

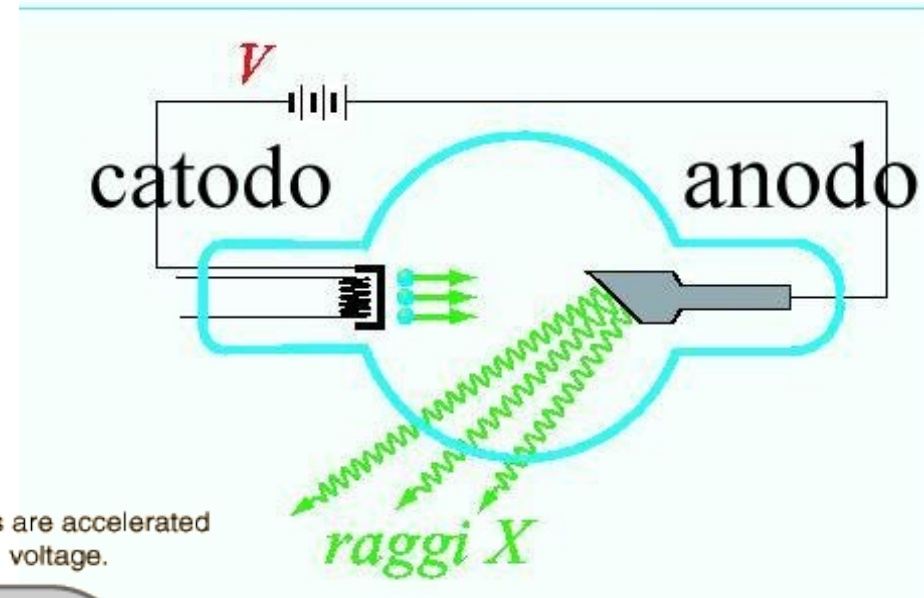
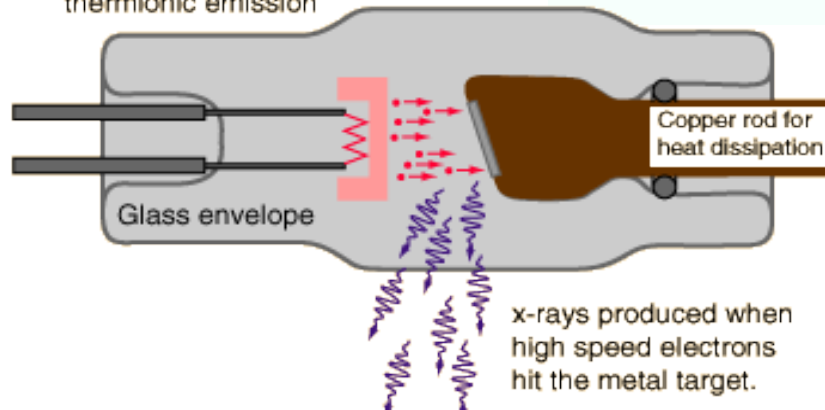
I raggi X

1895 – scoperta casuale di radiazione ignota da parte di Rontgen (tubo termoionico) durante lo studio della ionizzazione dei gas



