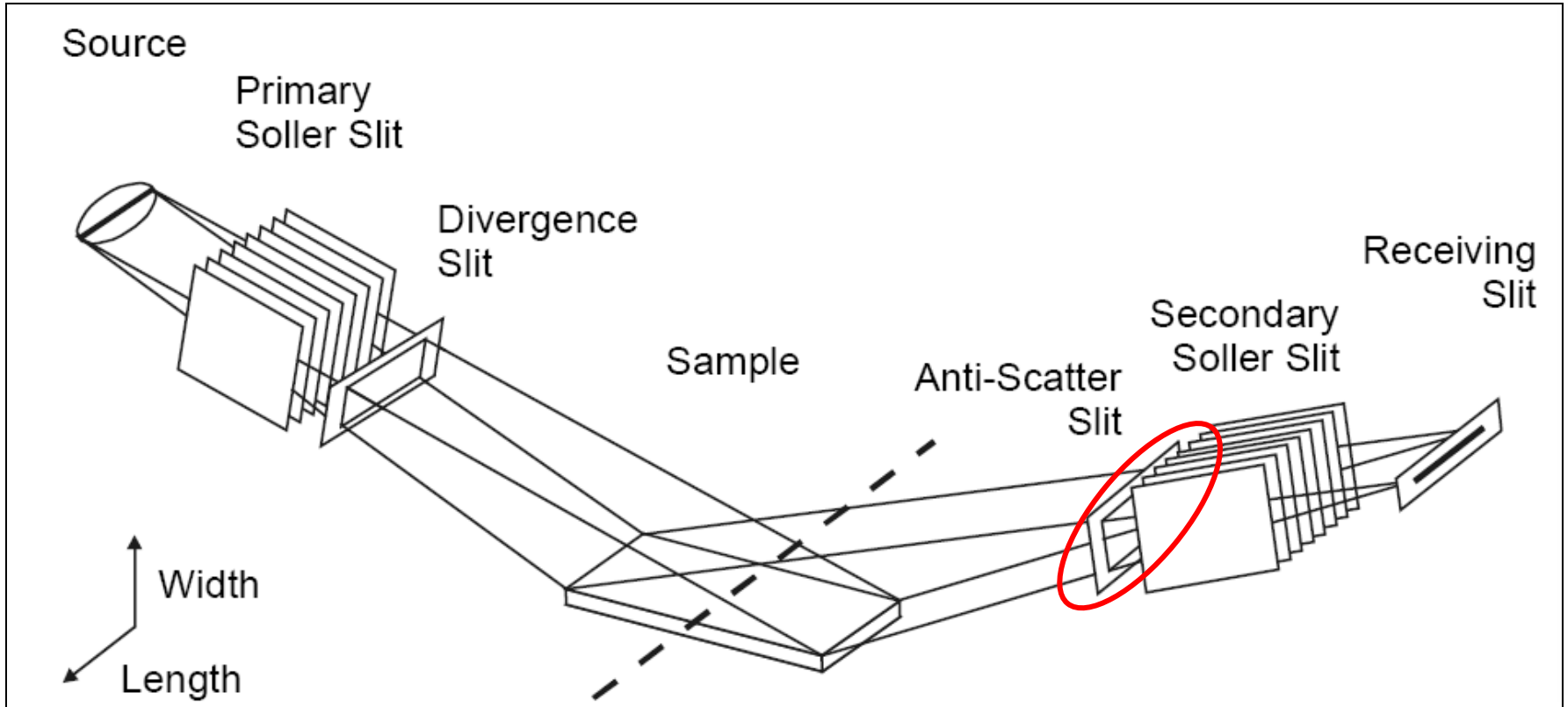
Correzione della divergenza verticale: slitte divergenti



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

Riduzione del rumore: slitte anti-scatter

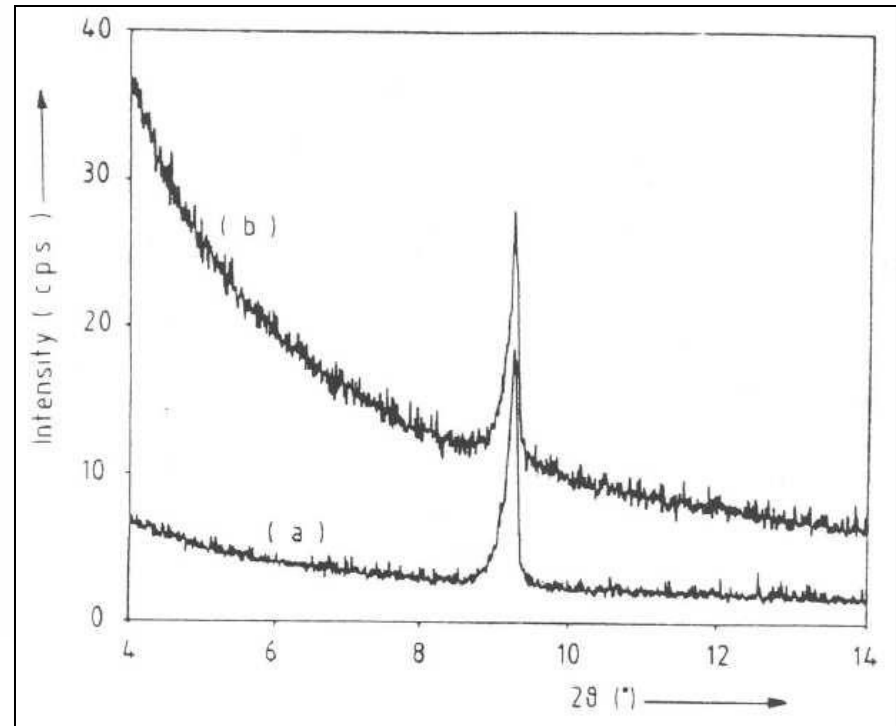
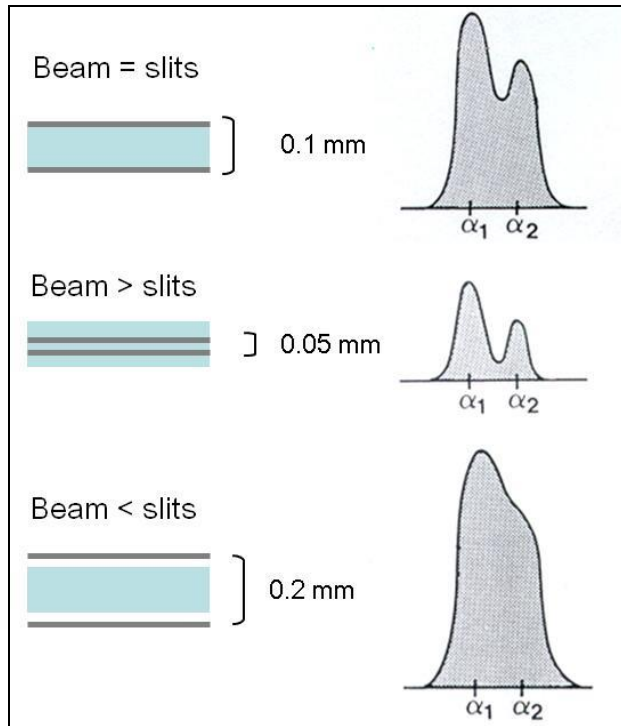


Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

Riduzione del rumore: slitte anti-scatter

- Determinazione della porzione di anelli di Debye che incide sul detector → Forma ed intensità del picco
- Limitazione della rumorosità del fondo



Diffrazione dei raggi X

Geometria Bragg-Brentano: ottiche

Slitte divergenti - anti-scatter



Diffrazione dei raggi X

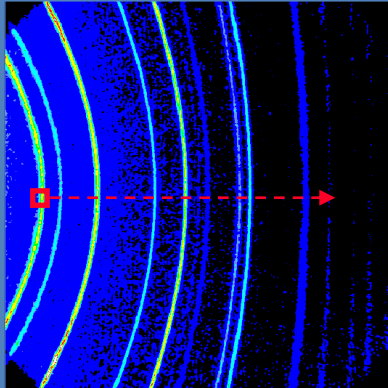
Detector

0D

1D

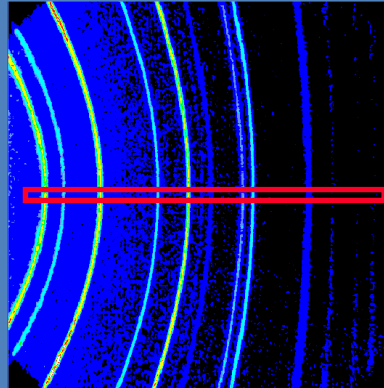
2D

Detector a scintillazione



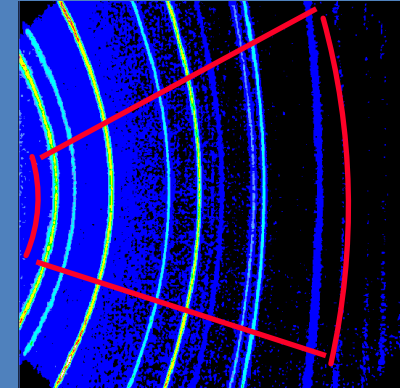
- Misurazione puntuale
- Necessaria scansione
- Lunghi tempi di misura

Detector PSD (position sensitive)



- Ampio intervallo 2θ misurato simultaneamente
- Tempi di misura medi

Detector HI-STAR / CDD



- Ampio intervallo 2θ misurato simultaneamente
- Tempi di misura molto corti
- Misurazione di campioni anche in piccole quantità

