

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE
Laboratori Nazionali di Frascati

LNF-82/40(R)
15 Giugno 1982

L. Allocca, M. Iannuzzi e A. La Monaca :
DIFFUSIONE A PICCOLO ANGOLO E DIFFRAZIONE DI
RAGGI X CON LUCE DI SINCROTRONE

DIFFUSIONE A PICCOLO ANGOLO E DIFFRAZIONE DI RAGGI X
CON LUCE DI SINCROTRONE

L. Allocca^(x), M. Iannuzzi⁽⁺⁾ e A. La Monaca:
PULS (CNR-INFN) - Laboratori Nazionali di Frascati

INTRODUZIONE.

La possibilità di utilizzare la radiazione e. m. emessa dagli anelli di accumulazione per elettroni, ha motivato in questi ultimi anni un nuovo interesse per le misure di diffusione a piccolo angolo e diffrazione di raggi X in vari campi di ricerca (fisica, biologia, medicina, etc.); interesse ulteriormente accresciuto dallo sviluppo di nuovi tipi di rivelatori per raggi X particolarmente adatti per tali misure.

Pensiamo di far cosa utile a tutti i potenziali utilizzatori della "facility" per luce di sincrotrone (PULS) di Frascati descrivendo il diffrattometro per raggi X realizzato in questo laboratorio; diffrattometro che presenta caratteristiche tecniche particolarmente avanzate, soprattutto per la parte riguardante il rivelatore per raggi X ad alta efficienza e ad alta risoluzione spaziale.

Speriamo sia ugualmente utile far precedere la dettagliata descrizione tecnica del diffrattometro da una presentazione completa ed essenziale dei principali aspetti della teoria della diffusione a piccolo angolo, delle sue applicazioni e delle tecniche sperimentali più comunemente utilizzate nei laboratori di ricerca.

(x) - Università di Napoli.

(+) - II^a Università di Roma.

PARTE I - DIFFUSIONE A PICCOLO ANGOLO.

1.1. - Considerazioni generali.

La diffusione di radiazione e. m. di lunghezza d'onda λ dai cristalli con passo reticolare d , è regolata dalla relazione di Bragg:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda. \quad (1)$$

Poichè sia d che λ sono dell'ordine dell'Å, i massimi di diffrazione corrispondono all'angolo di 2ϑ , misurato rispetto alla radiazione assunta incidente sul campione, di valore prossimo a $\pi/2$, e multipli interi di questo valore. Per angoli così grandi i massimi di diffrazione sono facilmente osservabili. Quando però d è dell'ordine di decine o centinaia di Å (come nei cristalli liquidi o nei collageni) il primo massimo corrisponde ad angoli molto piccoli. Ad esempio, usando un collagene di periodicità $d = 640 \text{ Å}$ e raggi X di $\lambda = 1.5 \text{ Å}$, si ha

$$2\vartheta = \frac{\lambda}{d} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ rad} \approx 8'. \quad (2)$$

Osservando la (2) si potrebbe comunque pensare di scegliere raggi X di maggiore lunghezza d'onda ottenendo così angoli di diffrazione più grandi. Ciò in effetti non è possibile, perchè tali raggi X verrebbero fortemente assorbiti dalla materia che ne ridurrebbe considerevolmente l'intensità diffratta. Ed infatti esiste tutta una "gap proibita" di radiazione elettromagnetica per la diffrazione a piccolo angolo che va da 3 Å circa al lontano ultravioletto. Se l'intensità diffratta è alta e il campione ha una qualche periodicità, allora, osservando gli ordini superiori di diffrazione a più grandi angoli, si può risalire alla struttura del campione in esame. Ma questo non è il caso più comune. Infatti la tecnica dello "small-angle X ray scattering", SAXS, non richiede che il campione abbia una organizzazione determinata a lungo range. Ciò che questa tecnica richiede è che le piccole regioni microscopiche del campione, diffondenti come unità intere, abbiano una densità elettronica differente rispetto alle regioni circostanti. In tal caso colloidi, gels, macromolecole in soluzioni, precipitati di leghe in soluzioni, clusters di molecole in acqua presenterebbero un solo massimo a piccolo angolo. La relazione (2) allora indicherebbe la risoluzione angolare richiesta per l'osservazione sperimentale; cioè con un fascio di radiazione primaria che avesse divergenza angolare maggiore di 2ϑ gli effetti di diffrazione non sarebbero osservabili. In altre parole, la diffrazione a piccolo angolo in questi casi non ha niente a che fare con la relazione di Bragg. Osservando invece la curva dell'intensità diffusa rispetto all'angolo 2ϑ è possibile misurare grandezza e forma delle particelle diffondenti. Dunque la tecnica SAXS, non richiedendo in generale strutture ordinate nel campione in esame, può essere considerata un potente mezzo di indagine della struttura della materia.

1.2. - Principi fondamentali.

Ci interessiamo qui alla diffusione a piccolo angolo ($2\vartheta_{\max} \sim 8 \times 10^{-2}$ rad $\sim 5^\circ$) causata da particelle di densità elettronica media diversa da quella del resto del materiale. L'intensità diffusa da una particella di densità uniforme, mediata su tutte le orientazioni, è⁽¹⁾:

$$I(h) = I_e(h) V \varrho^2 \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

dove:

$I_e(h) = \frac{7.9 \times 10^{-26}}{L} I_0$ è l'intensità diffusa da un singolo elettrone, ed è essenzialmente costante a piccolo angolo (vedere la ben nota formula di scattering di Thomson);

L è la distanza in cm del punto di osservazione;

I_0 è l'intensità incidente;

V è il volume della particella;

$\varrho = \varrho_p - \varrho_0$ è la differenza della densità elettronica della particella rispetto a quella del mezzo circostante;

$\gamma(r)$ è la funzione caratteristica della particella, e rappresenta la probabilità che due punti della particella stiano a distanza r ;

$h = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}$ è il modulo dell'impulso trasferito del vettore d'onda ($\underline{h} = \underline{k} - \underline{k}_0$).

Facendo la trasformata di Fourier della (3) si può ottenere subito la funzione caratteristica $\gamma(r)$ della particella. Sfortunatamente nessun metodo è noto per trovare grandezza e forma della particella a partire dalla funzione caratteristica. Quello che si fa allora è di assumere certe forme standard di particelle per cui $\gamma(r)$ possa essere rappresentata, e calcolarsi poi mediante l'equazione (3) l'intensità diffusa. Le curve così ottenute si potranno confrontare con i dati sperimentali. E' comodo allora scrivere la (3) nella forma:

$$I(h) = n^2 I_e i(h) \quad (4)$$

dove:

$i(h)$ è la funzione di scattering di una particella singola;

n è il numero di elettroni di una particella.

Le $i(h)$ sono state tabulate per le forme più comuni delle particelle: 1) sfere di raggio a ; 2) ellipsoidi di rivoluzione di assi $2a$, $2a$, $2va$, noti come ellipsoidi prolati se $v > 1$, e oblati se $v < 1$; 3) cilindri retti di diametro $2a$ e altezza $2l$ con i due casi limiti: $l \gg a$, listelli e $l \ll a$, dischi; 4) prismi rettangolari di lati a , $2a$, $2va$.

Guinier ha dimostrato che qualunque sia la forma della particella ad angoli molto piccoli la funzione di scattering può assumere la forma approssimata:

$$i(h) = e^{-\frac{h^2 R^2}{3}}, \quad \text{dove } h < \frac{1}{R}. \quad (5)$$

R è il raggio di girazione della particella, ed è definito come la distanza media degli elettroni dal centro di carica:

$$R^2 = \frac{\int_V r^2 \rho_p dv}{\int_V \rho_p dv} = \frac{\int r^2 dv}{V}, \quad (6)$$

essendo ρ_p costante nella particella. Il coefficiente angolare di $\log i(h)$ in funzione di h^2 dell'equazione (5) fornisce il valore di R. Noto R si può facilmente risalire alla dimensione della particella. La misura per la determinazione di R in effetti è la più usata nelle applicazioni di SAXS.

Per angoli più grandi, cioè per angoli corrispondenti ai valori estremi della regione di "small-angle", la (3) si riduce all'equazione di Porod:

$$I(h) = I_e(h) \left(\frac{2\pi \rho^2 S}{h^4} \right), \quad \text{per } h \gg \frac{1}{R} \quad (7)$$

dove S è l'area superficiale totale contenuta nel volume irradiato. Se si conosce la grandezza assoluta dell'intensità diffusa a grandi angoli, la grandezza di S può essere determinata per la regione dello "small-angle". Questo parametro è utile nei processi di catalisi.

Concludendo, tutte le curve di diffusione a piccolo angolo di particelle uniformi saranno gaussiane a $h=0$, e andranno come l'inverso della quarta potenza dell'angolo a grandi angoli di scattering. Il comportamento tra questi due limiti angolari dipende dalla forma specifica delle particelle responsabili della diffusione.

1.3. - Diffusione da gruppi di particelle.

Nei casi reali il campione da studiare sarà formato da molte particelle, ognuna delle quali darà il suo contributo alla curva sperimentale di scattering. Si distinguono per comodità i seguenti casi: I - campioni monodispersi, cioè a particelle identiche; II - campioni polidispersi, o a particelle non identiche. I campioni monodispersi si dividono in due classi: I.A - campioni con particelle identiche largamente separate; I.B. - campioni con particelle identiche "closer-packed". Nel caso I.A la curva totale di scattering è proprio N volte la curva di scattering di una sola particella, dove N è il numero di particelle del volume diffondente. All'aumentare della concentrazione della soluzione (superiore a qualche per cento) si verificano interferenze tra le onde diffuse e la curva di scattering diventa distorta. Nel caso I.B si ha infatti interferenza interparticellare che può far crescere la curva di scattering ad $h=0$ o addirittura far apparire un massimo nelle vicinanze (massimo che non ha niente a che

vedere con la diffrazione di Bragg). La teoria qui è complessa e i risultati sperimentali non si spiegano molto bene^(1,2). Nel caso II di scattering di campioni polidispersi la teoria è estremamente complicata quando si vuol tener conto della interferenza interparticellare. In generale questa interferenza non viene considerata, e ad angoli molto piccoli si adopera l'approssimazione (5) di Guinier assumendo come raggio di girazione la media pesata delle diverse particelle:

$$\overline{R^2} = \frac{\sum_i n_i m_i R_i^2}{\sum_i n_i m_i} \quad (8)$$

dove:

n_i è il numero di particelle di una data grandezza;

m_i è il numero di elettroni in una particella di quella grandezza.

A grandi angoli di scattering, sempre nella regione interessata dal SAXS, tutti i casi descritti seguono invece la relazione (7) di Porod.

1.4. - Coefficiente e probabilità di scattering.

Il parametro che andiamo a definire è il coefficiente di scattering σ , che non è molto usato nella tecnica SAXS. Tuttavia, poichè esso entra nella funzione di probabilità di scattering per singolo fotone P, risulta utile conoscerlo specie in quei casi dove i campioni hanno modesto scattering e si vuol sapere l'ordine di grandezza.

