

# UNIVERSITA' degli STUDI di ROMA TOR VERGATA

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

TESI DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI

## **"CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE FLUORESCENZA E DIFFRAZIONE X DI ARGILLA NATURALE E MATERIALI CERAMICI PER IL SETTORE DEI BENI CULTURALI."**

Laureanda: **Alessandra Varone**

Relatore interno: **Maria Letizia Terranova**      Relatore esterno: **Giorgio Cappuccio**

### **Indice**

<b><u>INTRODUZIONE</u></b> .....	1
<u>I raggi X e la loro interazione con la materia</u> .....	3
<u>Il rivelatore a scintillazione</u> .....	7
<u>La legge di Bragg</u> .....	8
<u>Il diffrattometro Bragg-Brentano</u> .....	9
<u>Aberrazioni spettrali</u> .....	13
<u>Fenditure</u> .....	14
<u>Monocromatore</u> .....	15
<b><u>MISURE XRF e XRPD</u></b> .....	17
<u>Campioni minerali naturali: Grotta Nera (AQ)</u> .....	17
<u>Analisi qualitativa con "Analyze"</u> .....	19
<u>Analisi quantitativa con "MAUD"</u> .....	22
<u>Campioni di argilla naturale e di reperti archeologici</u> .....	24
<u>Analisi elementale di argilla naturale mediante fluorescenza X</u> .....	25
<u>Analisi diffrattometrica e qualitativa di argilla naturale</u> .....	28
<u>Analisi quantitativa di argilla naturale</u> .....	30
<u>Analisi diffrattometrica e qualitativa di frammenti ceramici</u> .....	31
<u>Analisi quantitativa di frammenti ceramici</u> .....	35
<b><u>CONCLUSIONI</u></b> .....	38
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b> .....	40
<b><u>RINGRAZIAMENTI</u></b> .....	42

## **INTRODUZIONE**

A seguito di collaborazioni in corso nel settore mineralogico con l'Università degli Studi dell'Aquila (Facoltà di Biologia) e nel settore archeologico con l'Università di Roma La Sapienza (Facoltà di Scienze Umanistiche) e l'Università Roma Tre (Facoltà di Lettere e Filosofia) sono pervenuti ai Laboratori Nazionali di Frascati numerosi campioni da studiare. Il lavoro di questa tesi è incentrato sull'analisi qualitativa e quantitativa di alcuni di questi campioni ottenuta tramite misure di Fluorescenza X e Diffrazione X da polveri.

Un primo gruppo di campioni fornito dal Laboratorio di Microbiologia dell'Aquila, proviene dalla Grotta Nera (comune di Palombaro, AQ). Un secondo gruppo di campioni costituito da argilla naturale e frammenti di vasi antichi proviene da due santuari del sito archeologico della città di "Lavinium", attuale Pratica di Mare (RM) [1].

Per la caratterizzazione dei materiali cristallini o policristallini esistono differenti tecniche d'indagine a seconda dei parametri chimico-fisici che si vogliono determinare. Un breve elenco delle principali tecniche e dei parametri determinabili è riportato in Tabella 1. In blu sono evidenziate le tecniche attualmente disponibili presso i Laboratori Nazionali di Frascati. In particolare tra queste si è scelto di utilizzare la Diffrazione X di polveri (XRPD) e la Spettroscopia di fluorescenza X (XRF).

- Gli strumenti utilizzati sono stati:

Un **Diffratometro** per polveri a due cerchi  $\theta/2\theta$  del tipo **Bragg-Brentano**.

Uno **Spettrometro per micro-fluorescenza X** con lente di focalizzazione a policapillari.

- Per l'**analisi qualitativa** degli spettri di diffrazione si è usato il programma: **Analyze** [2].
- Per la successiva **determinazione quantitativa** si è utilizzato **MAUD** [3], un programma d'analisi Rietveld per materiali policristallini e film sottili.
- Per il **riconoscimento delle fasi** sono stati utilizzati: il database **ICSD** [4] mediante il programma **FindIt** [5] e il database **JCPDS** [6] presente nel programma **Analyze**.

<b>Tecniche di indagine</b>	<b>Dettagli strumentali</b>	<b>Parametri determinabili</b>
<b>Microscopia elettronica</b>		
<b>SEM</b> - Microscopia a Scansione Elettronica	Sorgente di elettroni ~ 10 KeV. Alta risoluzione ( 30-100 Å)	Studio della morfologia superficiale su qualsiasi tipo di campione purché sia conduttore o reso tale con un deposito.
<b>TEM</b> – Microscopia a Trasmissione Elettronica	Sorgente di elettroni ~ 10-120 KeV. Lo spessore non deve superare i 50-60 nm. Tecnica distruttiva.	Determinazione della microstruttura, studio dell'interfaccia film-substrato, verifica della presenza di difetti come bordi grano e cavità.
<b>Spettroscopia IR</b>		
<b>FFS</b> - Spettroscopia Fast Fourier	Spettrometri Fast Fourier. Sorgenti utilizzate - Nernst ~ 1900°C o Globar ~ 1200°C - Luce di Sincrotrone.	Determinazione delle fasi e dei livelli vibrazionali delle molecole in composti solidi, polveri, film sottili etc.
<b>Diffrazione X</b>		
<b>XRD</b> – Diffrazione a raggi X	Diffratometro a Quattro cerchi	Determinazione della struttura cristallografica di materiali biologici, farmacologici, minerali, ecc.
<b>XRPD</b> – Diffrazione a raggi X di materiali policristallini	Diffratometro a 2 o 3 cerchi	Analisi qualitativa e quantitativa di polveri, film sottili e materiali solidi. Possibili determinazioni strutturali. Misure di stress residui. Orientazioni preferenziali, etc.
<b>Spettroscopia elettronica</b>		
<b>XPS</b> - Spettroscopia fotoelettronica da raggi X	Raggi X molli (Al, Mg) Indagine superficiale fino a 10 Å	Composizione e stato di ossidazione degli elementi presenti.
<b>EELS</b> – Spettroscopia elettronica con perdita di energia	Elettroni ~ 100-1000 KeV	Analisi qualitativa tramite l'energia di ionizzazione tipica dei vari elementi. Analisi quantitativa in relazione all'intensità dei picchi.
<b>AES</b> - Spettroscopia con Elettroni Auger	Fenomeno secondario a seguito dell'espulsione di un elettrone di core. Non vede He e H perché è un processo a 3 elettroni.	Analisi qualitativa degli elementi presenti e legami chimici. Accoppiata ad un fascio ionico permette di determinare profili di profondità.
<b>Fluorescenza X</b>		
<b>XRF</b> - Fluorescenza con Raggi X	Spettrometri per fluorescenza e micro-fluorescenza. Sorgenti X da 8 – 16 KeV. Luce di sincrotrone (LdS)	Determinazione qualitativa e quantitativa degli elementi in materiali solidi e polveri. Mappatura di superfici.

**Tabella 1. Tecniche di indagine per materiali cristallini o policristallini. In blu le tecniche disponibili presso i Laboratori Nazionali di Frascati (INFN) [7].**

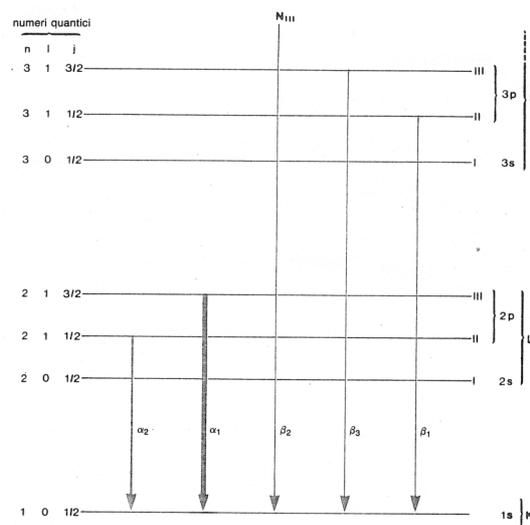
## I raggi X e la loro interazione con la materia

I raggi X sono prodotti principalmente da due tipi d'interazione degli elettroni con la materia. Il primo tipo d'interazione si ha quando un elettrone accelerato possiede un'energia tale da espellere uno degli elettroni interni dell'atomo bersaglio ionizzandolo.

La lacuna che si crea sarà occupata da un elettrone dei livelli superiori, con conseguente emissione di un fotone X con energia caratteristica dell'atomo colpito pari alla differenza di energia tra i due livelli elettronici (Spettro discreto a righe).

L'altro tipo d'interazione si ha quando un elettrone è frenato dal forte campo esistente in prossimità del nucleo (radiazione di Bremsstrahlung). Questo fenomeno è di tipo quantistico e ad un decremento di energia  $\Delta E$  corrisponde un fotone di energia pari a  $h\nu$ , ciò determina uno spettro continuo di rumore.

Supponiamo che un elettrone incidente colpisca un elettrone K dell'atomo bersaglio e che la sua energia sia tale da espellerlo, allora la lacuna creatasi sarà colmata da un elettrone proveniente da uno dei livelli superiori L, M, ecc., l'energia associata a tale trasferimento corrisponde all'emissione di un fotone X della serie K (Cfr. Figura 1).



**Figura 1. Salti quantici per alcune radiazioni caratteristiche della serie K [8].**

Le righe delle lunghezze d'onda caratteristiche di questi salti vengono identificate come serie K, L, M, ecc., ed ognuna di esse possiede un'intensità caratteristica in funzione del numero atomico dell'elemento. Le principali righe per la serie K del rame (Cu,  $Z=29$ ) sono, in ordine decrescente d'intensità,  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$  e i loro rapporti di intensità sono: 100: 50: 24: 13. Poiché le due

righe  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ , sono molto ravvicinate usualmente si riporta come posizione del doppietto quella della  $K\beta_1$  omettendo l'indice "1" ( $K\alpha_1$ : 1.540598 Å,  $K\alpha_2$ : 1.544426 Å,  $K\beta$ : 1.392251 Å).

In diffrazione sono generalmente usate, per la loro elevata intensità, le righe della serie K in particolare il doppietto  $K\alpha_1/K\alpha_2$ . Tuttavia la radiazione policromatica ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$ ) emessa, per esempio, da un tubo per raggi X al rame può essere filtrata, a spese di una perdita d'intensità, in tre modi diversi, tra loro alternativi:

Si può porre all'uscita del tubo:

- a) Una lamina di Ni che elimina solo la  $K\beta$  e riduce i fenomeni di fluorescenza (Cfr. Figura 2).

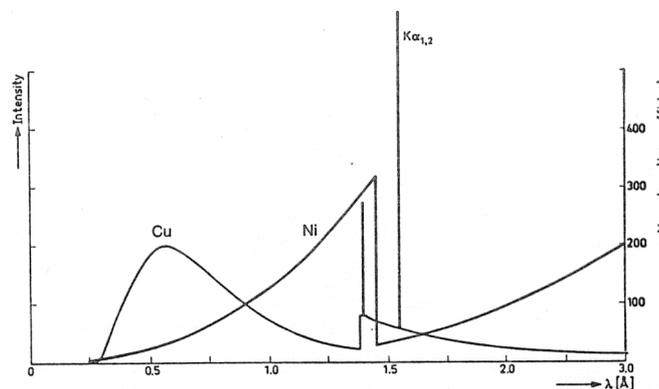


Figura 2. Effetto del filtro di Ni per un tubo al Cu [9].

Nella Tabella 2 si riportano i parametri tipici di misura da noi utilizzati per questo tipo di configurazione.

<b><i>Parametri tipici di misura con filtro di Ni</i></b>	
<i>"Range" di misura (<math>2\theta</math>)</i>	$0^\circ - 160^\circ$
<i>Fenditure sul primario (mm)</i>	$3 + Soller + 2$
<i>Fenditure sul secondario (mm)</i>	$0.3 + Soller + 0,2$

Tabella 2. Parametri tipici di misura nella configurazione con filtro di Nichel (a).

- b) Un cristallo monocromatore che seleziona solo la  $K\alpha_1$ , escludendo  $K\beta$  e  $K\alpha_2$ .

Oppure si può porre sul braccio secondario:

- c) Un monocromatore curvo di Grafite pirolitica o un monocristallo che elimina la  $K\beta$  e la fluorescenza del campione.

Anche per la configurazione (c) si riportano i parametri di misura tipicamente utilizzati durante le nostre analisi (Cfr. Tabella 3).

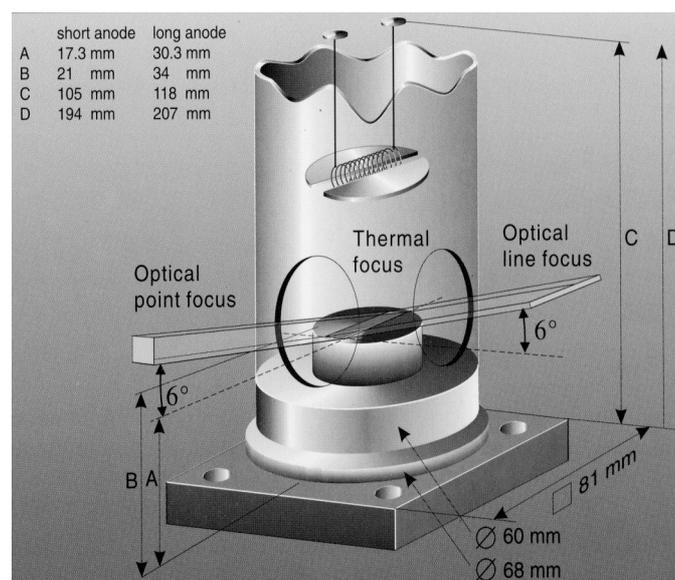
<u>Parametri tipici di misura con monocromatore secondario</u>	
“Range” di misura ( $2\theta$ )	$0^\circ - 160^\circ$
Fenditure sul primario (mm)	4 + Soller + 3
Fenditure sul secondario (mm)	0.3 + Soller + 0.2
Fenditura sul rivelatore (mm)	1

**Tabella 3. Parametri tipici di misura nella configurazione con monocromatore secondario di Grafite pirolitica (c).**

La produzione dei raggi X avviene all'interno di un tubo, formato da un'ampolla di vetro sigillata in alto vuoto, contenente un catodo (filamento di tungsteno) e un anodo metallico comunemente chiamato “anticatodo”. Il filamento del catodo emette elettroni per effetto termoionico, i quali accelerati dalla d.d.p. applicata tra catodo e anodo bombardano l'anticatodo producendo raggi X.

Ogni tubo, secondo la sua tipologia, possiede una potenza massima di funzionamento. Tuttavia poiché il processo di produzione dei raggi X è un processo a basso rendimento ( $< 1\%$ ), la parte preponderante di tale potenza va dissipata con un opportuno sistema di refrigerazione a circolazione d'acqua. Per non danneggiare il tubo è quindi necessario che il carico applicato sia inferiore alla potenza massima mediante un'opportuna combinazione di corrente e tensione.

L'intensità effettiva della sorgente dipende molto dalla macchia termica focale caratteristica del tubo a raggi X. Il campione vede la superficie dell'anticatodo secondo un angolo  $\alpha$ , detto “angolo di take-off”, che determina l'intensità efficace del fascio e quindi l'intensità dei picchi di diffrazione (Cfr. Figura 3).



**Figura 3. Particolare della testa di un tubo per raggi X [10].**

L'ampiezza efficace della macchia focale ( $w_{pr}$ ), vista sotto un angolo  $\alpha$ , è determinata dalla seguente relazione:

$$w_{pr} = w \operatorname{sen} \alpha$$

dove  $w$  è la larghezza della macchia focale. Pertanto per piccoli valori di  $\alpha$  si determina un fascio stretto con una brillantezza ragionevolmente alta. Nei tubi a raggi X per diffrazione si adotta normalmente un angolo  $\alpha$  di "take-off" pari a  $6^\circ$  con il quale si realizza una riduzione pari a 1/10 delle reali dimensioni della macchia focale (Cfr. Figura 3).

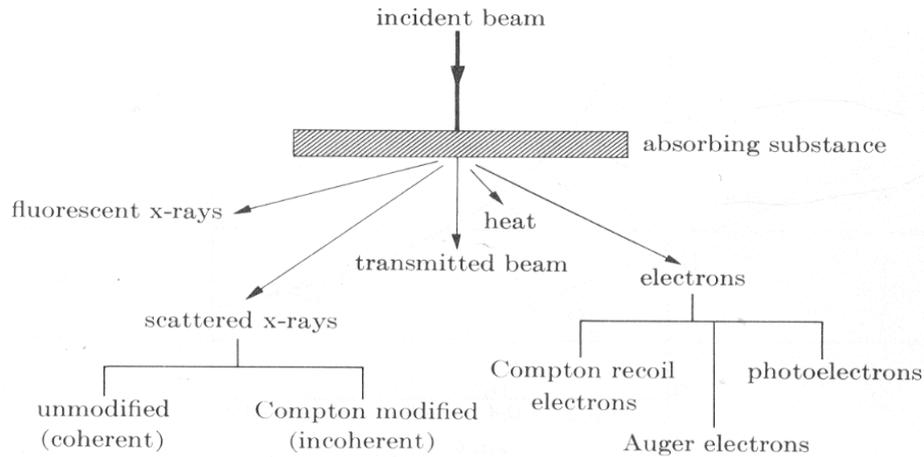
In Tabella 4 si riportano i dati tecnici relativi al tubo a raggi X presente nel diffrattometro Seifert in uso presso i Laboratori di Frascati. Se ne specificano anche le combinazioni opportune di corrente e tensione utilizzate durante le misure di diffrazione.

<b><u>Dati tecnici</u></b>	
<i>Tubo al Cu</i>	<i>"Long Fine Focus"</i>
<i>Dimensione della macchia termica sull'anticatodo</i>	<i>0,4 x 12 mm</i>
<i>Angolo di "take-off"</i>	<i>6°</i>
<i>Immagine del macchia termica vista a 6°</i>	<i>0.04 mm x 12 mm</i>
<i>Potenza massima del tubo al rame</i>	<i>1800W</i>
<i>Corrente</i>	<i>40-30 mA</i>
<i>Tensione</i>	<i>40-45 KV</i>

**Tabella 4. Dati tecnici della sorgente X utilizzata sul diffrattometro SEIFERT.**

Quando il fascio di fotoni X, prodotto dal tubo, attraversa la materia l'energia si modifica a seguito di tre fenomeni diversi (Cfr. Figura 4):

- Assorbimento dei fotoni da parte degli atomi per effetto fotoelettrico. L'atomo eccitato emette elettroni secondari e raggi X di fluorescenza, per i quali la lunghezza d'onda è indipendente da quella del fascio incidente, ma è caratteristica dell'atomo eccitato.
- Diffusione elastica (coerente = diffrazione) tale fenomeno non è accompagnato da perdita di energia.
- Diffusione anelastica (incoerente = effetto Compton) con perdita di energia e conseguente aumento della lunghezza d'onda prodotta.



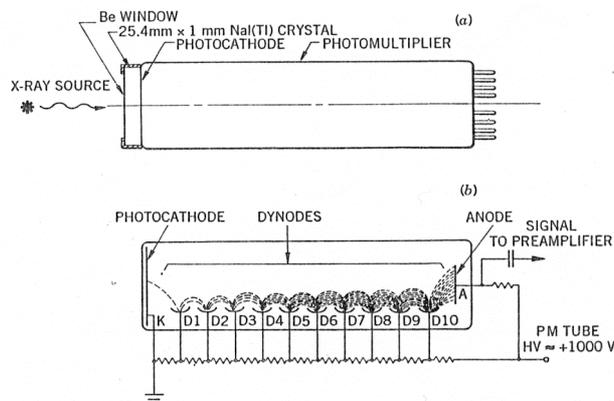
**Figura 4. Processi d'interazione dei raggi X con la materia [11].**

### ***Il rivelatore a scintillazione***

Il problema principale nella rivelazione dei raggi X sta nella loro trasformazione in una forma d'energia che possa essere misurata. I vari metodi per effettuare tale conversione si basano tutti sulle proprietà ionizzanti della radiazione X, cioè sulla sua capacità di liberare uno o più elettroni dagli atomi colpiti (*fenomeno di assorbimento*).

I vari rivelatori, attualmente impiegati in diffrazione sono di tre tipi: rivelatori proporzionali, a stato solido e a scintillazione.

Il rivelatore a scintillazione (Cfr. Figura 5) sfrutta le proprietà dei cristalli scintillatori, tipicamente Ioduro di Sodio drogato con Tallio NaI(Tl), che sono in grado di assorbire la radiazione X e di emettere luce a lunghezze d'onda maggiori.



**Figura 5. Rivelatore a scintillazione [9].**

Nel cristallo di NaI(Tl) gli elettroni di valenza, eccitati dai raggi X incidenti, passano nella banda di conduzione determinando la formazione di coppie buca-elettrone. A seguito di tale eccitazione avviene un processo di decadimento con conseguente emissione di luce visibile nella regione dello spettro attorno ai 4000 Å.

La radiazione luminosa prodotta colpisce il fotocatodo di un tubo fotomoltiplicatore che per effetto fotoelettrico emette elettroni. Quest'ultimi sono focalizzati elettrostaticamente su un elettrodo (dinodo) mantenuto ad un potenziale positivo che produce un numero di elettroni secondari maggiore di quelli incidenti (fotomoltiplicazione). Tali elettroni sono accelerati verso il successivo dinodo a potenziale sempre più alto e così per numerose volte per poi essere raccolti dall'anodo con una notevole amplificazione. Il fattore d'amplificazione da dinodo a dinodo è di circa 4, poiché nei normali fotomoltiplicatori sono presenti 10 dinodi ciò comporta un fattore d'amplificazione di  $4^{10} \approx 10^6$ .

Nella tabella 5, qui riportata si evidenziano i dati tecnici del rivelatore con preamplificatore in uso presso i Laboratori di Frascati.

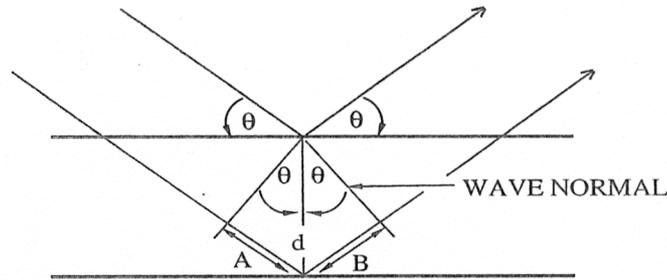
<b><i>Dati tecnici</i></b>	
<i>Modello "Quartz &amp; Silice"</i>	<i>32YB3</i>
<i>Fotomoltiplicatore (tipo)</i>	<i>XP 2072 B</i>
<i>Alimentazione</i>	<i>1000 V</i>
<i>Scintillatore</i>	<i>NaI(Tl)</i>
<i>Risoluzione <math>^{55}\text{Fe}</math></i>	<i>39.4</i>

**Tabella 5. Dati tecnici del rivelatore con preamplificatore in uso presso i Laboratori di Frascati.**

### **La legge di Bragg**

In qualsiasi spettroscopia la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata per l'analisi di un campione deve essere maggiore delle dimensioni della specie in esame, ciò spiega perché le sorgenti di raggi X tipicamente utilizzate in diffrazione avendo lunghezze d'onda comprese fra 0.7 Å (Mo) e 2.3 Å (Cr), maggiori della dimensione degli atomi nel reticolo cristallino, consentono di determinare le dimensioni cristallografiche. W.L.Bragg nel 1913 studiando il Cloruro di Sodio determinò la dimensione del reticolo cristallino (5.64 Å) ed enunciò la legge che prese il suo nome.

In Figura 6 è mostrata la diffrazione di una radiazione X di lunghezza d'onda  $\lambda$  (Å), incidente con angolo  $\theta$  su due piani reticolari distanti  $d$  (Å) (si sottintende la presenza di più piani paralleli tra loro coinvolti globalmente nel processo di diffrazione).



**Figura 6. Legge di Bragg per piani reticolari paralleli [12].**

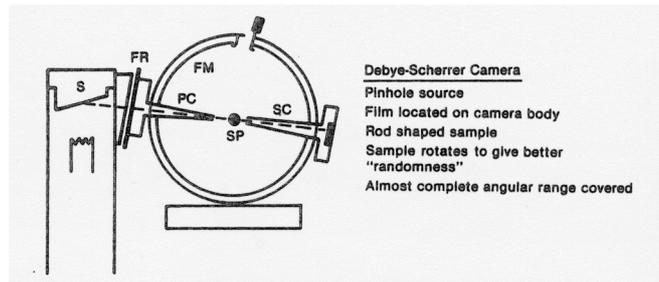
Bragg ipotizzò che i raggi X vengono riflessi specularmente dagli atomi posti sui piani paralleli del reticolo cristallino e che ognuno di essi riflette solo una frazione della radiazione incidente, giustificando in tal modo la penetrazione dei raggi X in profondità. Le immagini di diffrazione sono prodotte solo quando i raggi X riflessi da piani reticolari adiacenti si sommano costruttivamente. Affinché ciò avvenga la geometria del fenomeno, richiede che la differenza tra i cammini ottici dei raggi riflessi (A + B) da due piani paralleli sia pari ad un numero intero di lunghezze d'onda. Ossia si realizza interferenza costruttiva quando:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Legge di Bragg}$$

dove  $d$  rappresenta la distanza tra i due piani in esame, mentre  $n$  è l'ordine della diffrazione. Poiché  $\sin\theta \leq 1$  ne segue che  $\lambda \leq 2d$ , si fissa in tal modo il valore massimo che può avere la lunghezza d'onda della radiazione X utilizzabile.

### **Il diffrattometro Bragg-Brentano.**

P. Debye e P. Scherrer nel 1916-17 hanno costruito il primo diffrattometro per l'analisi di polveri policristalline. Il campione, posto al centro di una piccola camera circolare è investito da un fascio collimato di raggi X e lo spettro di diffrazione viene raccolto su una pellicola fotografica collocata all'interno della camera (Cfr. Figura 7).

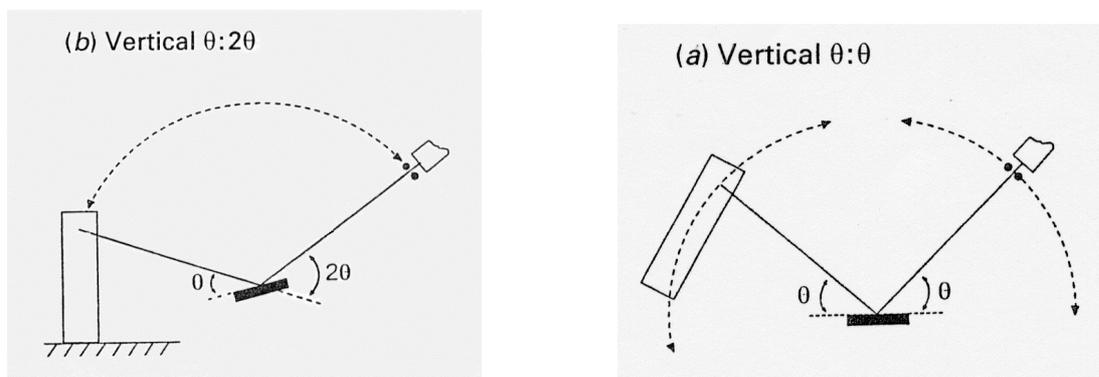


**Figura 7. Diffrattometro Debye-Scherrer [9].**

Un secondo tipo di diffrattometro fu proposto nel 1919–20 da H. Seemann e H. Bohlin e fu realizzato da A. Guiner e E. R. de Wolf nel 1937-39. L'idea alla base di questo diffrattometro è di collocare il campione e il rivelatore in modo tale che quest'ultimo possa raccogliere i fasci diffratti al loro punto di convergenza.