Diffrazione dei raggi X

0D: detector gas-proporzionale



Diffrazione dei raggi X

1D: sequenza lineare di detector a semiconduttore



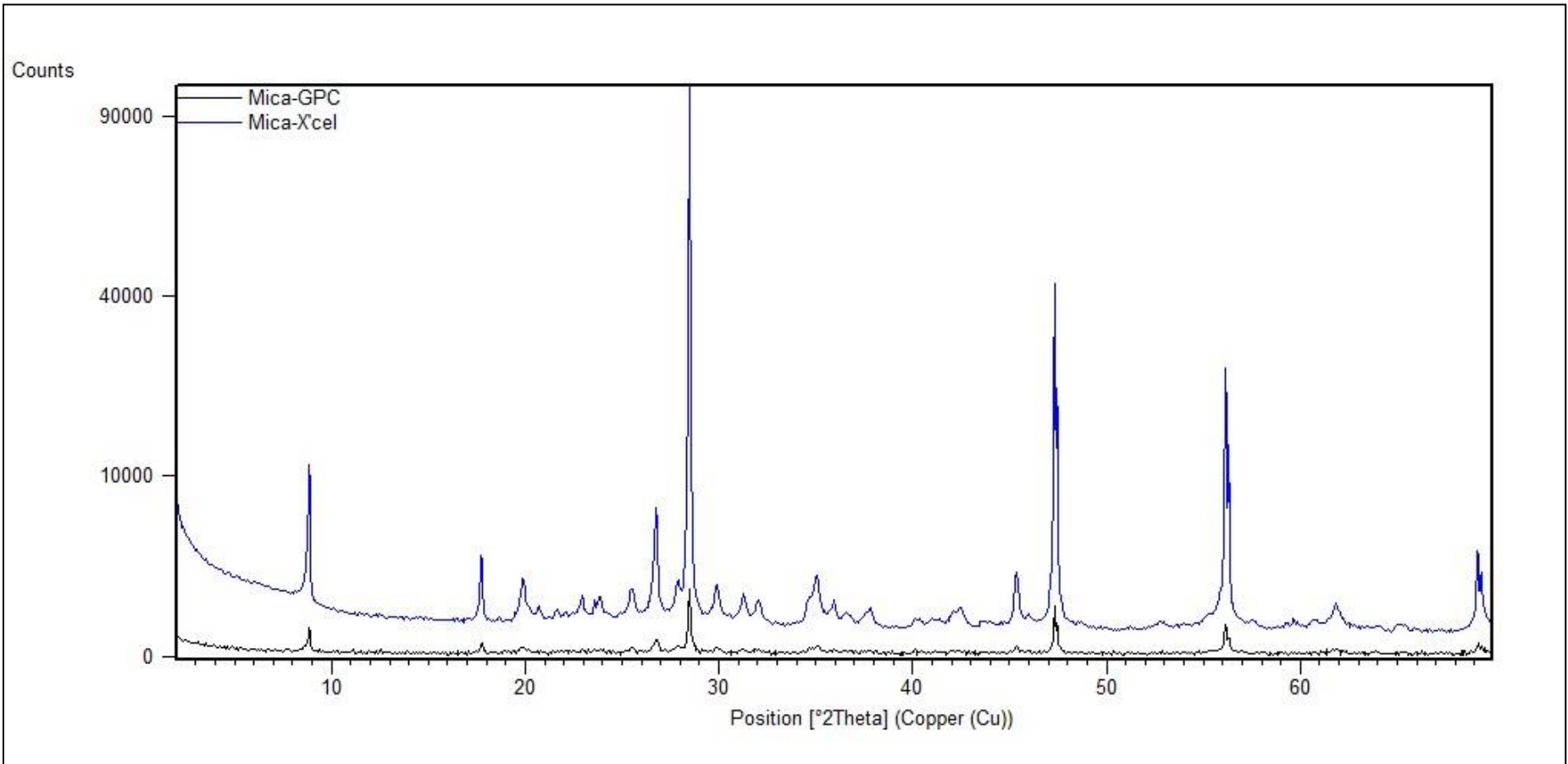
Diffrazione dei raggi X

2D: matrice areale di detector a semiconduttore



Diffrazione dei raggi X

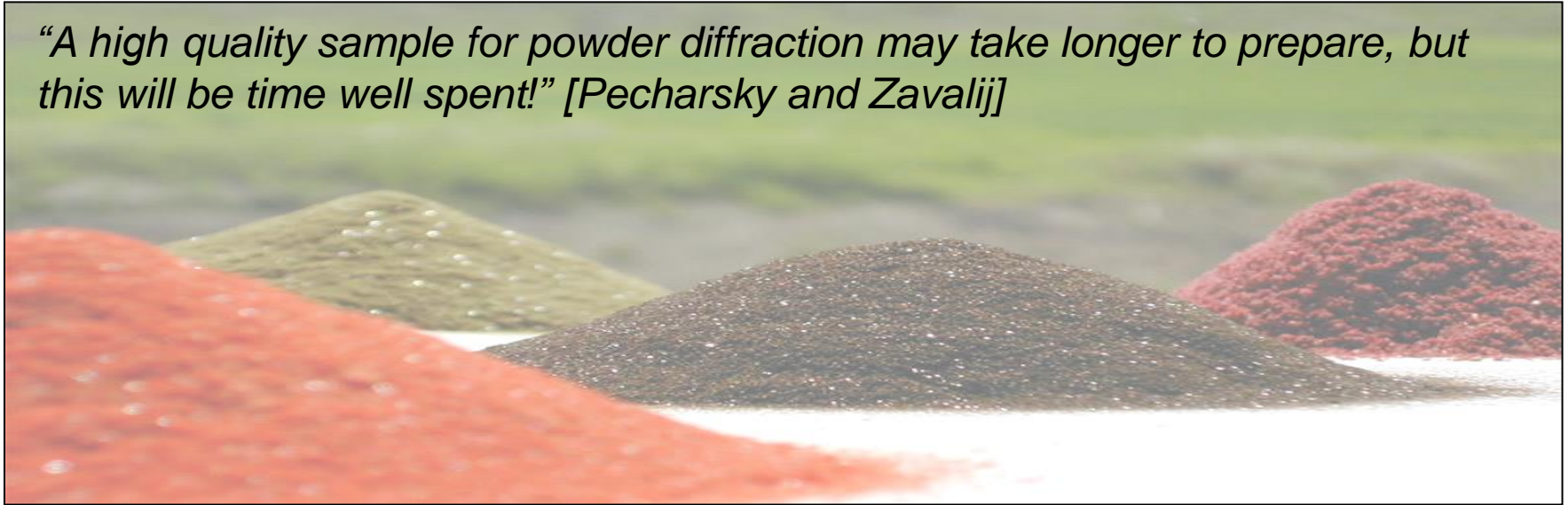
0D vs 1D



Diffrazione dei raggi X

Preparazione campione per diffrazione da polveri

“A high quality sample for powder diffraction may take longer to prepare, but this will be time well spent!” [Pecharsky and Zavalij]



Campione policristallino ideale: numero infinito di cristalliti dispersi casualmente nel volume irraggiato secondo un numero infinito di orientazioni. Distribuzione di taglia dei cristalliti omogenea e controllata, distribuzione statistica casuale delle orientazioni.

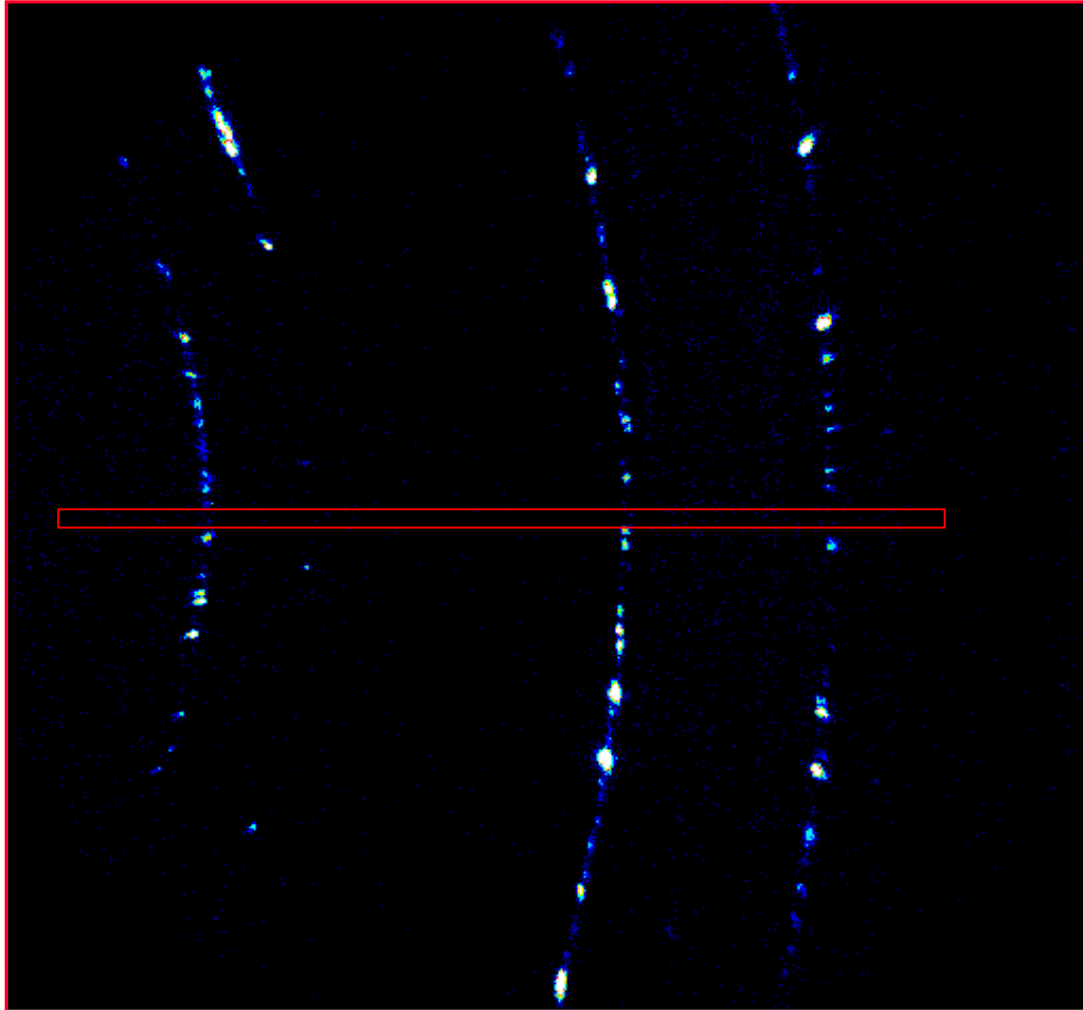
Diffrazione dei raggi X

Problematiche relative alla preparazione del campione

- Numero insufficiente di particelle diffragenti (spotiness)
- Orientazione preferenziale
- Polvere non statisticamente rappresentativa (cattivo campionamento, particelle eterogenee, separazione delle fasi)
- Trasparenza della polvere
- Micro-assorbimento