Un modo generale di introdurre il coefficiente di scattering σ è quello di usare la relazione:

$$dI = -I_0(\mu + \sigma) dx$$

che regola la perdita di energia della radiazione incidente di intensità I_0 attraverso lo spessore dx di un campione di sezione unitaria. Nei materiali di basso numero atomico con particelle di dimensioni grandi risulta essere $\mu \ll \sigma$, cosicchè si scrive:

$$dI = -I_0 \sigma dx. \quad (9)$$

$I_0 \sigma$ è l'energia perduta per scattering del fascio incidente per unità di volume. D'altra parte l'energia del "picco" di scattering distribuita nell'angolo solido Ω è:

$$E_p = \int_{\Omega} I(h) d\Omega,$$

dove $I(h)$ è l'intensità di scattering per unità di volume in funzione dell'angolo 2θ di scattering. Quindi:

$$E_p = \sigma I_0. \quad (10)$$

Se il campione ha spessore d (cm), l'energia totale diffusa è: $E_{tot} = E_p d = \sigma I_0 d$, e la proba

bilità di scattering per singolo fotone è:

$$P = \frac{E_{\text{tot}}}{I_0} = \sigma d. \quad (11)$$

Si dimostra⁽³⁾ che per particelle sferiche di raggio a , disperse in soluzioni, il coefficiente di scattering σ ha la seguente espressione:

$$\sigma = \rho_s^2 v(1-v)\lambda^2 a \quad (12)$$

dove:

ρ_s è la differenza della densità di scattering del soluto e del solvente; la densità di scattering è definita come il prodotto delle densità elettronica ρ per la lunghezza di scattering di un elettrone (raggio classico dell'elettrone);

v è la frazione di volume del soluto;

$(1-v)$ è ovviamente la frazione del solvente.

A basse concentrazioni $v \ll 1$ si ha:

$$\sigma \approx \rho_s^2 v \lambda^2 a, \quad (13)$$

e

$$P = \rho_s^2 v \lambda^2 da. \quad (14)$$

Ovviamente, lo spessore ottimale di un campione per misure di scattering a piccolo angolo è dato dall'inverso del coefficiente di assorbimento. Questo è espresso in funzione di λ dalla legge di Bragg-Pierce⁽⁴⁾: $\mu = \delta\mu_m = \delta KZ^4 \lambda_{\text{cm}}^3$, dove δ è la densità del materiale, K è una costante che cambia ad ogni "edge" di assorbimento, Z è il numero atomico della sostanza, e λ è espressa in cm. Quindi lo spessore ottimale d è inversamente proporzionale a λ^3 . Pertanto nella (14) l'enorme crescita di P con λ^2 è compensata dal più forte decremento dello spessore del campione con λ^3 . In definitiva si ha per la probabilità di scattering:

$$P = \frac{1}{K Z^4 \delta} \rho_s^2 v \frac{a}{\lambda}. \quad (15)$$

I campioni in soluzione acquosa a bassa concentrazione possono essere considerati come se fossero costituiti solo da acqua, ai fini dell'assorbimento. La stessa cosa si può assumere per i campioni biologici, l'acqua essendo un buon simulatore di tali materiali. Così per l'acqua si ha $d_{\text{cm}} = 0.3/\lambda_{\text{Å}}^3$, e la (14) diventa:

$$P = 0.3 \rho_s^2 v \frac{a}{\lambda}. \quad (16)$$

Applichiamo allora questa formula a qualche proteina in soluzione. Consideriamo i seguenti tre casi⁽³⁾:

- a) Mioglobina in soluzione con un v dell'1%. La sua densità elettronica è 0.43 \AA^{-3} , mentre quella dell'acqua è 0.33 \AA^{-3} . Quindi la densità in eccesso è 0.1 \AA^{-3} . La densità di scattering (o contrasto) risulta $\rho_s = 2.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Poichè il raggio a della mioglobina è 20 \AA , con una radiazione di $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ si ha una probabilità di scattering per singolo fotone $P \approx 3 \times 10^{-5}$.
- b) Ribosomi in soluzione con un v dell'1%. In questo caso $a = 100 \text{ \AA}$, ρ_s è due volte più grande rispetto alla mioglobina a causa del grande contenuto di RNA. Si ha una probabilità di scattering per singolo fotone di $P = 10^{-3}$.
- c) Eritrociti (globuli rossi) del sangue. Queste cellule hanno un raggio medio di 30.000 \AA , ed il 30% della loro massa è costituito dall'emoglobina, per cui in complesso il campione presenta un contrasto ρ_s inferiore di circa un fattore 1/10 rispetto a quello dell' moglobina. Assumendo una soluzione con $v = 0.3$ si ottiene una probabilità di scattering per singolo fotone di $P = 10^{-2}$.

1.5 - Diffusione a piccolo angolo di strutture con larghe periodicità.

Come è ben noto (e già ricordato nel par. 1.1), i materiali con strutture periodiche ($d > 25 \text{ \AA}$) presentano figure di diffrazione di raggi X nella regione del piccolo angolo, con picchi più o meno pronunziati corrispondenti alla relazione di Bragg. In realtà questa relazione è valida rigorosamente solo per i cristalli perfetti. Pertanto nel caso di materiali con organizzazione microscopica complessa (fibre, poliesteri, etc.) vari autori, per rendere compatibile la relazione di Bragg con i dati sperimentali, sono stati costretti a sostituire in quella formula il fattore $n = 1$ con un fattore maggiore di 1^(1,2). Sono stati usati per n i valori 1.23 (formula di Ehrenfest) - 1.22 - 1.05 a seconda del caso.

Comunque la determinazione della posizione dei massimi di diffrazione non ha aiutato molto a capire, ad esempio, la reale struttura delle miscele di vari materiali. Infatti sperimentalmente si può osservare un medesimo spostamento relativo di un massimo di diffusione sia perchè le miscele si sono organizzate meglio (diventando, ad esempio, più regolari) sia perchè si sono agglomerate in numero maggiore, senza che le miscele come unità abbiano cambiato dimensioni.

E' possibile invece definire quantitativamente l'esatta organizzazione delle miscele e determinarne le dimensioni se si analizza tutta intera la curva di scattering, studiandone i profili dei massimi con dei procedimenti analoghi a quelli descritti per le particelle identiche in soluzioni.

PARTE II - TECNICHE SPERIMENTALI

2.1. - Sorgenti di raggi X.

Ogni apparato sperimentale di diffusione a piccolo angolo con raggi X può essere pensato come formato da una sorgente e da un diffrattometro.

Requisiti essenziali di tali apparati sono un'alta intensità fotonica d'uscita ed un'alta collimazione, requisiti che in definitiva consentono di far misure sperimentali con alta risoluzione angolare anche con campioni poco diffondenti. Queste due condizioni di massima sono in conflitto tra loro. Se però prefissiamo un determinato valore per la risoluzione angolare, allora l'intensità fotonica d'uscita dipenderà solamente dalla sorgente, per cui sorgenti sempre più intense vengono man mano utilizzate dai ricercatori.

Ci occupiamo subito delle sorgenti, le quali possono essere confrontate tra loro se vengono definite mediante parametri ottici caratteristici. Con riferimento alla Fig. 1, riassumiamo nella Tabella I i principali di tali parametri.

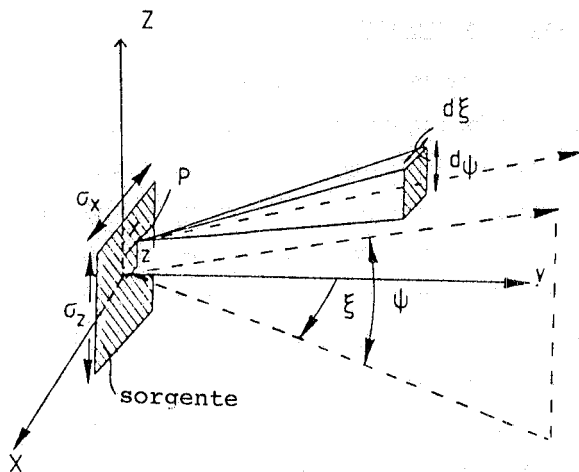


FIG. 1 - Geometria usata per definire le caratteristiche di una sorgente di dimensioni σ_x e σ_z .

A seconda della loro utilizzazione, si possono avere sorgenti con uno o più di questi parametri massimizzati. Così nel caso di misure con cristalli perfetti, è opportuno avere una sorgente che abbia N grande e $\sigma'_z \ll$ del range angolare di diffrazione del cristallo, mentre n può non essere grande (poiché si usano fasci poco collimati). Nelle misure spettroscopiche si preferisce usare sorgenti con Φ_T massimo su un certo range di energie, mentre non si richiedono per n , N , Ω particolari requisiti. Nelle misure che richiedono una buona collimazione del fascio la brillantezza n della sorgente deve essere resa più grande possibile. Nei tubi a raggi X questo viene

realizzato rendendo il fuoco più piccolo possibile. In tal caso però non si può avere alto Φ_T , in quanto non si riesce a disperdere la potenza dissipata sull'anodo, potenza che aumenta col decrescere del fuoco. Di conseguenza sul mercato si hanno due tipi di sorgenti: tubi ad alto n per la diffrattometria, tubi ad alto Φ_T per la spettroscopia. Con l'invenzione della sorgente ad anodo rotante il problema non ha più luogo. Infatti, poiché gli elettroni accelerati vanno a colpire parti sempre fresche dell'elettrodo rotante, si può aumentare considerevolmente il carico specifico del fuoco, ottenendo alti guadagni in Φ_T e in n , come vedremo fra poco.

TABELLA I - Parametri caratteristici di una sorgente di radiazione.

Brillanza	$n(x,z,\zeta,\psi,E,t)$, (fot. sec ⁻¹ mm ⁻² mrad ⁻² per 0.1 % di $\Delta E/E$) dà il numero di fotoni emessi al tempo t dalla sorgente puntuale (x,z) lungo la direzione (ζ,ψ) con energia E per unità di angolo solido e 0.1 % di banda passante.
Intensità	$N(\zeta,\psi,E,t) = \int_{\text{sorgente}} x \, dx \, dz$, (fot. sec ⁻¹ mrad ⁻² per 0.1 % di $\Delta E/E$).
Intensità parzialmente integrata	$N'(\zeta,E,t) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} N \, d\psi$, (fot. sec ⁻¹ mrad ⁻¹ per 0.1 % di $\Delta E/E$).
Flusso spettrale	$\phi_S(E,t) = \int_{\Omega} N \, d\zeta \, d\psi$, (fot. sec ⁻¹ per 0.1 % di $\Delta E/E$)
Flusso totale	$\phi_T(t) = 10^3 \int_0^{\infty} E^{-1} \phi_S \, dE$, (fot. sec. ⁻¹)
Dimensioni della sorgente	1) σ_x orizzontale (mm) 2) σ_z verticale (mm)
Divergenza della sorgente	1) σ'_x orizzontale (mrad) 2) σ'_z verticale (mrad)
Emetenza orizzontale	$\epsilon_x = \sigma_x \sigma'_x$ (mm mrad)
Emetenza verticale	$\epsilon_z = \sigma_z \sigma'_z$ (mm mrad)

Nei tubi a raggi X la radiazione elettromagnetica viene emessa da un anodo di un certo materiale che fa da bersaglio ad un fascio di elettroni. Questi vengono generati da un catodo caldo di filo di tungsteno e accelerati da una tensione continua di 10-100 KV. La radiazione emessa è costituita da uno spettro continuo generato per bremsstrahlung a cui è sovrapposto uno spettro di righe caratteristiche, generato per transizioni ottiche. Non si sa fare un calcolo preciso della radiazione di bremsstrahlung a causa della variazione di spessore del materiale di anodo attraversato dagli elettroni. Se ne può fare una stima usando la formula⁽⁵⁾:

$$N_{Br} = 10^6 z V i \left(1 - \frac{E}{eV}\right) \quad (\text{fot. sec}^{-1} \cdot \text{mrad}^{-2} \text{ per } 0.1\% \text{ di } \frac{\Delta E}{E}) \quad (17)$$

che dà il numero di fotoni N_{Br} emessi per bremsstrahlung dalla sorgente nell'unità di angolo solido e per una banda passante di $\Delta E/E = 10^{-3}$. In questa formula V è la tensione acceleratrice in KV, i è la corrente di elettroni in mA e $E = h\nu$ è l'energia del fotone in keV.