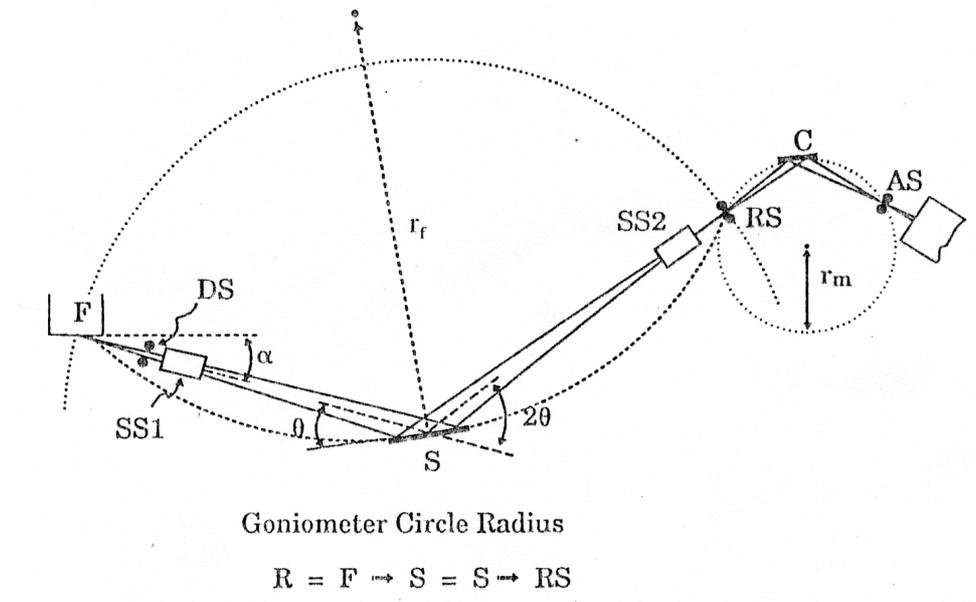
Attualmente tra le varie configurazioni strumentali proposte, la geometria “parafocalizzante” definita da W. H. Bragg e da J. C. M. Brentano (B-B) negli anni 1919, '21, '46 è quella maggiormente adottata in ragione della reciproca posizione di sorgente, campione e rivelatore [14].

Le geometrie strumentali più utilizzate per questa configurazione sono la riflessione  $\theta/2\theta$  (campione/rivelatore) e la riflessione orizzontale  $\theta/\theta$  (sorgente/rivelatore), dove il campione è mantenuto fermo, quest'ultima utilizzata principalmente per i liquidi (Cfr. Figura 8).



**Figura 8. Possibili configurazioni dei diffrattometri per polveri [9].**

Il componente principale di un diffrattometro Bragg-Brentano è il goniometro a due assi  $\theta/2\theta$ . La raccolta spettrale avviene mediante una scansione del campione e del rivelatore con velocità angolari pari rispettivamente a  $\theta$  e  $2\theta$ .



**Figura 9. Diffrattometro Bragg-Brentano [9].**

Sul goniometro (Cfr. Figura 9) sono posti i seguenti componenti:

- La sorgente (**F**) di raggi X, tipicamente un tubo al Rame (Cu).
- Una fenditura (**DS**) che controlla la forma geometrica del fascio e quindi l'intensità che incide sul campione.
- Una fenditura Soller (**SS1**) che minimizza la divergenza assiale del fascio primario.
- Il campione (**S**) è posto al centro del goniometro (asse  $\theta$ ).
- Un'eventuale seconda fenditura Soller (SS2) che controlla ulteriormente la divergenza del fascio diffratto.
- Una fenditura ricevente (**RS**) controlla la risoluzione della radiazione diffratta.
- Un monocromatore curvo, usualmente di Grafite pirolitica, posto in (**C**) elimina la  $K_{\beta}$  e la fluorescenza del campione.
- Una fenditura di anti-scattering (**AS**) è posta davanti al rivelatore che misura l'intensità della radiazione diffratta.

Il diffrattometro Bragg-Brentano in uso presso i Laboratori di Frascati ha la geometria di Figura 10 ed è stato utilizzato nelle due configurazioni: con filtro di Ni (a) e con monocromatore secondario (c) (Cfr. Pag. 4).

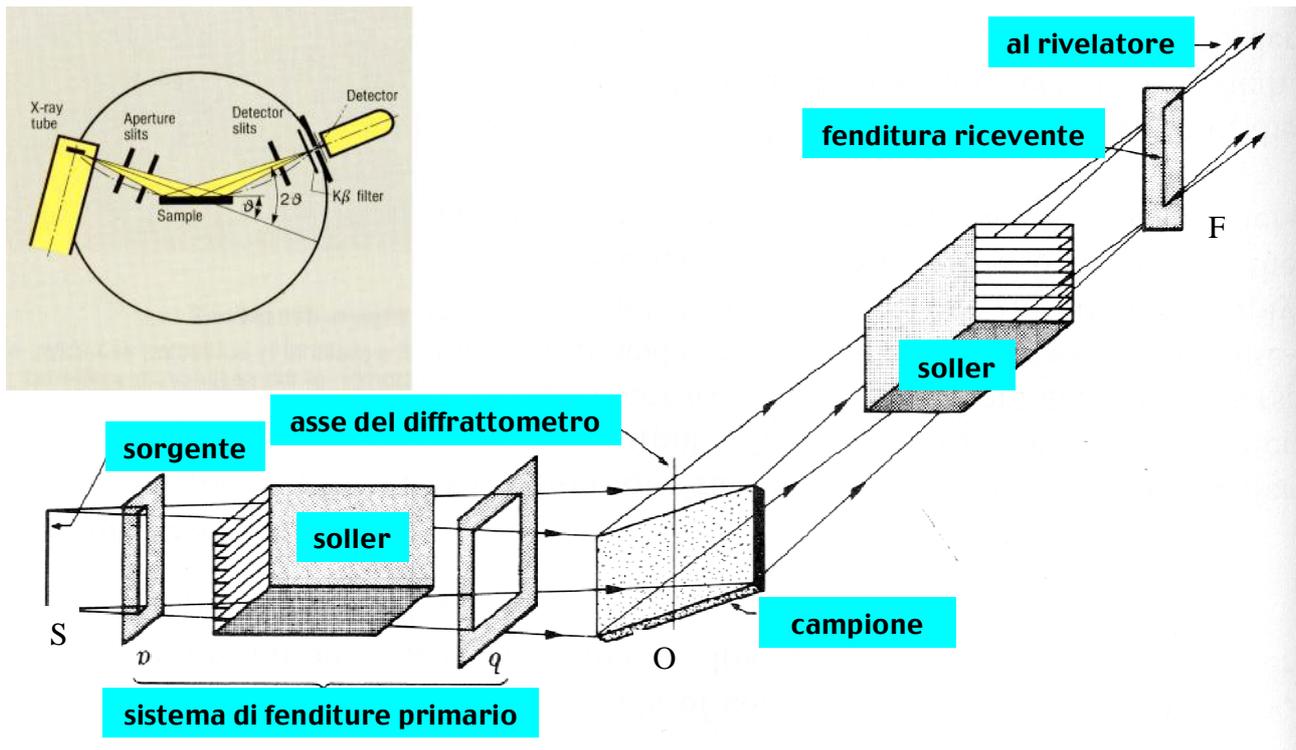


Figura 10. Schema di un diffrattometro Bragg-Brentano [10].

Tutti i componenti del diffrattometro sono fissati ad un goniometro che regola la rotazione del campione e del rivelatore con rapporto di movimentazione  $\theta/2\theta$ .

La posizione dei componenti sul goniometro è tale che le distanze sorgente-campione e campione-fenditura di raccolta sono sempre uguali. Sorgente e fenditura di raccolta descrivono una circonferenza “*cerchio goniometrico*” avente centro sul campione e raggio fisso pari a  $R = SO = OF$ .

La geometria dello strumento determina anche una seconda circonferenza “*cerchio focale*”, di raggio ( $r$ ) variabile durante la scansione, individuata da sorgente, campione e fenditura di raccolta.

In Tabella 6 si riportano le principali caratteristiche del goniometro Seifert in uso presso i Laboratori Nazionali di Frascati.

<b><i>Dati tecnici:</i></b>	
<i>Risoluzione</i>	$0.0000781^\circ$
<i>Velocità motori</i>	$0.01-10^\circ/s$
<i>Accelerazione motori</i>	$0.01-100^\circ/s^2$
<i>Deviazione assiale e radiale</i>	$\leq 0.01 \text{ mm}$
<i>Ripetibilità</i>	$\leq 0.0005^\circ \approx 2 \text{ arc}(s)$
<i>Accuratezza assoluta</i>	$\leq 0.008^\circ \approx 30 \text{ arc}(s)$

Tabella 6. Dati tecnici del goniometro Seifert in uso presso i LNF.

La geometria Bragg-Brentano, appena descritta, è anche detta “parafocalizzate” poiché il fascio di raggi X uscente dalla sorgente viene diffratto dal campione che è posto tangenzialmente al *cerchio focale*, di conseguenza i raggi diffratti dai punti estremi del campione non cadono al centro della fenditura di raccolta introducendo così, un’aberrazione dei picchi di diffrazione sottoforma d’allargamento.

### **Aberrazioni spettrali**

Le tre principali aberrazioni che determinano la forma dei profili di diffrazione sono:

1. **Campione piatto**: Questo tipo d’errore è determinato dalla superficie del campione che non giace lungo il cerchio focale ma ne risulta tangente. Lo spostamento del massimo dei picchi è quantificabile mediante la relazione:

$$\Delta 2\theta = -1/6 \alpha^2 \cos\theta$$

dove  $\alpha$  è l’apertura della fenditura che controlla la divergenza. Il compromesso pratico che si cerca di ottenere è quello di utilizzare una fenditura abbastanza larga tale da fornire un’intensità ragionevole mantenendo l’aberrazione entro limiti accettabili.

2. **Trasparenza del campione**: Quest’errore è causato dal fascio primario che penetra in profondità, perciò i raggi diffratti dalla superficie vengono a cadere in un punto diverso rispetto ai raggi diffratti dal fondo del campione.

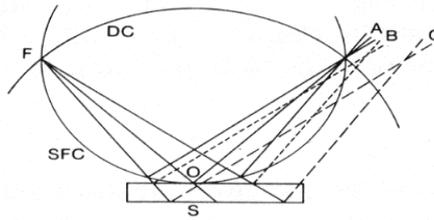
Tale errore aumenta con il diminuire del coefficiente d’assorbimento lineare del materiale. Per i campioni con valori modesti di tale coefficiente, come i composti organici, lo spostamento dei picchi può raggiungere anche il decimo di grado. Per tale ragione, specie di questo tipo necessitano di essere preparate in sezioni sottili in modo da ridurre al minimo tale effetto.

3. **Posizionamento del campione**: Sebbene i moderni diffrattometri garantiscono una notevole accuratezza nel posizionamento del campione rispetto al centro del goniometro, può accadere che la superficie del campione e l’asse geometrico centrale di rotazione non coincidano perfettamente.

Questo comporta uno spostamento nella posizione dei picchi secondo la relazione:

$$\Delta 2\theta = -2s \cos\theta / R$$

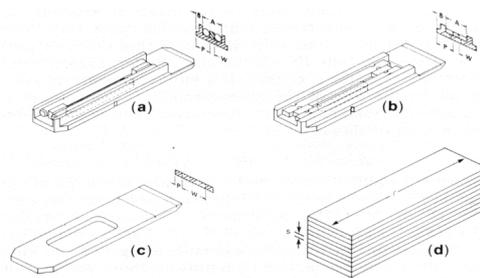
dove  $s$  è lo spostamento del campione rispetto al centro di rotazione (Cfr. Figura 11).



**Figura 11. Aberrazioni sistematiche: a = campione piatto, b = trasparenza del campione, c = spostamento del campione [15].**

## **Fenditure**

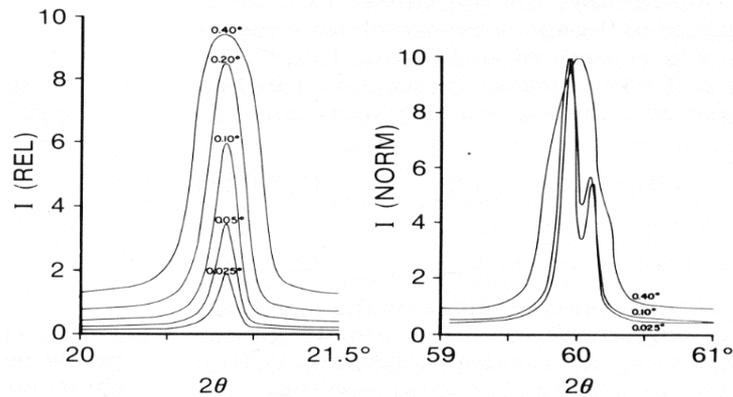
Altri componenti che influenzano la qualità e la forma dei picchi di diffrazione sono i diversi tipi di fenditure: la fenditura di divergenza, la fenditura ricevente e le fenditure di Soller (Cfr. Figura 12).



**Figura 12. a, b, c, tre tipologie di fenditure. d fenditura di Soller [14].**

La divergenza del fascio primario, nel piano normale all'asse del goniometro, è determinata dalle fenditure collocate in uscita del tubo a raggi X, mentre quella del fascio diffratto è limitata dalle fenditure poste davanti al rivelatore.

Il primo sistema di fenditure determina la porzione di superficie del campione irradiata e quindi controlla l'intensità, mentre il sistema di fenditure posto davanti al rivelatore determina la risoluzione. Naturalmente non ha senso operare con fenditure molto diverse tra loro, la scelta sarà dettata dalla risoluzione dei picchi che si vuole ottenere. La fenditura posta tra la sorgente e il campione ha la funzione di limitare il fascio primario, in modo da ottimizzare la superficie investita dalla radiazione evitando di colpire, per quanto possibile, il porta-campione. La fenditura ricevente ha effetti sulla larghezza e l'intensità dei profili dei picchi. In generale all'aumentare dell'intensità diminuisce la risoluzione, e viceversa (Cfr. Figura 13).



**Figura 13. Effetto della fenditura sull'intensità e sulla risoluzione di un profilo [14].**

In Figura 13 si mostrano gli effetti sull'intensità e sulla larghezza dei picchi ottenuti usando differenti fenditure riceventi.

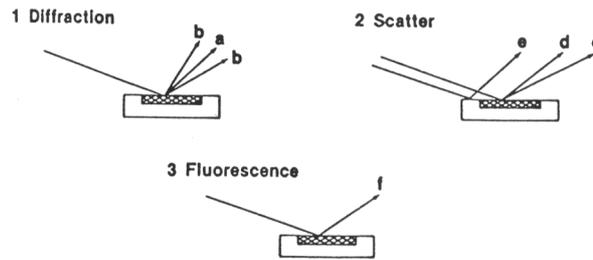
Quando la larghezza della fenditura è più piccola della larghezza del fascio, l'intensità si riduce drasticamente mentre si ottiene un marginale miglioramento nella risoluzione del doppietto  $K\alpha_1/K\alpha_2$ . Viceversa se la fenditura è più larga del fascio, si ottiene un incremento nell'intensità e un notevole peggioramento nella risoluzione. E' sperimentalmente provato che per garantire condizioni ottimali di risoluzione ed intensità l'apertura della fenditura deve essere confrontabile con l'ampiezza del raggio diffratto.

Il fascio primario possiede anche una notevole divergenza assiale che è limitata dalle fenditure di Soller, una serie di sottili lastre metalliche (generalmente di Molibdeno o Tantalio) poste parallelamente tra loro. Vengono posizionate prima e dopo il campione e sono in grado di limitare la divergenza naturale del fascio primario e del secondario.

### **Monocromatore**

Per diminuire il fenomeno della divergenza si può utilizzare, invece delle Soller, un monocromatore. Naturalmente in entrambi i casi il guadagno che si ottiene nella qualità del profilo dei picchi è accompagnato da una perdita d'intensità.

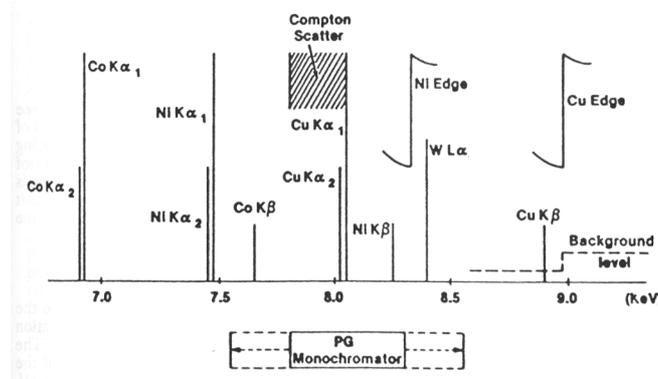
Per meglio evidenziare il ruolo del monocromatore è bene ricordare che l'interazione tra la radiazione X e il campione produce tre diversi fenomeni: diffrazione, "scattering" e fluorescenza (Cfr. Figura 14).



**Figura 14. Effetti dei raggi X con campione e porta-campione [12].**

Tutti e tre questi fenomeni contribuiscono a determinare la forma dello spettro di diffrazione costituito da una serie di picchi sovrapposti ad una linea di fondo (*background*). La forma dei picchi è determinata dalla lunghezza d'onda della sorgente utilizzata e dalla policromaticità residua presente nel fascio primario. Al fondo contribuiscono lo “*scattering*” del campione, del porta-campione e dell'aria. Inoltre quando la radiazione primaria possiede sufficiente energia da eccitare gli atomi del campione, anche la fluorescenza contribuisce al fondo.

A tal proposito il monocromatore è uno dei dispositivi in grado di attenuare la policromaticità della radiazione e consiste di un cristallo, tipicamente di Grafite pirolitica, montato e orientato in modo tale da selezionare la lunghezza d'onda desiderata (Cfr. Figura 15).



**Figura 15. Banda passante di un monocromatore di Grafite pirolitica [9].**

Il monocromatore può essere collocato sia tra la sorgente e il campione che tra il campione e il rivelatore, andando ad agire sul fascio incidente nella prima configurazione e sul fascio diffratto nella seconda. Quest'ultima configurazione, in cui la fenditura ricevente, il monocromatore e il detector sono collocati sul braccio  $2\theta$  e posti a distanze reciprocamente fisse e coincidenti, è la più diffusa poiché il monocromatore sopprime anche l'eventuale radiazione di fluorescenza. Il monocromatore permette di ridurre notevolmente la radiazione di fondo e di ottenere un migliore rapporto picco-fondo a spese di una perdita d'intensità.

In Tabella 7 si riportano le principali caratteristiche del monocromatore di Grafite pirolitica posto sul braccio secondario del diffrattometro Bragg-Brentano da noi usato.

<b><i>Monocromatore secondario tipo Johann:</i></b>	<i>Grafite pirolitica</i>
<i>Piano riflettente (h,k,l)</i>	002
<i>Dimensioni del cristallo / raggio</i>	20 mm x 15 mm / 220 mm
<i>Angolo di lavoro</i>	$\theta = 13.19^\circ$
<i>Distanza focale</i>	50.2 mm

**Tabella 7. Principali caratteristiche del monocromatore di Grafite pirolitica da noi utilizzato.**

## **MISURE XRF e XRPD**

Per acquisire le conoscenze necessarie alla fase sperimentale di questa tesi e per familiarizzarsi con le procedure d'elaborazione qui sotto elencate:

- 1° Utilizzo del diffrattometro per polveri e del relativo programma di gestione.
- 2° Uso del programma "Analyze" d'elaborazione dati ed identificazione delle fasi.
- 3° Impiego del programma "MAUD" d'analisi spettrale col metodo Reitveld.
- 4° Utilizzo dei database disponibili ICSD e JCPDS.

si è deciso di analizzare alcuni campioni di minerali naturali provenienti dalla Grotta Nera in provincia dell'Aquila.

### **Campioni minerali naturali: Grotta Nera (AQ)**

Il Laboratorio di Microbiologia dell'Aquila svolge ricerche nel settore della Geo-microbiologia studiando l'interazione tra i processi di metabolismo dei microbi e la presenza di minerali in ambienti naturali [16]. Nell'ambito di questi studi è stata richiesta l'analisi diffrattometrica di quattro campioni estratti da siti diversi all'interno della Grotta Nera (AQ). In particolare è stato chiesto di:

- Determinare le fasi presenti nei campioni.
- Di fornirne l'eventuale composizione percentuale delle concrezioni che caratterizzano tale grotta.

All'interno della Grotta Nera sono presenti estesi depositi di “*moon milk*” (latte di luna), concrezioni particolarissime dal colore bianco avorio che rivestono interamente la cavità della grotta e che spesso danno origine a stalattiti dal caratteristico aspetto ricurvo (Cfr. Figura 16).



**Figura 16. Depositi di “*moon milk*”. A sinistra: all'interno della cavità della grotta. A destra: sotto forma di stalattiti.**

Il “*moon milk*” è un agglomerato di sostanze microcristalline dall'aspetto soffice e plastico costituito da una fase solida, composta principalmente da Carbonato di Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) oltre che da Carbonato di Magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) e residui insolubili, tipo Silice dispersa in una fase liquida acquosa.

Il “*moon milk*” può subire modifiche strutturali a seguito di due diversi fenomeni: l'idratazione e la percolazione.

L'idratazione può diminuire a seguito dell'evaporazione della fase acquosa, poiché l'umidità dell'ambiente, per quanto alta, non è mai pari al 100 %. A seguito dell'evaporazione della fase acquosa si stabilisce un equilibrio dinamico tra la quantità d'acqua che evapora e l'apporto d'acqua al “*moon milk*”. Se arriva acqua in eccesso questa percola mentre se l'evaporazione è superiore all'apporto d'acqua si ha disidratazione e il “*moon milk*” diventa secco e poroso.

A seguito di un fenomeno chimico come la percolazione la composizione del “*moon milk*” subisce un'evoluzione, ovvero si riscontra una diminuzione nella concentrazione di  $\text{MgCO}_3$  e di silicati poiché la solubilità di entrambi in acqua pura è molto superiore a quella dei carbonati di Calcio.

I campioni che ci sono stati forniti, sono stati raccolti in punti differenti della Grotta Nera:

- Due dall'ingresso: 2GRNPIN01, GRNRI\_01.
- Uno dal centro: GRNPCR01.
- Uno dalla fine: GRNRF\_01.

Questi campioni senza preliminare essiccazione, sono stati analizzati così come ricevuti, tramite diffrazione a raggi X e gli spettri raccolti sono stati successivamente elaborati con il programma

Analyze [2] per effettuare l'analisi qualitativa e con il programma MAUD [4] per l'analisi quantitativa.

### ***Analisi qualitativa con “Analyze”***

Il programma Analyze è un programma d'elaborazione e valutazione generale degli spettri di polveri ottenuti tramite diffrazione a raggi X. E' dotato di un vasto “*database*” che permette di identificare i picchi, di ottenere informazioni sulle fasi presenti, di determinare i parametri reticolari, ecc. Prima di procedere nell'identificazione dei picchi, il programma consente di apportare alcune correzioni allo spettro quali ad esempio:

- Determinazione e sottrazione del fondo. L'andamento del fondo da sottrarre può essere di tipo lineare o può essere calcolato attraverso una funzione “*cubic spline*”.
- “*Smoothing*”, basato sull'algoritmo di Savitzky & Golay, consente di ridurre il livello del rumore spettrale. Tuttavia quest'operazione va eseguita con attenzione poiché determina sempre una diminuzione d'intensità ed un allargamento dei profili. E' possibile scegliere il numero di cicli di “*smoothing*” che si vogliono effettuare senza alterare troppo la forma dello spettro.
- Correzione della posizione dei picchi basata su uno “*standard*”. Tale correzione si può compiere utilizzando, come standard, i dati forniti dalla scheda di una fase nota sicuramente presente nello spettro il cui profilo si accordi con quello sperimentale, oppure miscelando al campione incognito una polvere “*standard*”. L'eventuale correzione dello spettro si può realizzare con interpolazione: lineare, “*cubic spline*” o polinomiale.

Una volta eseguite tali correzioni si può procedere alla ricerca dei picchi: “*peak search*”. Per compiere quest'operazione si devono preliminarmente identificare la posizione angolare  $2\theta$  e l'intensità di ciascun picco presente nello spettro. Tale identificazione è effettuata fissando la soglia d'intensità minima che può avere un picco per poter essere considerato tale dal programma.

Il riconoscimento delle fasi presenti “*peak match*” costituisce l'ultimo passaggio. Il programma seleziona al massimo le tre righe più intense oppure le tre righe poste a più basso angolo utilizzando il database JCPDS di cui è fornito.

Due fattori di qualità: il SOM (*Score of Matches*) e il FOM (*Function of Merit*) consentono di identificare le fasi presenti all'interno del campione in esame. Il valore ottimale del SOM è pari a

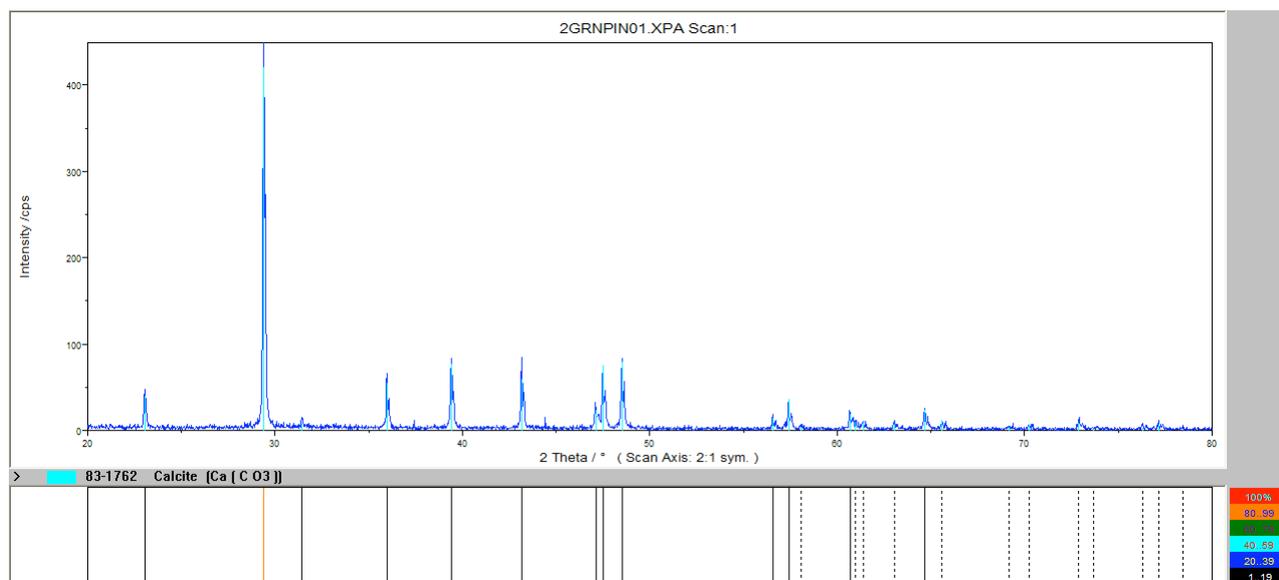
1.0 mentre quello del FOM è pari a 0.0, e nella ricerca automatica delle fasi il calcolatore esclude quelle fasi il cui SOM è superiore o uguale 3.

La cosa importante da sottolineare nel processo d'identificazione è il ruolo fondamentale dell'operatore. Infatti, se è pur vero che il "database" ricerca, in base allo spettro sperimentale, le fasi e le ordina secondo criteri di qualità, sta all'operatore scegliere quali tra esse possono essere presenti. Questa scelta, il più delle volte non è ne immediata ne ovvia stante l'ampio database di cui è fornito Analyze, perciò bisogna tener conto di numerosi fattori quali: la tipologia del campione in esame (inorganico, organico, ceramico, polimero, ecc), la sua provenienza, la temperatura di formazione ed eventuali reazioni avvenute. Oggi giorno esistono programmi di Search-Match più sofisticati che utilizzano algoritmi di Genetica in grado di operare con maggiore efficienza, rapidità e affidabilità del risultato.