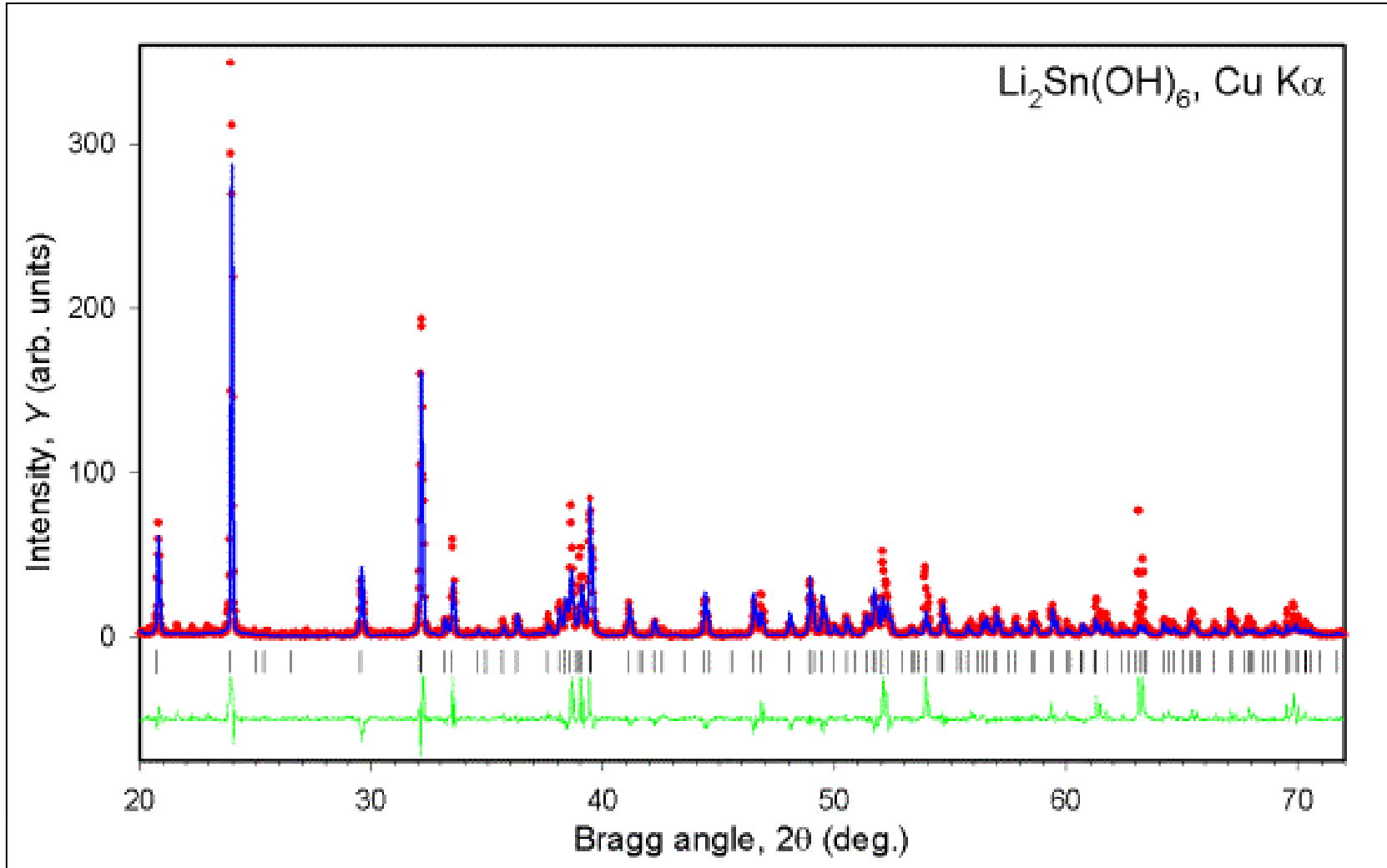
Diffrazione dei raggi X

Spotiness



Diffrazione dei raggi X

Spotiness



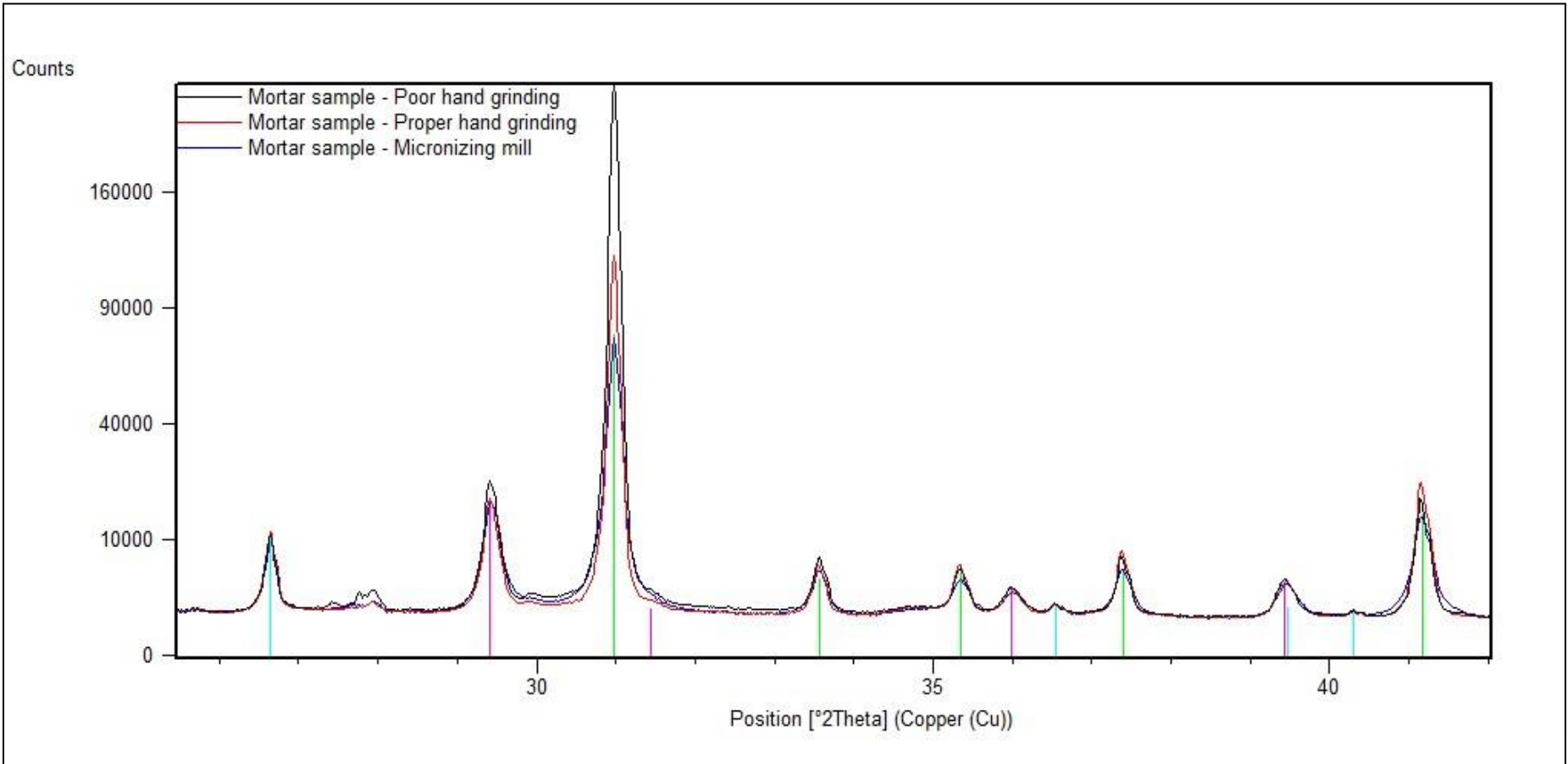
Diffrazione dei raggi X



Molino micronizzatore

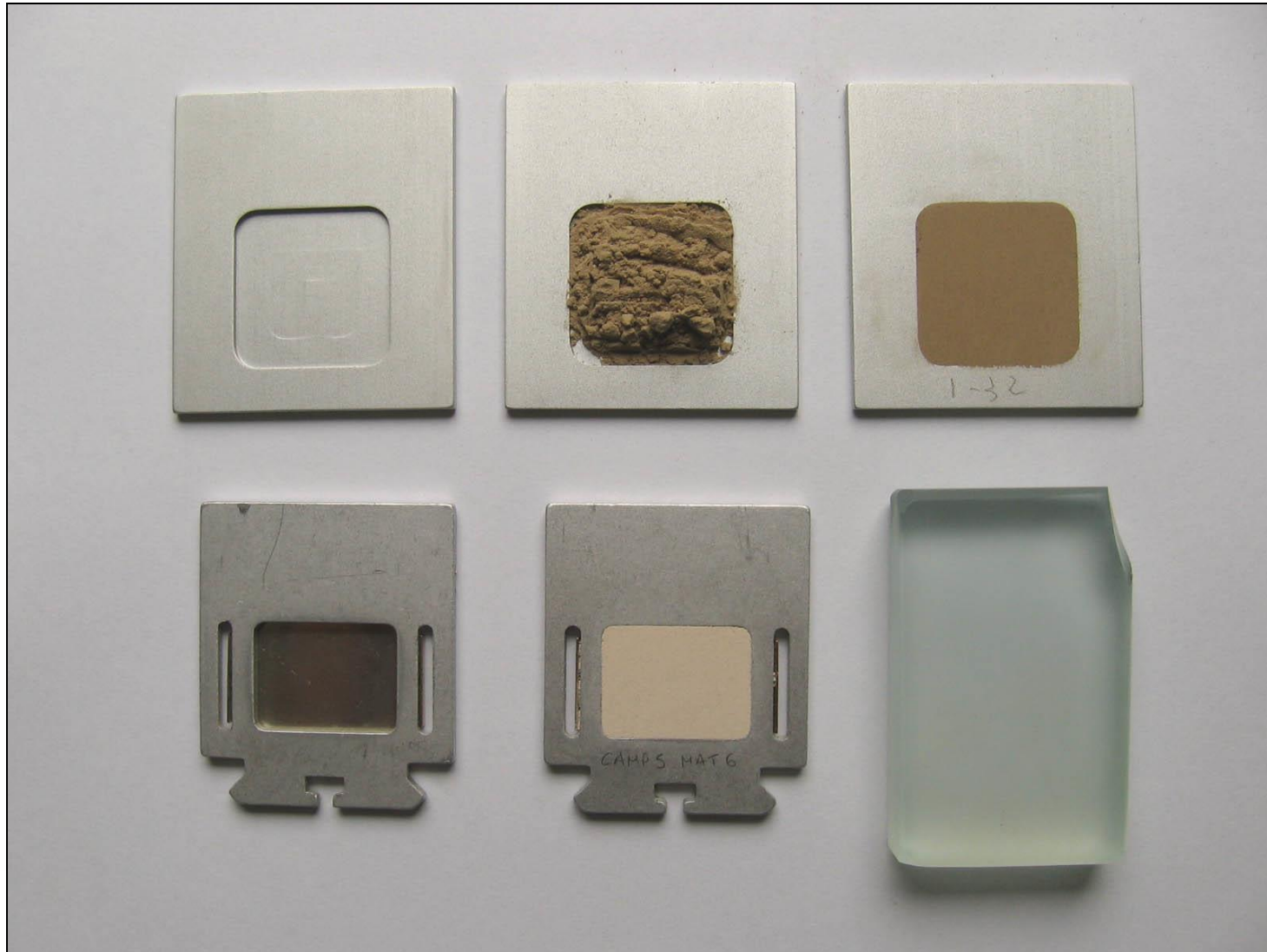
- Micronizzazione a secco o ad umido
- Distribuzione di taglia omogenea
- Minima perdita di materiale
- Ridotta perturbazione dei reticoli cristallini
- Nessun degrado chimico delle particelle

Diffrazione dei raggi X



Diffrazione dei raggi X

Portacampioni standard stazionari in alluminio