In modo analogo si può fare una stima del numero di fotoni N_R emessi dalla riga caratteristica per unità di angolo solido e per $\Delta E/E = 10^{-3}$, generato da una corrente i (mA), usando la formula⁽⁶⁾:

$$N_R = 5 \times 10^8 K_{jz} f(\delta) i (eV - E_{ejz})^{1.63} \quad \text{(fot. sec}^{-1} \cdot \text{mrad}^{-2} \text{ per } 0.1\% \text{ di } \Delta E/E) \quad (18)$$

dove:

K_{jz} è l'efficienza quantica sperimentale della riga j^{ma} ;

$f(\delta)$ è un fattore correttivo che tiene conto dell'assorbimento di anodo (δ è l'angolo di incidenza del fascio elettronico col bersaglio);

V è la tensione acceleratrice in KV;

E_{ejz} è la minima energia di eccitazione in keV dell'elemento di numero atomico z relativo alla riga j^{ma} .

L'efficienza di emissione dei due processi si calcola con la formula:

$$\eta_{Br} = 10^6 z V, \quad \text{per bremsstrahlung;}$$

$$\eta_R = \frac{K_{jz}}{eV} E_{jz} (eV - E_{ejz})^{1.63}, \quad \text{per la riga caratteristica;}$$

dove E_{jz} è l'energia del quanto emesso dalla riga j^{ma} .

Numericamente per una sorgente con un anodo di M_o e $V = 40$ KV si ha $\eta_{Br} = 1.7 \times 10^{-3}$, che è un valore abbastanza piccolo, mentre con $E_{jz} = 17.5$ keV, $E_{ejz} = 20$ keV, $K_{jz} = 6.4 \times 10^{-6}$ si ha $\eta_R = 3.7 \times 10^{-4}$, che è un valore ancora più piccolo. Dunque quasi tutta l'energia del fascio di elettroni viene trasformata in calore. Questo spiega il limite imposto al flusso totale Φ_T dai tubi a raggi X ad anodo fisso.

Nella Tabella II diamo le intensità di riga e di bremsstrahlung di alcuni materiali di anodo più comunemente usati, mentre nella Tabella III riassumiamo le caratteristiche di alcuni tubi di anodo fisso e ad anodo rotante di M_o .

TABELLA II⁽⁵⁾ - Intensità N_R e N_{Br} per alcuni materiali di anodo. Tensione del tubo $V = 40$ KV, corrente $i = 40$ mA. Per N_R , $\Delta E/E$ è la larghezza naturale della riga: $0.5 \times 0.3 \times 10^{-3} = 0.15 \times 10^{-3}$.

Materiale di anodo	z	Riga	$K_{jz} \times 10^{-6}$ (KeV ^{-1.63})	$f(\delta)$ ($\delta = 6^\circ$) per U(KV) = 40	E_{ejz} (KeV)	E_{jz} (KeV)	$N_R \times 10^6$ ($\delta = 6^\circ$) (fot. s ⁻¹ mrad ⁻² per 0.1 % $\Delta E/E$)	$N_{Br} \times 10^3$
Fe	26	K α	30	0.56	7.10	6.40	99	36
Cu	29	"	22	0.65	8.86	8.05	77	39
Mo	42	"	6.4	0.78	20.0	17.5	13	39
Ag	47	"	4.0	0.73	25.5	22.2	4.5	35
Au	79	L α_1	7.0	0.42	11.9	9.73	13	100

TABELLA III(5)

a) Caratteristiche di alcuni tubi a raggi X con anodo fisso di Mg . N_R e N_{Br} sono le intensità alla lunghezza d'onda $K\alpha$.

TIPO	F60-01	F60-04	F60-10	F60-20
Fuoco l (mm)	8	8	10	12
w (mm)	0.15	0.4	1	2
Max. Carico P_m (kW)	0.8	2.0	2.4	2.7
U_{max} (kV)	60	60	60	60
i a P_m (mA)	13	33	40	45
Dimensione della sorgente (mm^2) ($\delta = 6^\circ$)	0.12	0.32	1	2.4
Max. carico specifico P_m (kW mm^{-2})	0.67	0.63	0.24	0.11
$N_R \times 10^6$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$) per 0.1 % $\Delta E/E$	10	33	32	35
$N_{Br} \times 10^3$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$) per 0.1 % $\Delta E/E$	23	59	71	80
$\Gamma_R \times 10^6$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$ mm^{-2}) per 0.1 % $\Delta E/E$	85	103	32	15
$\Gamma_{Br} \times 10^3$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$ mm^{-2}) per 0.1 % $\Delta E/E$	192	184	71	38

b) Caratteristiche di alcune sorgenti ad anodo rotante di Mg . N_R e N_{Br} sono le intensità alla lunghezza d'onda $K\alpha$.

TIPO	RU-200	RU-500	RU-1000	RU-1500	GX-6
Fuoco l (mm)	3	10	10	10	3
w (mm)	0.3	0.5	1	1	0.3
Max. Carico P_m (kW)	5.4	30	60	90	4.0
U_{max} (kV)	60	60	60	60	50
i a P_m (mA)	90	500	1000	1500	80
Dimensione della sorgente (mm^2) ($\delta = 6^\circ$)	0.09	0.5	1	1	0.09
Max. carico specifico P_m (kW mm^{-2})	6	6	6	9	4.4
$N_R \times 10^6$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$) per 0.1 % $\Delta E/E$	70	390	780	1170	40
$N_{Br} \times 10^3$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$) per 0.1 % $\Delta E/E$	160	892	1784	2676	109
$\Gamma_R \times 10^6$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$ mm^{-2}) per 0.1 % $\Delta E/E$	780	780	780	1170	440
$\Gamma_{Br} \times 10^3$ (fot. s $^{-1}$ $mmrad^{-2}$ mm^{-2}) per 0.1 % $\Delta E/E$	1778	1784	1784	2676	1211

Osserviamo che in ogni caso risulta $N_R \gg N_{Br}$ di almeno tre ordini di grandezza, e che l'intensità N_{Br} è estremamente bassa per essere usata in esperimenti adoperanti lastre fotografiche come rivelatori. Infine notiamo che vi è il miglioramento di un fattore 10 nella brillantezza e nella intensità di riga della sorgente ad anodo rotante rispetto a quella ad anodo fisso.

Ulteriori e maggiori vantaggi nelle tecniche diffrattometriche a raggi X si hanno utilizzando come sorgente la radiazione di luce di sincrotrone emessa dagli elettroni circolanti in un anello di accumulazione. Queste sorgenti emettono uno spettro continuo in un ampio range di energia in una direzione preferenziale (sorgenti fortemente anisotrope), coincidente con la tangente all'orbita degli elettroni circolanti. Offrono un alto flusso spettrale Φ_T , alta intensità fotonica N , alta brillantezza n , alta collimazione di emissione, particolare struttura temporale (ovviamente identica alla struttura temporale dei bunches di elettroni che emettono la luce). Queste proprietà sono esattamente calcolabili dai parametri del fascio circolanti nell'anello di accumulazione; fatto unico tra le sorgenti di raggi X. Rimandiamo alla letteratura per le espressioni analitiche descriventi la radiazione di sincrotrone^(6,7). Diamo solo la distribuzione spettrale, relativa ad un solo elettrone monoenergetico, integrata sull'angolo di elevazione ψ del piano dell'orbita elettronica⁽⁶⁾:

$$I(\lambda) = \frac{3^{5/2}}{16} \frac{e^2 c}{\pi^2 R^3} \gamma^7 \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 \int_{\lambda_c/\lambda}^{\infty} K_{5/3}(\eta) d\eta, \quad (19)$$

dove: e , carica dell'elettrone; R , raggio dell'orbita; c , velocità della luce; $\gamma = E_e/mc^2$, E_e in GeV, $mc^2 = 0.51$ MeV; $\lambda_c(\text{Å}) = 5.59 R(\text{m}) E_e^{-3}(\text{GeV})$, lunghezza d'onda critica; $K_{5/3}$, funzione di Bessel modificata del secondo genere.

Moltiplicando questa espressione per il fattore $3 \times 10^6 \frac{2\pi R}{ec}$, si ottiene il numero $N(\lambda)$ di fotoni emessi da una corrente circolante i (mA) in un angolo di 1 mrad nel piano dell'orbita:

$$N(\lambda) = 7.87 \times 10^8 i \frac{E_e^7}{R^2} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 \int_{\lambda_c/\lambda}^{\infty} K_{5/3}(\eta) d\eta, \quad (20)$$

(fot. sec⁻¹. mrad⁻¹ per 0.1% di $\Delta E/E$)

dove: E_e è in GeV, R in m e λ in Å.

Riportiamo nella Tabella IV le intensità N' di alcuni anelli di accumulazione calcolate con la (20)⁽⁷⁾. Osserviamo che N' è l'intensità parzialmente integrata ottenuta integrando N rispetto a ψ nel range della divergenza verticale σ'_z della sorgente. Per $\lambda \ll \lambda_c$, σ'_z dipende da λ secondo la relazione:

$$\sigma'_z = \frac{0.295}{E_e(\text{GeV})} \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^{1/2}.$$

TABELLA IV - Intensità N' calcolate per alcune energie dei principali anelli di accumulazione.

Nome	Luogo	i (mA)	E_e (GeV)	R (m)	E_c (keV)	λ_c (Å)	σ'_z a $E=10$ keV (urad)	N' (10^{11} fot. s^{-1} mrad $^{-1}$) per 0.1 % $\Delta E/E$ a $E(\text{keV})=$			
								6.42 (FeK α)	8.06 (CuK α)	17.52 (MoK α)	22.21 (AgK α)
Adone	LNF Frascati	100	1.5	5	1.65	7.5	77	2.3	1.3	-	-
SRS	Daresbury, UK	1000	2	5.56	3.2	3.88	83	130	95	6.6	1.9
DCI	Orsay, France	400	1.8	3.82	3.39	3.67	96	58	39	3.3	0.98
Photon Factory	Tsukuba, Japan	500	2.5	8.3	4.18	2.97	76	134	97	14	4.4
NSLS	Upton, NY, USA	500	2.5	6.9	5.0	2.48	83	163	127	26	12
VEPP-3	Novosibirsk, URSS	100	2.5	6.15	5.6	2.22	88	36	29	7.2	3.5
SPEAR	Stanford, Cal. USA	60	4.0	12.7	11.2	1.1	76	50	46	25	18
ESRF	Europa	565	5.0	22.36	12.4	1.0	63	599	562	355	248
VEPP-4	Novosibirsk, URSS	100	6.0	33	14.5	0.86	57	131	125	83	65
DORIS	Hamburg, F.R.G.	100	5.0	12.12	23	0.54	82	113	112	93	81
CESR	Ithaca, NY, USA	100	3.0	32.5	35	0.36	68	176	180	171	160
PEP	Stanford, Cal. USA	100	15.0	165	45.4	0.27	53	320	329	333	321
PETRA	Hamburg, F.R.G.	90	19.0	197	77.2	0.16	57	331	346	383	385

Poichè in generale è $\sigma'_z < 0.1$ mrad, N' è distribuita dentro un piccolo angolo solido $\Delta\Omega = \sigma'_z \sigma'_x = 0.1$ mrad \times 1 mrad = 0.1 mrad 2 . Ciò significa che nel piano dell'orbita N è un fattore 10 volte più grande di N' , mentre nel piano perpendicolare N va rapidamente a zero. Questa precisazione è essenziale per un confronto tra i valori di N' delle sorgenti di luce di sincrotrone con i valori N_{Br} e N_R delle altre sorgenti di raggi X che coprono un angolo $-\pi/2 \leq \psi \leq \pi/2$. Facciamo questo confronto per Adone all'energia dei raggi X corrispondenti alla riga K_{α} del Fe:

Tubi a raggi X ed anodo fisso:

$$N_{Br} < 10^5$$

$$N_R < 10^8$$

$$n_{Br} < 10^5$$

$$n_R < 10^8$$

Tubi a raggi X ed anodo rotante:

$$N_{Br} < 3 \times 10^6$$

$$N_R < 10^9$$

$$n_{Br} < 3 \times 10^6$$

$$n_R < 10^9$$

Adone (6.4 keV)

(sorgente: 0.5 mm \times 5 mm = 0.25 mm 2)

$$N' = 2.3 \times 10^{11}$$

$$n'_R = 9.2 \times 10^{11}$$

Si guadagna rispetto al più potente anodo rotante due ordini di grandezza in intensità e quasi tre ordini in brillantezza. Per altri anelli di accumulazione con λ_c più piccolo il confronto a queste energie è ancora più favorevole.