In Figura 17-18 si riportano gli spettri e le relative fasi riconosciute per due dei quattro campioni estratti dalle differenti zone della Grotta Nera:

➤ **Campione: 2GRNPIN01**

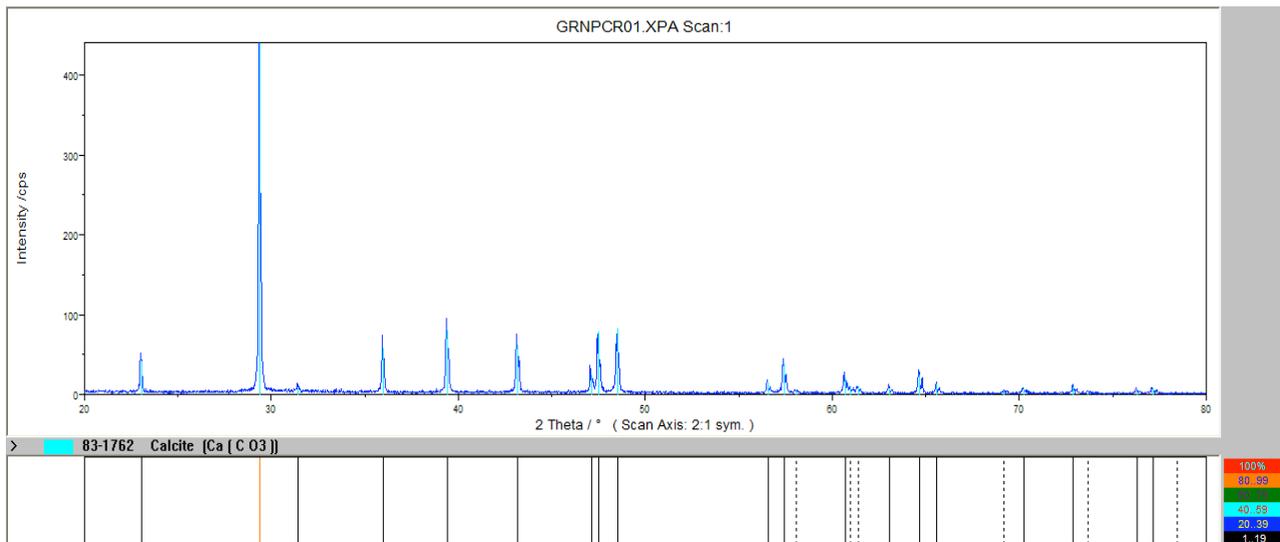
SOM = 2.143 FOM = 0.057



**Figura 17. Spettro a raggi X del campione 2GRNPIN01- fase presente: calcite / scheda 83-1762.**

➤ **Campione: GRNPCR01**

SOM = 1.462 FOM = 0.547



**Figura 18. Spettro a raggi X del campione GRNPCR01 - fase presente: calcite / scheda 83-1762.**

Fra tutte le 23 schede fornite dal “Database” JCPDS per la Calcite: (1-837, 2-263, 2-269, 3-569, 3-593, 3-596, 3-612, 3-760, 4-636, 4-637, 5-586, 24-27, 47-1743, 72-1214, 72-1650, 72-1651, 72-1652, 72-1937, 81-2027, 83-577, 83-578, 83-1762, 86-174) il migliore accordo è stato riscontrato con la scheda 83-1762, relativa ad un campione naturale proveniente dall’Islanda di cui si riportano i dettagli in Tabella 8:

<b>83-1762</b>	<b>Quality: calc.</b>	<b><math>\lambda = 1.540598</math></b>
<b>Calcite</b>		
<b>CaCO<sub>3</sub></b>		
<b>Sys: Rhombohedral</b>	<b>S.G.: R-3c</b>	
<b>a = 4.98960</b>	<b>c = 17.06100</b>	
<b>Z = 6</b>	<b>Dx 2.711</b>	
<b>Comment: Specimen from Iceland</b>		
<b>Mwt: 100.09</b>	<b>Volume: 367.85</b>	

**Tabella 8. – Scheda JCPDS 83-1762 relativa alla Calcite che ha fornito il migliore accordo nel riconoscimento delle fasi.**

Contrariamente alle attese, gli spettri sopra riportati evidenziano come la Calcite è l’unica fase presente non essendovi traccia ne di MgCO<sub>3</sub> ne di Silicati, ponendo altresì in luce l’estrema purezza del deposito naturale nella Grotta Nera, dove per motivi di tutela ambientale è vietato l’accesso ai turisti.

Nei grafici di Figura 17 e 18 la leggenda delle intensità, in basso a destra, pone in evidenza come vi è perfetta coincidenza di posizione e d'intensità fra righe teoriche e profili sperimentali. Per evitare di alterare lo spettro si è sempre limitato lo "smoothing" a solo 1-2 cicli e non si è effettuata alcuna correzione preliminare sulla posizione dei picchi. La perfetta coincidenza angolare tra le righe sperimentali e teoriche, indica l'estrema precisione e l'ottimo allineamento strumentale, tale risultato è stato confermato anche nelle successive misure XRPD.

### **Analisi quantitativa con "MAUD"**

Il programma MAUD [3] permette di eseguire un'analisi quantitativa delle fasi utilizzando il metodo Rietveld. Per fare uso di tale metodo è richiesta a priori la conoscenza, per ciascuna delle fasi presenti nel campione, della struttura cristallografica, ovvero: il gruppo spaziale, le specie atomiche presenti, i siti occupati e i parametri reticolari ricavati dalle schede presenti nel database ICSD in formato CIF. Il metodo iterativo di Rietveld, ad ogni passaggio, minimizza la somma dei pesi e la differenza quadratica media tra l'intensità osservata dello spettro e quella calcolata, fornendo ad ogni ciclo, il valore d'alcuni fattori che permettono di valutarne la qualità [17]:

$$R_w = \{ \sum w_j | I_{j(o)} - I_{j(c)} |^2 / \sum w_j I_{j(o)}^2 \}^{1/2}$$

$$R_{exp} = \{ (N-P) / \sum w_j I_{j(o)}^2 \}^{1/2}$$

dove  $I_{j(o)}$  e  $I_{j(c)}$  sono rispettivamente l'intensità osservata e calcolata al passo j-esimo,  $w_j$  è il peso,  $N$  è il numero di punti e  $P$  il numero di parametri usati per il "fit".

Il rapporto (Goodness of Fit) tra questi due fattori esprime la bontà del "fit":

$$GOF = R_w / R_{exp} \rightarrow 1.0$$

In diffrazione il profilo di un picco, è determinato dalla convoluzione tra i parametri della sorgente  $X$ , i parametri strumentali ed i parametri del campione ed è rappresentato da una funzione di Voigt: convoluzione di una funzione lorenziana ( $L$ ) e di una funzione gaussiana ( $G$ ).

L'uso della Voigt è poco pratico per cui si utilizza, in sua vece, la Pseudo-Voigt come somma di una lorenziana ( $L$ ) e di una gaussiana ( $G$ ), dove  $\eta$  ed  $(1-\eta)$  determinano il rapporto tra le due componenti:

$$P(x) = \eta L(x) + (1-\eta) G(x)$$

Il programma MAUD possiede un database iniziale con le 90 fasi più comuni, questo ci ha obbligato ad integrarlo ricorrendo al database ICSD e ai dati cristallografici reperibili su Internet in due siti:

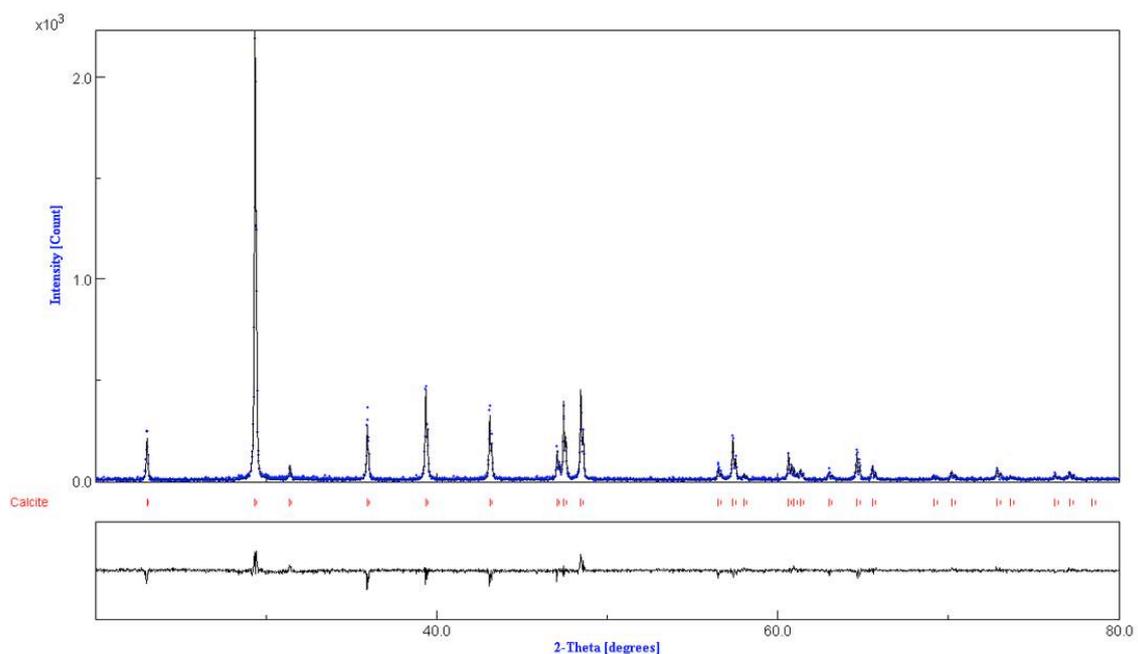
- American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>).

- International Mineralogical Association ([www.ima-mineralogy.org/archives/CCM-temp-website/MinClass.pdf](http://www.ima-mineralogy.org/archives/CCM-temp-website/MinClass.pdf)).

Vogliamo qui enfatizzare le notevoli difficoltà che si riscontrano nell'impiego di questo programma. MAUD è un programma potentissimo, che permette di effettuare numerose valutazioni: analisi quantitativa, determinazione dei parametri strutturali, determinazione della granulometria, determinazione degli sforzi, ecc. Purtroppo attualmente il programma non è dotato di un manuale completo ed esaustivo, ma sono sfornite solo un paio d'applicazioni esemplificative. Si è quindi reso necessario uno studio preliminare ed approfondito del programma che consentisse di capire la procedura ottimale e la sequenza corretta di passi da eseguire per ottenere una precisa analisi quantitativa. Gli spettri dei campioni provenienti dalla Grotta Nera sono stati elaborati con il programma MAUD, non per eseguire un'analisi quantitativa vista la presenza di un'unica fase, ma per ricavare informazioni sui parametri reticolari della calcite naturale e confrontarli con quelli forniti dal database JCPDS. In Figura 19 si riporta lo spettro Rietveld calcolato (nero) e quello osservato (blu), e nella zona sottostante la loro differenza. Si noti il perfetto accordo nella posizione dei picchi ed il buon accordo nelle rispettive intensità. Tale accordo è anche confermato dal valore che abbiamo ottenuto per il  $GOF = 1.2412$  prossimo al valore ottimale di 1. L'errore che si osserva in basso nel grafico di Figura 19, in corrispondenza del massimo di ciascun profilo, dipende dal fatto che la funzione Pseudo-Voigt pur simulando e descrivendo bene la Voigt è carente proprio nel punto di massimo.

➤ **Campione: Calcite**

GOF = 1.2412



**Figura 19. Calcite proveniente da Grotta Nera (AQ). Punti blu: spettro sperimentale. Linea nera: spettro Rietveld.**

Il metodo Rietveld fornisce i valori degli assi “a” e “c” della cella. Ad ogni ciclo di misura questi valori vengono elaborati e migliorati a partire da quelli tabellari della scheda scelta. Una volta terminata la procedura di affinamento è possibile confrontare i valori dei parametri reticolari ottenuti dal Rietveld ( $a_r$ ,  $c_r$ ), con quelli tabellari ( $a_t$ ,  $c_t$ ). Si noti l’ottimo accordo (Cfr. Tabella 9):

Valori Rietveld Grotta Nera	Valori Tabellari JCPDS 83-1762	$\Delta$ (Rietveld-Teorico)
$a_r = 4.98989$	$a_t = 4.98960$	0.00029
$c_r = 17.06875$	$c_t = 17.06100$	0.00775

**Tabella 9. Parametri reticolari per la cella della Calcite, confronto tra i valori Rietveld e tabellari.**

### **Campioni di argilla naturale e di reperti archeologici**

Nell’ambito di un progetto di ricerca avviato nell’ottobre del 2005 con la Facoltà di Scienze Umanistiche dell’Università di Roma “La Sapienza”, sono stati forniti numerosi frammenti di vasellame provenienti da due diversi santuari della città di “*Lavinium*”: il *Santuario Orientale* e quello di *Sol Indiges* [1].

Scopo dell’analisi XRD è quello di identificare le fasi presenti ed eventuali analogie diffrattometriche tra i campioni per agevolare una possibile identificazione della loro provenienza. Sospettando che alcuni campioni fossero stati prodotti in loco utilizzando argille presenti nella zona, c’è stato fornito un certo quantitativo d’argilla naturale da analizzare per determinare le fasi cristallografiche presenti.

Successivamente la stessa argilla verrà utilizzata, dopo opportuna purificazione, per realizzare una serie di piccoli campioni cotti a varie temperature comprese fra 600 e 1300 °C.

Durante la cottura delle argille avvengono numerose reazioni termiche che possono essere suddivise in due categorie [18]:

Reazioni che avvengono al di sotto dei 1000°C, relative alle trasformazioni dei singoli minerali:

- 400°C: Deidratazione.
- 400-900°C: Emissione d’acqua a seguito di de-idrossilazione, trasformazione del Quarzo  $\alpha$  in Quarzo  $\beta$ , decomposizione termica dei vari composti del Fluoro, decomposizione dei Carbonati con conseguente emissione di CO<sub>2</sub> e formazione d’ossidi quali CaO e MgO, fenomeni d’ossidazione e ossido-decomposizione.

Reazioni di sintesi che avvengono al di sopra dei 1000°C fra i vari componenti minerali.

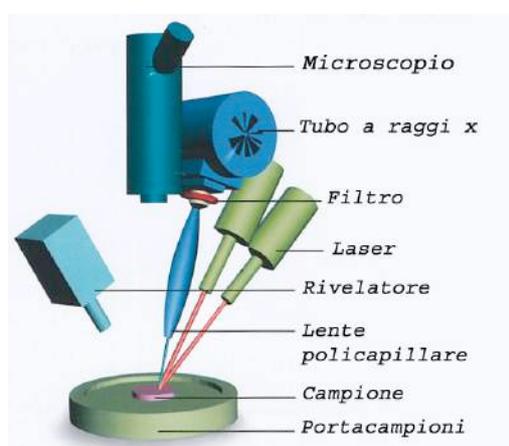
Per cui, successive misure XRPD dei campioni d'argilla cotti tra 600 e 1300 °C possono consentire, per confronto con gli spettri ottenuti da frammenti di vasi antichi, di determinare la temperatura di cottura e, cosa più importante, se la produzione è locale o di diversa provenienza.

L'attuale non disponibilità di un forno per la cottura di ceramiche in quest'intervallo di temperature ha obbligato a rinviare questa parte della ricerca.

Si è quindi affrontato uno studio preliminare dell'argilla così come ricevuta. La si è sottoposta ad essiccazione in forno a bassa temperatura ~ 80 °C, per eliminare l'acqua, successivamente la si è polverizzata a mano mediante mortaio d'agata. La polvere è stata collocata in un porta-campioni di "Plexyglass" avente dimensioni 18 x 28 x 1 mm, utilizzato sia per le misure di fluorescenza (XRF) e che per le misure diffrattometriche (XRPD).

### ***Analisi elementale di argilla naturale mediante fluorescenza X***

L'analisi di fluorescenza a raggi X è stata eseguita su numerosi campioni, in particolare nel caso dell'Argilla naturale, ci interessava ottenere informazioni qualitative che fossero d'ausilio al successivo riconoscimento delle fasi presenti negli spettri di diffrazione. Lo strumento in dotazione presso i Laboratori Nazionali di Frascati è uno Spettrometro per Microfluorescenza a raggi X il cui schema è mostrato in Figura 20 [19].

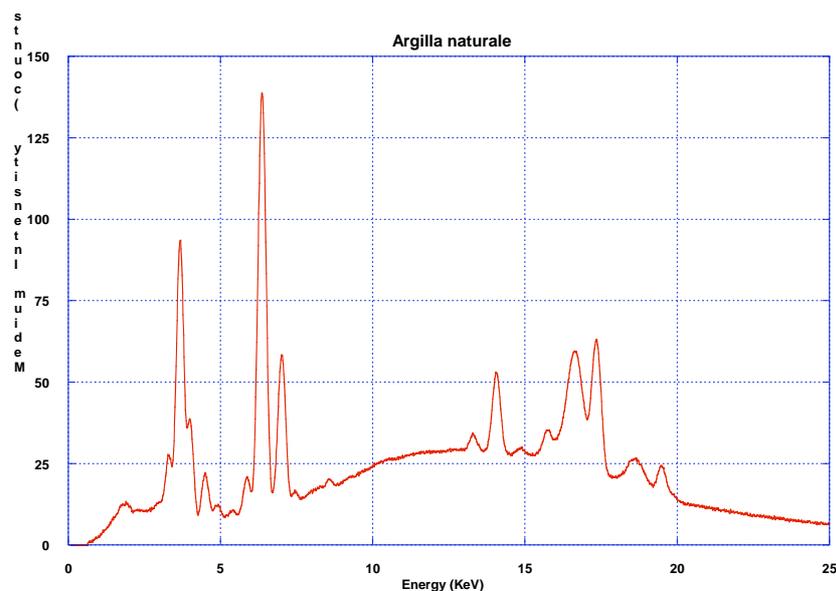


**Figura 20. Componenti di uno spettrometro per microfluorescenza.**

La particolarità di tale strumento è quella di utilizzare una lente policapillare in grado di focalizzare i raggi X fornendo una macchia focale sul campione con diametro < 100 µm. Il funzionamento di queste lenti si basa sulla "riflessione totale esterna" della radiazione X. Quando un fascio di raggi X si propaga all'interno di un capillare di vetro, con angolo inferiore all'angolo critico [ $\theta_c = 4 \text{ mrad}$  (0.21°) alla  $\lambda$  del Cu], viene completamente riflesso e non subisce fenomeni d'assorbimento [20].

Una volta posto il campione in esame sul porta-campioni, tramite l'utilizzo di un "joystick" è possibile regolare la quota di lavoro (z), determinata dal punto di coincidenza degli "spot" dei due diodi laser di allineamento e la posizione del punto (x, y) in cui si vuole effettuare la misura. In pochi minuti si ottiene uno spettro di fluorescenza dal quale è possibile individuare gli elementi presenti. Lo spettro è costituito da una serie di picchi posti a ben determinati valori d'energia, corrispondenti alle possibili transizioni (k, l, m) dovute all'interazione dei raggi X con il campione in esame. Ai profili determinati dagli elementi presenti nel campione, si sovrappongono profili spuri: di somma, di effetto Compton, e i picchi di fuga prodotti dal rivelatore a stato solido. Lo spettro che si ottiene fornisce l'intensità delle righe caratteristiche degli elementi presenti in funzione dei valori d'energia.

Il primo campione analizzato tramite Fluorescenza a raggi X è stata l'Argilla naturale. Sono state eseguite quattro misure in punti diversi della superficie per poter calcolare il valor medio delle intensità minimizzando gli effetti spuri (Cfr. Figura 21).

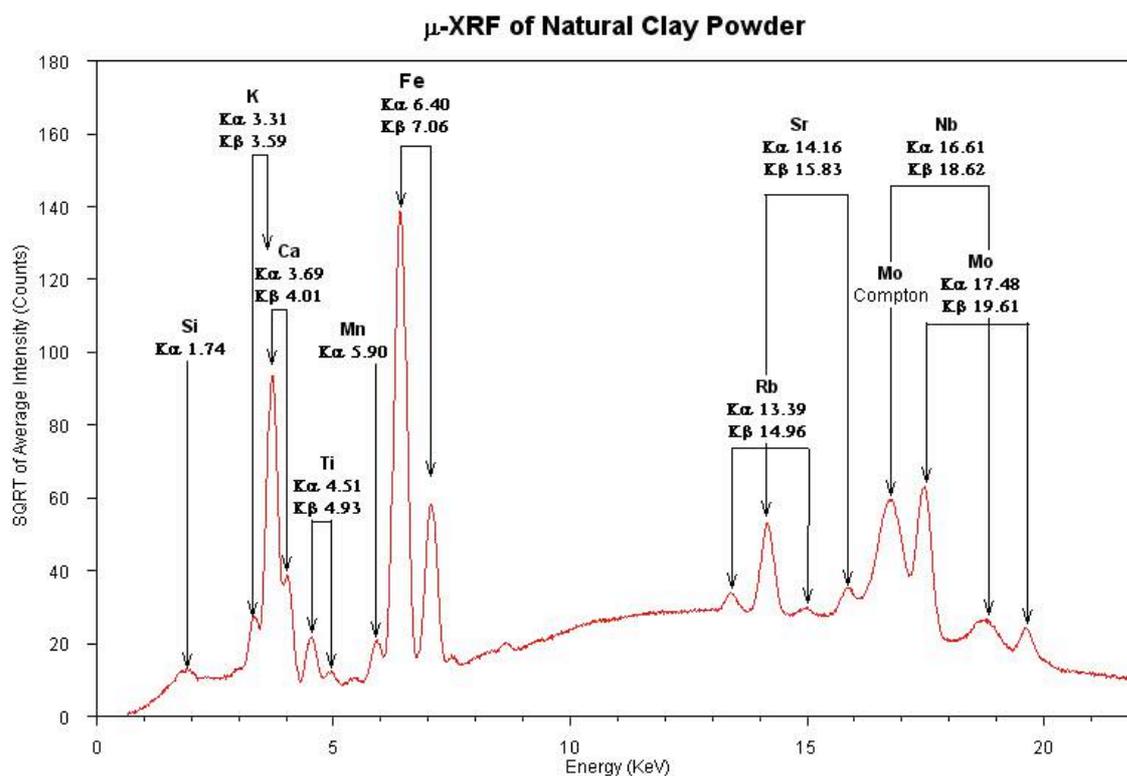


**Figura 21. Spettro XRF per l'Argilla naturale: Intensità media in funzione dell'energia.**

Da una prima analisi degli spettri e dopo aver identificato i vari elementi presenti, è risultato evidente un lieve errore di calibrazione nella scala delle energie (asse x). Per correggere tale errore si sono scelti 3 picchi corrispondenti ai seguenti elementi: Ca ( $K_{\alpha}$  3.69), Fe ( $K_{\alpha}$  6.40), Mo ( $K_{\alpha}$  17.48), e si è confrontato il loro valore tabellare in energia con quello sperimentale. La relazione lineare che sussiste tra le energie osservate e quelle teoriche per gli elementi considerati è:

$$y = 0.0049662 + 1.0068 x$$

Tale relazione ci ha consentito di correggere i valori delle energie ottenuti sperimentalmente, conferendo allo spettro una maggiore precisione (Cfr. Figura 22).



**Figura 22. Spettro XRF per l'Argilla naturale con identificazione degli elementi presenti.**

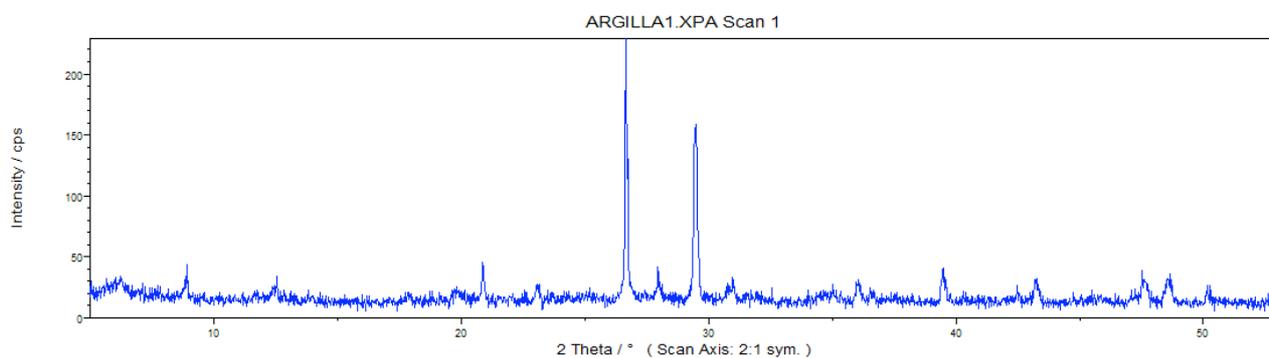
La presenza delle righe  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  del molibdeno è da attribuire alla sorgente X utilizzata e non al campione in esame. Nella Tabella 10 sono stati riportati i vari elementi identificati e dall'intensità delle rispettive righe si è dedotto la quantità presente.

<b>Elemento</b>	<b>Quantità stimata</b>	<b>Osservazioni</b>
<b>Fe</b>	Abbondante	
<b>Ca</b>	Abbondante	
<b>Si</b>	Medio-alta	Bassa sensibilità strumentale
<b>K</b>	Medio - bassa	
<b>Ti</b>	Tracce	
<b>Rb</b>	Tracce	
<b>Sr</b>	Medio- bassa	$K_{\beta}$ sovrapposta alla riga di fuga del Mo
<b>Nb</b>	Tracce	Effetto strumentale ?
<b>Mo</b>	--	Tubo a raggi X

**Tabella 10. Elementi presenti nel campione Argilla naturale e quantità stimata.**

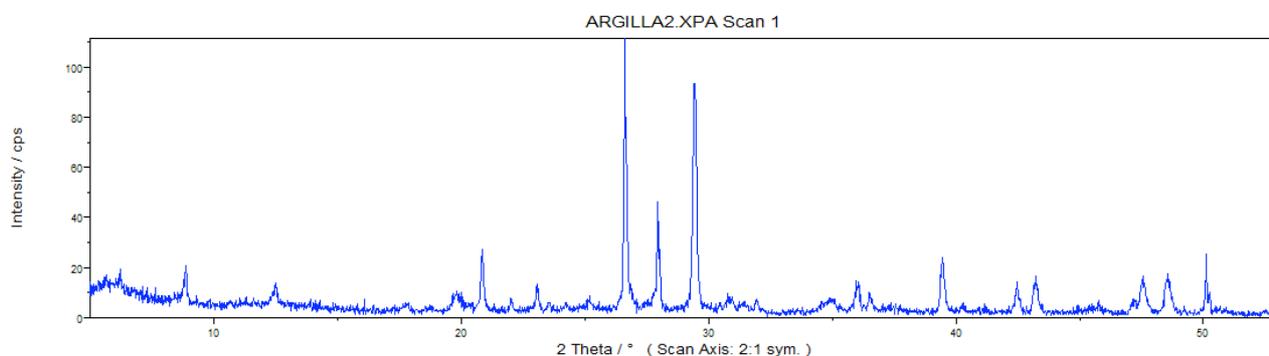
## **Analisi diffrattometrica e qualitativa di argilla naturale**

Successivamente all'analisi di fluorescenza X, il campione è stato analizzato con il diffrattometro per polveri nella stessa configurazione (a), con filtro di Ni, utilizzata per i campioni provenienti dalla Grotta Nera (AQ) (Cfr. Pag. 4). Lo spettro ottenuto in  $2\theta$  da  $3^\circ$  a  $53^\circ$  è mostrato in Figura 23 ed evidenzia come l'Argilla naturale possiede numerosi picchi, molti dei quali poco intensi e poco risolti anche a causa del livello del rumore superiore ai 20 conteggi/sec (cps). Un successivo aumento del tempo di raccolta non ha migliorato la qualità dello spettro e la sovrapposizione del fondo ai picchi continua a rendere la ricerca delle fasi difficoltosa.



**Figura 23. Spettro XRPD dell'argilla naturale ottenuto utilizzando il filtro di Nichel.**

Per tali ragioni si è reso opportuno utilizzare il diffrattometro nella configurazione (c) con monocromatore secondario di Grafite pirolitica posto sul braccio  $2\theta$  (Cfr. Pag.4) rimuovendo il filtro di Nichel. L'uso del monocromatore permette di migliorare il rapporto picco-fondo, eliminando l'eventuale fluorescenza del fascio diffratto a spese di una riduzione d'intensità. In questo modo migliorando il rapporto segnale/rumore si ottiene uno spettro più pulito, con un livello del fondo più basso e con una maggiore risoluzione dei picchi (Cfr. Figura 24).