Diffrazione dei raggi X

Portacampioni rotanti in acciaio



- Miglior statistica di conteggio (maggiore area irraggiata)
- Riduzione orientazione preferenziale grazie a sistema a retrocarica



Diffrazione dei raggi X

Microcampioni: Si zero-background



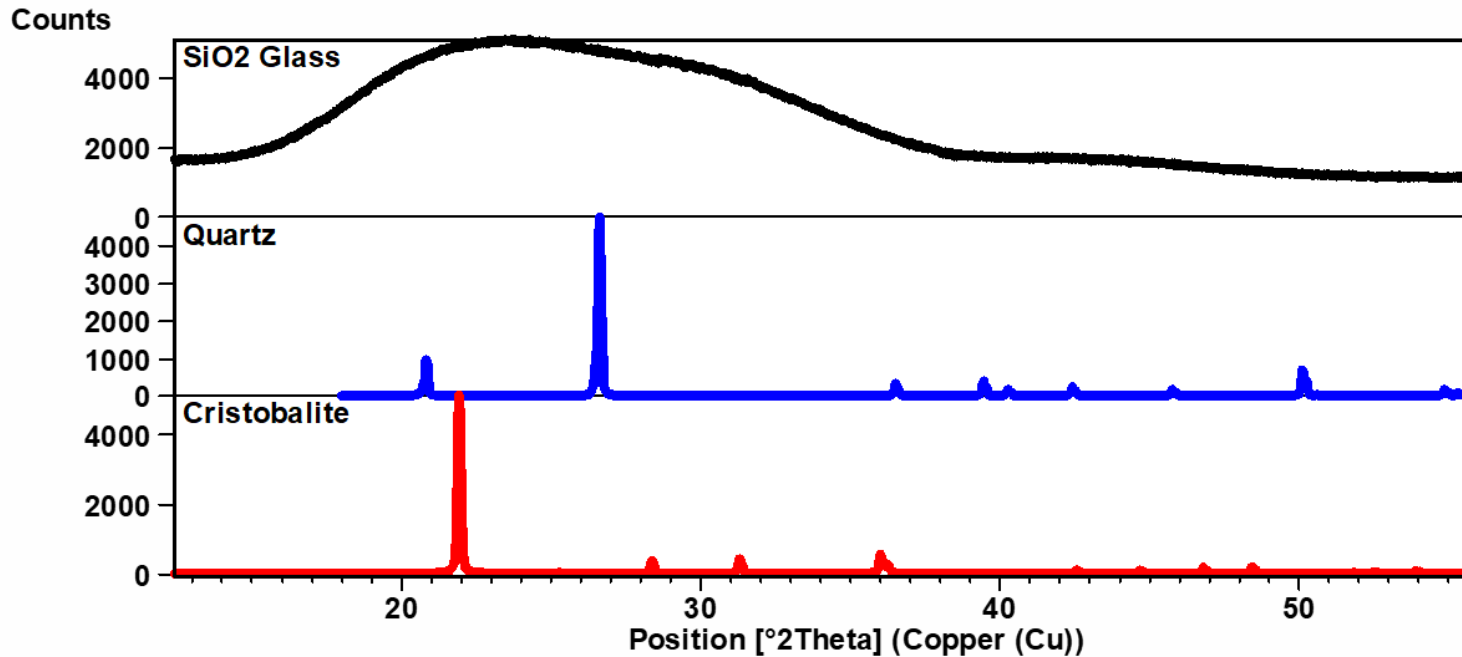
Diffrazione dei raggi X

Portacampioni per materiali solidi



Diffrazione dei raggi X

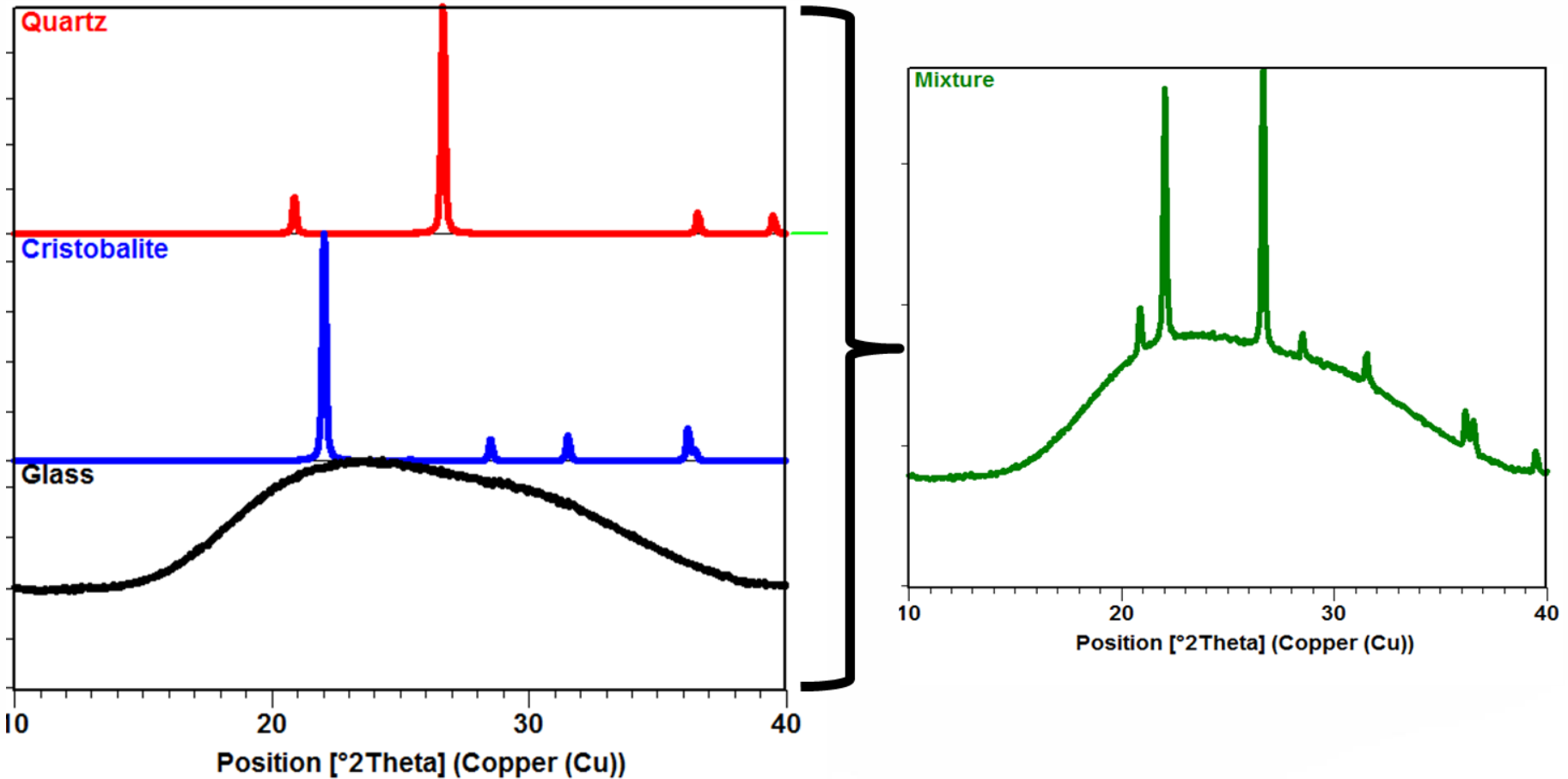
I raggi X vengono diffratti dagli atomi del materiale cristallino e pertanto contengono informazioni sulla sua configurazione atomica