Per quanto riguarda le effettive misure sperimentali con realizzazione monocromatica è opportuno comunque ricordare che la monocromatizzazione della luce con monocromatori a cristalli per raggi X riduce N' di un fattore che è spesso dell'ordine di 10 per un $\Delta\lambda/\lambda$ dell'ordine di 10^{-3} ; per cui con 100 mA di corrente circolante in Adone l'intensità parzialmente integrata a 6,42 keV diverrebbe in effetti $N' = 2,3 \times 10^{10}$. D'altra parte per molte esperienze con luce di sincrotrone sarà possibile aumentare l'intensità dei raggi X incidenti sul campione aumentando la banda passante; ciò che viceversa è impossibile con le sorgenti di riga la cui larghezza spettrale è fissa. A tale scopo si possono usare apparati sperimentali utilizzando radiazione bianca⁽⁸⁾ con rivelatori di raggi X a dispersione di energia al 10% e con alta capacità di conteggio.

2.2. - Diffrattometri.

Riassumiamo le proprietà di alcuni tipici diffrattometri usati per misure di diffusione a piccolo angolo, con sorgenti di raggi X convenzionali e rivelatori a lastra fotografica. Cominciamo con il più comune di questi diffrattometri, rappresentato in Fig. 2.

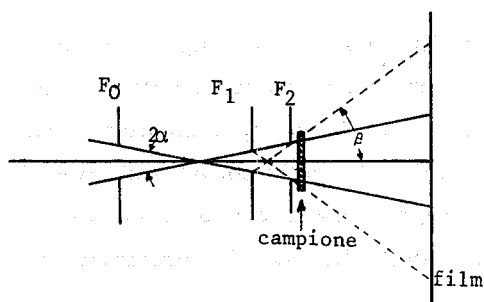


FIG. 2 - Diffrattometro standard.

Le fenditure F_0 e F_1 servono a definire la geometria del fascio primario. F_2 è una fenditura abbastanza ampia da permettere al fascio primario di passare inalterato. La sua funzione è quella di ridurre lo scattering parassita generato dai bordi delle fenditure di collimazione, scattering fortemente pronunciato in avanti. 2α è la divergenza del fascio collimato, che deve essere minore o uguale alla risoluzione angolare $2\vartheta \approx \lambda/d$ (imposta dall'esperimento). Ciò vuol dire che quando 2ϑ è piccolo (alte risoluzioni angolari) le fenditure F_1 e F_2 diventeranno sempre più piccole e saranno poste a distanze tra loro sempre maggiori. Di conseguenza ci sarà una riduzione dell'intensità d'uscita della radiazione ed un incremento dei tempi di esposizione delle lastre fotografiche. 2β è l'angolo massimo interessato dalla radiazione di scattering parassita. Per eliminare questa dannosa radiazione, almeno da un solo lato del fascio centrale, si adopera la camera di Kratky (Fig. 3). Dello stesso autore è il diffrattometro di Fig. 4 con ottica di collimazione originale⁽⁹⁾.

Il sistema di collimazione K a simmetria cilindrica di questo diffrattometro è costituito da un cono HK sul quale scorre un tappo ad ago terminante con un disco cilindrico B. La divergenza del fascio collimato è controllata dalla profondità di entrata dell'ago nel cono HK. Il

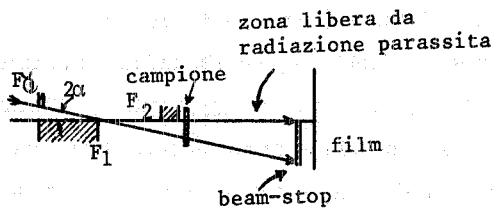


FIG. 3 - Camera di Kratky (1959).

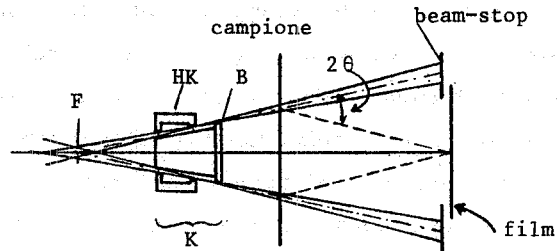


FIG. 4 - Camera cônica di Kratky (1976).

disco B serve a lasciare la regione lungo l'asse della camera libera da radiazione parassita. La radiazione diffusa dal campione verso l'asse della camera fa un angolo 2θ rispetto al fascio primario passante a ridosso del bordo B. Notiamo però che, poichè la radiazione X incide sul campione lungo una corona circolare, il sistema sperimentale descritto non è idoneo per misure di scattering anisotropo; è cioè adatto per misure su campioni che diffondono isotropicamente.

I diffrattometri a cristallo curvo offrono invece un fascio convergente in un fuoco che va a colpire le lastre fotografiche. In tal modo un fascio intenso di raggi X può essere ottenuto come mostra la Fig. 5.

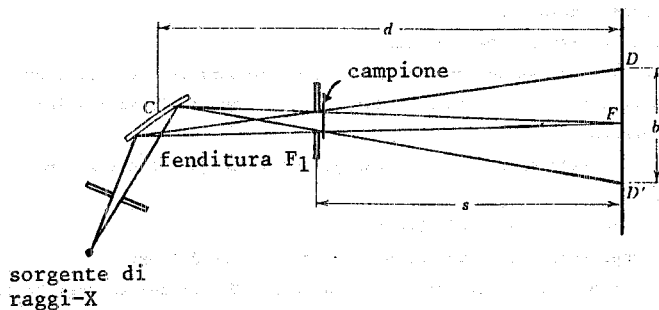


FIG. 5 - Diffrattometro a cristallo curvo.

Il principale svantaggio di questo diffrattometro è costituito dall'alto background dello scattering diffuso che si verifica sulla superficie del cristallo: ciò limita l'intensità minima diffusa osservabile, e limita l'angolo di osservazione $2\theta'$ a 15 mrad. Per questo motivo si preferisce il diffrattometro a doppio cristallo curvo che impiega il fuoco del primo cristallo

come sorgente del secondo cristallo, che a sua volta converge il fascio su un nuovo fuoco (Fig. 6). Diminuisce l'intensità, ma l'angolo minimo di osservazione aumenta a 3 mrad circa.

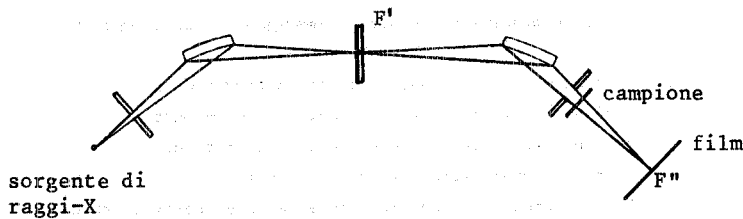


FIG. 6 - Diffrattometro a doppio cristallo curvo.

A questo proposito osserviamo che i diffrattometri non focalizzanti possiedono un angolo minimo di osservazione $2\theta'$ migliore. Infatti si ha $2\theta' \approx \delta/L$, dove δ è la risoluzione spaziale della lastra fotografica (dell'ordine del grano dell'emulsione, 5-50 μm) ed L è la distanza di questa dal campione. L non può essere grande, giacchè l'intensità diffusa diminuisce col quadrato della distanza. Per il diffrattometro di Fig. 2 L può raggiungere i 100 mm e $2\theta'$ può risultare inferiore a 10^{-4} rad. In pratica una così fine risoluzione angolare non serve perchè non è possibile fare misure quantitative accurate delle curve dell'intensità diffratta con le lastre fotografiche.

Quando si vogliono ottenere misure quantitative delle figure di diffrazione vanno usati i diffrattometri dotati di rivelatori elettronici. Questi hanno una risoluzione spaziale δ meno buona delle pellicole, ma la loro grande efficienza di rivelazione consente di scegliere distanze campione-rivelatore più grandi, al fine di migliorare la risoluzione angolare. I rivelatori elettronici oggi adoperati sono del tipo: Geiger, contatore proporzionale, camere proporzionali a multifili, camere a drift. Poichè il successo di un esperimento SAXS dipende molto dalla scelta del rivelatore del diffrattometro, riassumiamo brevemente nella Tabella V i vantaggi e gli svantaggi dei rivelatori menzionati.

TABELLA V

<p>Lastra fotografica:</p> <p>a) vantaggi:</p> <p>b) svantaggi:</p>	<p>1) non è richiesta una sorgente ad intensità costante;</p> <p>2) le immagini a due dimensioni vengono registrate in modo diretto;</p> <p>3) la risoluzione spaziale è alta;</p> <p>4) l'apparato di registrazione è semplice.</p> <p>1) la risposta alla radiazione non è lineare con l'intensità fotonica sopra la densità ottica $D = \lg_{10} I_0/I_1 = 1.5$ (I_0 e I_1 sono le intensità incidente e trasmessa);</p> <p>2) non è possibile ridurre il "fog" di background sotto lo 0.1 della densità ottica;</p> <p>3) non è possibile fare misure ad alta statistica;</p> <p>4) occorrono tempi lunghi di esposizione alla radiazione diffusa;</p> <p>5) è richiesto un microdensitometro per le analisi delle intensità registrate.</p>
<p>Contatore proporzionale commerciale:</p> <p>a) vantaggi:</p> <p>b) svantaggi:</p>	<p>1) è possibile fare misure quantitative facilmente e direttamente;</p> <p>2) è lineare con l'intensità fotonica in un ampio range di sensibilità;</p> <p>3) è possibile la dispersione in energia.</p> <p>1) a causa della registrazione sequenziale si richiede una sorgente di intensità costante, o il monitoraggio di I_0;</p> <p>2) è necessario muovere su una slitta il contatore per registrare l'intera curva di scattering;</p> <p>3) non è possibile registrare immagini a due dimensioni.</p>
<p>Camere proporzionali e camere a drift a flusso di gas:</p> <p>a) vantaggi:</p> <p>b) svantaggi:</p>	<p>1) come 1), 2) e 3) del contatore proporzionale;</p> <p>2) è possibile registrare immagini a due dimensioni;</p> <p>3) è possibile fare misure con alta statistica;</p> <p>4) si può avere alta risoluzione spaziale;</p> <p>5) possiedono alta sensibilità ed alta velocità di raccolta.</p> <p>1) si richiede una sorgente ad intensità costante, o il monitoraggio di I_0;</p> <p>2) necessitano di una elettronica veloce;</p> <p>3) necessitano di personale specializzato.</p>

Concludiamo con due osservazioni. La prima riguarda il vuoto da fare nei diffrattometri descritti per ridurre l'assorbimento e lo scattering dell'aria. E' di solito sufficiente la pressione ottenibile con comuni pompe meccaniche (rotative). Quando non è possibile porre tutto l'apparato sotto vuoto, è sufficiente che la sola radiazione diffusa del campione non si propaghi in aria. Infatti la radiazione diffusa del campione nel punto P a distanza r (Fig. 7), può essere molto più debole di quella diffusa nello stesso punto dalle molecole d'aria prossima al rivelatore, colpite dal fascio primario ed a distanza $r' < r$.