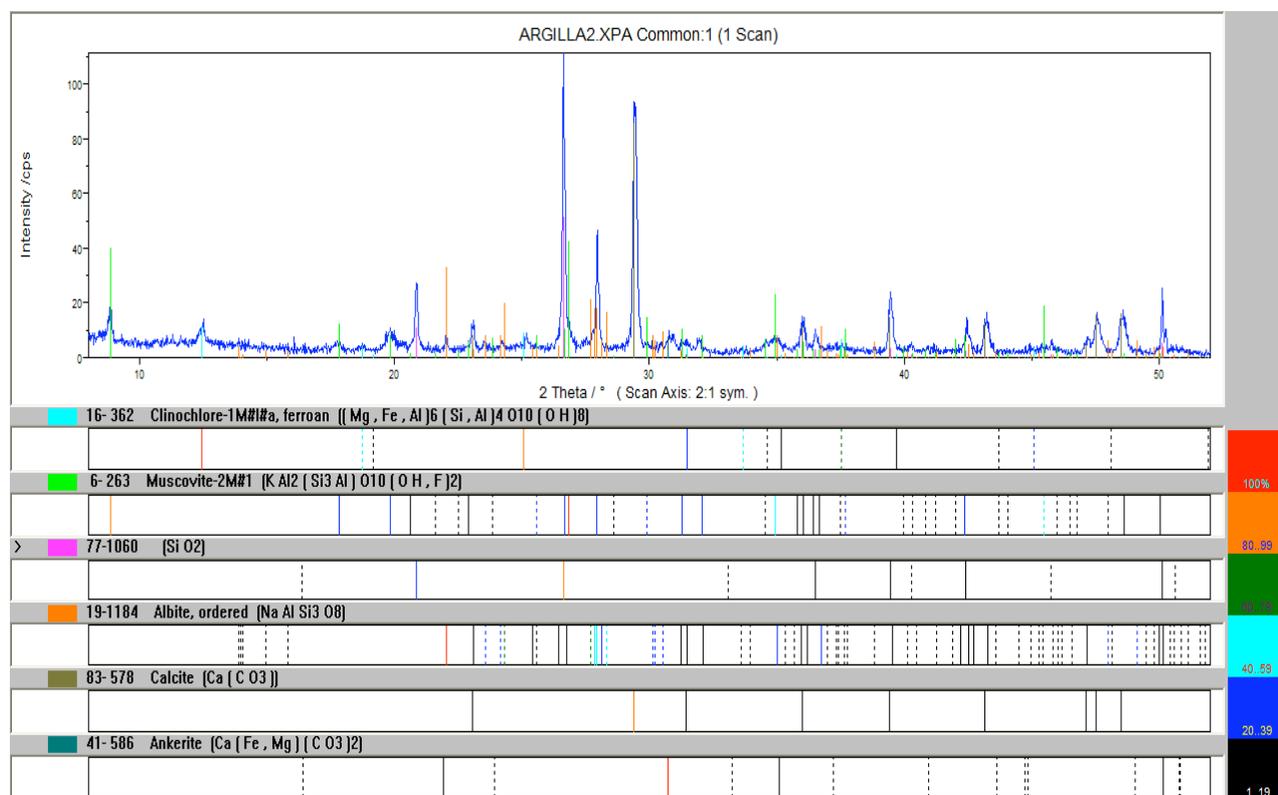
**Figura 24. Spettro XRPD dell'Argilla naturale ottenuto utilizzando un monocromatore di Grafite pirolitica.**

Lo spettro è stato raccolto con passo di scansione di  $0.02^\circ$  nella zona spettrale da  $3^\circ$  a  $53^\circ$  con tempo di raccolta di 5 sec/passaggio. Per compensare la minore sensibilità strumentale ad angoli elevati è stata eseguita una successiva raccolta da  $53^\circ$  a  $65^\circ$  con 10 sec/passaggio.

Osservando lo spettro in Figura 24, si nota la presenza di numerosi picchi, indice che il campione è formato da più fasi. La zona spettrale da  $3^\circ$  sino a  $15^\circ$ - $18^\circ$  presenta una linea di fondo decrescente determinata dalla presenza nell'Argilla naturale non purificata di una fase amorfa.

Per la successiva analisi qualitativa tramite "Analyze" le due zone  $3^\circ$  -  $53^\circ$  e  $53^\circ$  -  $65^\circ$  sono state unite in un unico spettro con l'intensità riportata sempre in conteggi/sec (cps). In questo modo sono state identificate le seguenti fasi (Cfr. Figura 25): **Calcite**  $\text{CaCO}_3$ , **Quarzo**  $\text{SiO}_2$ , **Muscovite**  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ , **Albite**  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , **Clinoclorite**  $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , **Ankerite**  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ .

Molti degli elementi presenti non compaiono nello spettro XRF poiché l'analisi di fluorescenza non consente di osservare le righe caratteristiche degli elementi leggeri: H, He, C, O, F, Mg e Al. Mentre gli elementi Ferro, Silicio, Calcio e Potassio sono sicuramente presenti in entrambe le analisi (XRF, XRPD).



**Figura 25. Spettro a raggi X del campione di Argilla naturale e riconoscimento delle fasi presenti: Calcite, Albite, Quarzo, Muscovite, Clinoclorite, Ankerite.**

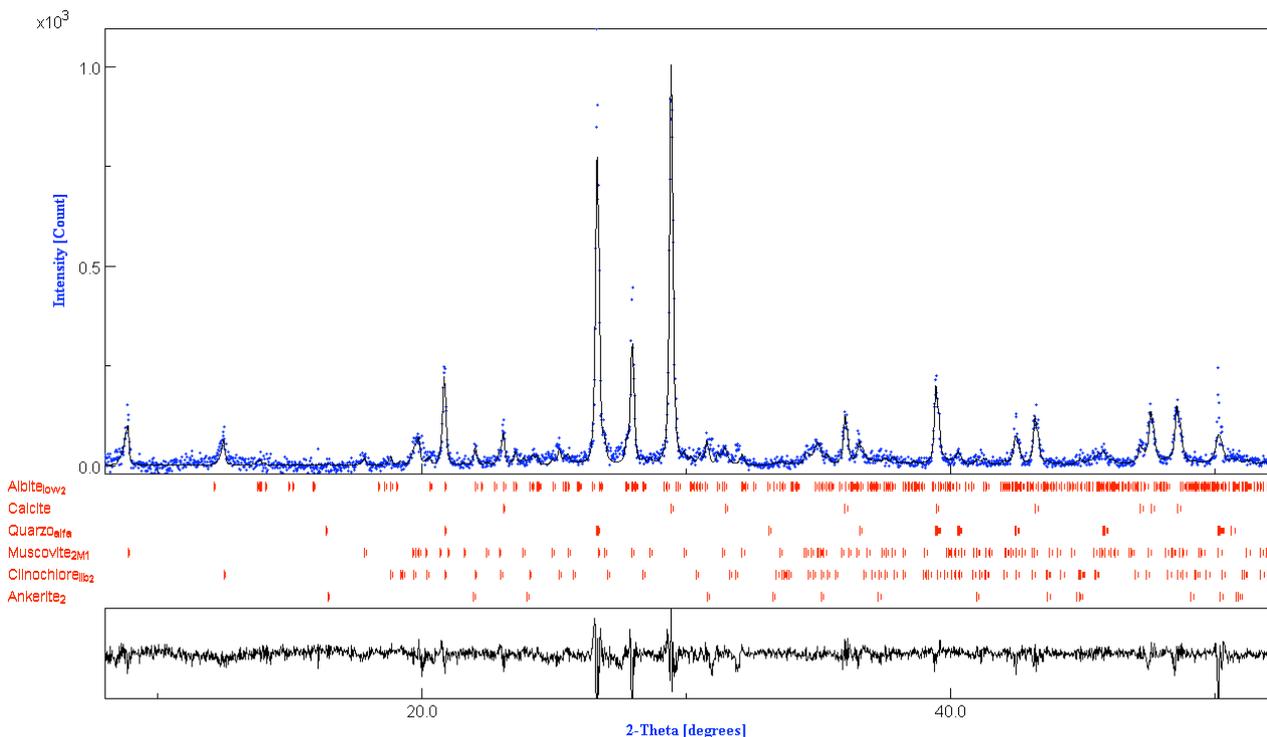
Le fasi Ankerite e Clinoclorite, identificate per ultime, possiedono picchi proprio in corrispondenza delle righe meno intense da ciò si desume la loro presenza sotto forma di tracce, ipotesi confermata dalla successiva analisi quantitativa.

### **Analisi quantitativa di argilla naturale**

Una volta effettuato il riconoscimento delle fasi si è utilizzato il programma MAUD con due finalità diverse:

- Verificare il corretto riconoscimento delle fasi tramite il fattore di qualità GOF.
- Ottenere informazioni quantitative sulle fasi presenti.

Come già detto, quando nello spettro sperimentale di diffrazione, tutti i picchi sono interpolati dallo spettro teorico con buona precisione sia in posizione che in intensità si ottiene un valore del GOF prossimo a 1, indice del corretto riconoscimento delle fasi presenti nel campione.



**Figura 26. Argilla naturale. Punti blu: spettro sperimentale. Linea nera: spettro Rietveld.**

Lo spettro ottenuto e riportato in Figura 26 mostra un buon accordo tra i dati sperimentali (punti blu) e quelli ottenuti con il metodo Rietveld (linea nera continua). Nello spettro in questione si è

ottenuto un valore del GOF = **1,96** lievemente superiore all'atteso, tuttavia soddisfacente a causa della contemporanea presenza di ben sei fasi e di una piccola quantità di sostanza amorfa.

L'analisi quantitativa ha fornito per ciascuna delle sei fasi riconosciute le percentuali in volume i cui valori sono riportati in Tabella 11:

FASE	% in VOLUME
Calcite $\text{CaCO}_3$	38%
Quarzo $\text{SiO}_2$	23%
Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	15%
Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	14%
Clinoclorite $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	8%
Ankerite $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	2%

**Tabella 11. Percentuale in volume delle sei fasi presenti nel campione di Argilla naturale.**

Si è già notato, utilizzando il programma Analyze, come le fasi Clinoclorite e Ankerite possiedono picchi in corrispondenza delle righe meno intense dello spettro di diffrazione, facendo desumere la loro presenza sotto forma di tracce. L'analisi quantitativa fornita da MAUD conferma tale osservazione poiché la percentuale in volume non supera il 10 % per la Clinoclorite e arriva appena al 2 % nel caso della Ankerite.

### ***Analisi diffrattometrica e qualitativa di frammenti ceramici***

Il progetto di ricerca proposto dall'Università "La Sapienza" e dall'Università di "Roma Tre" richiede l'identificazione delle fasi presenti, accertando eventuali somiglianze, tra i numerosi frammenti di vasellame provenienti dai due santuari della città di "Lavinium". Tale riconoscimento ha lo scopo di agevolare l'identificazione della loro provenienza anche attraverso il confronto con successive misure XRPD dei campioni d'Argilla naturale, raccolta in vicinanze del sito di "Lavinium", cotti tra i 600 e i 1300 °C. Attualmente non è disponibile un forno per la cottura dei campioni di argilla naturale alle temperature indicate, quindi non è possibile determinare se la produzione delle ceramiche è locale o d'altra provenienza. Si sono ottenute, comunque, informazioni utili ai fini del proseguimento della ricerca in questa direzione.

Non potendo presentare in questa sede tutti gli spettri di diffrazione ottenuti dai vari campioni, si è deciso di riportare, quale esempio, gli spettri di soli due frammenti ceramici (T633, T702) provenienti dagli scavi condotti nel Santuario di “*Sol Indiges*”.

Dalla preliminare analisi di fluorescenza X, estrapolata da un lavoro di tesi precedente [1], si è ricavata la quantità percentuale degli elementi presenti all'interno dei due campioni T633 e T702 (Cfr. Tabelle 12 e 13). Nelle tabelle non sono riportati gli elementi “in traccia”, presenti in quantità inferiore al 1%.

➤ **Campione T633:**

<i>Elementi presenti</i>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Cl</b>	<b>Ti</b>
<i>Quantità stimata</i>	57.25	28.12	3.14	3.05	2,61	2,27

**Tabella 12. Elementi presenti nel campione T633 e quantità stimata.**

➤ **Campione T702:**

<i>Elementi presenti</i>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Cl</b>	<b>Ti</b>
<i>Quantità stimata</i>	60.12	25.83	2.41	4.61	1.18	2.34

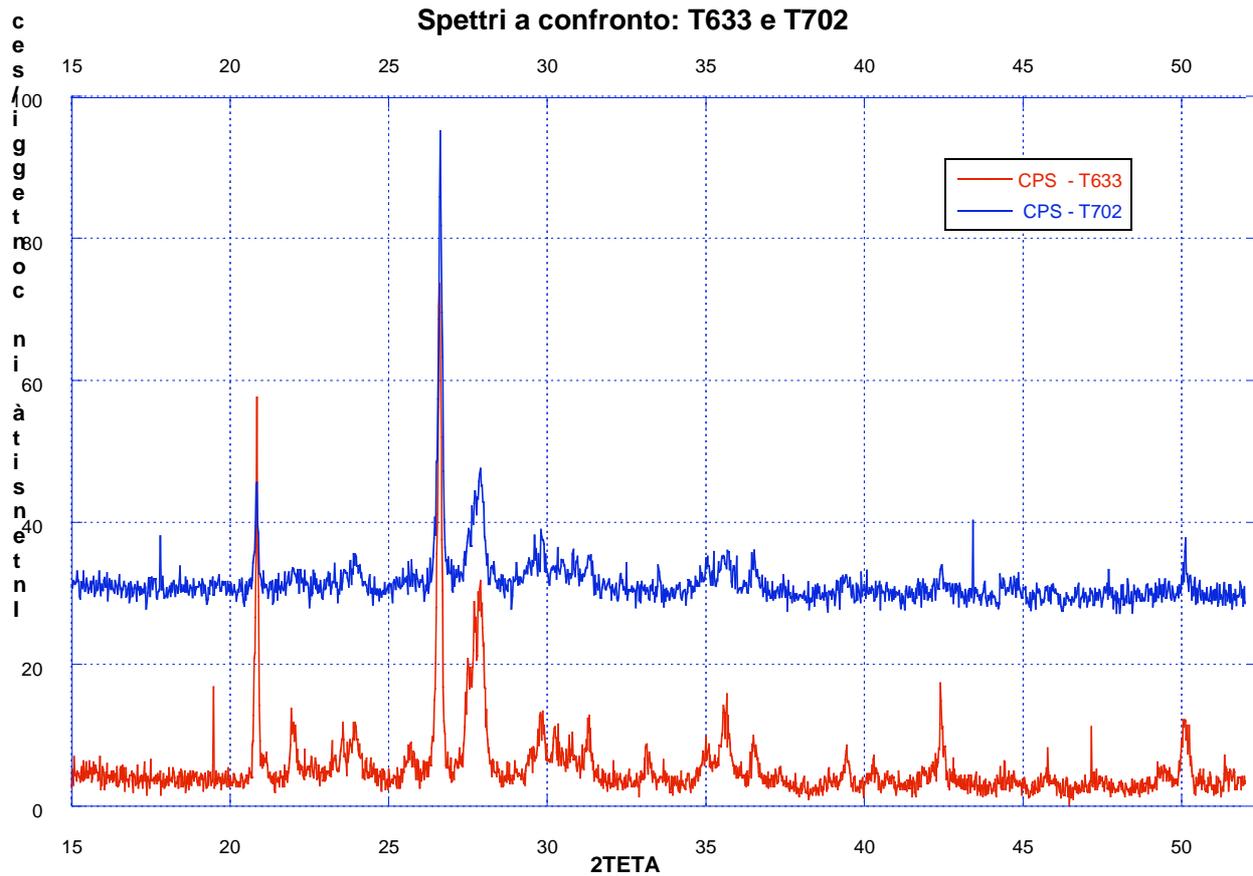
**Tabella 13. Elementi presenti nel campione T702 e quantità stimata.**

Confrontando le due tabelle e considerando un errore nell'analisi quantitativa  $\leq 5\%$ , si può affermare che i due campioni appartengano alla stessa manifattura. Questa affermazione è supportata anche dai rispettivi spettri di diffrazione che abbiamo ottenuto.

I campioni ceramici solidi sono stati inizialmente misurati con il diffrattometro così come pervenuti dopo aver rimosso lo strato superficiale di vernice nera. Tuttavia la loro non perfetta planarità, ha determinato spettri di scarsa qualità e poco utilizzabili a causa delle aberrazioni spettrali del tipo: “campione piatto” e “aberrazione di posizionamento”, di cui si è parlato a Pag. 13.

Si è reso quindi necessario polverizzare una porzione di ciascun campione che corrispondesse alla quantità necessaria per l'analisi diffrattometrica. La polvere, macinata a mano, con l'ausilio di un mortaio d'Agata, è stata successivamente posta in porta-campioni di Plexyglass.

La raccolta spettrale è stata eseguita con  $2\theta$  da  $15^\circ$  a  $65^\circ$ , passo di  $0.02^\circ$  e tempo di raccolta di 5 sec/passi. Da un confronto dei due spettri si evidenzia un'analogia d'intensità, forma e posizione che conferma la possibile appartenenza dei due campioni ad una stessa manifattura, con tempi di cottura dell'Argilla probabilmente simili (Cfr. Figura 27).



**Figura 27. Confronto tra gli spettri di diffrazione dei campioni T633 e T702.**

Non tenendo conto della lieve differenza in risoluzione tra i due spettri, dovuta all'utilizzo del monocromatore secondario nel caso del campione T633, è evidente la corrispondenza tra le posizioni e le intensità dei picchi per i due campioni in esame. Tale analogia ha portato, nella successiva analisi qualitativa, al riconoscimento delle stesse fasi. Tuttavia la complessa morfologia presentata dai due diffrattogrammi è determinata dalla presenza di numerose fasi di non facile identificazione a causa di evidenti sovrapposizioni di picchi tra loro molto ravvicinati, in particolare per due gruppi di picchi: il primo intorno a  $2\theta \sim 23^\circ$  è costituito da almeno tre picchi, mentre il secondo, posizionato intorno a  $2\theta \sim 30^\circ$ , è formato da cinque picchi (Cfr. Tabella 14).

1° gruppo di picchi $2\theta =$	$23.3^\circ$	$23.6^\circ$	$23.9^\circ$		
2° gruppo di picchi $2\theta =$	$29.5^\circ$	$29,8^\circ$	$30.2^\circ$	$30.8^\circ$	$31.3^\circ$

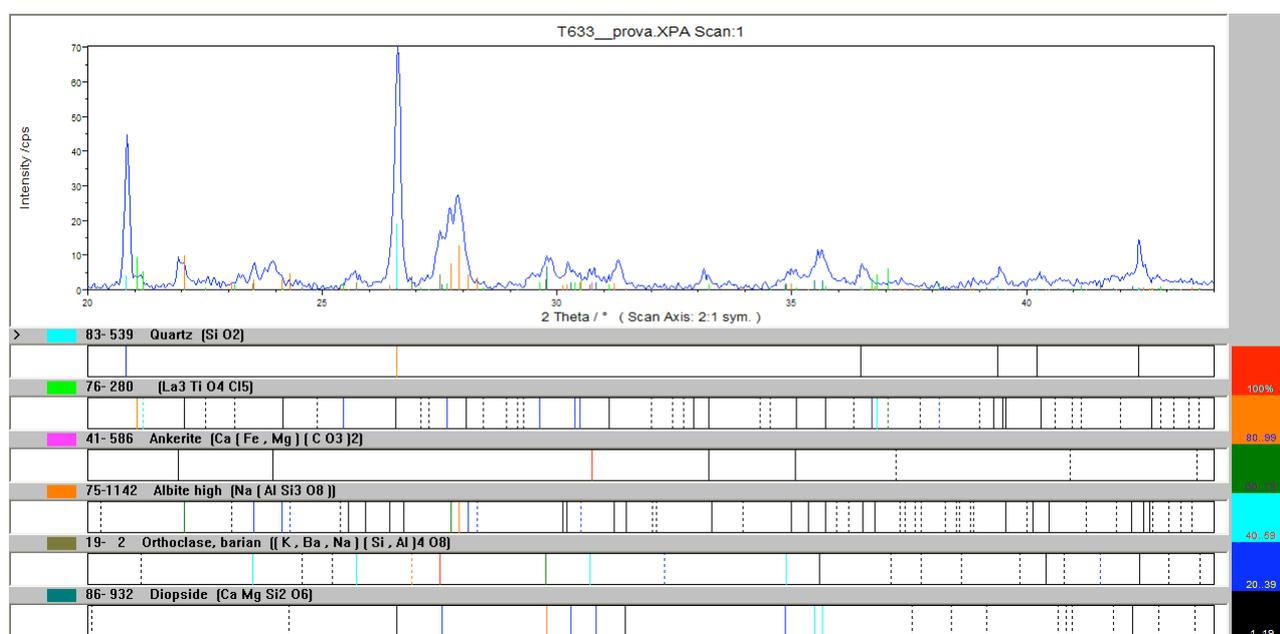
**Tabella 14. Zone il cui profilo di diffrazione presenta sovrapposizione di picchi.**

La conoscenza degli elementi presenti all'interno dei campioni, dedotta dall'analisi XRF, è di supporto al riconoscimento delle fasi cristallografiche presenti. In questa ricerca bisogna, anche,

tener conto delle possibili reazioni che possono avvenire durante la cottura delle argille e la possibilità che si formino alcuni prodotti anziché altri. E' quindi necessario considerare molti fattori concomitanti e di non facile valutazione, quali:

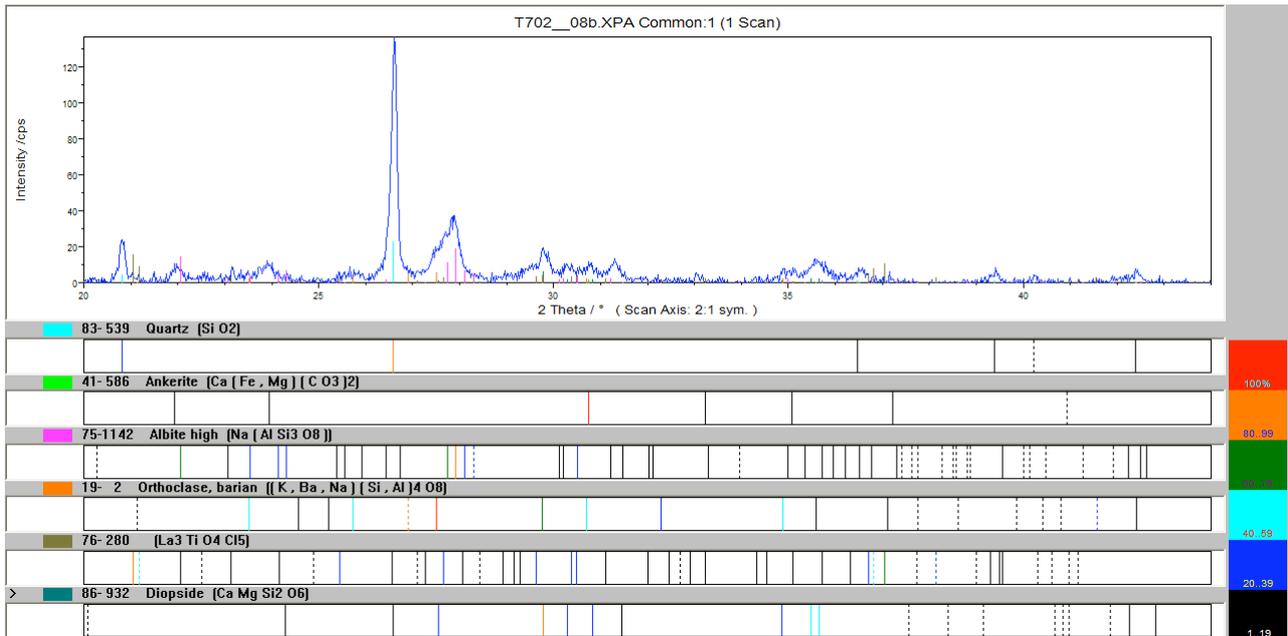
- Quantità e composizione dei singoli componenti minerali.
- Durata e temperatura del trattamento termico di cottura.
- Atmosfera di cottura.

Dopo la raccolta degli spettri XRPD, la successiva analisi qualitativa mediante Analyze ha condotto, per entrambi i campioni, al riconoscimento di sei fasi: Quarzo  $\beta$  [ $\text{SiO}_2$ ], Orthoclase  $[(\text{K},\text{Ba},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$ , Diopside [ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ], Albite High [ $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ], Ankerite [ $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ] e un ossido di Titanio con Cloro e Lantanio [ $\text{La}_3\text{TiO}_4\text{Cl}_5$ ]. Tali fasi identificano, con buona accuratezza, tutti i picchi presenti nei due spettri da noi considerati. Per ragioni di chiarezza gli spettri riportati in Figura 28 e Figura 29, sono limitati alla zona compresa tra  $20^\circ$  e  $48^\circ$ .



**Figura 28. Spettro di diffrazione X del campione T633 da  $2\theta = 20^\circ - 48^\circ$ . Fasi presenti: Quarzo  $\beta$ ,  $\text{La}_3\text{TiO}_4\text{Cl}_5$ , Ankerite, Albite High, Orthoclase, Diopside.**

Per quanto detto a Pag. 24, la presenza del Quarzo  $\beta$  consente di affermare che la temperatura di cottura è stata sicuramente superiore a  $573^\circ\text{C}$ . Tale temperatura corrisponde, infatti, alla transizione dalla fase  $\alpha$  alla fase  $\beta$  del Quarzo, di conseguenza la struttura cristallografica del Quarzo varia da trigonale trapezoedrica ad esagonale trapezoedrica. Tale trasformazione è accompagnata da un aumento di volume.



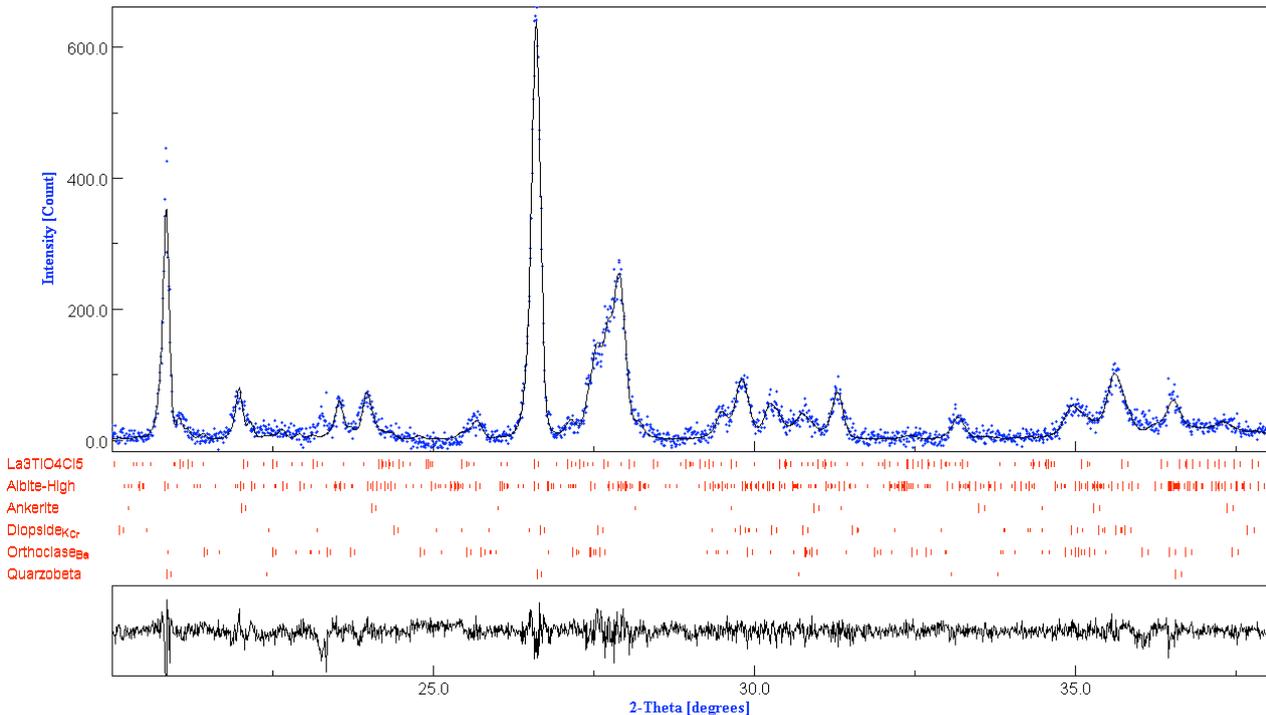
**Figura 29. Spettro a raggi X del campione T702 da  $2\theta = 20^\circ - 48^\circ$ . Fasi presenti: Quarzo  $\beta$ ,  $\text{La}_3\text{TiO}_4\text{Cl}_5$ , Ankerite, Albite High, Orthoclase, Diopside.**

### ***Analisi quantitativa di frammenti ceramici***

Successivamente all'analisi qualitativa è stata eseguita l'analisi quantitativa tramite MAUD, sul campione T633 (Cfr. Figura 30) con due finalità:

- Verificare il corretto riconoscimento delle fasi con l'ausilio del fattore di qualità GOF.
- Ottenere le frazioni in volume di ciascuna delle sei fasi identificate.