- I tre pattern di diffrazione riportati sono stati prodotti da tre forme *chimicamente identiche* di SiO_2
- Materiali cristallini come quarzo e cristobalite producono pattern di diffrazione dei raggi X
 - Quarzo e cristobalite hanno strutture cristalline differenti
 - Gli atomi di Si e O sono disposti in maniera diversa, ma sono caratterizzati entrambi da ordine atomico a lungo raggio
 - Le differenti strutture cristalline sono testimoniate dai diversi pattern di diffrazione
- Il vetro amorfo non è caratterizzato da un ordine atomico a lungo raggio e pertanto produce solo degli effetti di diffrazione molto allargati e diffusi

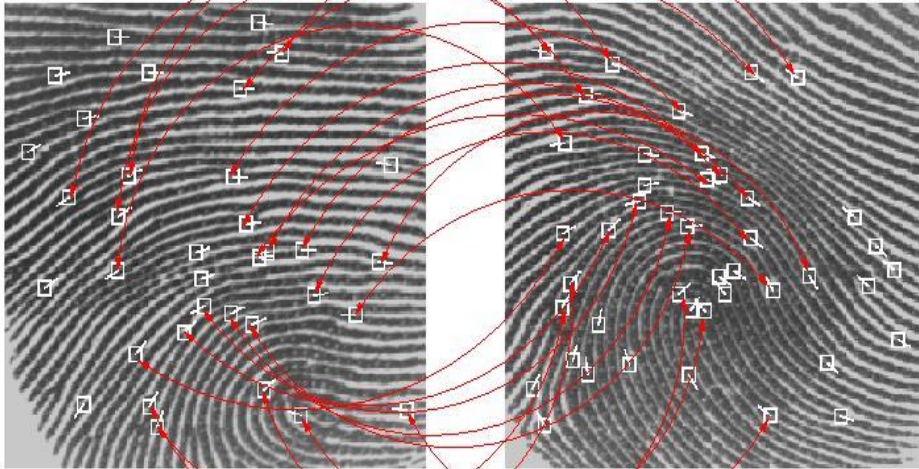
Diffrazione dei raggi X

Il pattern di diffrazione di una miscela è costituito dalla somma dei contributi di diffrazione di ciascuna fase costituente



Diffrazione dei raggi X

Fingerprint

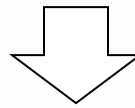


L'identificazione delle fasi è una tecnica "fingerprint" (impronta digitale)

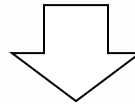
Valutazione della corrispondenza tra dato sperimentale e di riferimento

Diffrazione dei raggi X

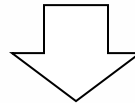
Pattern XRPD



Posizioni dei picchi (2θ) ed intensità relative (aree integrate)



Calcolo delle distanze interplanari (equazione di Bragg)



Comparazione tra i dati sperimentali e di letteratura riportati in powder diffraction files (PDF), raggruppati in database cristallografici

Diffrazione dei raggi X

Database cristallografici

- **ICDD-PDF – International Centre for Diffraction Data**
- NIST – Crystal Database
- **ICSD – Inorganic Crystal Structure Database**
- CSD – Cambridge Structural Database (organic and metal-organic compounds)
- CRYSMET – Metals and Alloys Database
- PDB – Protein Data Bank (structures of proteins)
- IZA – Zeolites database
- **COD – Crystallography open database**



Diffrazione dei raggi X

- I database PDF contengono fino a 300000 pattern di diffrazione.
- Software dedicati aiutano nella determinazione delle fasi presenti in un campione attraverso un veloce confronto con i dati di diffrazione di tutti i pattern del database.
- Il cartellino PDF di ciascuna fase contiene svariate informazioni utili, compresi i riferimenti di letteratura relativi al composto descritto

PDF#00-021-1276(RDB): QM=Star(S); d=(Unknown); I=...

Reference Lines(38) Cu 8

Rutile, syn
TiO₂ (White)

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.54056 Filter=
Calibration=Internal(W) 2T=27.447-155.866 I/c(RIR)=3.40
Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v7 p83 (1969)

Tetragonal - Powder Diffraction, P4₂/mnm (136) Z=2 mp=
CELL: 4.5933 x 4.5933 x 2.9592 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=tP6.00
Density(c)=4.25 Density(m)=4.23 Mwt=79.9 Vol=62.43
Ref. F(30)=107.8(0.008,32/0)

Strong Lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 0.82/1 1.35/1 (I%-Typ)

General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. Additional Patterns: Validated

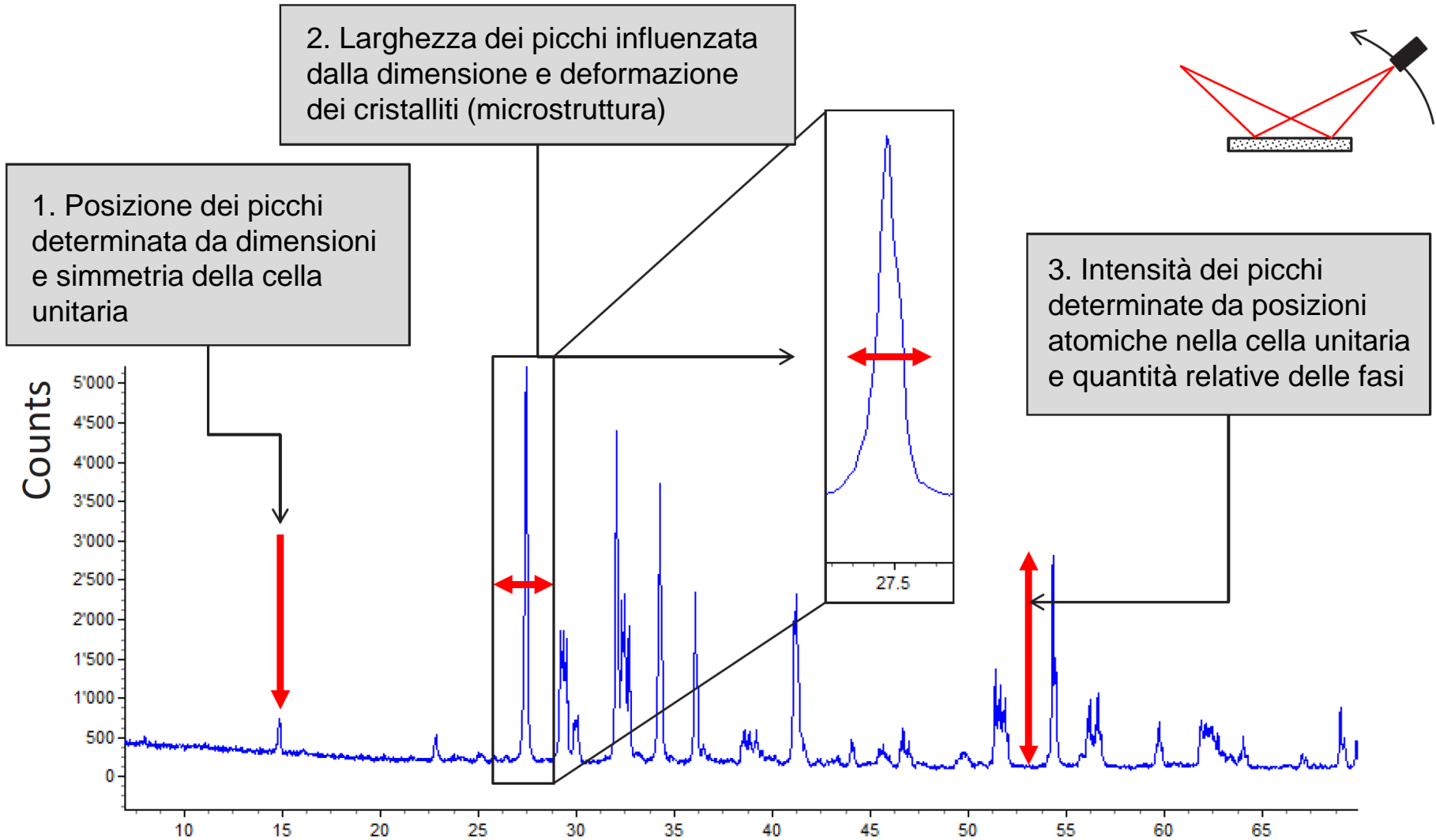
PDF#00-021-1276(RDB): QM=Star(S); d=(Unknown); I=...