La seconda osservazione riguarda la scelta delle finestre di entrata e di uscita della radiazione. Esse devono avere un'alta trasmissione e basso scattering a piccolo angolo. La mica ha il minimo scattering a piccolo angolo e può essere adoperata in fogli sottili che permettono il 90% di trasmissione. Fogli di mylar danno più alti valori di trasmissione, $\sim 99\%$, ma hanno maggior scattering di background a piccolo angolo. Il kapton, che ha una migliore resistenza meccanica, offre buona trasmissione ai raggi X, ma presenta forte scattering a piccolo angolo. Il Be ha un alto valore di trasmissione, ma ancora forte scattering a piccolo angolo.

Le stesse condizioni valgono naturalmente per le finestre di tenuta dei portacampioni, come ad esempio nel caso di campioni liquidi.

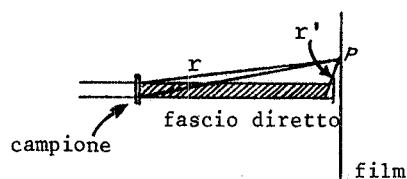


FIG. 7 - Scattering di "background" dell'aria.

PARTE III - IL DIFFRATTOMETRO PER DIFFUSIONE A PICCOLO ANGOLO E DIFFRAZIONE DI RAGGI X CON LUCE DI SINCROTRONE REALIZZATO PRESSO IL PULS.

Il diffrattometro per misure di diffusione a piccolo angolo e diffrazione di raggi X con luce di sincrotrone realizzato a Frascati, ha lo schema di principio della Fig. 8. Esso è molto

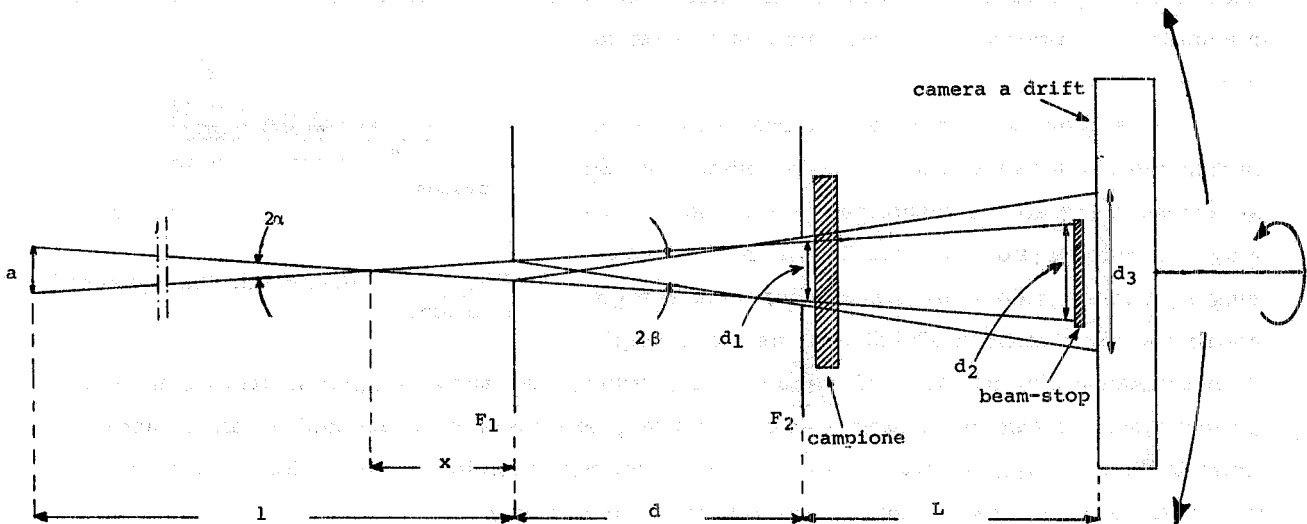


FIG. 8 - Schema di principio.

simile al diffrattometro standard rappresentato nella Fig. 1, differenziandosi principalmente nel rivelatore. Questi infatti non è più una lastra fotografica; è un rivelatore elettronico bidimensionale di posizione, con una superficie utile limitata a $\sim 20 \times 20 \text{ mm}^2$ dai suoi meccanismi intrinseci di funzionamento (come si vedrà meglio in seguito). L'uso di un semplice goniometro a movimenti tridimensionali, su cui tale rivelatore può essere alloggiato, ha consentito la sua utilizzazione ad una superficie che copre anche la zona a grandi angoli corrispondente alla regione di diffrazione classica. Il sistema, completo di collimatore e camera portacampione, poggia su un supporto regolabile in altezza mediante un motore asincrono trifase, il cui movimento, demoltiplicato mediante riduttori, permette spostamenti dell'ordine di $10 \mu\text{m}$. In tal modo è possibile seguire la radiazione uscente dal monocromatore a raggi X alle sue diverse altezze corrispondenti alle diverse energie, in un range di 50 mm. Lo schema complessivo di progetto del diffrattometro è dato in Fig. 9.

Il diffrattometro effettivamente realizzato è mostrato nella Fig. 10.

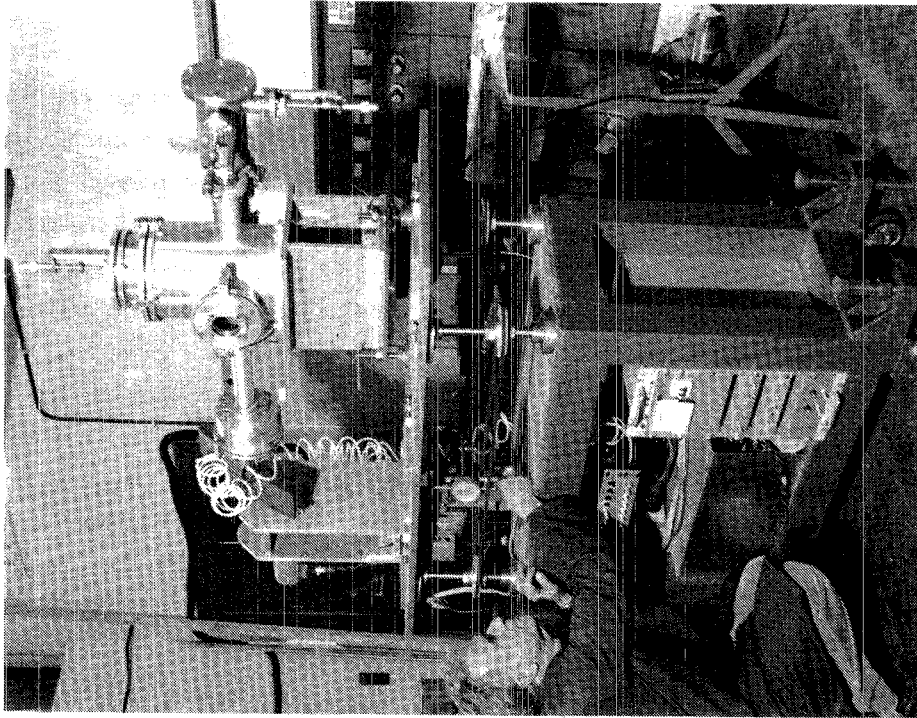


FIG. 10 - Diffrattometro per raggi X per luce di sincrotrone.

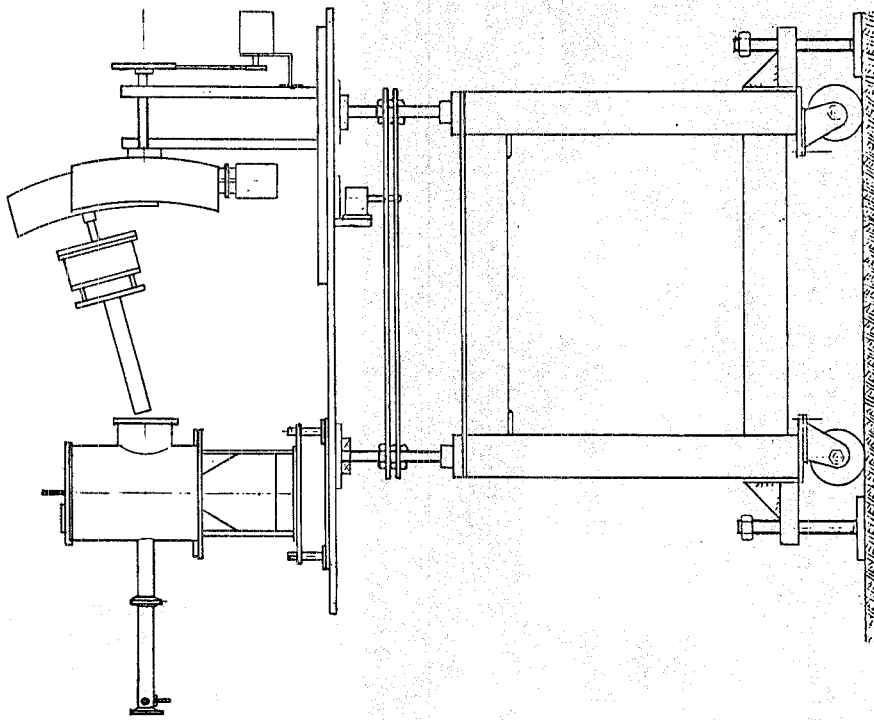


FIG. 9 - Schema complessivo di progetto.

3.1. - Descrizione delle varie parti del diffrattometro.

3.1.1. - Collimatore.

Consiste di un foro circolare F_1 di apertura $= 0.5$ mm posto a ridosso dell'uscita del monocromatore a raggi X a circa 18 m dalla sorgente di luce dell'anello di accumulazione Ado ne. L'alta collimazione intrinseca della sorgente di luce di sincrotrone ha permesso di eliminare la fenditura F_0 del diffrattometro standard descritto in 2.2. Un secondo foro circolare F_2 di diametro 0,7 mm è posto ad una distanza $d = 500$ mm da F_1 per bloccare la radiazione parassita dei bordi di F_1 . La scelta dei "pin-holes" è stata dettata dall'alta brillantezza e intensità della sorgente di luce, come descritto in 2.1. Questa soluzione ha il grande vantaggio che lo sperimentatore non deve apportare correzioni di "desmearing" ai dati sperimentali (distorsioni del fascio per collimazioni rettangolari). I "pin-holes" sono stati ricavati in dischetti di sottili fogli di piombo, materiale ad alto assorbimento e privo di righe di emissione nel range di energia dei raggi X disponibili. Sono stati lavorati a forma tronco-conica con la base minore rivolta verso la sorgente, per evitare riflessione ad angolo radente del fascio d'entrata. I dischetti sono stati poi montati alle basi di un cilindro cavo di sostegno, che è alloggiato in un portacollimatore raccordato alla camera di misura, con la quale ha in comune il vuoto. Viti micrometriche, montate su passante da vuoto, muovono le estremità del cilindro di sostegno dei dischetti per permettere l'allineamento sotto fascio di luce. In Fig. 11 è mostrato un particolare del collimatore.