Ricordiamo che il valore ottimale di perfetto accordo GOF, tra spettro sperimentale e spettro ottenuto da “best-fit” con metodo Rietveld, deve tendere ad 1. Nell'analisi Rietveld utilizzando MAUD (Cfr. Figura 30), basandoci sulle sei fasi individuate dall'analisi qualitativa effettuata con il programma Analyze, abbiamo ottenuto un valore del GOF pari a 1.293. Pur essendo tale valore molto buono, un'attenta osservazione del “grafico differenza” posto in basso in Figura 30 mostra la presenza di un errore, relativamente ai due profili poco intensi posti a  $2\theta = 23,3^\circ$  e  $29,5^\circ$  (Cfr. Tabella 14).



**Figura 30. Campione T633. Punti blu: spettro sperimentale. Linea nera: spettro Rietveld.**

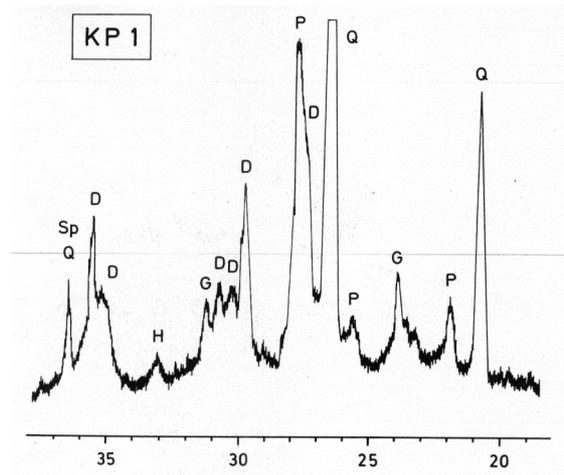
Chiaramente all'aumentare del numero delle fasi presenti nello spettro di diffrazione il programma MAUD deve trattare un numero crescente di parametri. Infatti, nel "Best-fit" ottenuto con le 6 fasi da noi identificate il programma ha messo in gioco ben 149 (!) parametri. Tali parametri sono relativi, per ciascuna fase, alle dimensioni del reticolo, alle posizioni dei singoli atomi ed alle caratteristiche strumentali quale ad esempio l'andamento dell'ampiezza a mezza altezza dei picchi (FWHM) in funzione dell'angolo di diffrazione (Curva di Caglioti).

L'analisi Rietveld ha fornito le percentuali in volume riportate in Tabella 15 per le sei fasi presenti, confermando la presenza degli elementi precedentemente determinati dall'analisi di Fluorescenza (Cfr. Tabella 12).

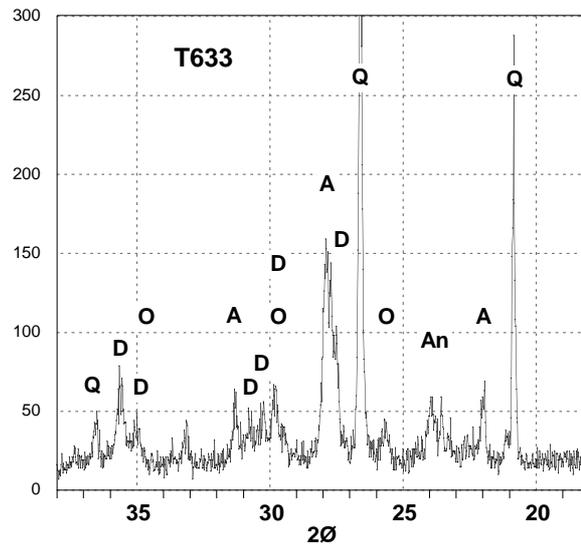
FASE	% in VOLUME
Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	43.55%
Quarzo $\text{SiO}_2$	28.78%
Diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	19.32%
Ortoclasio $(\text{K,Ba,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$	6.42%
Ankerite $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$	1.34%
$\text{La}_3\text{TiO}_4\text{Cl}_5$	0.59%

**Tabella 15. Percentuale in volume delle sei fasi presenti nel campione: T633.**

I risultati XRPD da noi ottenuti hanno trovato una buona corrispondenza spettrale con analoghe misure di diffrazione eseguite su polvere di “ceramiche campane a vernice nera” dalle quali era stato rimosso il colore di superficie. In Figura 31 è riportato il diffrattogramma tratto dal lavoro di M. Maggetti [21] mentre la sottostante Figura 32 riporta i nostri risultati. Nel confronto tra i due spettri si deve tener conto che Albite e Ortoclasio sono due fasi appartenenti alla famiglia delle Plagioclasti. Mentre la Gehlenite  $[Al_2Ca_2SiO_7]$  silicato ricco in Calcio è nel nostro campione sostituito da Albite silicato ricco in Sodio.



**Figura 31.** Diffrattogramma di una ceramica tratto dal lavoro di M. Maggetti [21]. D= Diopside, G= Gehlenite, H= Hematite, P= Plagioclase, Q= Quarzo, Sp= Spinello.



**Figura 32.** Diffrattogramma del campione T633 con le fasi identificate: D= Diopside, A= Albite, An= Ankerite, O= Ortoclasio, Q= Quarzo.

## **CONCLUSIONI**

L'argomento di questa tesi, svolta presso i Laboratori Nazionali di Frascati, si è sviluppato secondo il seguente programma:

1° Studio preliminare teorico-pratico circa l'utilizzo ed il funzionamento di un diffrattometro Bragg-Brentano per analisi di polveri, e di uno spettrometro per analisi elementale tramite microfluorescenza X al fine di poter gestire in maniera autonoma entrambi gli strumenti, svolgere le misure, e acquisire i dati.

2° Per la successiva fase d'interpretazione dei dati è stato necessario acquisire competenze e familiarità con due programmi d'elaborazione: "Analyze" e "MAUD" ed i relativi "database": JCPDS ed ICSD.

I) Il programma "Analyze" nella versione a disposizione (2.285 del 2000) dopo una preliminare fase d'elaborazione dati consente di svolgere un'analisi qualitativa determinando le fasi presenti nel composto in esame mediante una procedura di Search-Match che fa uso del database JCPDS. Questa procedura risultata particolarmente laboriosa a causa di limiti intrinseci del programma.

II) Per l'analisi quantitativa si è utilizzato il Programma MAUD che mediante analisi Rietveld è in grado di fornire dettagliate informazioni sui campioni in esame: parametri cristallografici, concentrazioni, granulometria. Il familiarizzarsi con questo programma ha richiesto una lunga e laboriosa fase di studio poiché il programma manca totalmente di un manuale d'uso ! Tuttavia una volta raggiunta una buona conoscenza del programma questo si è rivelato realmente utile.

3° Come analisi preliminare utilizzando la diffrazione si sono caratterizzati quattro campioni naturali di "moon milk" provenienti dalla Grotta Nera (AQ).

L'analisi qualitativa con Analyze ha condotto all'identificazione della sola fase Calcite fornendo tra le 23 schede a disposizione il migliore accordo con la scheda JCPDS 83-1762 riferita ad un campione naturale proveniente dall'Islanda. L'assenza di Carbonato di Magnesio ( $MgCO_3$ ) e Silice fa presupporre che il "moon milk" abbia subito un processo di percolazione, a seguito del quale il Carbonato di Calcio può risultare l'unico composto presente data la sua minore solubilità in acqua pura rispetto alle altre due possibili fasi.

La successiva analisi quantitativa con MAUD utilizzando i dati cristallografici in formato CIF della scheda 83-1762 ha consentito di determinare, con un fattore di qualità  $GOF = 1.2412$ , i parametri della cella del campione in buon accordo con quelli forniti dalla scheda 83-1762.

4° Acquisita familiarità con tutte le procedure analitiche sopra citate, si è condotta un'analisi morfologica su campioni di argilla naturale e su reperti ceramici provenienti da due santuari

della città di “*Lavinium*” con lo scopo di determinare la composizione e la possibile origine dei frammenti di vasellame.

Un campione crudo di argilla naturale di provenienza locale, è stato disidratato e polverizzato. Si è svolta un’analisi di fluorescenza X per la determinazione qualitativa ed una stima quantitativa degli elementi presenti. Si è quindi proceduto ad una analisi di diffrazione X che ha condotto all’identificazione di 6 fasi: Calcite, Albite, Quarzo, Muscovite, Clinoclorite, Ankerite e tramite MAUD alla determinazione delle relative percentuali in volume.

5° Su un gruppo di frammenti ceramici di cui si avevano a disposizione le analisi di fluorescenza, dopo un trattamento di polverizzazione si sono effettuate misure di diffrazione. Tra i numerosi reperti analizzati T633, T702, T715, T936, T643, ecc. vengono presentati due spettri relativi ai campioni T633 e T702 i cui diffrattogrammi molto simili fra loro confermano la possibile comune origine da uno stesso sito di produzione.

Gli spettri di diffrazione hanno posto in evidenza la presenza di 6 fasi (Analyze) con concentrazione in volume decrescente determinata mediante analisi Rietveld: Albite, Quarzo  $\beta$ , Diopside, Ortoclasio, Annerite, ed un ossido di Titanio. La presenza del Quarzo  $\beta$  consente di affermare che la temperatura di cottura è stata certamente superiori ai 573°C. Ad ulteriore riprova dei risultati raggiunti si è trovata un’ottima analogia con misure di diffrazione svolte da M. Maggetti e collaboratori su campioni di ceramica campana a vernice nera.

---

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] F. Gonnella, “*Analisi di Fluorescenza a raggi X su ceramica vernice nera proveniente dagli scavi di Pratica di Mare*”, Tesi di Laurea Specialistica, Facoltà di Lettere e Filosofia, Università Roma 3, A.A. 2005-2006.
- [2] Diffrattometro XRD-3000, Rich. Seifert & Co. GmbH & Co. KG - Ahrensburg - D.
- [3] L. Lutterotti, “*MAUD: Materials Analysis Using Diffraction*”, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Facoltà di Ingegneria, Università di Trento, 1997-2007.
- [4] ICSD – FIZ: Inorganic Crystal Structure Database - Fachinformationszentrum – Karlsruhe & GMelin Institut – D.
- [5] FindIt - Search Program - NIST/FIZ ICSD.
- [6] International Centre for Diffraction Data - Swarthmore, Pe – USA.
- [7] J. P. Elberhart, “*Structural and Chemical Analysis of Materials*” (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1991).
- [8] G. Bonisconi, R. Ricci Bitti, “*La diffrazione dei raggi X per materiali policristallini*” (Tecniche nuove, Milano, 1988).
- [9] R. Jenkins, and R. L. Snyder, “*Introduction to X-Ray Powder Diffraction*”, Chemical Analysis **138** (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1996).
- [10] G. Cappuccio, “*Caratterizzazione di una polvere mediante diffrazione X*”, Incontri di Fisica, LNF, Frascati (2004-2006).
- [11] B. D. Cullity, “*Element of X-Ray Diffraction*” (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2.nd Edition, 1978).
- [12] D. L. Bish, and J. E. Post, “*Moder Powder Diffraction*”, Reviews in Mineralogy **20** ( Mineralogical Society of America, Washington, 1989).
- [13] R. Jenkins, “*X-Ray Fluorescence Spectroscopy*”, Chemical Analysis **152** (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1999).
- [14] R Guinebretière, A. Boule, O. Masson, and A. Dager, “*Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials*”, Powder Diffraction **20**, 294-305. (2005).
- [15] A. J. C. Wilson, “*International Tables for Cristallography*”, Mathematical, Physical and chemical Tables **C** (The International Union of Crystallography, Dordrecht, 1992).
- [16] J. F. Banfield, and K. H. Nealson, “*Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*”, Reviews in Mineralogy **35** (Mineralogical Society of America, Washington, 1997).

- [17] P. Scardi, L. Luterotti, and P. Mistrelli, “*Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg-Brentano geometry*”, *Powder Diffraction* **9**, 180-186. (1994).
- [18] A. Ravaglioli, A. Krajewski, “*Chimica fisica tecnica e scienza dei materiali antichi ceramici e vetrosi*” ( Museo Internazionale delle Ceramiche, Faenza, 1989).
- [19] Spettrometro modello XMF- 104 X-ray micro-analysis. [www.unisantis.com](http://www.unisantis.com)
- [20] G. Cappuccio, S. B. Dabagov, D. Hampai, V. Sessa, and C. Veroli, “*Ottiche policapillari per raggi X: potenzialità e prospettive*”, SIOF, Quaderni di Ottica e Fotonica **11**, 133-139. (2004).
- [21] M. Maggetti, G. Galletti, H. Schwander, M. Picon and R. Wessicken, “*Campanian pottery; the nature of the black coating*”, *Archaeometry* **23**, Fig.3 Pag. 204. (1981).

## **RINGRAZIAMENTI**

Desidero qui ringraziare tutte le persone che hanno reso possibile lo svolgimento di questo lavoro di tesi in particolare: il Prof. Ivan Davoli, Presidente del Corso di Laurea in Scienza dei Materiali, che mi ha permesso di svolgere lo stage presso l' I.N.F.N. di Frascati e la Prof.ssa Maria Letizia Terranova, del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, per il supporto e la disponibilità offerta.

Il direttore dei Laboratori Nazionali di Frascati, Prof Mario Calvetti per l'ospitalità ed il Dott. Giorgio Cappuccio (I.S.M.N.–C.N.R. & L.N.F.–I.N.F.N.) per i preziosi insegnamenti nel campo della diffrazione X e la costante disponibilità durante tutto il periodo del lavoro sperimentale e della stesura della tesi. Un ringraziamento va anche a Dariush Hampai con il quale ho condiviso, il periodo di permanenza presso i Laboratori di Frascati.

Un ringraziamento particolare va alla mia famiglia per il sostegno durante tutti gli anni di studio e per avermi sempre lasciato libera di seguire le mie ambizioni. Volevo, inoltre, ringraziare Umberto per essermi stato vicino durante questo periodo ascoltando pazientemente tutti i miei problemi.

## Bruno Touschek

### CHI ERA BRUNO TOUSCHEK?

Bruno Touschek è stato uno dei grandi fisici della seconda metà del novecento che ha utilizzato la sua conoscenza della fisica teorica e l'esperienza fatta in Germania con Wideroe per concepire, proporre e costruire la prima macchina acceleratrice di materia e antimateria e portare una maggior conoscenza del mondo in cui viviamo.



Nato a Vienna nel 1921, brillante negli studi, all'ultimo anno di liceo fu costretto ad abbandonare la scuola perché sua madre era ebrea. Riuscì comunque a diplomarsi e iscriversi all'università, che ben presto, sempre per motivi razziali, dovette lasciare. Grazie ad alcuni amici continuò gli studi ad Amburgo dove nessuno conosceva le sue origini, adattandosi a fare diversi lavori contemporaneamente per poter sopravvivere.

Nel 1943 fu invitato da Rolf Wideroe per

cooperare nella costruzione del betatrone.

Quando Touschek fu arrestato dalla Gestapo nel 1945, Wideroe lo andò a trovare in prigione e durante queste visite concepì e sviluppò importanti teorie sulla fisica delle macchine acceleratrici di particelle.

Scampato al campo di concentramento nel 1946 si laureò all'università di Gottingen e cominciò a lavorare al Max Planck Institut.

Nel febbraio del 1947 si trasferì a Glasgow dove ottenne una borsa di studio presso il Dipartimento della Ricerca Scientifica e Industriale lavorando con un altro grande studioso di macchine acceleratrici, P. Dee. In seguito fu nominato Lettore Ufficiale in Filosofia della Natura all'università di Glasgow, posto che mantenne fino al 1952 quando si trasferì a Roma dove aveva una zia, Ada. Cominciò così a frequentare l'ambiente scientifico romano e, quando ottenne un posto come ricercatore all'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, decise di rimanere in Italia in modo permanente. Tre anni dopo tornò a Glasgow per sposare Elspeth Yonge, figlia di un noto professore di zoologia dell'Università di Glasgow, dalla quale ebbe due figli.

Il 7 marzo del 1960 Touschek tenne un seminario presso i Laboratori Nazionali di Frascati dimostrando per la prima volta l'importanza di uno studio sistematico sulle collisioni elettrone-positrone e della possibilità di realizzarle costruendo un unico anello magnetico nel quale pacchetti di elettroni e positroni circolassero alla stessa energia ma in versi opposti. Scontrandosi frontalmente particelle e antiparticelle si sarebbero annichilate dando luogo ad una totale trasformazione di materia in energia.

In meno di un anno e con la collaborazione di Carlo Bernardini, Gianfranco Corazza e Giorgio Ghigo, Touschek realizzò il prototipo della macchina acceleratrice materia - antimateria che chiamò AdA (Anello di Accumulazione). Fu una fortuita coincidenza che il nome della macchina

corrispondesse a quello della zia di Touschek, zia che gli fu molto vicino soprattutto quando si stabilì in Italia.



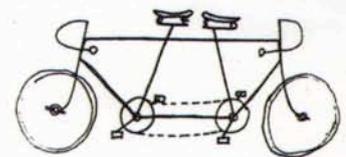
**QUALE FU L'IDEA DI TOUSCHEK?**

La geniale idea di Bruno Touschek fu quella di accelerare sia le particelle sonda sia quelle bersaglio e di farle collidere in volo. Il vantaggio di questa tecnica consiste nell'avere a disposizione dell'interazione la somma delle energie dei fasci che, annichilandosi, rilasciano tutta la loro energia per creare nuove particelle. Inoltre se i fasci collidenti sono costituiti uno di particelle di materia e l'altro di particelle di antimateria, possono essere accelerati nello stesso anello magnetico in versi opposti. La storia della fisica subnucleare a partire dagli anni '60 del XX secolo mostra chiaramente come lo studio delle collisioni elettrone-positrone ad alta energia sia stato il mezzo principale per studiare la struttura intima della materia, confermando le previsioni di Bruno Touschek sulla ricchezza dei processi di interazione elettrone-positrone in ogni nuovo dominio energetico esplorato. Ada, pur essendo un prototipo, rimane una pietra miliare nella storia della scienza segnando

l'origine della più proficua linea di mezzi strumentali per la conquista della frontiera dell'infinitamente piccolo.

Dopo la messa in opera di AdA, Touschek seguì con grande interesse le fasi di progettazione e costruzione di Adone (1965-1967) dedicandosi in particolare alla fisica dei fasci.

Ottimo disegnatore Touschek riuscì a rappresentare il mondo accademico con estrema ironia. "Bruno possedeva una dote naturale nel fare caricature, che disegnava con una penna sul primo pezzo di carta che trovava, durante le sessioni d'esame all'Università, oppure durante i meeting o i gruppi di lavoro, caricature attinenti le attività dell'Istituto o dei Laboratori di Frascati". (E. Amaldi).



PROBARE ET REPROBARE !

# DAΦNE - Luce

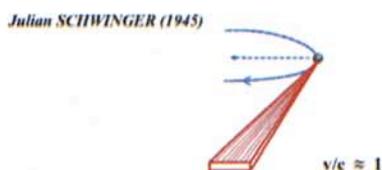
Per rendere visibile l'invisibile

Laboratorio di Luce di Sincrotrone presso i Laboratori Nazionali di Frascati dell'INFN

## COS'E' LA LUCE DI SINCROTRONE?

La **luce di sincrotrone** è la radiazione elettromagnetica generata dalla accelerazione, mediante campi magnetici, di particelle cariche che si muovono ad una velocità comparabile a quella della luce.

Quando particelle dotate di carica elettrica, come gli elettroni e i positroni circolanti negli anelli dell'acceleratore DAΦNE, vengono costrette, dai magneti curvanti, a compiere delle traiettorie circolari, queste, seguendo delle ben note leggi dell'elettromagnetismo, emettono, in direzione tangente alla loro traiettoria, stretti coni di radiazione (Fig. 1).



**Fig. 1.** Radiazione di sincrotrone emessa da particelle cariche che si muovono, lungo traiettorie circolari, ad una velocità,  $v$ , comparabile alla velocità della luce,  $c$ .

Questa radiazione viene chiamata **luce di sincrotrone** (Fig. 2) perchè "**sincrotrone**" è il nome che viene dato agli acceleratori circolari che usano campi elettrici variabili per compensare l'energia persa dalle particelle per effetto di questa emissione e campi magnetici per far loro compiere traiettorie circolari.



**Fig. 2.** Radiazione di sincrotrone prodotta da DAΦNE.

## COME SI PRODUCE?

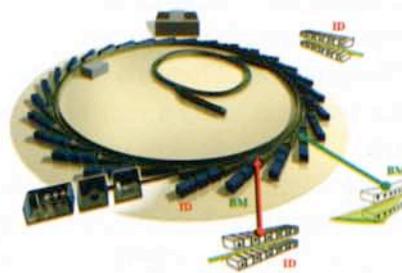
La radiazione di sincrotrone può essere prodotta artificialmente dagli acceleratori come DAΦNE o, naturalmente, da elettroni, che si muovono ad alta velocità, accelerati dall'azione di campi magnetici presenti nello spazio (Fig. 3).



**Fig. 3.** Immagine della Nebulosa del Granchio (Telescopio Spaziale Hubble, NASA-ESA): lo sfondo bluastrò diffuso è prodotto dalla radiazione di sincrotrone.

Negli acceleratori circolari la radiazione di sincrotrone può essere prodotta dai **magneti curvanti** o da altre strutture magnetiche denominate '**wiggler**' e '**ondulatori**'.

Tali strutture magnetiche periodiche, conosciute anche come '**insertion devices**' (Fig. 4), vengono inserite nelle sezioni dritte create **ad hoc** fra due magneti curvanti. La loro funzione è quella di modificare la traiettoria rettilinea



**Fig. 4.** Visione schematica di un acceleratore circolare di linee o beamlines di luce di sincrotrone aventi come sorgenti magneti curvanti (BM) o 'insertion devices' (ID)

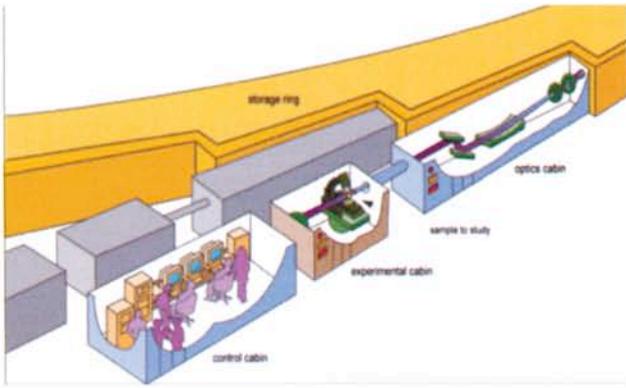


Fig. 5. Visione schematica delle parti che costituiscono una linea di luce di sincrotrone.

delle particelle cariche imponendo loro un movimento ondulatorio, ossia inducendole a compiere una serie di curve, il cui effetto è la generazione di significativi cambiamenti nello spettro della radiazione di sincrotrone emessa.

L'insieme di tutta la strumentazione che serve a trasportare la luce di sincrotrone dall'acceleratore fino al laboratorio, dove viene utilizzata per specifiche applicazioni, prende il nome di **beamline**. Una tipica beamline è di fatto costituita da tre parti fondamentali, una relativa alle ottiche, una agli apparati sperimentali ed infine, una al controllo (Fig. 5).

La luce di sincrotrone ha delle proprietà come l'alta intensità ed altre che la rendono uno strumento fondamentale per ricerche in campo sia scientifico che tecnologico.

Lo spettro elettromagnetico della luce di sincrotrone si estende dall'infrarosso ai raggi X di alta energia (Fig. 6).

### A COSA SERVE?

Le diverse lunghezze d'onda dei fotoni emessi possono essere usate per studi che vanno da **dimensioni atomiche** a quelle di una **cellula** (Fig. 7) e per questo motivo sono utili in ricerche avanzate in campi come la **scienza dei materiali**, la **fisica**, la **chimica**, la **biologia**, la **medicina**, la **scienza della terra** e dell'**ambiente**. In particolare, le specifiche proprietà della luce di sincrotrone, la rendono uno strumento fondamentale per applicazioni e studi nel campo delle **nanoscienze**.

**DAΦNE-Luce** è il laboratorio di luce di sincrotrone situato presso i Laboratori Nazionali di Frascati dell'INFN. In questo laboratorio sono già in funzione dal 2003 tre linee che usano, in **modo dedicato** e **parassitico**, la luce di sincrotrone prodotta da DAΦNE,

un anello di accumulazione da 0.51 GeV, in cui circolano correnti di elettroni e positroni maggiori di 1 ampere.

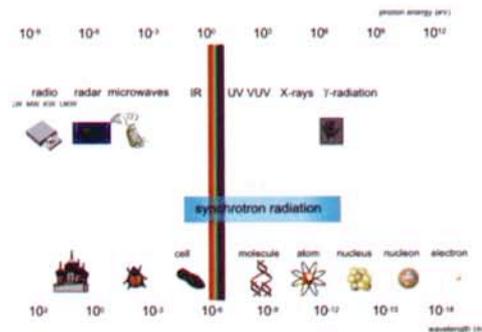


Fig. 6. Spettro elettromagnetico ed estensione spettrale della luce di sincrotrone.

Due di queste linee, quella di raggi X di bassa energia (DXR-1) e quella di radiazione UV (ultravioletta) (DXR-2) utilizzano uno dei wiggler di DAΦNE come sorgente di luce di sincrotrone mentre la terza linea, SINBAD (**Synchrotron Infrared Beamline At DAΦNE**), raccoglie la radiazione prodotta da uno dei magneti curvanti. SINBAD è stata la prima linea di luce di sincrotrone italiana ad operare nell'infrarosso. Due nuove linee **XUV** (raggi X di bassa energia e radiazione ultravioletta) sono attualmente in costruzione.

Nell'INFN c'è una lunga tradizione nell'uso della luce di sincrotrone per studi interdisciplinari, tradizione nata in più di 10 anni di attività sul vecchio acceleratore ADONE e proseguita ai giorni nostri su DAΦNE.

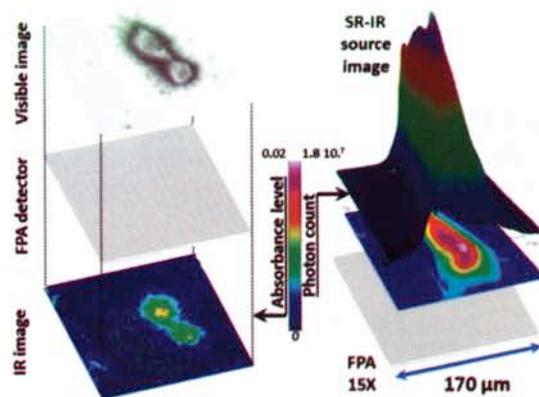


Fig. 7. Pannello di sinistra: Immagine nel visibile e mappa spettrale nell'infrarosso (IR) di una cellula singola di glioma di ratto che fornisce una biodistribuzione del collagene nel tessuto connettivo sano e distrofico. Pannello di destra: Ricostruzione della sorgente di radiazione IR prodotta da DAFNE che illumina il rivelatore.

*Proceedings of the III School on X - ray  
Diffraction from Polycrystalline Materials*

University of Trento  
Trento (Italy)  
16-18 February 1994

---

# **Caratterizzazione di materiali tramite XRPD con luce di sincrotrone**

**Giorgio Cappuccio\***

**C.N.R. - Istituto di Strutturistica Chimica "G. Giacomello"  
Area della Ricerca di Roma - Montelibretti  
&  
I.N.F.N. - Laboratori Nazionali di Frascati**

---

## 1. Introduzione

A partire dagli anni '60 quattro fatti concomitanti hanno consentito un notevole sviluppo della diffrazione a raggi X: l'avvento dei "personal computer", i miglioramenti costruttivi apportati alla meccanica dei diffrattometri, l'utilizzo di nuove sorgenti, la costruzione di nuovi rivelatori. Vediamo qualche dettaglio:

1°) - I personal computer interfacciati con i diffrattometri consentono oggi, in tempo reale, sia il controllo remoto strumentale sia la raccolta "on-line" dei dati diffrattometrici. Inoltre i calcolatori vengono sempre utilizzati anche nella successiva fase di elaborazione dei dati sperimentali sino a giungere alla determinazione strutturale vera e propria.

2°) - Per quanto riguarda la meccanica costruttiva da un lato sono stati apportati miglioramenti alla forma degli ingranaggi ed ai metodi di recupero dei giochi meccanici (backlash), dall'altro si è diffuso l'utilizzo di "encoder" opto-elettronici e di motori passo-passo [1]. Per quest'ultimi si è sviluppata una apposita tecnica di controllo elettronico detta "a microstep" che, suddividendo ad esempio un grado in 12800 passi, consente spostamenti  $\leq 0.001^\circ$  [2].