Reference Lines(38) Cu 8

| # | 2-Theta | d(Å) | I(I) | (h k l) | Theta | 1/(2d) | 2pi/d | n ² |
|----|---------|--------|-------|---------|--------|--------|--------|----------------|
| 1 | 27.447 | 3.2470 | 100.0 | (1 1 0) | 13.723 | 0.1540 | 1.9351 | |
| 2 | 36.086 | 2.4870 | 50.0 | (1 0 1) | 18.043 | 0.2010 | 2.5264 | |
| 3 | 39.187 | 2.2970 | 8.0 | (2 0 0) | 19.594 | 0.2177 | 2.7354 | |
| 4 | 41.226 | 2.1880 | 25.0 | (1 1 1) | 20.613 | 0.2285 | 2.8717 | |
| 5 | 44.051 | 2.0540 | 10.0 | (2 1 0) | 22.026 | 0.2434 | 3.0590 | |
| 6 | 54.323 | 1.6874 | 60.0 | (2 1 1) | 27.161 | 0.2963 | 3.7236 | |
| 7 | 56.642 | 1.6237 | 20.0 | (2 2 0) | 28.321 | 0.3079 | 3.8697 | |
| 8 | 62.742 | 1.4797 | 10.0 | (0 0 2) | 31.371 | 0.3379 | 4.2463 | |
| 9 | 64.040 | 1.4528 | 10.0 | (3 1 0) | 32.020 | 0.3442 | 4.3249 | |
| 10 | 65.479 | 1.4243 | 2.0 | (2 2 1) | 32.740 | 0.3510 | 4.4114 | |
| 11 | 69.010 | 1.3598 | 20.0 | (3 0 1) | 34.505 | 0.3677 | 4.6207 | |
| 12 | 69.790 | 1.3465 | 12.0 | (1 1 2) | 34.895 | 0.3713 | 4.6663 | |
| 13 | 72.409 | 1.3041 | 2.0 | (3 1 1) | 36.205 | 0.3834 | 4.8180 | |
| 14 | 74.411 | 1.2739 | 1.0 | (3 2 0) | 37.205 | 0.3925 | 4.9322 | |
| 15 | 76.509 | 1.2441 | 4.0 | (2 0 2) | 38.255 | 0.4019 | 5.0504 | |
| 16 | 79.821 | 1.2006 | 2.0 | (2 1 2) | 39.911 | 0.4165 | 5.2334 | |
| 17 | 82.334 | 1.1702 | 6.0 | (3 2 1) | 41.167 | 0.4273 | 5.3693 | |
| 18 | 84.260 | 1.1483 | 4.0 | (4 0 0) | 42.130 | 0.4354 | 5.4717 | |
| 19 | 87.463 | 1.1143 | 2.0 | (4 1 0) | 43.732 | 0.4487 | 5.6387 | |

Diffrazione dei raggi X

Dentro un pattern di diffrazione da polveri



Diffrazione dei raggi X

*"A Profile Refinement Method
for Nuclear and
Magnetic Structures"*

H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*,
1969, 2, 65.

**Metodo Rietveld: modello fisico-
matematico di simulazione del pattern
di diffrazione completo di una miscela
policristallina, comparato con quello
sperimentale tramite processo di
fitting, al fine di raffinare le strutture
cristalline delle fasi costituenti**



Hugo Rietveld (1932-2016)



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

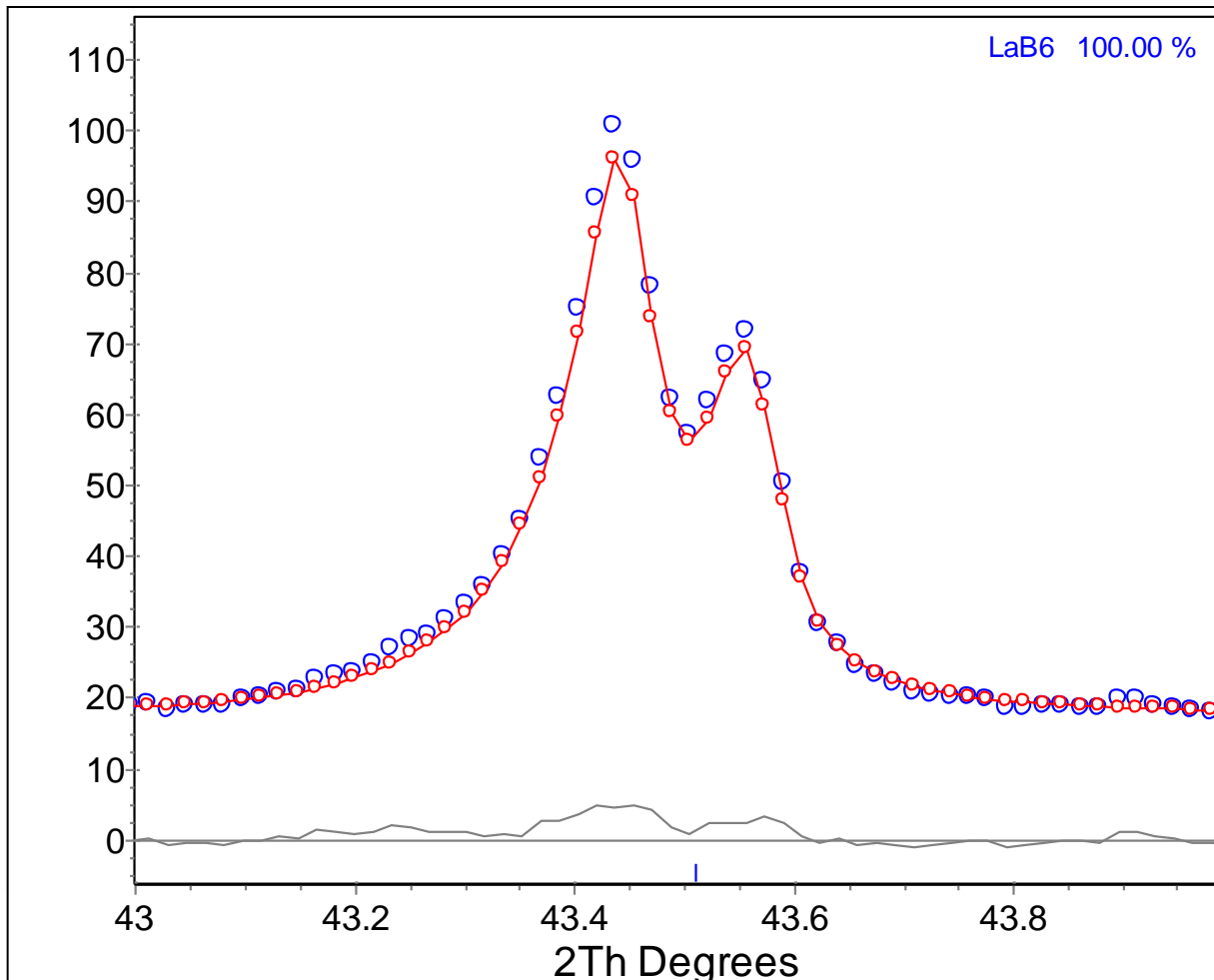
CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione dei raggi X

Risoluzione di un sistema di equazioni attraverso procedura ai minimi quadrati



$$Y_1^{\text{calc}} = k Y_1^{\text{obs}}$$

$$Y_2^{\text{calc}} = k Y_2^{\text{obs}}$$

.....

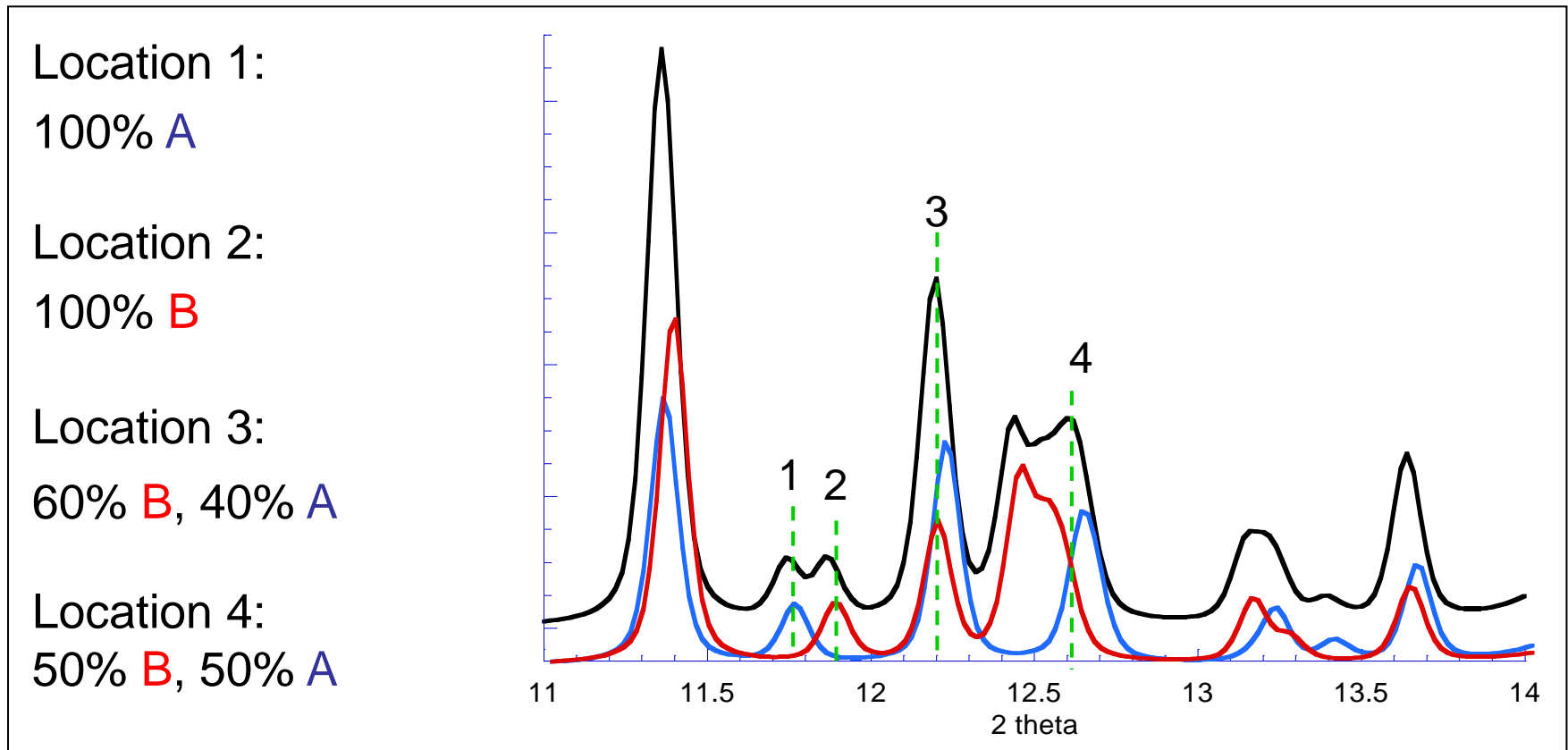
.....