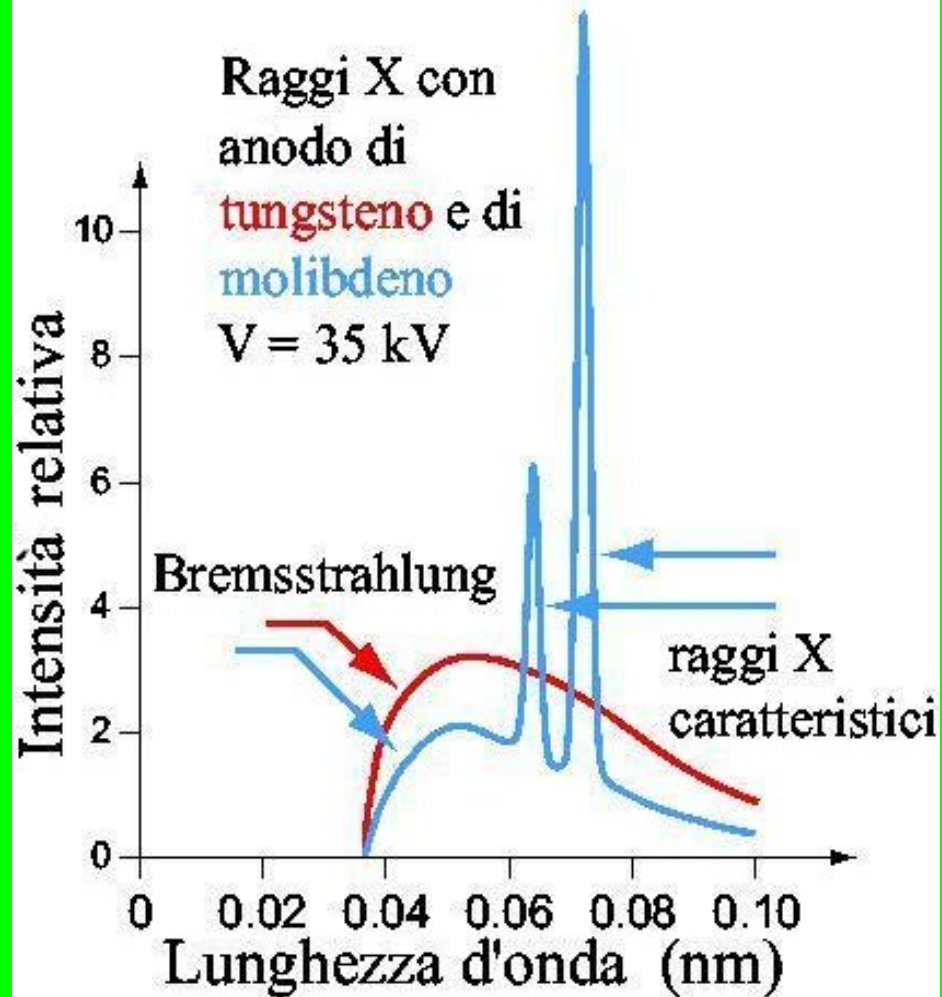
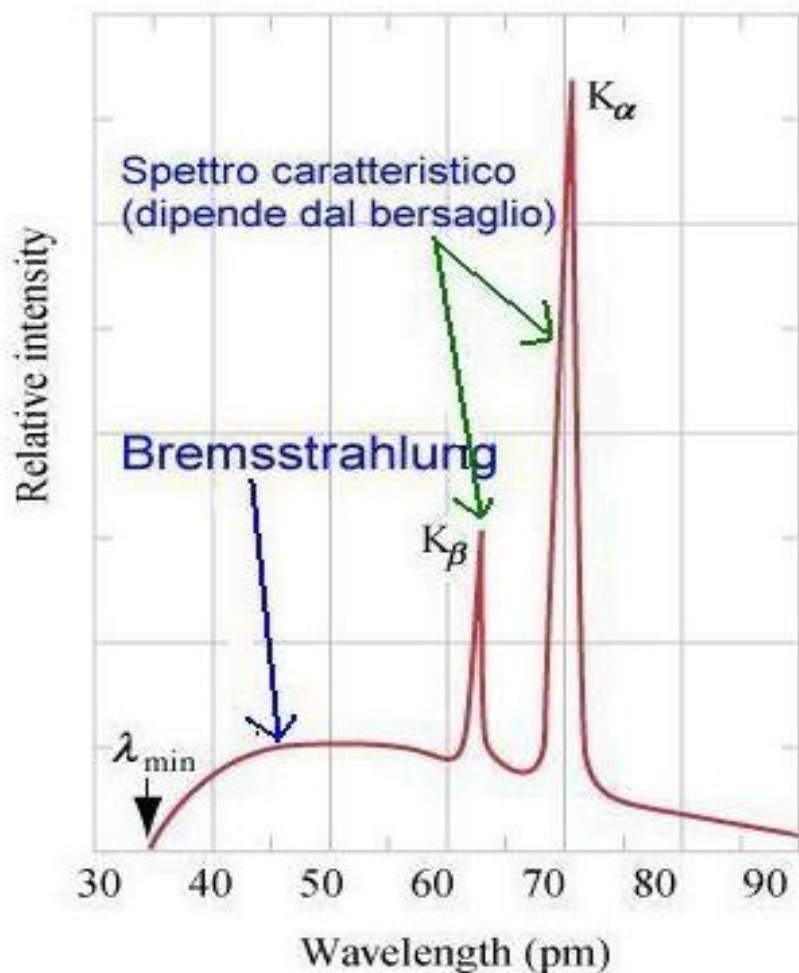
Heated filament emits electrons by thermionic emission