3°) - Nel campo delle sorgenti per raggi X dobbiamo distinguere tra sorgenti di tipo tradizionale disponibili direttamente in laboratorio, e sorgenti di "luce di sincrotrone" per il cui utilizzo ci si deve recare presso appositi centri. Nel primo caso, per quanto riguardano i tubi per raggi X ad anticatodo, con potenze che arrivano al massimo a 3 KW, si è raggiunto un elevato standard di produzione ed una quasi completa intercambiabilità tra le varie marche (A.E.G., Enraf Nonius, Philips, Seifert, et al.); mentre stanno entrando nell'uso comune di laboratorio i generatori ad anodo rotante caratterizzati da una più elevata potenza di uscita, tipicamente 18 KW (Rigaku, Siemens, et al.). Vanno inoltre ricordati i miglioramenti recentemente introdotti nella costruzione degli alimentatori per tubi a raggi X che, con l'uso della tecnologia di controllo "switching", garantiscono stabilità migliori dello 0.01% (Inel, Ital-Structures, et al.).

Progressi si stanno anche facendo nello sviluppo di sorgenti X di tipo Laser, per ora limitatamente allo sviluppo prototipi non ancora entrati nella pratica di laboratorio [3]. Ma la vera novità di quest'ultimo decennio è venuta: in parte, dall'utilizzazione per gli studi di diffrazione dei neutroni prodotti da apposite sorgenti nucleari ed in parte, dall'utilizzo della radiazione di sincrotrone prodotta in grossi anelli di accumulazione, per tutta una serie di vantaggi che quest'ultima offre in termini di intensità, collimazione naturale, etc., come vedremo con maggior dettaglio nel prossimo capitolo.

4°) - Notevoli progressi si sono anche fatti nello sviluppo di nuovi rivelatori per raggi X. Ci sono state migliori nel campo dei rivelatori a stato solido, mentre recentemente sono apparsi sul mercato rivelatori a fotodiodi PIN, con raffreddamento a cella Peltier e con preamplificatore integrato, che offrono una risoluzione del 15% [4]. In questi anni molti produttori hanno sviluppato rivelatori proporzionali curvi o piani del tipo "Position Sensitive Detector" utilizzati nei diffrattometri per polveri (Enraf Nonius, Inel, et al.), mentre le "Imaging Plate" stanno sostituendo le tradizionali pellicole finora usate nella diffrazione da proteine (Marrsearch, et al.). Per i motivi sopra citati, il decennio '80-'90, è stato definito a ragione da Bish e Post come il "Rinascimento" della diffrazione in particolare proprio per quanto riguarda lo studio dei materiali policristallini mediante XRPD (X-Ray Powder Diffraction) [5].

## 2. La Radiazione di Sincrotrone

### 2.1. Cenni storici

Fin dal secolo scorso, in seguito agli studi di Larmor, era noto che una particella carica sottoposta ad accelerazione perde energia per irraggiamento; egli infatti stabilì nel 1897 una formula che esprime la potenza istantanea persa sotto forma di radiazione elettromagnetica da una carica in moto con velocità non relativistica:

$$P = (2 e^2 / 3c^2) \cdot a^2 \quad (1)$$

Un anno dopo Lienard trattò il caso particolare della radiazione emessa da una carica in moto su un'orbita circolare per effetto di una accelerazione centripeta in presenza di un campo magnetico [6].

Quarant'anni dopo, poco prima della seconda guerra mondiale, iniziarono studi per la realizzazione di macchine acceleratrici di particelle da utilizzare per ricerche nel campo della fisica delle alte energie. A quel tempo la perdita di energia che il fascio subiva a seguito dell'emissione di

radiazione elettromagnetica era considerata una indesiderabile limitazione alla massima energia raggiungibile dal fascio di particelle circolanti nell'acceleratore; quindi non potendo evitare tale perdita si cercava di ridurla per limitarne l'effetto negativo.

Nel 1947, Elder, Gurewitsch, Langmuir e Pollok osservarono per la prima volta la luce emessa da un fascio di elettroni accelerati nel sincrotrone da 70 MeV operante presso il laboratorio Schenectady (New York). Da allora è invalso l'uso di indicare con i termini: "Luce di Sincrotrone" (L.d.S.) o "Radiazione di Sincrotrone" (R.d.S) l'ampio spettro continuo di radiazione elettromagnetica, estendentesi dal lontano infrarosso ai raggi X duri, emesso da particelle cariche relativistiche in moto entro macchine acceleratrici.

Nel 1955 Tombouliau e Hartmen misurarono la distribuzione spettrale della radiazione di sincrotrone emessa dall'elettrosincrotrone di Cornell (320 MeV); e l'anno successivo, effettuarono le prime misure di spettroscopia di assorbimento, determinarono le soglie di assorbimento K del Be ed L<sub>2,3</sub> dell'Al. A partire dal 1960 un crescente numero di ricercatori si dedicò presso vari centri di ricerca, ove erano presenti macchine acceleratrici, [National Bureau of Standard (Washington), Deutchland Synchrotron Radiation Laboratory (Amburgo), Institute for Nuclear Physics (Tokio)] a misure di spettroscopia atomica e molecolare nella fisica dello stato solido, nella chimica etc. utilizzando la radiazione di sincrotrone.

Vogliamo qui ricordare che in Italia, a partire dal 1961 sino alla fine del 1975, era operativo presso i Laboratori Nazionali di Frascati, l'elettrosincrotrone da 1.1 GeV con il quale vennero effettuati i primi, pionieristici lavori di spettroscopia, nelle regioni spettrali da 10 + 50 eV e da 50 + 500 eV. Nel 1976, sempre a Frascati, si riprese l'attività con luce di sincrotrone utilizzando l'anello di accumulazione "Adone" operativo fin dal 1970. In base ad una convenzione INFN-CNR fu creato il gruppo PULS (Progetto Utilizzazione Luce di Sincrotrone) per ricerche in fisica dello stato solido, biofisica e catalisi, mediante spettroscopia di assorbimento ed analisi delle soglie EXAFS e XANES, nelle regioni spettrali dell'ultravioletto e dei raggi X molli (2+12 KeV).

Nel 1977, l'INFN avviò il Programma Wiggler Adone (PWA) per costruire un magnete tipo wiggler, al fine di realizzare una linea per raggi X duri, da 3 a 30 KeV, con flusso spettrale più intenso da utilizzare per misure di spettroscopia di assorbimento, per misure EXAFS, per misure di fluorescenza [8]. Più tardi, alla prima linea se ne aggiunsero altre due aprendo così nuove possibilità di indagine nei campi della microscopia X, della litografia X e della diffrazione da cristallo singolo e da polveri. L'attività di ricerca, iniziata nella prima metà del 1980 è purtroppo terminata nell'Aprile del 1993 con la chiusura di Adone. Attualmente è stata approvata dall'INFN la proposta di dotare anche "Dafne", la nuova macchina in costruzione a Frascati, di due linee da dedicare rispettivamente alle ricerche di spettroscopia molecolare mediante radiazione infrarossa, e a ricerche di litografia X e di caratterizzazione di materiali mediante XRPD fino a 8+10 keV [9].

## 2.2. Caratteristiche della radiazione di sincrotrone

In Fig.1 è riportato lo schema di principio di una macchina acceleratrice, i cui elementi costitutivi sono: 1°) un iniettore per la produzione e l'immissione degli elettroni nell'acceleratore, 2°) la cavità a radiofrequenza per rifornire energia al fascio circolante, 3°) i magneti curvanti per deflettere il fascio, 4°) la linea di luce di sincrotrone che, uscendo tangenzialmente dal magnete curvante, trasferisce la radiazione di sincrotrone alle stazioni sperimentali.

Poiché tutta la macchina lavora in alto vuoto, la linea di luce di sincrotrone termina sempre con una finestra, usualmente di berillio nel caso dei raggi X.

La forma relativistica dell'equazione di Larmor, ossia la **potenza totale irraggiata** da una particella di massa  $m$ , carica  $e$ , in moto circolare con velocità relativistica  $\beta=v/c$ , dotata di energia  $E$ , su una traiettoria di raggio  $R$ , è data da [10]:

$$P = (2/3) (e^2 c \beta^4 / R^2) \cdot (E / mc^2)^4 \quad (2)$$

Mentre l'emissione di luce, nel caso di particelle cariche non relativistiche avviene in modo isotropo su tutto l'angolo solido, nel caso di particelle relativistiche avviene "in avanti" con un co-

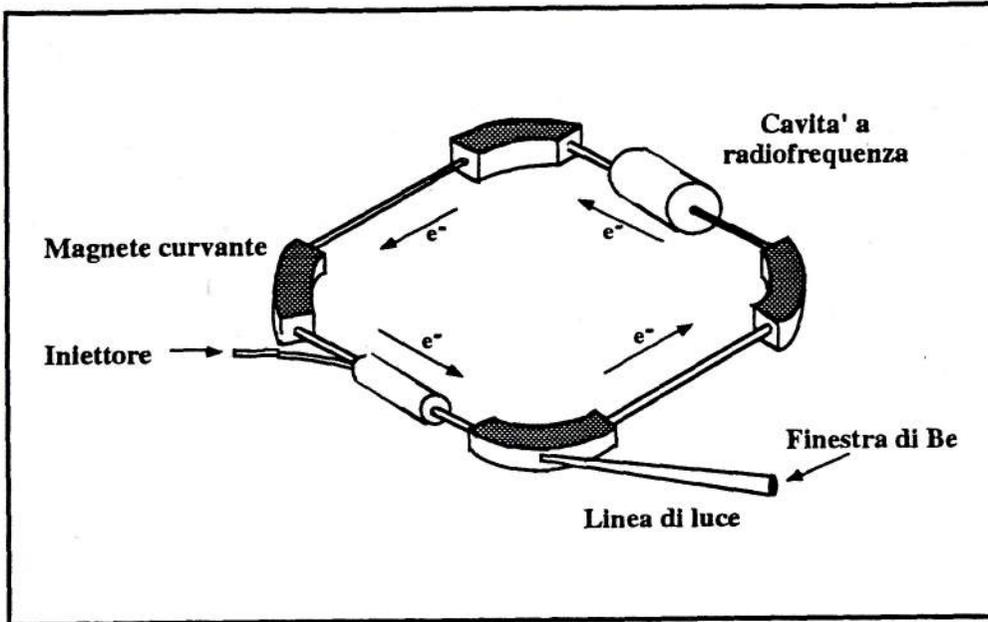


Figura 1 - Schema di un'anello di accumulazione per luce di sincrotrone.

no di luce molto stretto. Il **semi-angolo di emissione** verticale del fascio risulta infatti pari circa a:

$$\Theta \text{ (rad)} = mc^2 / E = 1 / \gamma = 1 / 1957 E \text{ (GeV)} \quad (3)$$

essendo E l'energia dell'acceleratore. Ad esempio per una macchina come Adone da 1.5 GeV, alla  $\lambda$  critica (vedi sotto), il semi-angolo verticale risulta di soli 0.35 milliradiani ! L'elevata collimazione verticale del fascio e' una delle caratteristiche salienti della luce di sincrotrone, in particolare se confrontata con la divergenza tipica dei tubi a raggi X o delle sorgenti ad anodo rotante. Per una macchina acceleratrice, ipoteticamente circolare, l'emissione di luce sul piano orizzontale dell'orbita avverrebbe lungo  $2\pi$  radianti; in pratica, poiche' la radiazione che si utilizza esce dai magneti curvanti, si usano delle opportune fenditure per limitare la dimensione orizzontale del fascio.

La **potenza totale irraggiata** (luce di sincrotrone), da un fascio di N elettroni, aventi tutti energia E(GeV), circolanti in una macchina con campo magnetico deflettore B(Tesla), e' data da:

$$P(\text{kW}) = 88.5 E^4 \text{ (GeV)} I \text{ (A)} / R \text{ (m)} = 26.6 E^3 \text{ (GeV)} B \text{ (T)} I \text{ (A)} \quad (4)$$

Il **flusso di radiazione**, inteso come numero di fotoni al secondo per milliamper e per milliradiante(orizzontale), entro la banda passante  $k=\Delta\lambda/\lambda$ , e' dato da:

$$N_k(\lambda) \text{ fotoni / [sec mrad mA } (\Delta\lambda)] = 1.256 \cdot 10^{10} k \gamma G1(y) \quad (5)$$

essendo  $G1(y)$  una funzione dipendente dall'energia i cui valori si possono trovare nella tabella in appendice alla referenza [11].

In Fig.2 viene riportata la distribuzione spettrale calcolata per Adone, a 1.5 GeV.

Un parametro importante e' la cosiddetta **lunghezza d'onda critica**  $\lambda_c$ :

$$\lambda_c \text{ (\AA)} = 5.6 R \text{ (m)} / E^3 \text{ (GeV)} = 18.6 / B \text{ (T)} E^2 \text{ (GeV)} \quad (6)$$

infatti meta' della potenza e' irradiata al di sopra e meta' al di sotto di tale valore; va osservato che in condizioni normali l'utilizzo della luce di sincrotrone si estende alla zona compresa tra  $0.2+0.3 \lambda_c$  e  $4+5 \lambda_c$ .

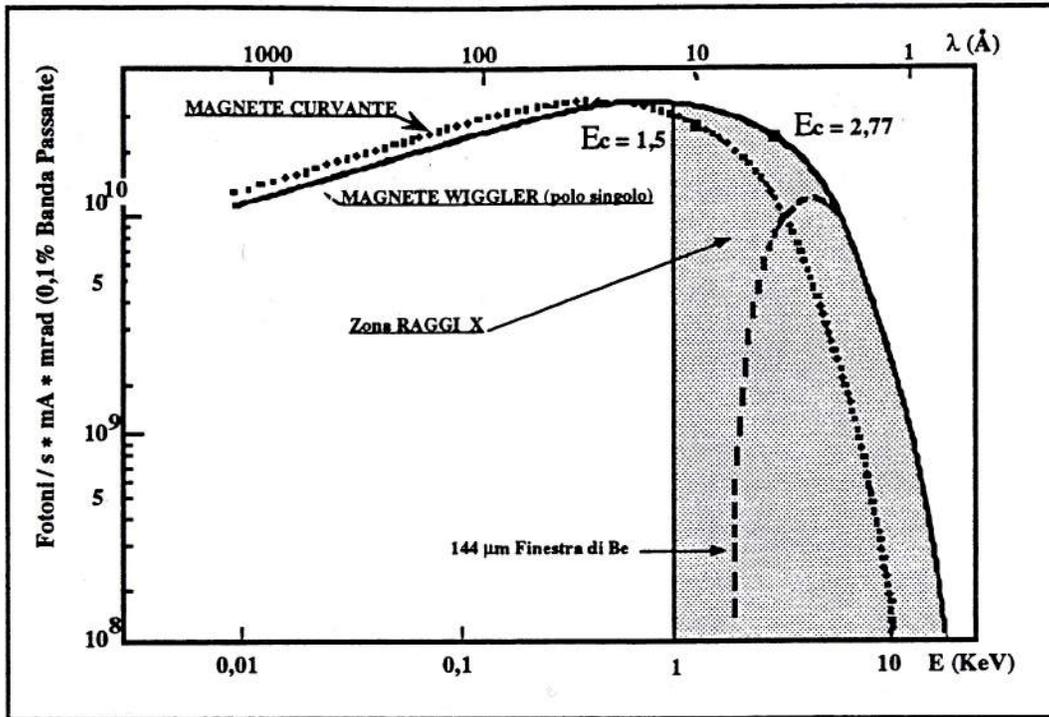


Figura 2 - Flusso di radiazione da magneti curvante e da magneti wiggler.

Il numero di fotoni emessi all'energia critica, entro una banda passante del 10% ( $k=0.1$ ), per secondo, per milliampere, per milliradiante è dato da:

$$N_{0.1}(\lambda_c) \text{ Fotoni / sec mA mrad} = 1.6 \cdot 10^{12} E \text{ (GeV)} \quad (7)$$

Valgono anche le seguenti relazioni approssimate che esprimono il flusso di fotoni per secondo e per milliradiante:

$$N(\lambda) = 9.4 \cdot 10^{16} I(A) [R(m) / \lambda_c(\text{Å})]^{1/3} k \quad \text{per } \lambda \gg \lambda_c \quad (7')$$

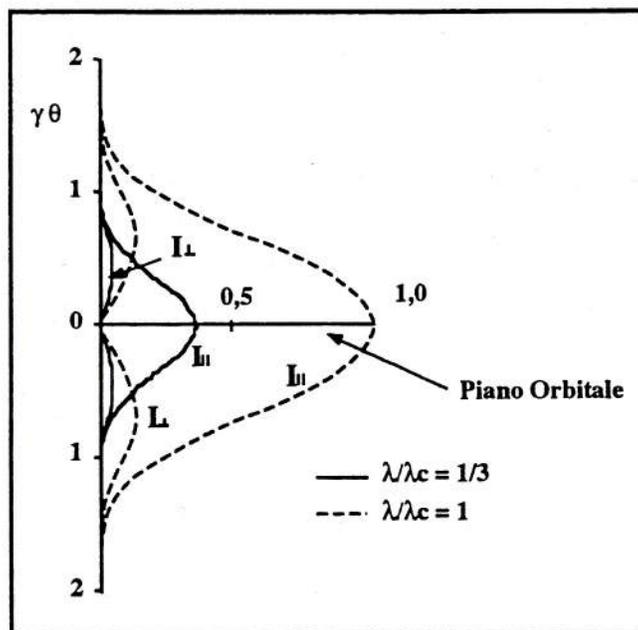


Figura 3 - Componenti parallela e perpendicolare del campo elettrico nella luce di sincrotrone.

$$N(\lambda) = 3.1 \cdot 10^{16} I(A) E(\text{GeV}) [\lambda / \lambda_c]^{1/2} k e^{-(\lambda/\lambda_c)} \quad \text{per } \lambda \ll \lambda_c \quad (7'')$$

Le (7', 7'') mostrano come: per  $\lambda/\lambda_c \gg 1$ , una volta assegnati i parametri della macchina, il flusso dipende solo dalla corrente circolante; mentre per  $\lambda/\lambda_c \ll 1$  il flusso presenta un decadimento esponenziale.

La luce di sincrotrone risulta linearmente polarizzata con il vettore campo elettrico parallelo al piano dell'orbita, mentre la componente perpendicolare è trascurabile; in Fig.3 è mostrato l'andamento delle due componenti in funzione dell'angolo di osservazione per due valori del rapporto  $\lambda/\lambda_c$ . Tuttavia, ove sia richiesta una polarizzazione verticale del fascio, si possono utilizzare ad esempio dei magneti wiggler a deflessione verticale; mentre per avere radiazione polarizzata circolarmente si possono utilizzare particolari strutture magnetiche elicoidali.

La struttura temporale del fascio di elettroni circolante entro un anello di accumulazione non è continua ma è formata da pacchetti (bunches), la cui dimensione dipende dalla tensione a radiofrequenza a cui lavora la cavità risonante che periodicamente restituisce al fascio l'energia persa per irraggiamento. Nel caso di Adone, ad una frequenza di lavoro di 51.8 MHz, la durata di ciascun bunch poteva variare tra 1.2+0.3 nsec; con 18 pacchetti circolanti, il periodo dei bunches risulta di 19.3 nsec, per passare a 347.5 nsec nel caso di 1 bunch.

Un parametro importante per caratterizzare una sorgente di luce di sincrotrone è la sua **brillanza** definita come il flusso, emesso dal fascio di elettroni circolanti, per unità di area e per unità di angolo solido, entro una banda passante del 10%. La brillanza è quindi direttamente correlata alle dimensioni del fascio  $\sigma_x, \sigma_y$ ; tuttavia ad alterare queste dimensioni entrano in gioco le deviazioni standard  $\sigma'_x, \sigma'_y$ , del fascio dall'orbita ideale.

---

Raggio medio	$r_m$	=	16,70	m
Raggio magnetico	$s$	=	5	m
Energia massima	$E$	=	1,5	GeV
Corrente massima	$I$	=	100	mA
Radio frequenza	$f$	=	51,8	MHz
Numero di quadrupoli	$N$	=	48	
Numero di sezioni dritte	$n_1$	=	12	
Numero di sezioni curve	$n_2$	=	12	
Dimensioni del fascio	oriz $\sigma_x$	=	0,8	mm
	vert $\sigma_y$	=	0,4	mm
Divergenza standard verticale	$\sigma'$	=	0,04	mrاد
Numero di bunches		=	1+18	

---

Tabella 1a - Parametri di macchina di Adone.

Le due grandezze sono infatti correlate dai valori di **emittanza**  $\epsilon_x, \epsilon_y$ , che sono costanti del moto, secondo le relazioni:

$$\epsilon_x = \sigma_x \cdot \sigma'_x \qquad \epsilon_y = \sigma_y \cdot \sigma'_y \qquad (8)$$

Quindi non potendosi avere fasci che risultino contemporaneamente di dimensioni ridotte e di piccola deviazione, bisogna scegliere dei compromessi nei parametri costruttivi della macchina, per ottenere comunque piccoli valori di emittanza. Nel caso di Adone le dimensioni orizzontale e verticale del fascio risultavano di 0.8 x 0.4 mm rispettivamente, con una divergenza standard verticale alla sorgente di soli 40  $\mu\text{rad}$ . Di conseguenza la brillanza di Adone risultava particolarmente elevata e la rendeva una macchina competitiva anche nel confronto di macchine

nate espressamente per essere sorgenti di luce di sincrotrone. In Tab.1a vengono riportati i parametri di macchina ed in Tab.1b le caratteristiche di Adone come sorgente di luce.

Energia massima	E	=	1,5	GeV
Raggio dei magneti curvanti	r	=	5	m
Corrente massima	I	=	100	mA
Energia persa per giro per elettrone	$\Delta E$	=	89,6	KeV
Lunghezza d'onda critica	$\lambda_c$	=	8,28	Å
Energia critica	$E_c$	=	1,5	KeV
Potenza totale irradiata	P	=	8,97	KW
Potenza dispon. per mrad di orbita osservata	$P_1$	=	1,43	W/mrad
Tipi di sorgenti disponibili:	magnete curvo			
	wiggler (6 poli)			
	ondulatore			
Numero di linee da magnete curvo		=	4 + (2)	
Numero di linee da magnete wiggler		=	1 + (2)	
Numero di linee da ondulatore		=	1	
Flusso a $\lambda = \lambda_c$ (fot/sec . mrad . 1% BW) Magn. curvante	N1	=	$2,4 \times 10^{13}$	( $\lambda_c = 8 \text{Å}$ )
	N2	=	$1,4 \times 10^{14}$	( $\lambda_c = 4,3 \text{Å}$ )
		=	$6,4 \times 10^{14}$	
Brillanza ad $E = E_c$ (fot/sec/,1%/mrad <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )		=	0,18	mrad
Angolo di emissione ad $E = E_c$		=	0,18	mrad
Numero dei "bunches" di elettroni	N	=	1+18	
Larghezza d'impulso	t	=	1,2+0,3	nsec
Ripetizione dell'impulso	T	=	350+19	msec
Dimensioni del fascio di elettroni	$\sigma_x$	=	0,8	mm
	$\sigma_y$	=	0,4	mm
Divergenze del fascio	$\sigma'_x$	=	0,2	mrad
	$\sigma'_y$	=	0,04	mrad

Tabella 1b - Le caratteristiche di Adone come sorgente di luce di sincrotrone.

### 2.3. Magneti wiggler e ondulatori

Per aumentare l'intensità della radiazione di sincrotrone si possono usare delle strutture magnetiche rettilinee, periodiche, a poli alternati e contrapposti, che determinino oscillazioni del fascio con raggio di curvatura molto piccolo e quindi con conseguente forte emissione di radiazione nei punti di tangenza alla traiettoria curva (Cfr. Fig.4).

Lunghezza d'onda del magnete	$l_0$	=	654	mm
Numero dei poli	N	=	5+2 1/2	
Lunghezza complessiva	L	=	2100	mm
Altezza del traferro	$h_1$	=	40	mm
Lunghezza del polo al traferro	$l_1$	=	196	mm
Altezza del polo	$l_2$	=	100	mm
Valore max del campo B sull'asse	B	=	1,85	T
Corrente massima	$I_w$	=	4500	A
Densità di corrente	$J_w$	=	18	A/mm <sup>2</sup>
Potenza massima assorbita	$P_e$	=	230	KW

Tabella 2a. Parametri fisici del wiggler in Adone.

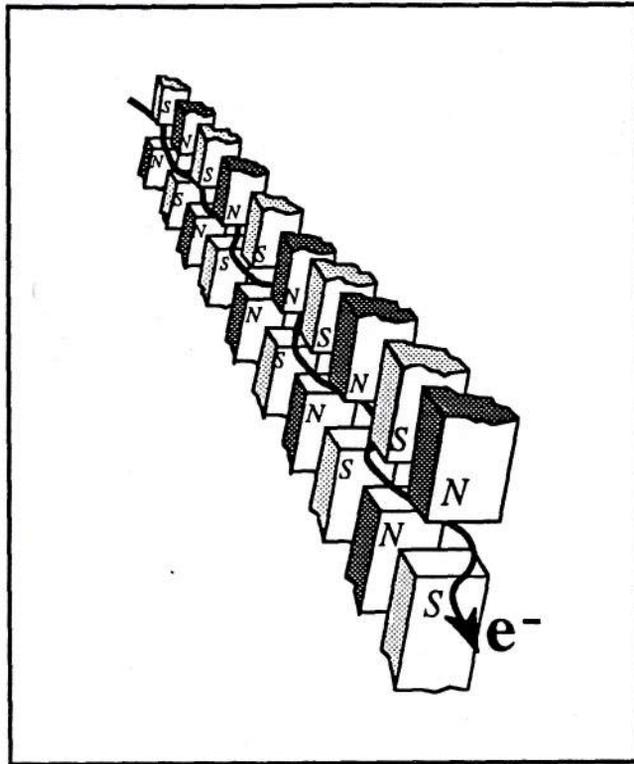


Figura 4 - Schema di un magnete wiggler usato per ottenere fasci intensi di luce di sincrotrone.

Il parametro che caratterizza tali strutture e':  $K = \alpha \cdot \gamma = 0.93 B \text{ (T)} \cdot L \text{ (cm)}$  (7)

essendo  $\alpha$  l'angolo di deflessione massima degli elettroni dalla traiettoria, B il campo magnetico che determina l'oscillazione, e L il periodo del magnete (Cfr. Fig.5). Se  $K \gg 1$  la struttura si chiama wiggler se  $K \ll 1$  la struttura magnetica prende il nome di ondulatorio.

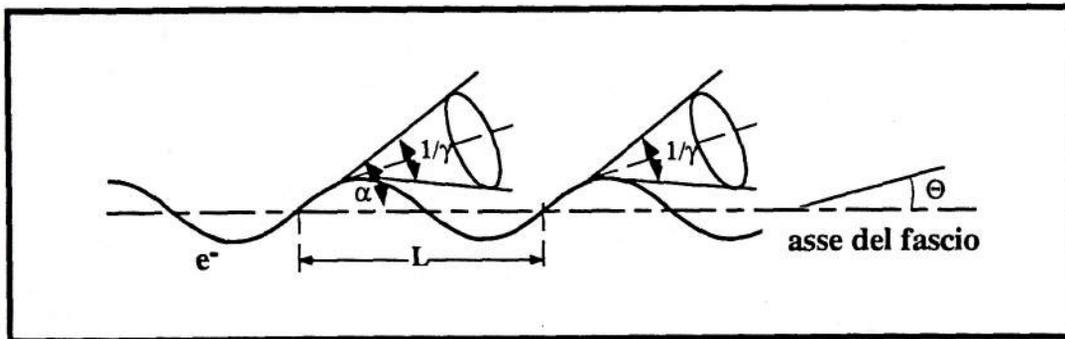


Figura 5 - Schema di un ondulatorio con le geometrie dei coni di emissione della radiazione.

L'effetto di un magnete di tipo **wiggler** e' duplice, sposta lo spettro di emissione verso le alte energie e aumenta l'intensita' della radiazione proporzionalmente al numero di periodi della struttura magnetica (Cfr. Fig.2).

In Tab.2a e Tab.2b riportiamo i dati relativi al magnete wiggler di Adone utilizzato dal gruppo PWA come sorgente di luce di sincrotrone per tutte le apparecchiature connesse alle tre linee sperimentali [12].