$$Y_n^{\text{calc}} = k Y_n^{\text{obs}}$$

K: fattore di scala
N: numero totale di punti misurati

Diffrazione dei raggi X

A seconda delle intensità calcolate dei picchi, stime sulle intensità di ogni singolo riflesso possono essere effettuate anche in caso di sovrapposizione



Diffrazione dei raggi X

Metodo Rietveld: prerequisiti

- **Pattern sperimentali di diffrazione di alta qualità (alte statistiche di conteggio, alta risoluzione 2θ , ridotti problemi di spotiness ed orientazione preferenziale)**
- **Funzioni appropriate per la descrizione di fondo e picchi**
- **Modelli strutturali di partenza chimicamente e fisicamente sensati (accurata analisi qualitativa dei pattern)**

Database per i modelli strutturali:

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>

Crystallography Open Database <http://www.crystallography.net/>

Mincrust <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>

American Mineralogist http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html

WebMineral <http://www.webmineral.com/>



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL MONUMENTO
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA

CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

Diffrazione dei raggi X

Ogni componente di profilo deve essere simulate a seconda dei relativi parametri strutturali e strumentali

- Fondo (background)
- Posizione ed intensità dei picchi
- Allargamento dei picchi
- Aberrazioni strumentali

Necessaria descrizione accurata delle strutture cristalline

- Gruppo spaziale
- Parametri di cella
- Posizioni atomiche
- Occupanza dei siti atomici
- Parametri termici degli atomi



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

DBC
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe
Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

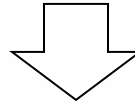
CIBA CENTRO PER I
BENI CULTURALI
DIAGNOSTICA - RILIEVO - TECNOLOGIE

Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

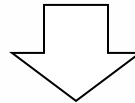
Diffrazione dei raggi X

Accuratezza del raffinamento Rietveld refinement: figure di merito

Indice di accordo pesato del profilo calcolato (R_{wp})



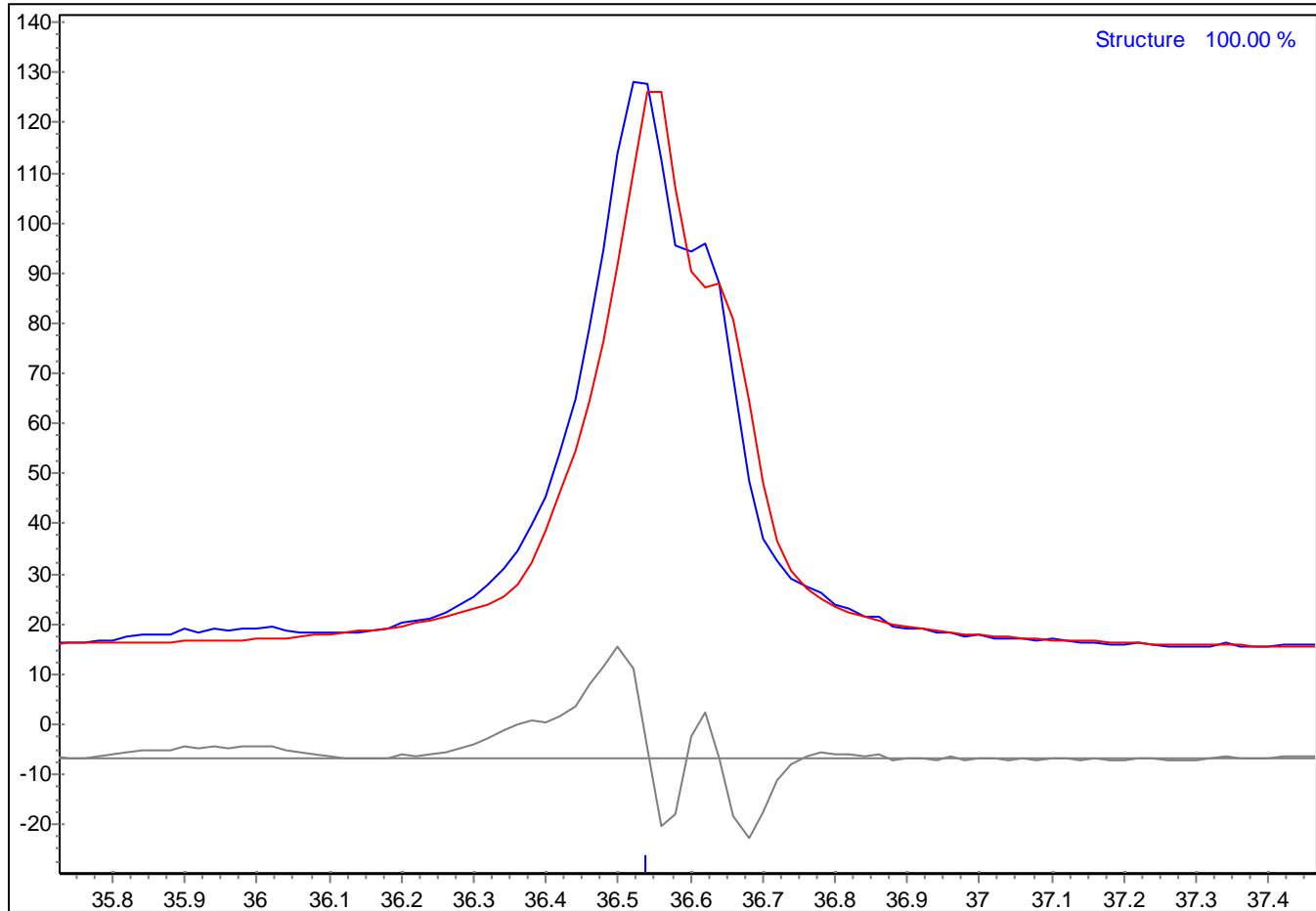
Deve essere il più vicino possibile al valore R statisticamente atteso a seconda della qualità del pattern (R_{exp})



Goodness of fit (GoF): rapporto R_{wp}/R_{exp} . Deve essere il più vicino possibile a 1

Diffrazione dei raggi X

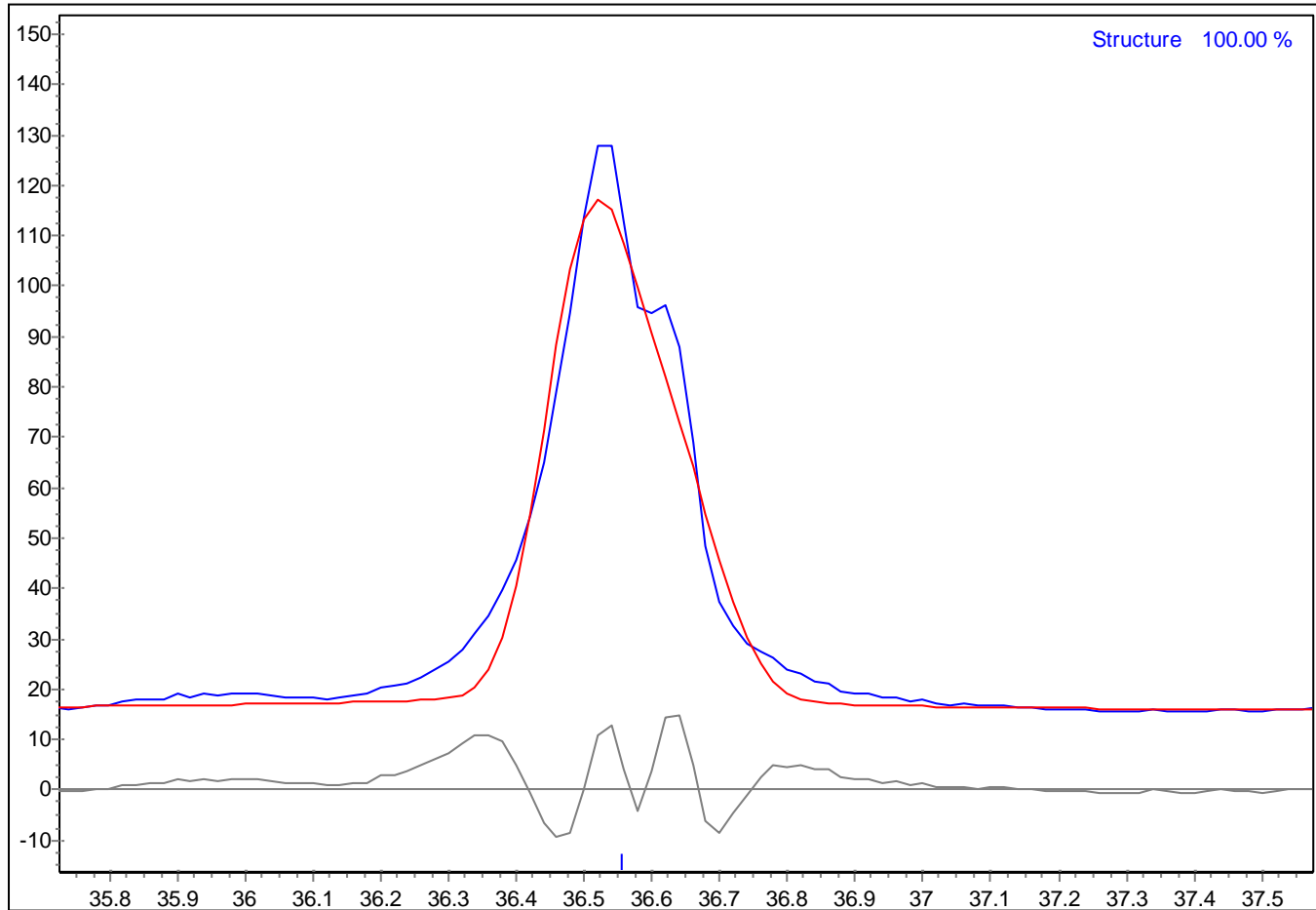
Accuratezza del raffinamento: curva di differenza