Electrons are accelerated by a high voltage.



Spettro dei raggi X

prodotti da elettroni collidenti con un elemento metallico



λ_{\min} corrisponde all'energia cinetica degli elettroni: $E_c = hc / \lambda_{\min}$

Diagramma dei livelli atomici

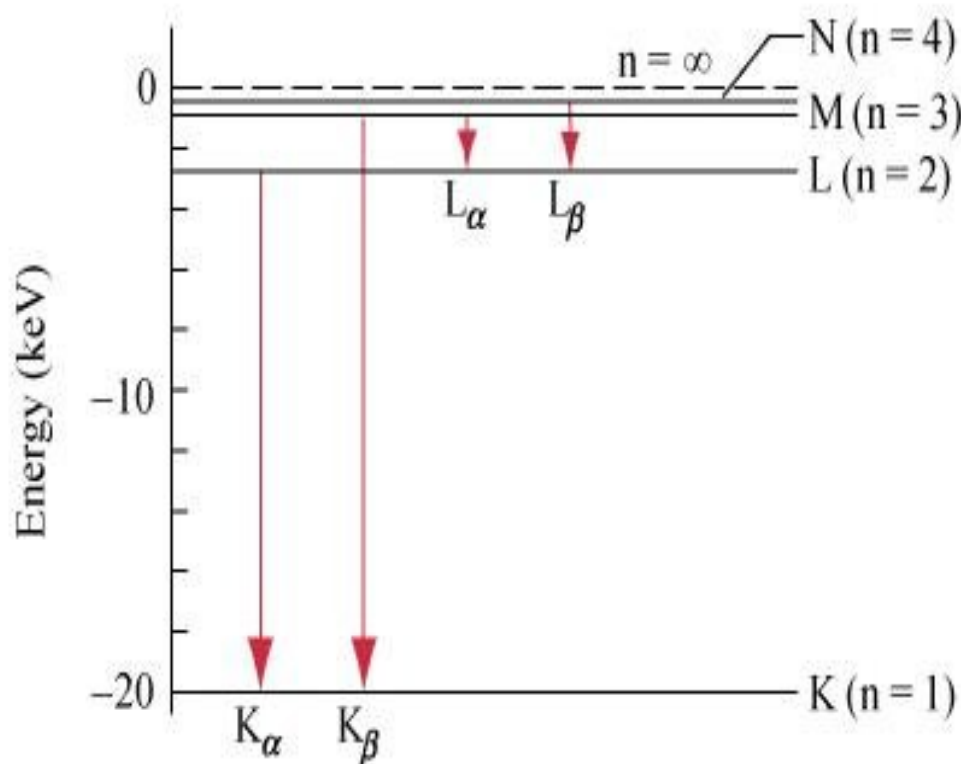


diagramma livelli X
di Mo ($Z=42$)

La fastidiosa notazione spettroscopica dei raggi X:

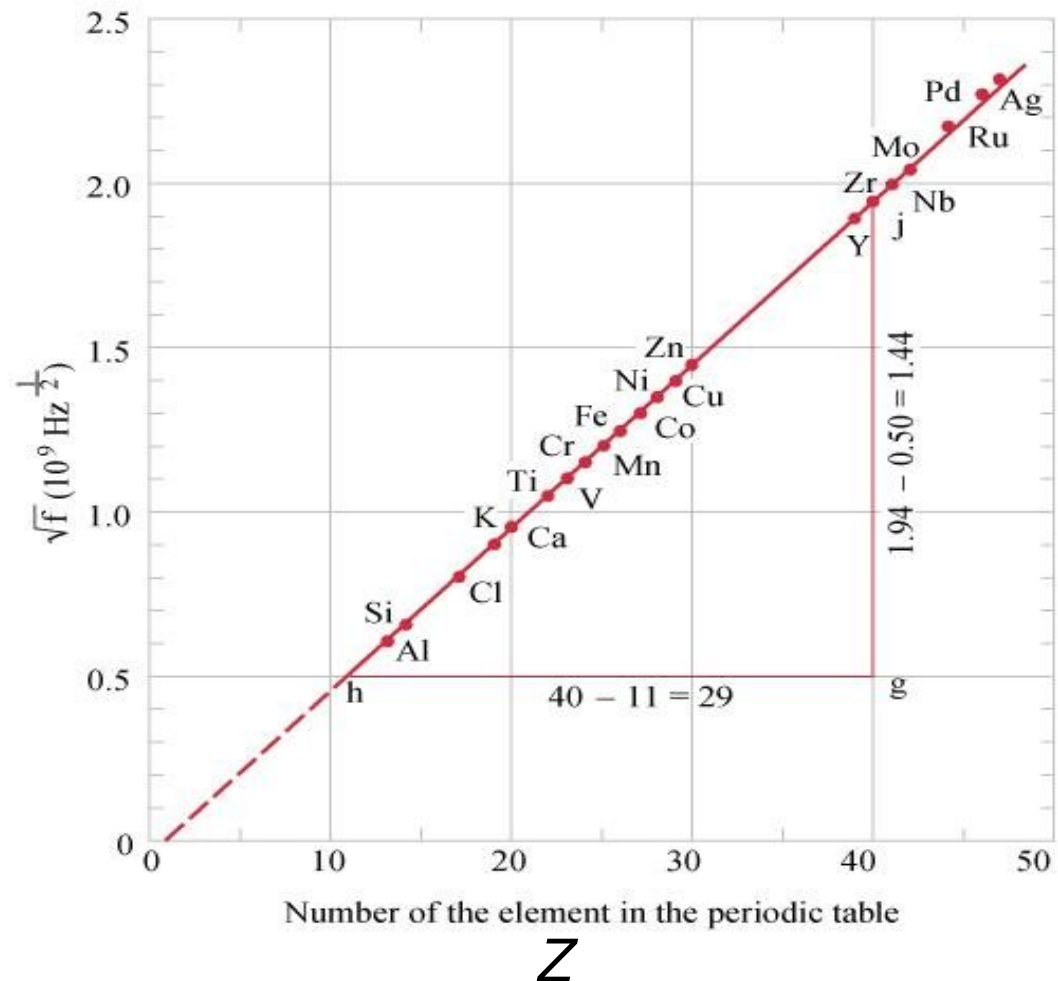
Le transizioni atomiche che originano lo spettro caratteristico dei raggi X si indicano con nomi speciali:

Righe K: lo stato finale dell'elettrone che decade è il livello K, cioè $n=1$, (K_α se il livello iniziale è L, K_β se è M,...)

Righe L: lo stato finale è il livello L, cioè $n=2$, (L_α se il livello iniziale è M, L_β se è N,...)

Legge di Moseley

- Nel 1913 Moseley genera gli spettri caratteristici di tutti gli elementi noti
- La lunghezza d'onda λ o la frequenza ν delle righe K_{α} di elementi diversi dipendono solo dal numero atomico Z e obbediscono a una legge semplice (e così come tutte le altre righe)



I raggi X e la costruzione della tavola periodica

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) (Z - b)^2$$

Z = numero atomico

b = schermatura $\simeq 1$

R = cost. di Rydberg

$$= 10\,973\,731.6 \text{ m}^{-1}$$

Group	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
*Lanthanoids				*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	
**Actinoids				**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	

I picchi caratteristici nello spettro X sono la carta d'identità degli elementi chimici. Hanno permesso di completare la tavola periodica identificando il valore di Z (carica nucleare) di tutti gli elementi.