Nell'**ondulatorio** e' presente invece un effetto di interferenza costruttiva per la radiazione emessa con un conseguente rinforzo dell'intensita' del fascio. Infatti la radiazione viene emessa in fase da uno stesso elettrone quando percorre le creste della traiettoria oscillante. Come conseguenza si ha una emissione di radiazione quasi-monocromatica la cui lunghezza d'onda e' data da:

Energia critica	$E_c$	=	2,77	KeV
Lunghezza d'onda critica	$\lambda_c$	=	4,30	Å
Potenza irradiata	$P_w$	=	1,3	KW
Angolo orizzontale di emissione	$2a$	=	77	mrad
Potenza utilizzabile per mrad	$P_1$	=	17	W/mrad
Flusso spettrale ( $\lambda/\lambda_c$ ): fot/mrad ( $\Delta\lambda/\lambda$ )=1%	$N(\lambda_c)$	=	$1,4 \times 10^{14}$	
Dimensioni del fascio di elettroni	$\sigma_x$	=	1,4	mm
	$\sigma_y$	=	0,24	mm
Divergenza verticale del fascio di elettroni	$\sigma'_y$	=	60	μrad
Spostamento massimo dell'asse	$d$	=	10	mm

Tabella 2b. Caratteristiche della radiazione emessa dal magnete wiggler.

$$\lambda = (L / 2 \gamma^2) \cdot [ 1 + 1/2 K^2 + (\gamma \theta)^2 ] \quad (8)$$

essendo  $\theta$  l'angolo visuale. L'intensita' cresce di un fattore proporzionale al quadrato del numero dei poli magnetici nella struttura. Tuttavia, proprio a causa del fenomeno interferenziale che genera lo spettro questo viene a perdere quel carattere continuo tipico dell'emissione da magnete curvante, per assumere un struttura discreta a picchi, formati dall'emissione fondamentale e dalle sue armoniche.

Riassumiamo le principali caratteristiche della radiazione di sincrotrone che ne fanno un "unicum" per molti esperimenti e ricerche in fisica, chimica, biologia, medicina, etc., difficilmente realizzabili o irrealizzabili con sorgenti di tipo convenzionale:

- 1 - Esteso spettro continuo
- 2 - Elevata intensita'
- 3 - Collimazione naturale
- 4 - Struttura temporale pulsata
- 5 - Radiazione polarizzata

In particolare i vantaggi offerti dalla luce di sincrotrone alla diffrazione di polveri possono riassumersi nei seguenti punti strettamente correlati ai precedenti:

- 1' - L'accordabilita' della lunghezza d'onda consente di ottenere un migliore rapporto picco/fondo utilizzando una  $\lambda$  maggiore della soglia di assorbimento degli elementi presenti nel campione.
- 2' - L'intensita' elevata, migliora la statistica di conteggio e consente di svolgere misure critiche quali la diffrazione di polveri ad alta pressione e/o alta temperatura.
- 3' - La risoluzione elevata, l'assenza delle componenti  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$  etc. nella sorgente, la simmetria della forma dei profili raccolti, migliorando le possibilita' di deconvoluzione degli spettri facilitano la valutazione dei valori di posizione, di ampiezza a mezza altezza e di intensita' dei picchi.
- 4' - La struttura temporale della luce di sincrotrone consente di seguire, mediante misure di diffrazione, la variazione cinetica delle strutture cristallografiche indotta, ad esempio, da variazioni di temperatura.

## 2.4. Confronto fra sorgenti per raggi X

Non e' facile confrontare sorgenti di tipo tradizionale come, tubi ad anticatodo o anodi rotanti, con sorgenti per luce di sincrotrone, fondamentalmente a causa della diversa geometria di emissione. Bisogna inoltre porre attenzione che, nel confronto, per i tubi e per gli anodi rotanti si fa riferimento alla potenza dissipata, mentre per le macchine acceleratrici si fa riferimento alla potenza prodotta e irradiata su 360°. Quindi con le dovute cautele, si puo' dire che in termini di potenza esiste un ordine di grandezza fra tubi per raggi X (3 kW) ed anodi rotanti (18+30 kW), mentre per nuove macchine dedicate a luce di sincrotrone, quali ad esempio "Elettra" (Trieste) (77

kW a 300 mA), la differenza rispetto ad un anodo rotante e' valutabile in uno o piu' ordini di grandezza. Tuttavia nel caso di Adone la potenza era confrontabile e intermedia tra quella di un tubo per raggi X e quella di un anodo rotante da 18 KW.

Alla stessa conclusione giunge V.Honkimaki confrontando tubi ad anticatodo di Cr, Cu, Mo, Ag, con anodi rotanti e con l'emissione dal magnete curvante del NSLS (X-ray ring) di Brookhaven operante a 2.5 GeV e 250 mA [13].

Si possono quindi usare anodi rotanti, in alternativa alla luce di sincrotrone, solo se si puo' operare con grandi angoli solidi e quando non siano richieste alcune delle caratteristiche tipiche della luce di sincrotrone sopra menzionate.

### 3. Il diffrattometro per polveri ad alta risoluzione

#### 3.1. Introduzione

Uno dei primi lavori apparsi in letteratura sulla radiazione di sincrotrone applicata alla diffrazione, ed in particolare proprio alla diffrazione da polveri, fu pubblicato da P.Thompson, A.M.Glazer, A.Albinati e J.S.Worgan nel 1981 [14]. Gli autori effettuarono un esperimento pilota utilizzando, sulla linea PULS di Adone, una camera Debye-Scherrer per dimostrare la fattibilita' di misure di diffrazione da polveri. Utilizzando un campione di  $Al_2O_3$ , raccolsero in 9 ore uno spettro di diffrazione con una risoluzione valutata in  $\Delta\lambda/\lambda \cong 1.4 \cdot 10^{-3}$  a  $2\Theta = 100^\circ$ . Ovviamente poiche' la geometria di raccolta non era ottimizzata per questo tipo di misure l'intensita' dei raggi X sul campione risultava particolarmente bassa ( $1.3 \cdot 10^6$  fotoni/sec).

Negli anni ottanta vari gruppi di ricerca hanno installato stazioni di diffrazione per polveri che utilizzano come sorgente X la luce di sincrotrone: W.Parrish, M.Hart a Stanford (S.S.R.L.) [15], J.B.Hastings a D.E.Cox a Cornell (CHESS) [16], T.Wroblewski ad Amburgo (DESY) [17].

Per quanto riguarda l'Italia, nel 1988 fu avviato un progetto triennale di cooperazione scientifica, parzialmente supportato dalla CEE, fra varie istituzioni italiane, francesi e spagnole, con il fine di realizzare e mettere a punto strumentazione nel campo della diffrazione X da polveri e microcristalli, presso i laboratori di Frascati e di Lure. A Frascati si decise di realizzare, a cura del gruppo PWA, un diffrattometro per polveri ad alta risoluzione. La stazione di diffrazione fu installata nel Febbraio 1991 sul canale BX1 connesso al magnete wiggler di Adone, e divenne operativa, con le prime misure nel Marzo dello stesso anno.

#### 3.2. Il diffrattometro ad alta risoluzione

Vogliamo prima di tutto dare una possibile definizione di cosa si debba intendere per "alta o media risoluzione". Possiamo parlare di "**alta risoluzione**" quando il valore della ampiezza a mezza altezza dei picchi di diffrazione (FWHM) risulta almeno di un ordine di grandezza inferiore a quella che si ottiene utilizzando un convenzionale diffrattometro con tubo a raggi X. Si parla invece di "**media risoluzione**" quando il valore FWHM dei picchi di diffrazione risulta uguale o inferiore di quello che si ottiene applicando la correzione di Rachinger ad un diffrattogramma sempre utilizzando un diffrattometro convenzionale. R.J.Cernik ha sviluppato per la linea 8.3 di Daresbury una stazione a due assi con la quale poter ottenere una buona risoluzione, senza sacrificare l'intensita' dei profili di diffrazione [18]. Egli utilizza un monocromatore posto sul fascio primario ( $1^\circ$  asse), un goniometro  $\Theta/2\Theta$  ( $2^\circ$  asse), seguiti da una lunga fenditura di Soller (355 mm) formata da un "set" di fogli di acciaio, di  $50 \mu m$  di spessore, posti in parallelo a 0.2 mm di distanza. Questa fenditura, posta sottovuoto per ridurre l'assorbimento, ha una apertura di  $0.07^\circ$  con una efficienza di trasmissione dell'80%. I valori FWHM dedotti dagli spettri sperimentali risultano cosi' compresi tra  $0.06^\circ$  e  $0.15^\circ$  per  $2\Theta$  che varia da  $10^\circ$  a  $140^\circ$ .

Per la stazione di Frascati si e' adottata invece la configurazione, ormai classica, detta "a tre assi" [19, 20], analoga a quella in uso presso SSLR [15] e CHESS [16]. Secondo tale configurazione il monocromatore, posto sulla linea all'ingresso della stazione ( $1^\circ$  asse), e' seguito dal campione posto sul diffrattometro a due cerchi ( $2^\circ$  asse) cui segue un cristallo analizzatore ( $3^\circ$  asse) (Cfr. Fig.6).

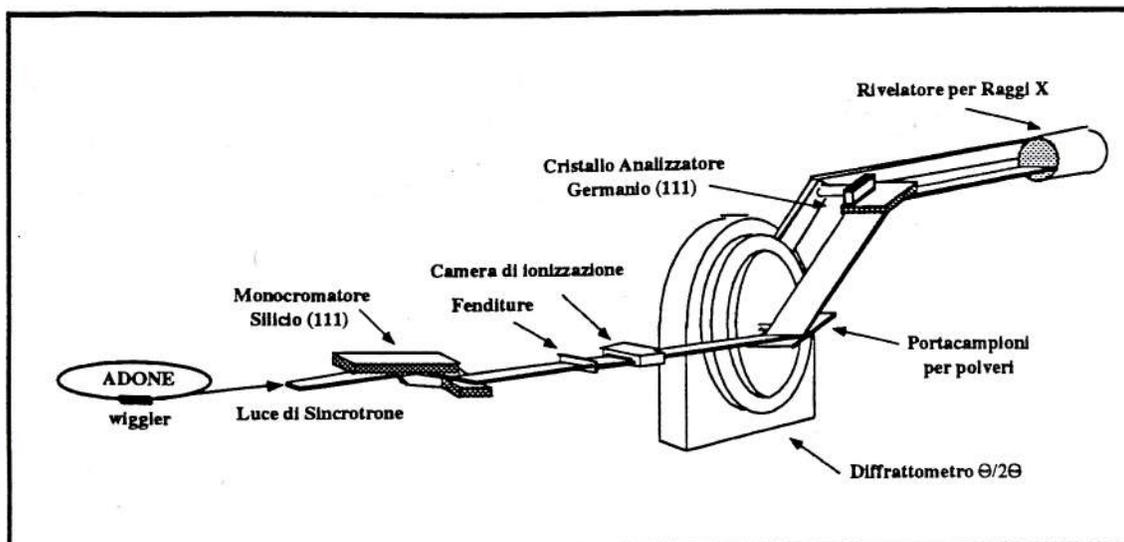


Figura 6 - Schema della stazione di diffrazione a tre assi, ad alta risoluzione, per L.d.S.

Questa configurazione si avvantaggia per il fatto che il cristallo analizzatore, avendo una "rocking curve" particolarmente stretta, ha lo stesso effetto di una fenditura ricevente di circa  $0.006^\circ$ , consentendo di ottenere profili di diffrazione con un valore dell'ampiezza a mezza altezza dell'ordine di qualche centesimo di grado. Inoltre, essendo la radiazione di sincrotrone uscente dal wiggler più intensa, si compensano in parte le perdite di intensità proprie di questa configurazione. Adone, come anello di accumulazione veniva principalmente usato per esperimenti in fisica delle alte energie, e solo per pochi mesi all'anno era disponibile per esperimenti con luce di sincrotrone. Pertanto fu fatto un considerevole sforzo per realizzare una stazione di diffrazione che presentasse la massima affidabilità e flessibilità d'uso al fine di ottimizzare al massimo i turni a disposizione.

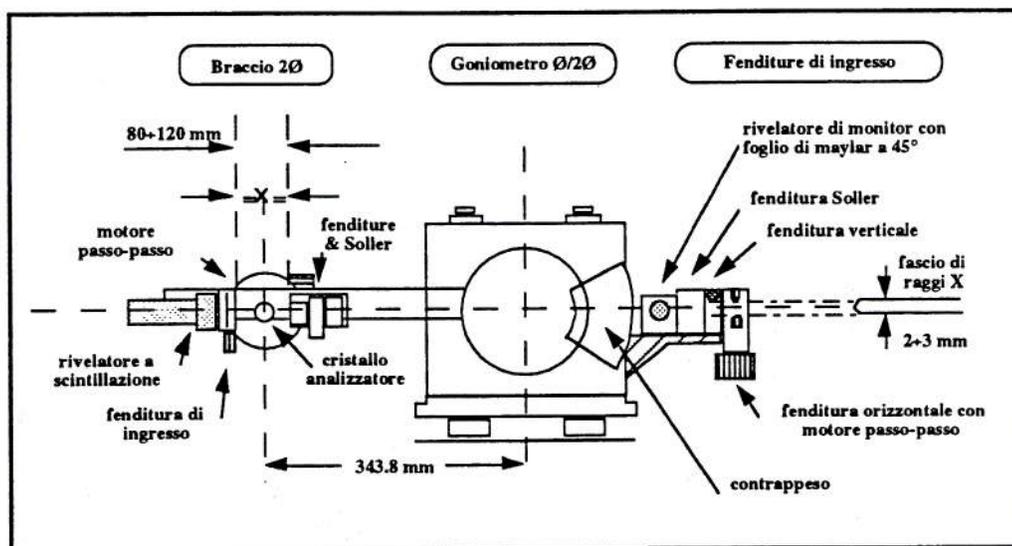


Figura 7 - Schema del diffrattometro.

Il diffrattometro può infatti operare sia ad "alta risoluzione" che a "media risoluzione", può essere inoltre utilizzato per misure di riflettanza X a basso angolo accoppiate a misure di fluorescenza o di fotoemissione. È prevista anche la possibilità di inserire un tubo convenzionale per raggi X come sorgente ausiliaria per allineamenti e misure preliminari.

All'ingresso del diffrattometro era collocato un monocromatore tipo "channel-cut" di Si [111] avente una risoluzione  $\Delta E/E = 10^{-4}$ . Il diffrattometro, costruito su nostre specifiche in collaborazione con la Seifert, utilizza un goniometro MZ-IV [21].

In Fig.7 e' riportato un disegno schematico del diffrattometro. Il sistema primario di fenditure e' formato da: 1) una fenditura orizzontale di apertura variabile (0+3 mm) controllata da un motore passo-passo a comando remoto, 2) da una fenditura verticale controllata manualmente. Inoltre, per "monitorare" l'intensita' della radiazione entrante, un sottile foglio di maylar posto a 45°, devia una piccola parte del fascio verso un rivelatore a scintillazione.

Il goniometro, collocato verticalmente, ha il braccio  $2\Theta$  lungo 343.8 mm per consentire una scala di registrazione di 6 mm per grado. L'elevata qualita' della meccanica, l'uso di motori passo-passo per la movimentazione dei cerchi  $\Theta/2\Theta$ , il controllo elettronico degli stessi mediante tecnologia a "micro-step", nonche' la presenza di un contrappeso per bilanciare il braccio  $2\Theta$  assicurano una risoluzione angolare migliore di  $0.001^\circ$ . Al centro del goniometro possono venire fissati portacampioni piatti per polveri e testine goniometriche con capillari, mentre una apertura centrale di 135 mm consente agevolmente l'uso di criostati o celle calde.

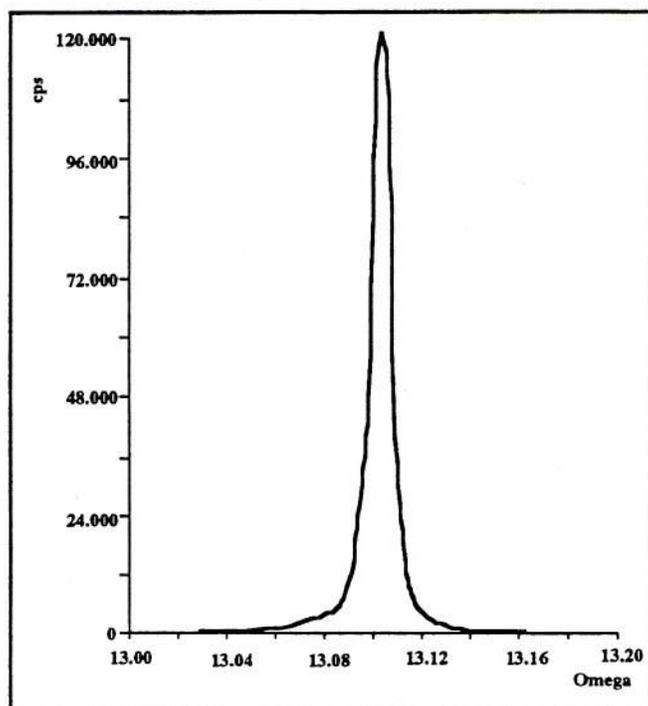


Figura 8 - Rocking curve del cristallo analizzatore di Ge(111), fwhm =  $0.006^\circ$ .

Sul braccio  $2\Theta$  sono collocate: 1) delle fenditure rimovibili, 2) un piccolo goniometro demoltiplicato che, controllato da un motore a step, consente di posizionare il cristallo analizzatore con una risoluzione meccanica di  $0.0014^\circ$ , 3) un rivelatore a scintillazione.

Nella scelta del cristallo analizzatore si e' adottato un cristallo di Germanio [111] come compromesso tra una maggiore risoluzione ottenibile usando un cristallo di Si [111] ed una maggiore riflettivita' ottenibile usando un cristallo di LiF [220] [21]. La "rocking curve" del cristallo e' risultata essere pari a  $0.006^\circ$  il che corrisponde ad una fenditura di 21" alla lunghezza d'onda del rame ( $1.54 \text{ \AA}$ ) (Cfr. Fig.8).

Per lavorare a "media risoluzione" e' sufficiente rimuovere il cristallo analizzatore e porre il rivelatore lungo l'asse  $2\Theta$ . Con tale configurazione, utilizzando solo il monocromatore primario, si guadagna in intensita' con una riduzione della risoluzione.

In Fig.9 viene riportato sovrapposto il picco [012] del ossido di nickel raccolto ad "alta" e "media risoluzione" e per confronto lo stesso picco raccolto con un diffrattometro di tipo convenzionale; i valori FWHM risultano rispettivamente di  $0.039^\circ$ ,  $0.156^\circ$ ,  $0.188^\circ$ .

Poiche', per motivi di sicurezza, durante il funzionamento del diffrattometro con radiazione di sincrotrone non si poteva entrare nell'area sperimentale, tutti i comandi sono remotizzati e controllati tramite personal computer. Per quanto riguarda l'allineamento del diffrattometro sul fascio di radiazione X incidente, si e' realizzato uno speciale tavolo di supporto, dotato di 6 gradi di

liberta', movimentato da motori in CA con riduttori e controllato tramite un'unita' PLC. La procedura di allineamento (utilizzando targhette fluorescenti) nonche' il funzionamento del diffrattometro venivano seguiti mediante monitor televisivi.

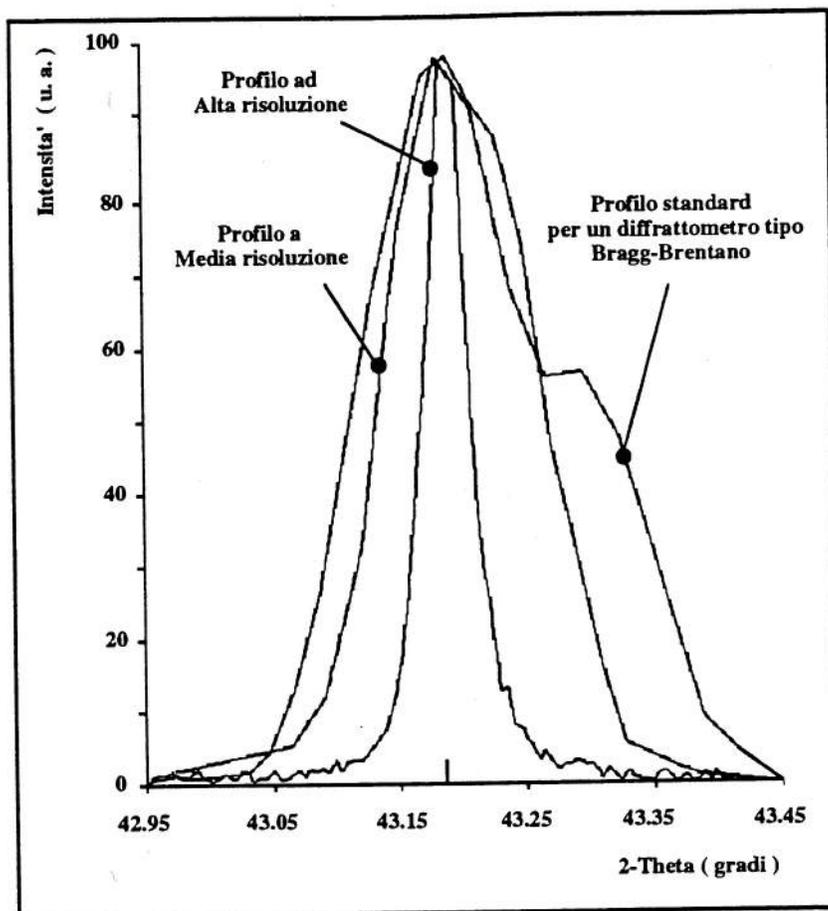


Figura 9 - Riflesso (012) dell'ossido di nickel. Confronto tra i profili raccolti ad alta e media risoluzione con L.d.S. ed il profilo raccolto con un diffrattometro convenzionale.

L'acquisizione dei dati sperimentali, tramite una doppia catena di conteggio (segnale e monitor), avviene su computer. E' stato anche sviluppato un pacchetto di programmi per l'elaborazione completa degli spettri di diffrazione, comprendente "routine" di "best fit" ed analisi Rietveld [23].

#### 4. Caratterizzazioni mineralogiche : Correlazione granulometria - difettivita' in campioni di quarzo

Volendo valutare le potenzialita' offerte da tecniche di indagine XRPD con luce di sincrotrone, si e' utilizzata la stazione di diffrazione ad alta risoluzione operante su Adone per alcune ricerche in campo mineralogico. In particolare si volevano: 1° porre in evidenza effetti correlabili alle caratteristiche granulometriche e difettive in campioni di quarzo; 2° stabilire la struttura di un campione di Palygorskite.

In presenza di difetti od impurezze, le caratteristiche strutturali di materiali policristallini possono venire dedotte analizzando l'andamento asintotico dei profili di diffrazione al fondo spettrale. A tal fine si devono effettuare accurate valutazioni delle aberrazioni sistematiche presenti nei "pattern" di diffrazione.

Sono stati misurati quattro campioni di quarzo, di diversa granulometria, ottenuti per filtrazione con ultrasuoni in fase bagnata (Cfr. Figg.10). Le misure hanno posto in evidenza come effettivamente l'aumento della dimensione dei grani produca: una distorsione dei profili dei picchi di diffrazione, un loro spostamento verso alti valori di  $2\Theta$  ed una netta diminuzione del valore FWHM come mostrato in Fig.11. Analoghe misure, effettuate per confronto in laboratorio con un

diffattometro Bragg-Brentano, sono risultate di piu' difficile lettura particolarmente proprio nella valutazione dei valori FWHM [24].

#### 4.1. Caratterizzazione strutturale della Palygorskite

La Palygorskite e' un minerale silicatico, fibroso, idrato, piuttosto raro in natura. Strutturalmente, in analogia con un altro silicato idrato, la sepiolite, le e' stata attribuita da alcuni autori una struttura monoclinica con gruppo spaziale  $A2/m$  oppure  $P2/a$ . Altri autori le hanno attribuito una struttura ortorombica con gruppo spaziale  $Pbnm$ . Per risolvere tale ambiguita', sono state effettuate misure XRPD con luce di sincrotrone nelle zone  $19^\circ+23^\circ$  e  $27^\circ+30^\circ$  dove secondo Chisholm [25] dovevano collocarsi i riflessi delle fasi ortorombica e monoclinica.

L'elevata risoluzione spettrale nella raccolta dei dati, seguita da una accurata analisi Rietveld, hanno consentito di confermare l'ipotesi strutturale di Chisholm che prevedeva la coesistenza nel minerale sia della fase ortorombica sia della fase monoclinica [25].

Come gia' anticipato nel paragrafo 2c, restano cosi' confermate le notevoli possibilita' analitiche offerte dalla diffrazioni di polveri ad alta risoluzione, con luce di sincrotrone, nel porre in evidenza anche piccoli effetti presenti in campioni di materiali policristallini.

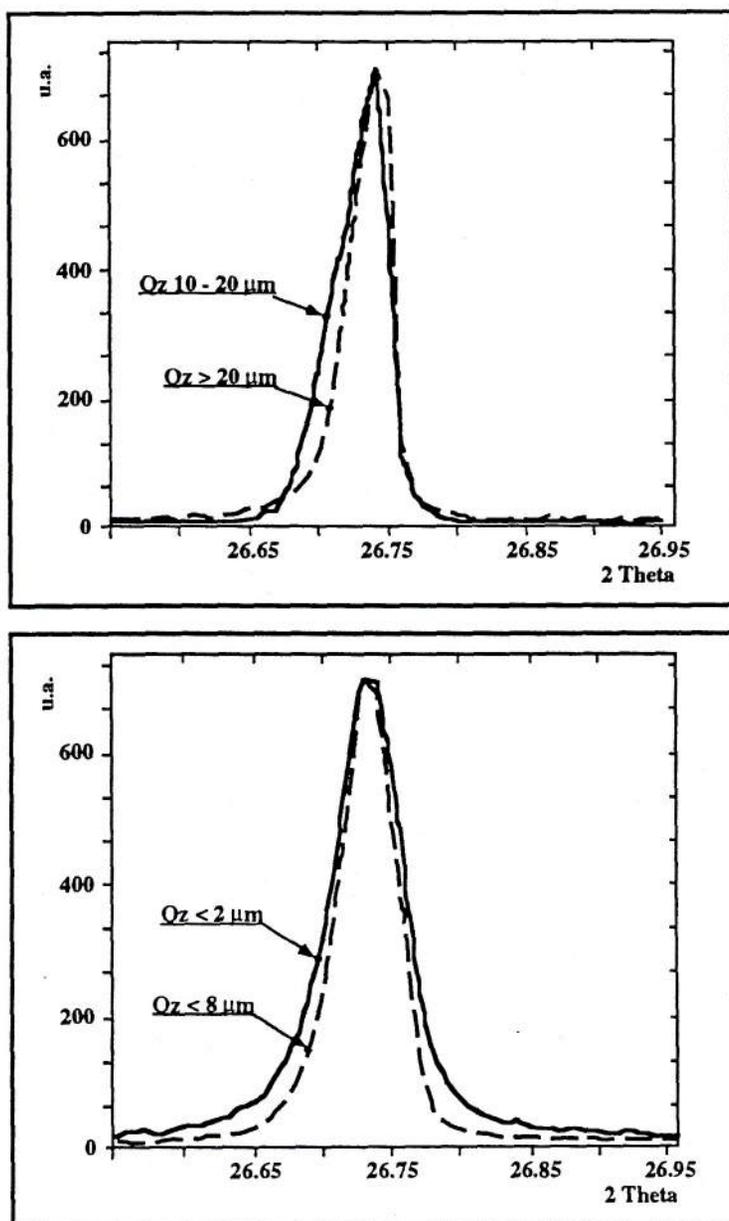


Figura 10 - Variazione di forma nei profili del picco (101) di un campione di quarzo in funzione della granulometria. XRPD con luce di sincrotrone alla  $\lambda$  del rame ( $E=8.05$  KeV).