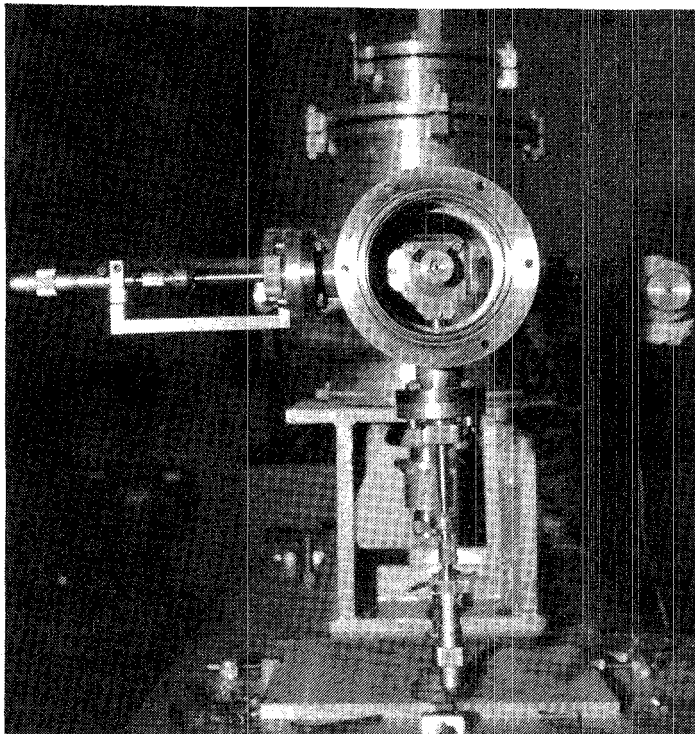


FIG. 11 - Particolare del portacollimatore con collimatore e del sistema di regolazione mediante viti micrometriche a tenuta da vuoto.

Con riferimento alla geometria di Fig. 8, possiamo ricavare i seguenti parametri caratteristici del collimatore:

- divergenza del fascio collimato $2\alpha = 8 \times 10^{-5}$ rad;
- zona del campione investita dalla luce $d_1 = 0.54$ mm;
- zona del rivelatore coperta dal fascio primario $d_2 = 0.58$ mm;
- zona del rivelatore interessata da eventuale scattering parassita $d_3 = 1.2$ mm.

3.1.2. - Camera portacampione.

La camera portacampione è una comune camera di misura in alluminio da basso vuoto. Al centro c'è un sostegno regolabile con vite micrometrica, su cui viene agganciato, a 5 mm da F_2 , il campione solido o la celletta portacampione per i liquidi. Due passanti idraulici permettono il flusso dall'esterno di un liquido a temperatura controllata dentro lo $0,01$ °C nel range di temperatura -50 a 100 °C per la termostatazione del campione. Per lo studio dinamico di alcuni campioni nel punto di fusione, è in preparazione una cella ad alta temperatura con finestre di mica. Particolare attenzione ha richiesto la finestra d'uscita della camera. Originariamente questa finestra, centrata sul fascio primario, era di mylar di 12 μ m di spessore e di 40 mm di diametro, diametro massimo permesso dal carico di rottura sotto vuoto. Ciò però limitava l'angolo massimo di emissione della radiazione diffusa. Abbiamo superato ostacolo permettendo lo spostamento laterale di questa finestra nella direzione del picco di scattering.

3.1.3. - Goniometro.

Il goniometro portarivelatore è rappresentato in Fig. 12. Esso può compiere due movimenti: uno rotatorio attorno all'asse della radiazione del fascio incidente, l'altro traslatorio perpendicolarmente al fascio, come è schematizzato in linea di principio in Fig. 13. Il moto rotatorio è ottenuto per mezzo di un motore passo-passo Slow-Syn M093-FD301 accoppiato con una demoltiplica da 1-10 mediante cinghia dentata all'asse di rotazione.

Il moto traslatorio è ottenuto facendo scorere tra loro due slitte accoppiate con vite senza fine, di 5 mm di passo, e cinghia dentata ad un altro motore passo-passo Slow-Syn LS50/1005 con rotazione angolare di mezzo passo di $0,36$ °. Le due slitte hanno una lunghezza di 500 mm, uno spostamento massimo possibile di 300 mm e uno minimo di 5 μ m. Lo spostamento lineare di un punto delle due slitte descrivente il cerchio massimo è invece di 235 μ m. Le due slitte inoltre sono state costruite a forma curvilinea con il massimo raggio ottenibile dalle odierne macchine meccaniche a controllo numerico, 728 mm^(x). Il controllo dei due movimenti è ottenuto mediante schede di comando che permettono sia la preselezione del modo di funzionamento sia la scelta delle velocità, tramite la frequenza degli impulsi di comando.

(x) - La scelta della forma curvilinea è dovuta al fatto che, mediante movimenti traslatori e rotatori del goniometro, si riesce a descrivere la sfera di riflessione con al centro il campione.

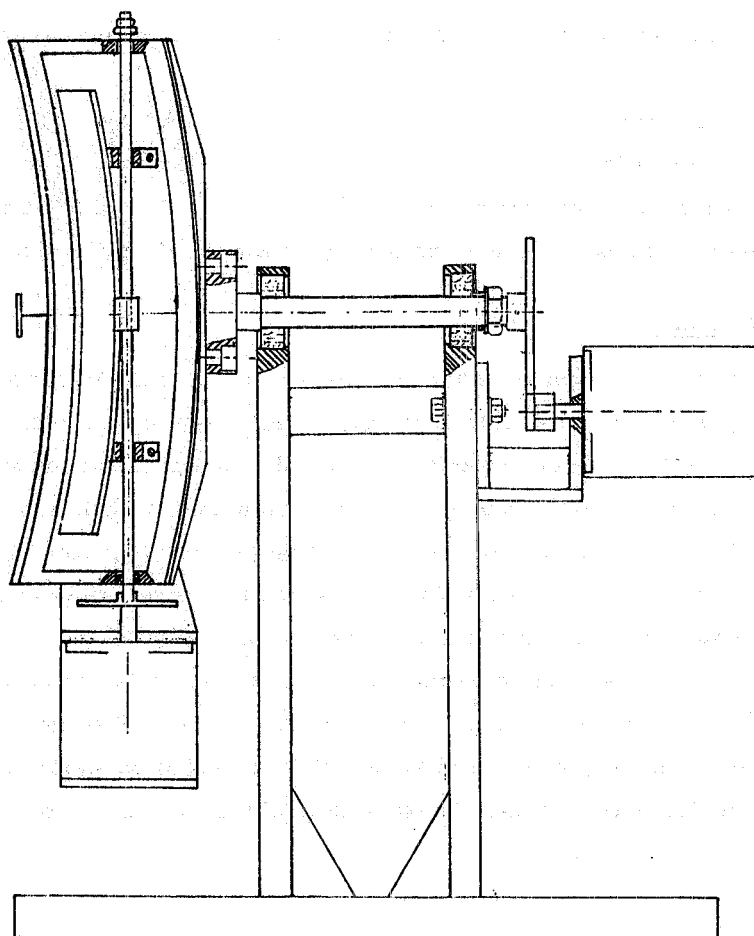


FIG. 12 - Goniometro con supporto e motori passo-passo per i movimenti.

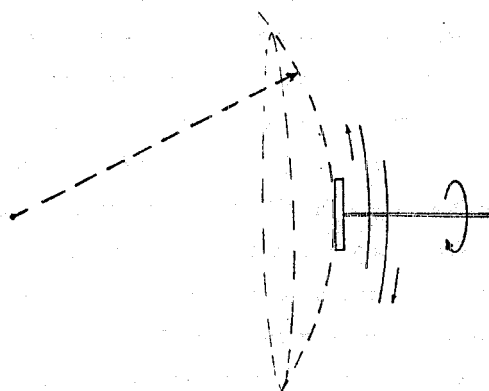


FIG. 13 - Schema di principio del goniometro portarivelatore con i movimenti di traslazione della slitta e di rotazione attorno al proprio asse. La curva tratteggiata rappresenta la sfera di riflessione che il goniometro permette di descrivere al rivelatore posto sul suo asse.

Due scale di conteggio LABEN mod. 6119 leggono il numero degli impulsi e, mediante preselezionatore di stampa, timer e stampante LABEN, permettono di risalire alla posizione del rivelatore sul goniometro. Per ottenere una buona precisione nei piccoli spostamenti o aggiustamenti attorno alla posizione di lavoro iniziale, è stato costruito un circuito di comando a singolo impulso. Controlli a vista su dei comparatori, montati sulle slitte, permettono di eliminare eventuali errori di posizionamento (Per ulteriore controllo del moto rotatorio è in allestimento un codificatore angolare assoluto a contatto della Moore Read). L'elettronica di comando e controllo dei motori è stata posta a 20 m dalla apparecchiatura sperimentale per motivi di sicurezza del lavoro. In Fig. 14 riportiamo lo schema generale a blocchi dell'elettronica di comando e di controllo dei movimenti del goniometro.

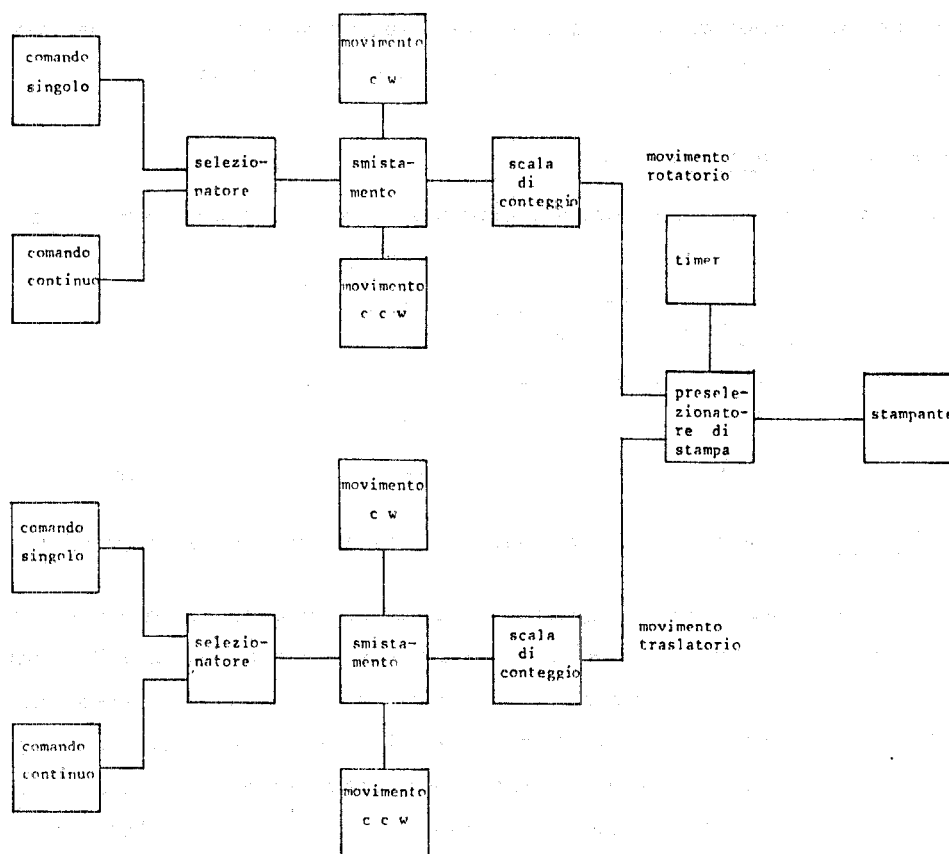


FIG. 14 - Schema a blocchi dell'elettronica di comando e di controllo dei movimenti del goniometro.