Mediante i picchi X si sono scoperti nuovi elementi

Confronto spettro ottico - raggi X

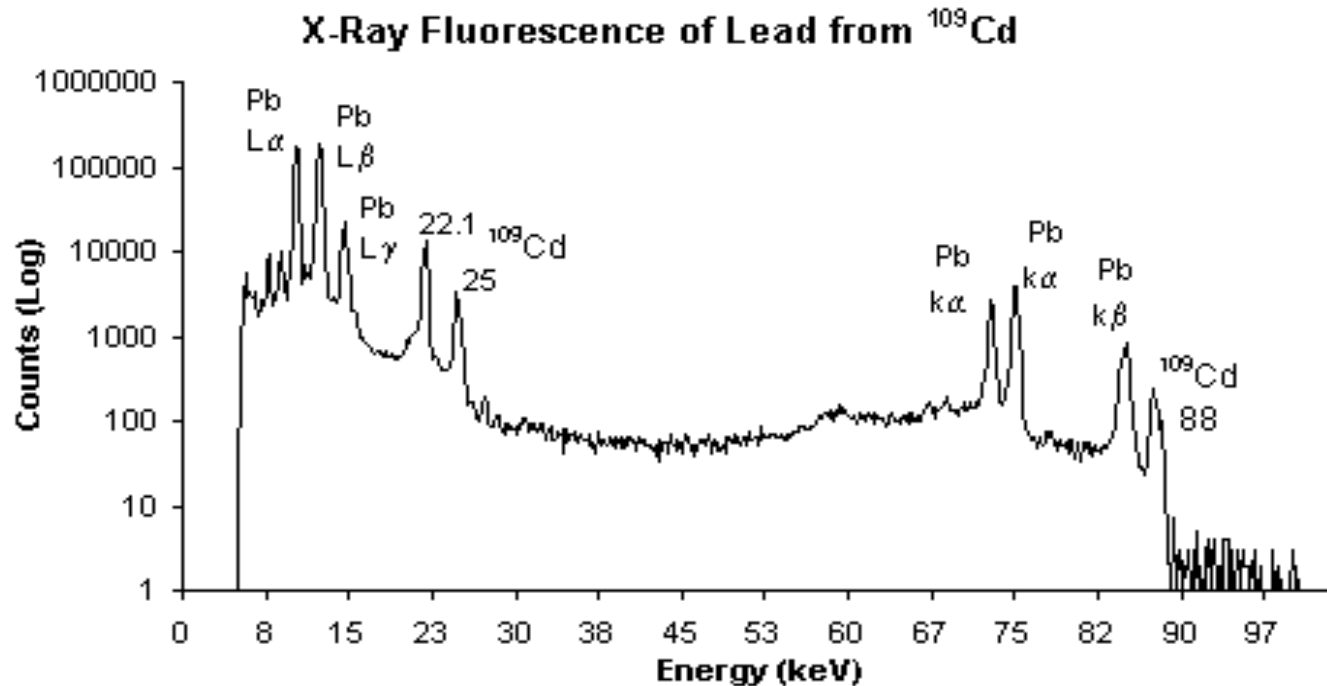
Raggi X

- livelli più interni (di *core*)
- frequenze/energie elevate ($h\nu > 50 \text{ eV}$)
- poco influenzati dai legami chimici
- poche righe ben identificate
- **Eccitazione:** si crea una lacuna (*hole*) in un livello profondo (di *core*) portando l'elettrone in un livello vuoto

Spettri ottici

- livelli più esterni (valenza)
- frequenze/energie ottiche ($1 \text{ eV} < h\nu < 20 \text{ eV}$)
- cambiano molto nelle molecole rispetto agli atomi
- tantissime righe
- **Eccitazione:** si promuove un elettrone di valenza ad un livello vuoto più alto