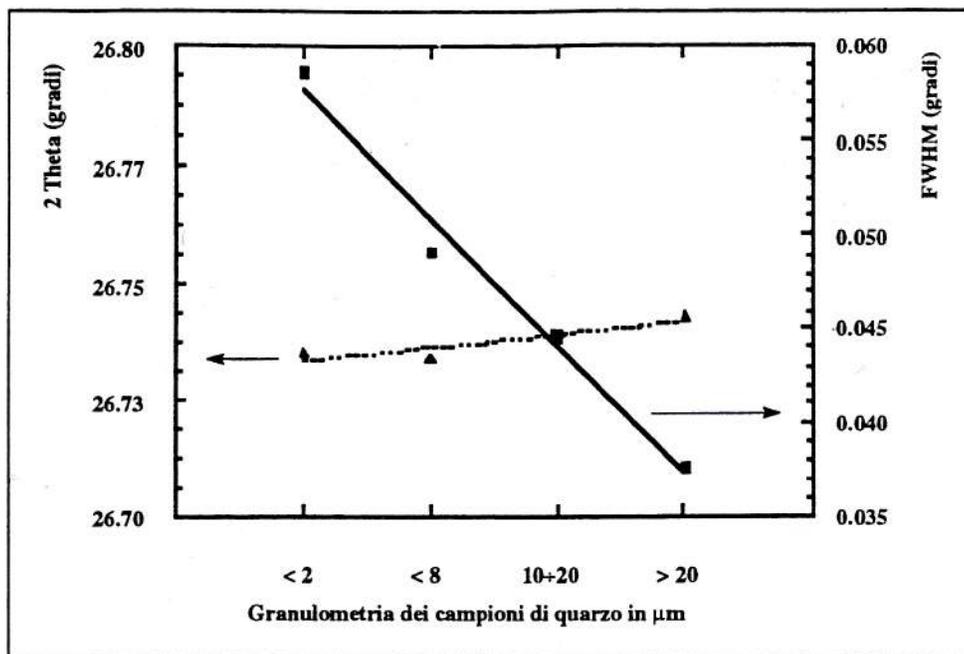


Figura 11 - Variazione di posizione del picco e andamento dei valori FWHM in funzione delle granulometrie di un campione di quarzo .

## 5. Lo studio dei materiali mediante XRPD con luce di sincrotrone

La Società Europea di Radiazione di Sincrotrone ha pubblicato un fascicolo in cui sono elencate le 77 "Facilities" per luce di sincrotrone che sono operative, in costruzione o in fase di progetto in 16 paesi del mondo; in tale compendio si possono trovare tutte le informazioni che possono risultare utili ad un possibile utente [26]. Un numero così elevato di macchine dedicate a ricerche con luce di sincrotrone non fa che confermare il sempre crescente interesse della comunità scientifica per l'utilizzo della luce di sincrotrone come sorgente fondamentale e insostituibile in molti campi di ricerca, con differenti tecniche di indagine, su differenti materiali.

Fra le tecniche diagnostiche vogliamo ricordare: la spettroscopia EXAFS, la fluorescenza [27], lo scattering a piccolo angolo, la microscopia X, la riflettività X, la diffrazione da cristallo singolo e da polveri [28]. Per quanto riguarda i materiali maggiormente studiati, possiamo citare fra i tanti: i metalli e le leghe, i materiali ceramici con applicazioni alla catalisi [29], i superconduttori, i polimeri, i materiali amorfi e microcristallini, etc.

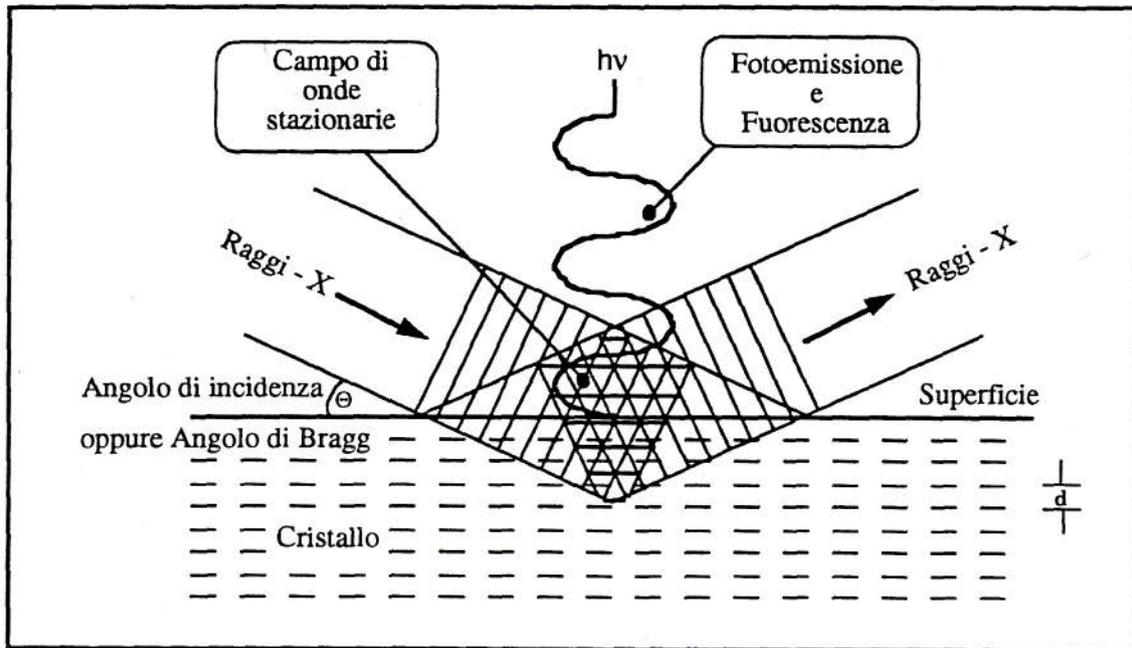
Per quanto riguarda la diffrazione di polveri con luce di sincrotrone, questa viene principalmente usata per determinare la struttura cristallografica ed i cambiamenti strutturali dei materiali, per analizzare gli stress presenti o indotti a seguito di processi chimico-fisici [30], per lo studio delle cinetiche di crescita [31]. Particolare attenzione è oggi rivolta allo studio dei film sottili per il loro vasto campo di applicazioni tecnologiche; varie tecniche analitiche con luce di sincrotrone consentono lo studio delle superfici e delle interfacce, degli adsorbimenti, etc. [32].

Recentemente sono state sviluppate con successo, proprio utilizzando la stazione di diffrazione operante su Adone, delle tecniche miste per la caratterizzazione strutturale di film sottili e ultrasottili mediante misure di riflettività X accoppiate a misure di fluorescenza o fotoemissione [33].

## 6. Caratterizzazione di film ultra-sottili da misure di riflettanza X e fotoemissione

Misure di riflettività totale esterna X, in film sottili od ultrasottili ( $10+300 \text{ \AA}$ ) accoppiate a misure contemporanee di fotoemissione o di fluorescenza indotte nei film stessi consentono, come vedremo, precise determinazioni degli spessori dei singoli strati nonché delle densità relative.

Quando un fascio di raggi X incide su di una superficie speculare, con angolo di incidenza  $\Theta$  inferiore all'angolo critico  $\Theta_c$ , a causa dell'interferenza tra fascio incidente e fascio riflesso si genera, al di sopra della superficie, un regime di onde X stazionarie con periodo  $D = \lambda/(2 \cdot \sin \Theta)$ ; variabile al tendere di  $\Theta$  a  $\Theta_c$  (Cfr Fig.12).



**Figura 12** - Campo di onde stazionarie generato per interferenza: a) sulla superficie tra onda piana incidente e onda piana riflessa; b) in un cristallo tra onda incidente e onda diffratta.

Supponiamo ora che al di sopra della superficie speculare venga posto un film di silicio di spessore  $10 \text{ \AA}$ . Se seguiamo la variazione del campo elettrico  $E$  osserveremo che: per  $\Theta \cong 0$  il piano nodale, corrispondente al minimo di intensità, giace sulla superficie dello specchio; mentre al tendere di  $\Theta$  a  $\Theta_c$  il primo antinodo, corrispondente al massimo di intensità, si muoverà verso la superficie e verrà a coincidere con essa per  $\Theta = \Theta_c$ . Poiché la fotoemissione (o la fluorescenza) da parte del campione è proporzionale all'intensità del campo locale, si osserverà un'aumento dell'intensità di fotoemissione che raggiungerà un massimo proprio per  $\Theta = \Theta_c$ ; dopodiché per  $\Theta > \Theta_c$  prenderà a diminuire per il diminuire della riflettività. (Cfr. Fig.13).

Se invece di un singolo strato di materiale si è in presenza di un triplo strato, ad esempio un film di Ni-C-Ni come quello da noi studiato, la riflettività, che dopo la  $\Theta_c$  tende a diminuire, presenterà delle fluttuazioni dovute all'interferenza che si produce all'interno del film che funziona come un interferometro Fabry-Perot per la radiazione X incidente. Tali fluttuazioni, continuando il movimento dei nodi ed antinodi del campo elettrico, saranno osservabili anche nello spettro di fotoemissione che si presenterà con dei massimi e dei minimi successivi di ampiezza decrescente. Come è facile comprendere gli andamenti della curva di riflettività e della curva di fotoemissione sono correlati ai valori di spessore e di densità degli strati costituenti il film, e il valore di tali parametri può venire dedotto da una analisi mediante "best fit" delle curve sperimentali. Per realizzare praticamente tali misure, sono stati utilizzati film di Ni-C-Ni depositati su vetro, con spessore nominale del nickel di circa  $50 \text{ \AA}$  e del carbonio di circa  $250 \text{ \AA}$ .

Come rivelatore si è usato uno speciale contatore proporzionale a gas, con finestre di maylar, al cui interno viene posto il campione da analizzare. Il tutto è fissato al cerchio  $\Theta$  del goniometro mediante una slitta di aggiustaggio fine. L'energia della radiazione incidente è stata fissata a  $8,9 \text{ KeV}$ ; la scansione angolare si è effettuata da  $0$  a  $12 \text{ mrad}$ . Per poter raccogliere sia i fotoelettroni emessi dal Ni che quelli emessi dal substrato di vetro, si è utilizzato un'analizzatore multicanale

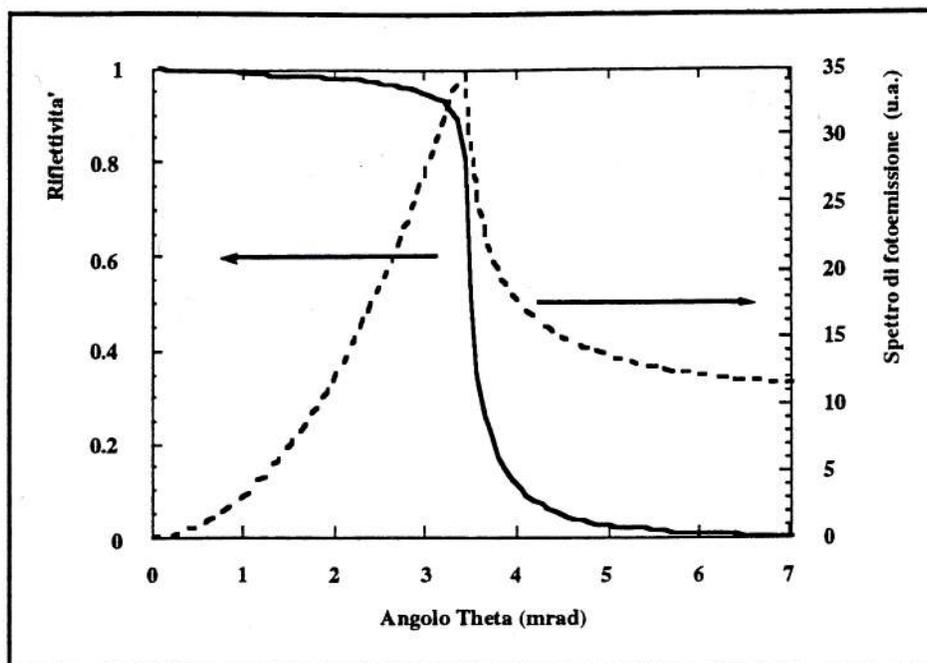


Figura 13 - Andamento teorico della riflettività e della fotoemissione da un campione speculare di silicio considerando 10 Å di spessore.

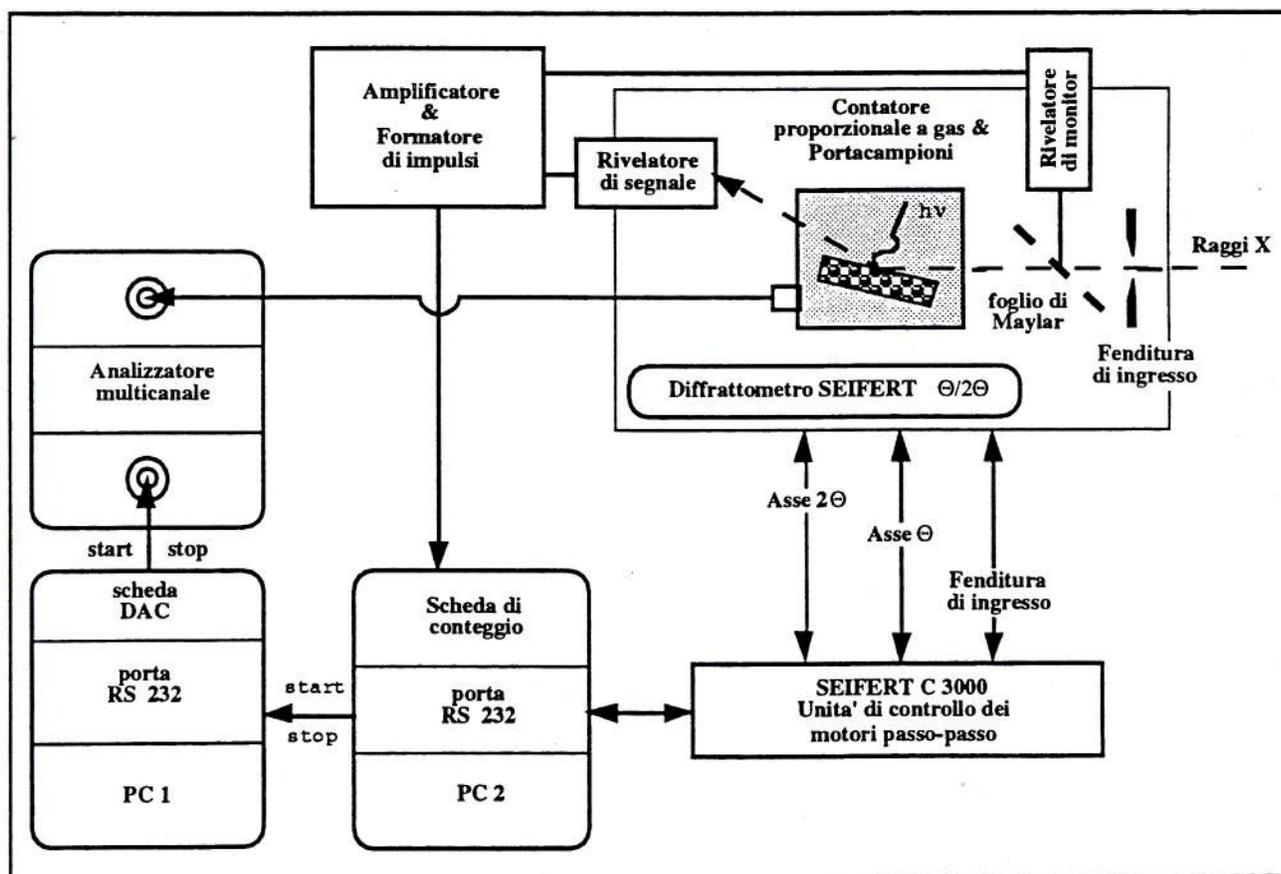
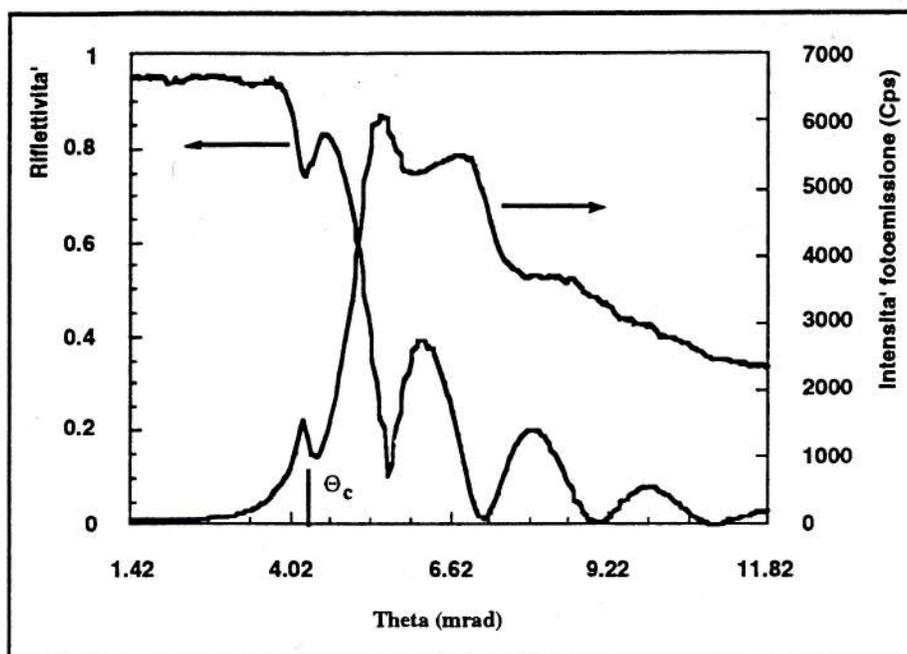


Figura 14 - Configurazione della stazione di diffrazione per svolgere misure contemporanee di riflettanza e di fotoemissione sul film ultra-sottili.

selezionando lo spettro di fotoemissione nelle zone comprese da 7,3 a 8,3 KeV e da 6,2 a 7,2 KeV corrispondenti alle soglie L del Ni e K del Si (Cfr. Fig.14). In Fig.15 viene riportato uno spettro di

riflettività e fotoemissione, così come raccolto; si osservino gli andamenti delle curve conformi con la descrizione sopra data ed in particolare l'interferenza presente su entrambe le curve.



**Figura 15** - Riflettività speculare e fotoemissione misurate per un film ultra-sottile di Ni(50Å)-C(250Å)-Ni(50Å);  $\Theta_c$  angolo critico.

Una accurata analisi degli spettri osservati, mediante procedure di "best-fit", ha consentito di stabilire che lo strato superiore di Ni, lo strato inferiore, e lo strato intermedio di C risultano rispettivamente di  $36\text{Å} \pm 1\text{Å}$ ,  $34 \pm 10\text{Å}$ , e  $277 \pm 6\text{Å}$ , con una densità degli strati superiore ed

inferiore di nickel pari al 83% ed al 89% della densità del substrato. Inoltre, poiché al di là della  $\Theta_c$  la modulazione del profilo di fotoemissione è notevolmente ridotta in ampiezza, se confrontata con l'analogo andamento delle frange di riflettanza, questo fatto è stato attribuito alla presenza di uno strato superiore, dovuto a contaminazione dell'interfaccia aria/nickel, il cui spessore è stato valutato intorno a  $24\text{Å}$ . Successive misure di riflettanza X e fluorescenza hanno confermato questi risultati [34].

Queste misure, da un lato hanno confermato la flessibilità operativa e la precisione della stazione operante su Adone, dall'altro hanno dimostrato le potenzialità offerte da queste tecniche per l'analisi e la caratterizzazione non distruttiva di film ultra-sottili a multistrato.

## 7. Osservazioni conclusive

Dopo quanto esposto, l'affermazione che l'epoca attuale corrisponda ad un "Rinascimento" per la diffrazione di polveri sembra ben motivata. In particolare le nuove sorgenti, oggi disponibili: neutroni e luce di sincrotrone hanno certamente determinato una svolta nelle ricerche di diffrazione, e non solo in quelle. Le caratteristiche proprie della luce di sincrotrone consentono oggi di condurre esperimenti di punta, irrealizzabili, o di difficile attuazione in laboratorio, quali ad esempio: misure in alta pressione [35] e temperatura, misure di cinetica cristallografica, misure di riflettività a basso angolo, etc. Purtroppo, la chiusura di Adone, non rende attualmente disponibile in Italia alcuna stazione di diffrazione per polveri con luce di sincrotrone. Quindi i ricercatori interessati a svolgere esperienze in questo campo possono accedere in Europa alle "facility" di Daresbury o di Amburgo. In un prossimo futuro sarà disponibile, presso l'ESRF di Grenoble, una stazione di diffrazione per polveri attualmente in fase di allestimento.

## 8. Ringraziamenti

Colgo l'occasione per ringraziare i colleghi: G.Artioli, G.Berti, L.Lutterotti, V.Massarotti, V.Sessa, e tutti coloro che con me hanno condiviso "le gioie e i dolori della diffrazione con luce di sincrotrone" durante i lunghi turni di Adone. I colleghi dell'Istituto di Cristallografia di Mosca: I.Y.Kharitonov, M.V.Kovalchuk, A.Kreines, N.N.Novikova, A.N.Sosphenov, S.I.Zheludeva, con cui abbiamo sviluppato le tecniche di indagine sui film ultra-sottili. I tecnici del gruppo P.W.A.: A.Grilli, A.Raco e S.Simeoni per il prezioso contributo e la partecipazione a tutte le attività sperimentali. Un ringraziamento particolare va ad E.Burattini, responsabile del gruppo PWA, per l'attenzione, il sostegno e l'impulso dato alle attività di diffrazione da polveri. Voglio inoltre ricordare il Dr. A.Haase della Seifert ed il Dr E.Frappolli della Siars per la loro collaborazione al progetto.

## 9. Referenze

- [1] R.Jenkins, W.N.Schreiner, "Consideration in the design of goniometers for the use in X-ray powder diffraction", Powder Diffraction 1, 1, March 1986. Anche in: "Methods & Practices in X-ray Powder Diffraction", JCPDS, Pennsylvania, U.S.A., 4.2.1-4.2.15, 1990
- [2] F.G.Jensen, L-G.Lundblad, G.Boninsegna, "Movimenti a micro-passi per motori passo-passo a due fasi", Selezione di Tecnica Elettronica, Numero Speciale Giugno, 62-67, 1988
- [3] B.Yaakobi, "X -ray lasers: a progress report", Photonics Spectra 65-68 et 132, Nov. 1987
- [4] X-Ray detector: AXR1, AMPTEK Inc; C.I.E.R., Via Donizetti 1, Roma
- [5] D.L.Bish, J.E.Post, "Modern Powder Diffraction", Reviews in Mineralogy, 20, pag. III, 1989
- [6] R.P.Madden, "Synchrotron Radiation and applications", 338-378, in "X-Ray Spectroscopy" Ed. Leonid V. Azaroff, McGraw-Hill Book Company, New York
- [7] "L'elettrosincrotrone e i Laboratori Nazionali di Frascati", a cura di G.Salvini, Zanichelli Ed., Bologna 1962
- [8] E.Burattini, A.Reale, et al "Experimental activity at the Adone wiggler facility", Nucl. Instrum. and Meth. 208, 91-96, 1983
- [9] A.Balerna, et al. "Dafne - L, Proposta per l'utilizzazione di Dafne come sorgente di luce di sincrotrone", INFN Internal Note, LNF - 91/083 (IR), 1991
- [10] E-E.Koch, D.E.Eastman, Y.Farge "Synchrotron radiation - a powerful tool in science", sta in: "Handbook on Synchrotron Radiation", Ed. Koch, North-Holland Publ. Comp., 1,1-63,1983
- [11] H.Winick, "Properties of synchrotron radiation", sta in : "Synchrotron Radiation Research", Ed. H.Winich e S.Doniach, Plenum Press, New York, 11-25, 1980
- [12] R.Barbini et al., "The Adone wiggler facility", Rivista del Nuovo Cimento 4/8, 1-39,1981
- [13] V.Honkimaki, J.Sleight and P.Suorti, "Characteristic X-ray flux from sealed Cr, Cu, Mo, Ag and W tubes", J.Appl.Cryst. 23, 412-417, 1990
- [14] P.Thompson, A.M.Glazer, A.Albinati e J.S.Worgan, "A pilot study of the use of unfocused monochromatic radiation from a storage ring in powder diffraction", J.Appl. Cryst. 14, 315-320, 1981
- [15] W.Parrish, M.Hart e T.C.Huang, "Synchrotron X-ray polycrystalline diffractometry", J.Appl. Cryst. 19, 92-100, 1986
- [16] P.Suortti, J.B.Hastings and D.E.Cox "Powder diffraction with synchrotron radiation. I. Absolute measurements", Acta Cryst. A41, 314-416, 1985
- [17] T.Wroblewski, J.Ihringer and J.Maichle "High resolution powder diffraction at Hesylab", Nuclear Instr. and Meth. A266, 664-667, 1988
- [18] R.J.Cernik, P.K.Murray and P.Pattison, "A two-circle powder diffractometer for synchrotron radiation with a closed loop encoder feedback system", J.Appl. Cryst. 23, 292-296, 1990
- [19] E.Burattini, G.Cappuccio, P.Maistrelli and S.Simeoni, "A new beauty for "Adone": a high resolution powder diffractometer for synchrotron radiation experiments", Mat. Sci. Forum 79-82, 463-468, 1991
- [20] E.Burattini, S.Simeoni, G.Cappuccio and P.Maistrelli, "The high-resolution powder diffraction station PO.DI.STA. is "running" at Adone", Rev. Sci. Instrum., 63 (1-Pt.II), 1002-1005, 1992
- [21] RICH SEIFERT and Co; S.I.A.R.S. s.n.c., Via M. Tabarrini 15, 00179 Roma
- [22] J.B.Hastings, W.Thomlinson and E.Cox, "Synchrotron X-ray powder diffraction", J.Appl. Cryst. 17, 85-89, 1984
- [23] E.Burattini, G.Cappuccio, P.Maistrelli and S.Simeoni, "MacDUST - a powder diffraction package developed for the Adone high resolution diffraction station", Mat. Sci. Forum 133-136, 309-316, 1993
- [24] G.Berti, M.Bertoli, E.Burattini, G.Cappuccio, R.Menichini a S.Simeoni, "Physical and mineralogical features of polycrystalline samples obtained by means of conventional and synchrotron radiation XRD techniques", Mat. Sci. Forum 133-136, 753-758, 1993
- [25] G.Artioli, E.Galli E.Burattini, G.Cappuccio e S.Simeoni, "Palygorskite from Bolca, Italy: a characterization by high resolution synchrotron radiation powder diffraction and computer modelling", in corso di pubblicazione su: Neues Jahrbuch fur Mineralogie 1994

- [26] I.H.Munro, C.A.Boardman and J.C.Fuggle, "World compendium of synchrotron radiation facilities", The European Synchrotron Radiation Society, Batiment 209 D, Lure, Universite Paris Sud, 91405 Orsay, Francia
- [27] V.B.Baryshev, G.N.Kulipanov and A.N.Skrinsky "Review of X-ray fluorescent analysis using synchrotron radiation", Nucl. Instr. and Meth. **A246**, 739-750, 1986
- [28] "Synchrotron radiation and inorganic crystallography", Special Issue, J. Phys. Chem. Solids **52/10**, 1991-1312, 1991
- [29] R.L.Snyder "Applied crystallography in advanced ceramics", Mat. Sci. Forum **79-82**, 513-528, 1991
- [30] J.M.Sprauel and L.Castex, "X-ray stress analysis", Mat. Sci. Forum **79-82**, 143-152, 1991
- [31] P.U.Pennartz, U.Lochner, H.Fuess and T.Wroblewski, "Powder diffraction in the range of milliseconds", J. Appl. Cryst. **25**, 571-577, 1992
- [32] "Structure of surfaces and interfaces as studied using synchrotron radiation", Faraday Discussions Chem. Soc. **89**, 1-341, 1990
- [33] E.Burattini, G.Cappuccio, S.Simeoni, I.Y. Kharitonov, M.V.Kovalchuk, N.N.Novikova, A.N.Sosphenov, S.I.Zheludeva "Ultrathin film characterization by standing wave photoemission measurements", Syn. Rad. News **6/5**, 16-18, 1993
- [34] E.Burattini, G.Cappuccio, V.Sessa, I.Y. Kharitonov, M.V.Kovalchuk, N.N.Novikova, A.N.Sosphenov, S.I.Zheludeva, "Thickness and density determination for Ni-C-Ni ultrathin film by photoemission and X-ray fluorescence measurements under total external reflection", Proceeding of EPDIC-3 Conference, Vienna Settembre 1993, in corso di stampa su: Mat. Sci. Forum 1994.
- [35] Proceedings of the IUCr Workshop on "Synchrotron radiation instrumentation for high pressure crystallography", Daresbury Lab. 20-21 July 1991, High Pressure Research **8**, 617-737, 1992