3.2. - Il rivelatore a "camera a drift".

Uno dei successi più significativi di questi ultimi anni nella tecnica diffrattometrica a piccolo angolo è l'utilizzazione di rivelatori di posizione a rivelazione unidimensionale e bi-

dimensionale⁽⁹⁾. I più diffusi tra questi sono i rivelatori di posizione a gas nobile che offrono alta efficienza e alta capacità di rivelazione ai raggi X. Il più noto rivelatore unidimensionale è basato sulla misura della posizione della valanga degli elettroni secondari creata sul filo di anodo di un comune contatore proporzionale dalla ionizzazione del fotone X primario. La lettura della posizione viene effettuata con la tecnica della linea di ritardo. Risoluzioni spaziali dell'ordine di 0.5 mm sono ottenibili. Il rivelatore bidimensionale a gas per raggi X più comune è la camera a multifili, costituita da un piano di fili paralleli di anodo posto tra due piani di fili di catodi. La carica creata nella valanga è raccolta da ogni filo di anodo, induce segnali su più fili di catodo (6-20 mm); la posizione del baricentro dell'ampiezza di questi segnali dà la posizione dell'evento ionizzante con una risoluzione spaziale di ~ 1 mm (ampiezza a metà altezza)⁽⁹⁾. Alla classe di rivelatori a flusso continuo di gas appartengono le "camere a drift" sviluppate dal nostro gruppo come rivelatori di posizione di raggi X^(10, 11). Un rivelatore bidimensionale di questo tipo, montato sul diffrattometro precedentemente descritto, è in funzione da più di due anni sul canale a raggi X del PULS.

3.2.1. - Camera a drift bidimensionale.

Lo schema di principio della camera a drift bidimensionale è mostrato in Fig. 15.

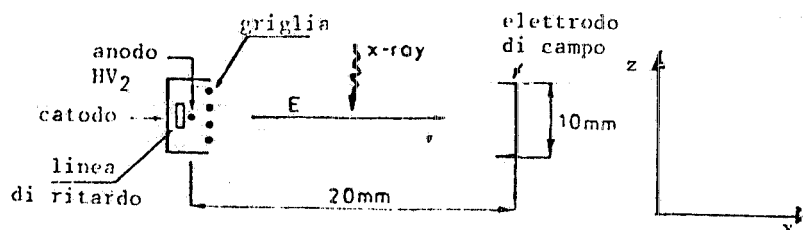


FIG. 15 - Schema di principio della camera a drift bidimensionale.

Il meccanismo di funzionamento è il seguente. Gli elettroni, prodotti in una opportuna miscela di gas dal fotone X assorbito al tempo t_0 nel punto $P(x, y)$ della zona di drift, viaggiano a velocità costante v in un campo elettrico verso l'anodo, dove al tempo t_1 innescano la valanga. La coordinata x del punto P è data allora dalla relazione $x = v(t_1 - t_0)$. In generale, usando sorgenti convenzionali di raggi X, non è possibile avere il tempo di riferimento corrispondente all'arrivo del fotone X perchè questi viene assorbito nella camera. Tuttavia, nel caso della radiazione pulsata di luce di sincrotrone, è possibile prelevare un segnale al tempo t_0 dai "flashes" di luce emessi dalla sorgente⁽¹²⁾. Questi "flashes" di luce sono infatti prodotti con la stessa struttura temporale dei "bunches" di elettroni circolanti nell'anello di accumulazione. E' chiaro che la posizione x del fotone, originata da un "bunch", può essere correttamente determinata se l'intervallo di tempo $(t_1 - t_0)$ è minore dell'intervallo temporale T tra un bunch ed il successivo. Nel caso di Adone operante ad un solo bunch, si ha $T = 351$ nsec; e con una velocità di drift $v = 50 \mu\text{m}/\text{nsec}$, come è nel nostro caso, si ha una lunghezza massi

ma utile $l = 17.5$ mm. E' questa una limitazione intrinseca del rivelatore, che ci ha portato ad utilizzare un goniometro come porta-rivelatore, ottenendo così la possibilità di spostare quest'ultimo con movimenti tridimensionali. Per la rivelazione lungo la direzione perpendicolare y abbiamo adoperato il metodo della linea di ritardo posto dietro il filo di anodo e quindi capace di misurare la posizione y della scarica a valanga. Il multicanale bidimensionale infine fa il prodotto cartesiano xXy delle due coordinate. Lo schema elettronico del sistema di lettura è indicato in Fig. 16.

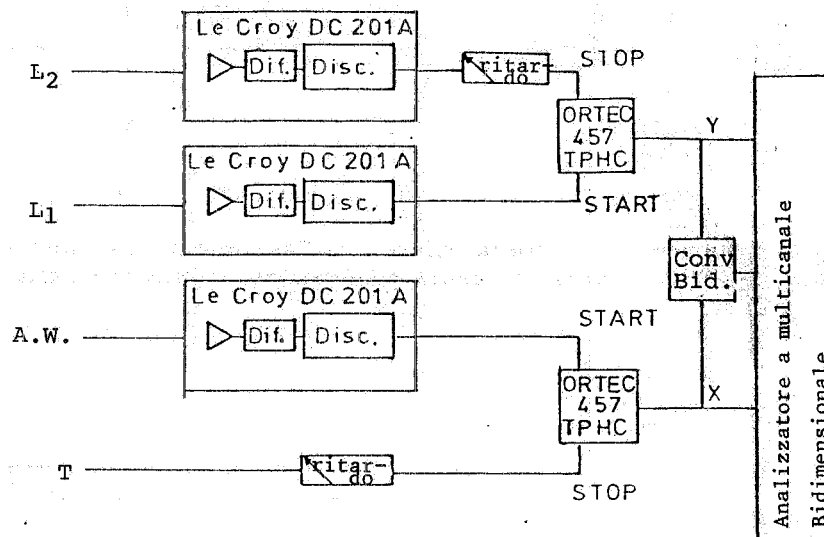


FIG. 16 - Schema elettronico del sistema di lettura. T : trigger del bunch; A.W. : anodo; L₁, L₂ : estremità della linea di ritardo.

Le prestazioni della camera possono così riassumersi:

- efficienza di rivelazione per raggi X da 5 keV : 52 % ;
- capacità di conteggio : 5×10^5 cps ;
- risoluzione spaziale nella coordinata x : 100 μ m a 5 keV ;
- risoluzione spaziale nella coordinata y : 400 μ m a 5 keV .

3.2.2. - Camera a drift cilindrica unidimensionale.

Il rivelatore bidimensionale a camera a drift precedentemente descritto, se adoperato solo come rivelatore unidimensionale nella coordinata x o y, può portare ad una lettura non corretta della radiazione diffusa da un campione isotropo. Infatti, rifacendoci alla Fig. 17a dove il fascio primario incide in direzione perpendicolare alla direzione del filo di anodo, si può osservare che il rivelatore non può distinguere eventi diversi che si verificano in posizio

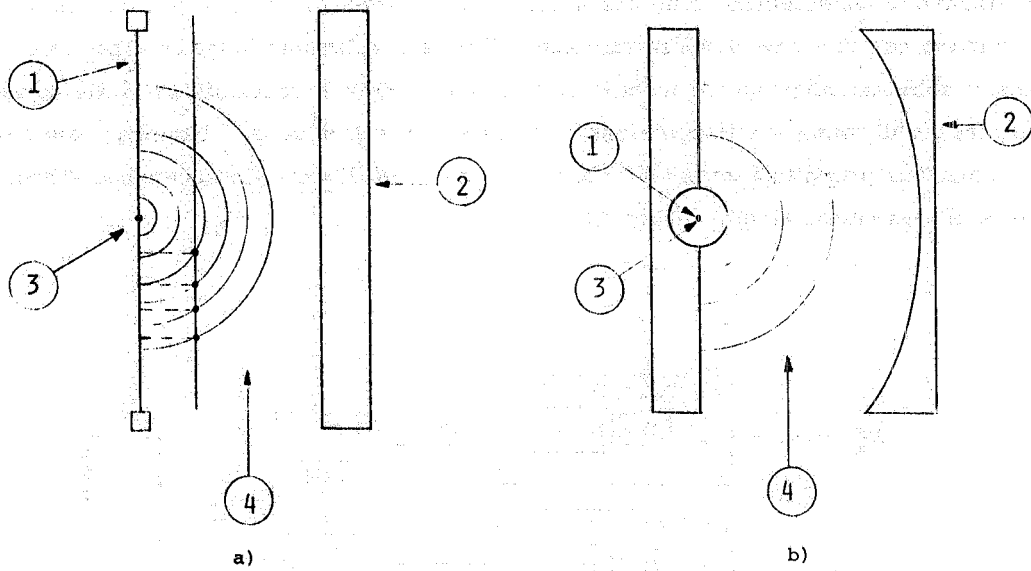


FIG. 17 - a) Camera a drift rettangolare; b) Camera a drift a simmetria cilindrica. 1: Filo di anodo; 2: elettrodo di campo; 3: fascio diretto; 4: zona di drift.

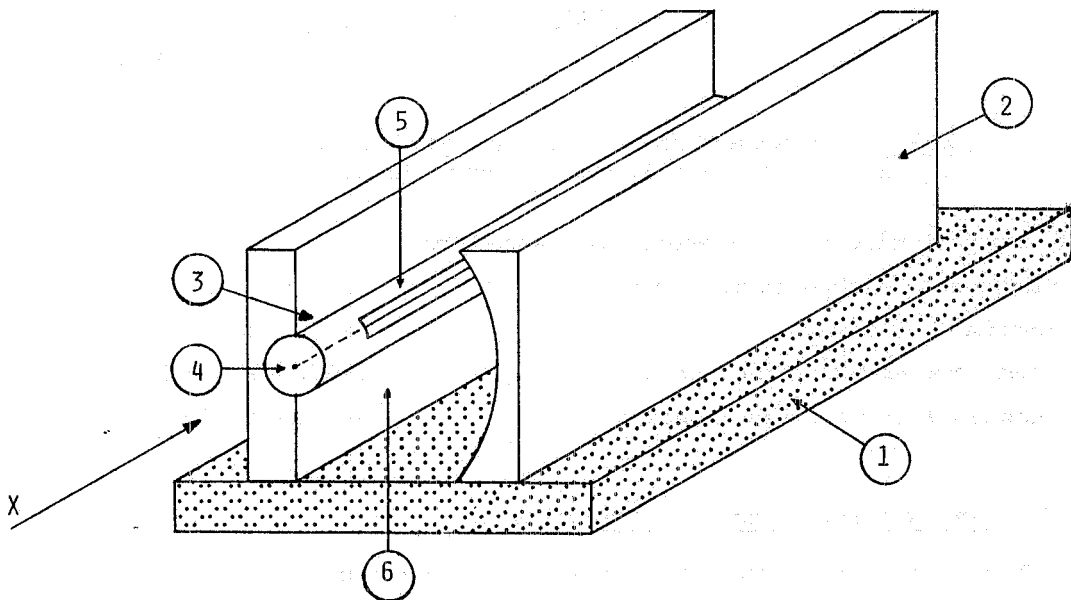


FIG. 18 - Camera a drift unidimensionale cilindrica. 1: telaio in PVC; 2: elettrodo di campo; 3: contatore proporzionale; 4: filo di anodo; 5: finestra di accettazione; 6: regione di drift.

ni diverse della camera ma aventi la stessa distanza dall'anodo (cioè, lungo anelli concentrici al filo anodico).