Errore nella posizione del picco

Diffrazione dei raggi X

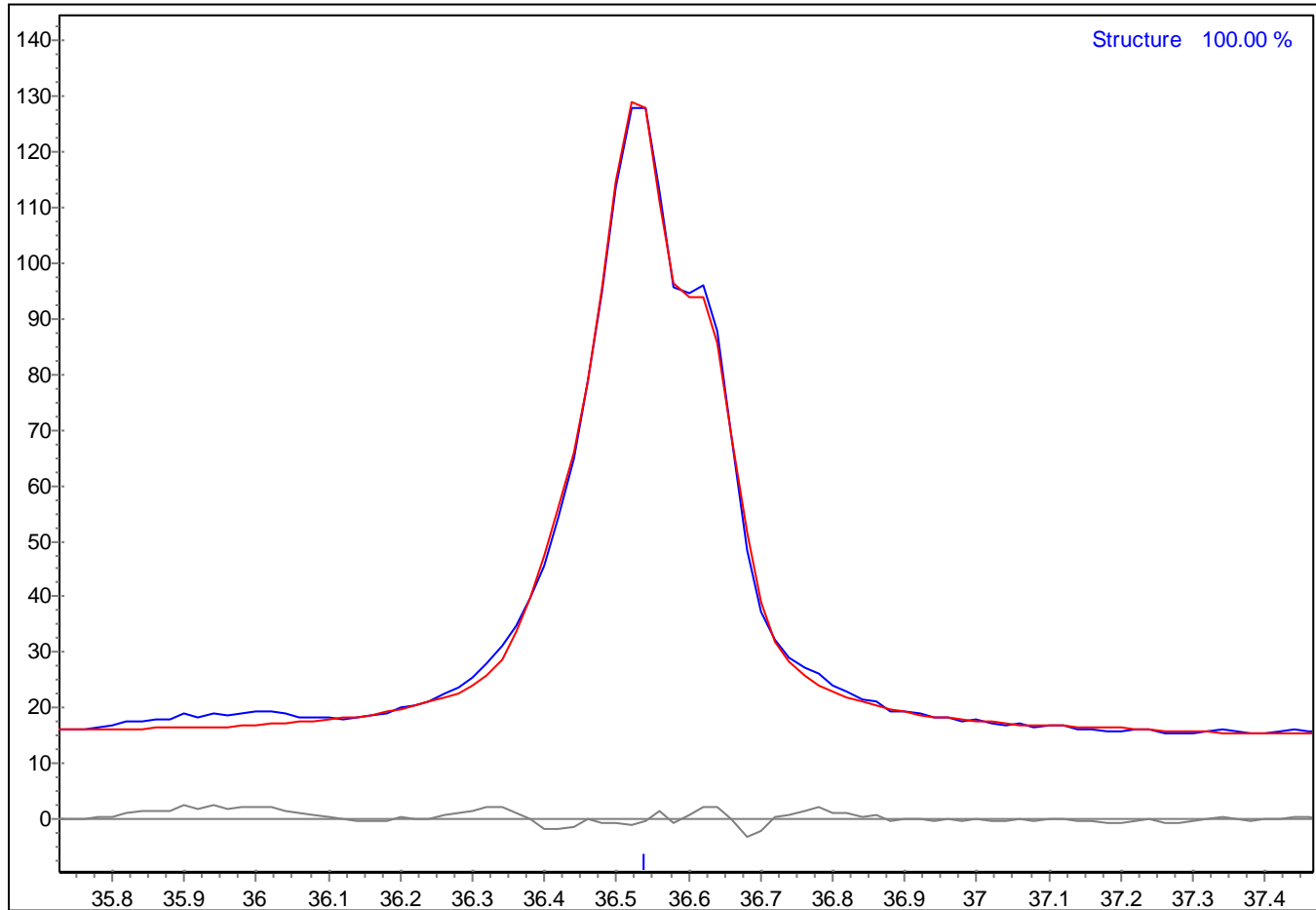
Accuratezza del raffinamento: curva di differenza



Errore nella forma del picco

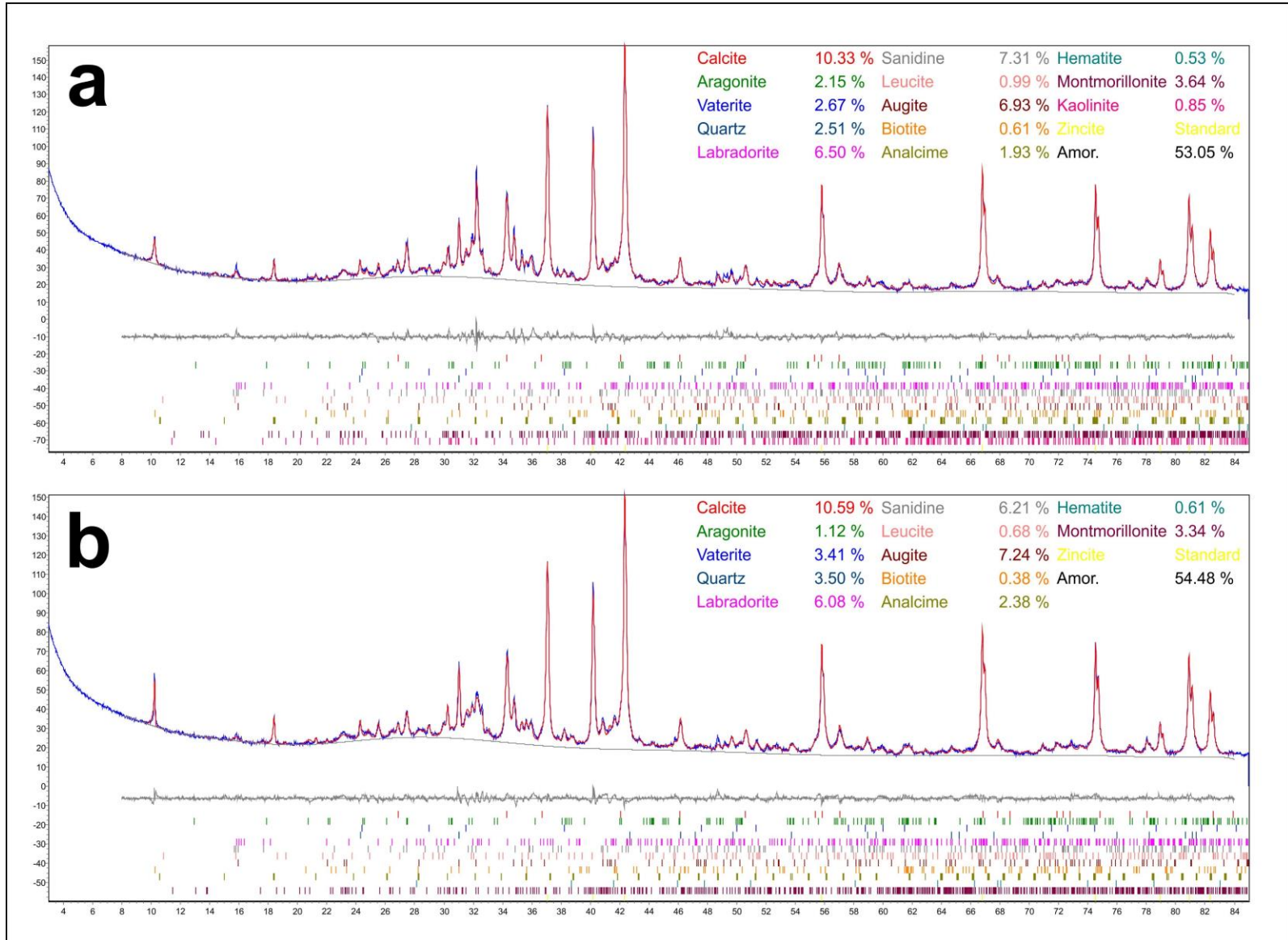
Diffrazione dei raggi X

Accuratezza del raffinamento: curva di differenza



OK!

Diffrazione dei raggi X



Mineralogia e Petrografia per i Beni Culturali

GRAZIE PER L'ATTENZIONE!



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

dbc
DIPARTIMENTO
DEI BENI CULTURALI
ARCHEOLOGIA, STORIA
DELL'ARTE, DEL CINEMA
E DELLA MUSICA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

CIRCe

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per lo Studio dei Materiali Cementizi
e dei Leganti Idraulici

CIBA

CENTRO PER I
BENI CULTURALI

DIAGNOSTICA . RILIEVO . TECNOLOGIE