Il problema è stato risolto con la costruzione di una camera a drift unidimensionale a geometria cilindrica avente il filo di anodo come asse di simmetria ed allineato parallelamente al fascio incidente (Fig. 17b). Avremo così che il segnale rivelato dall'anodo corrisponderà alla radiazione ionizzante integrata sull'angolo azimuthale. Il catodo e l'elettrodo di campo sono cilindri concentrici all'anodo, per cui un campo elettrico radiale viene creato nella regione di drift. Però anche in tal caso, facendo lavorare la camera nella regione di saturazione della velocità di drift degli elettroni, come ad esempio si ottiene per valori di campo $E \geq 1200$ V/cm nella miscela di argon-isobutano-methylal (67%, 30%, e 3%)^(7, 8), otteniamo una velocità di drift costante in tutta la regione di drift della camera. In Fig. 18 è rappresentato il rivelatore con le sue dimensioni geometriche. Il filo di anodo è di tungsteno dorato al 2% di renio, ed ha un diametro di 10 μ m. Capillari metallici ne assicurano l'allineamento dentro il cilindretto del contatore proporzionale.

CONCLUSIONI

Riassumiamo nella Tabella VI le caratteristiche del diffrattometro descritto.

TABELLA VI - Prestazioni sperimentali del diffrattometro per SAXS.

Divergenza angolare (2α)		8×10^{-5} rad
Risoluzione angolare del rivelatore	direzione x	2×10^{-4} rad
	direzione y	8×10^{-4} rad
Angolo massimo coperto dal beam-stop		2×10^{-3} rad
Angolo di diffusione parassita (2β)		2.4×10^{-3} rad
Angolo coperto dalla camera a drift		3.5×10^{-2} rad
Angolo coperto dal goniometro		0.3 rad
Minimo impulso trasferito (K_{min}) a $\lambda = 3.1 \text{ \AA}$		$8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
Risoluzione in K ($\lambda = 3.1 \text{ \AA}$)		$8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$
Brillanza apparente della sorgente all'entrata del collimatore (a $\lambda = 2 \text{ \AA}$) (n')*		$9.2 \times 10^{10} \text{ fot. sec}^{-1} \text{ mm}^{-2} \text{ mrad}^{-2}$ ($\Delta E/E = 10^{-4}$)
Sezione del fascio in uscita dal collimatore		0.23 mm^2
Potenza incidente sul campione a $\lambda = 2 \text{ \AA}$, con $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$		10^6 fotoni/sec
Efficienza del rivelatore ($\lambda = 2 \text{ \AA}$)		50 %
N, numero di punti simultaneamente disponibili sul rivelatore	operazione unidimensionale	170
	operazione bidimensionale	$42 \times 170 = 7140$
N', numero di punti simultaneamente registrabili sul multicanale	operazione unidimensionale	1×512
	operazione bidimensionale	1×256
		$\left[\begin{matrix} 64 \times 64 \\ 32 \times 128 \\ 16 \times 256 \end{matrix} \right] = 4096$
Capacità di conteggio del rivelatore		5×10^5 cps
Velocità di acquisizione dati		1.5×10^5 cps

* Non sono inclusi gli effetti di assorbimento della finestra di Be e l'efficienza del monocromatore.

Nel corso dei collaudi effettuati con il diffrattometro ancora non completo di goniometro, abbiamo registrato lo spettro unidimensionale di un collagene secco di tendine ($d = 640 \text{ \AA}$), che appare come in Fig. 19. Sono ben visibili gli ordini I, II, III di riflessione del campione. I picchi intermedi sono probabilmente da attribuire alla componente di seconda armonica della radiazione uscente dal monocromatore a raggi X.

RINGRAZIAMENTI

Desideriamo rivolgere un ringraziamento particolarmente caloroso al Sig. Remo Bolli, senza la cui efficace collaborazione molte soluzioni meccaniche nella realizzazione del diffrattometro non sarebbero state trovate. Ringraziamo il Sig. Massimo Brolatti per l'accurato lavoro di progettazione.

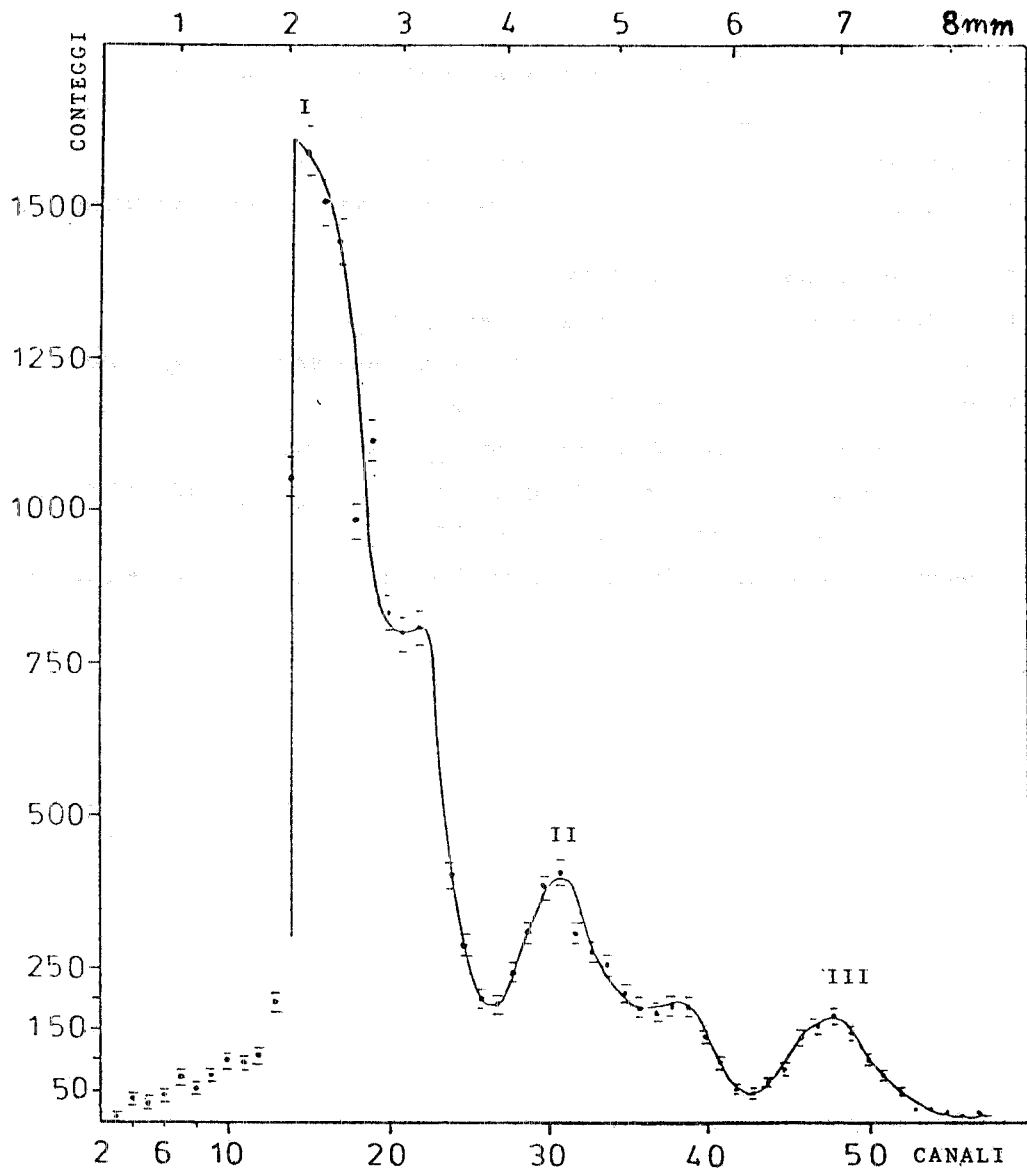


FIG. 19 - Figura di diffrazione a piccolo angolo di un collagene di tendine secco. $\lambda = 3.44 \text{ \AA}$; tempo di registrazione: 180 min; 1 canale = 0.144 mm; spaziatura del collagene ottenuta da questi dati: 640 \AA .

BIBLIOGRAFIA

- (1) - A. Guinier e G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays* (Wiley, 1955).
- (2) - A. Guinier, *X-ray Diffraction* (Freeman and Co., 1969).
- (3) - H. B. Stuhrmann, *Quarterly Reviews of Biophysics* 11, 1, 71 (1978).
- (4) - E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis* (Plenum Press, 1975).
- (5) - U. Bonse, *Desy Report SR 79/29* (1979).
- (6) - C. Kunz, *Synchrotron Radiation* (Springer-Verlag, 1979).
- (7) - A. A. Sokolov e I. M. Ternov, *Synchrotron Radiation* (Akademie-Verlag, 1968).
- (8) - B. Buras e S. Olsen, *Desy Report SR 80/12* (1980).
- (9) - J. Schelten e R. W. Hendricks, *J. Appl. Cryst.* 11, 297 (1978).
- (10) - M. Iannuzzi e A. La Monaca, *Japan. J. Appl. Phys., Suppl.* 17-2, 469 (1978).
- (11) - A. La Monaca, *Frascati Report LNF-79/59* (1979).
- (12) - M. Iannuzzi e A. La Monaca, *Frascati Report LNF-80/74* (1980), accettato da *Nuclear Instr. and Meth.*

INDICE

INTRODUZIONE	1
PARTE I - DIFFUSIONE A PICCOLO ANGOLO	2
1. 1. - Considerazioni generali	2
1. 2. - Principi fondamentali	3
1. 3 - Diffusioni da gruppi di particelle	4
1. 4. - Coefficiente e probabilità di scattering	5
1. 5. - Diffusione a piccolo angolo di strutture con larghe periodicità	7
PARTE II - TECNICHE SPERIMENTALI	8
2. 1. - Sorgenti di raggi X	8
2. 2. - Diffrattometri	14
PARTE III - IL DIFFRATTOMETRO PER DIFFUSIONE A PICCOLO ANGOLO E DIFFRAZIONE DI RAGGI X CON LUCE DI SINCROTRONE REALIZZATO PRESSO IL PULS	18
3. 1. - Descrizione delle varie parti del diffrattometro	20
3. 1. 1. - Collimatore	20
3. 1. 2. - Camera per l'acampione	21
3. 1. 3. - Goniometro	21
3. 2. - Il rivelatore a "camera a drift"	23
3. 2. 1. - Camera a drift bidimensionale	24
3. 2. 2. - Camera a drift cilindrica unidimensionale	25
CONCLUSIONI	28
RINGRAZIAMENTI	28
BIBLIOGRAFIA	30