Esempi di spettri di emissione (fluorescenza) X

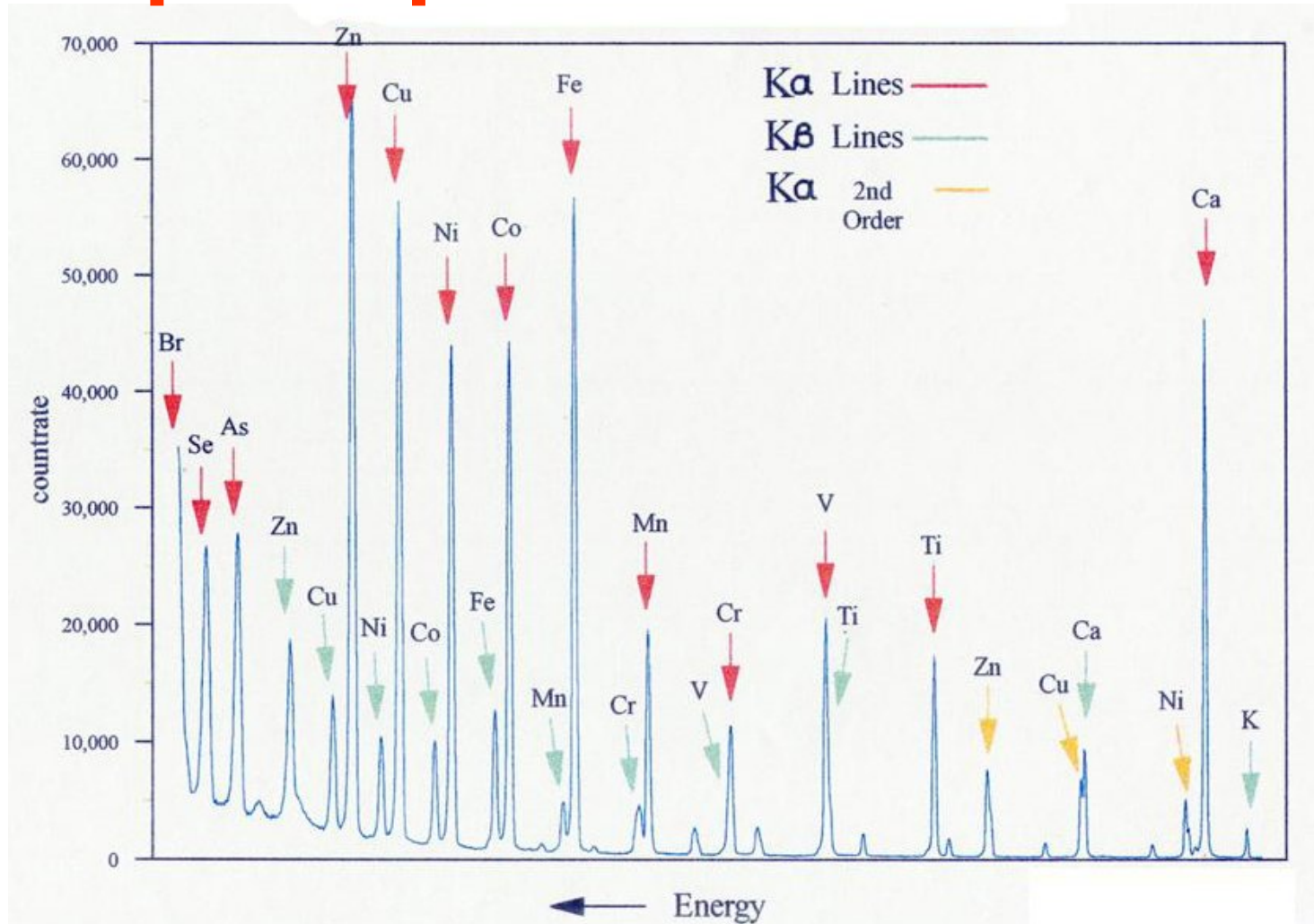


Lo spettro di emissione X di un singolo elemento (qui Pb) mostra pochi picchi ben identificati.

Nella **fluorescenza** X gli atomi sono eccitati da raggi X, invece che dai soliti elettroni. Vantaggio: no vuoto.

L'isotopo ^{109}Cd è usato come sorgenti di raggi X (γ) a 214 keV. Vantaggio: portabilità

Esempi di spettri di fluorescenza X



I picchi caratteristici di vari elementi si distinguono chiaramente nello spettro di emissione: un ottimo tool analitico.

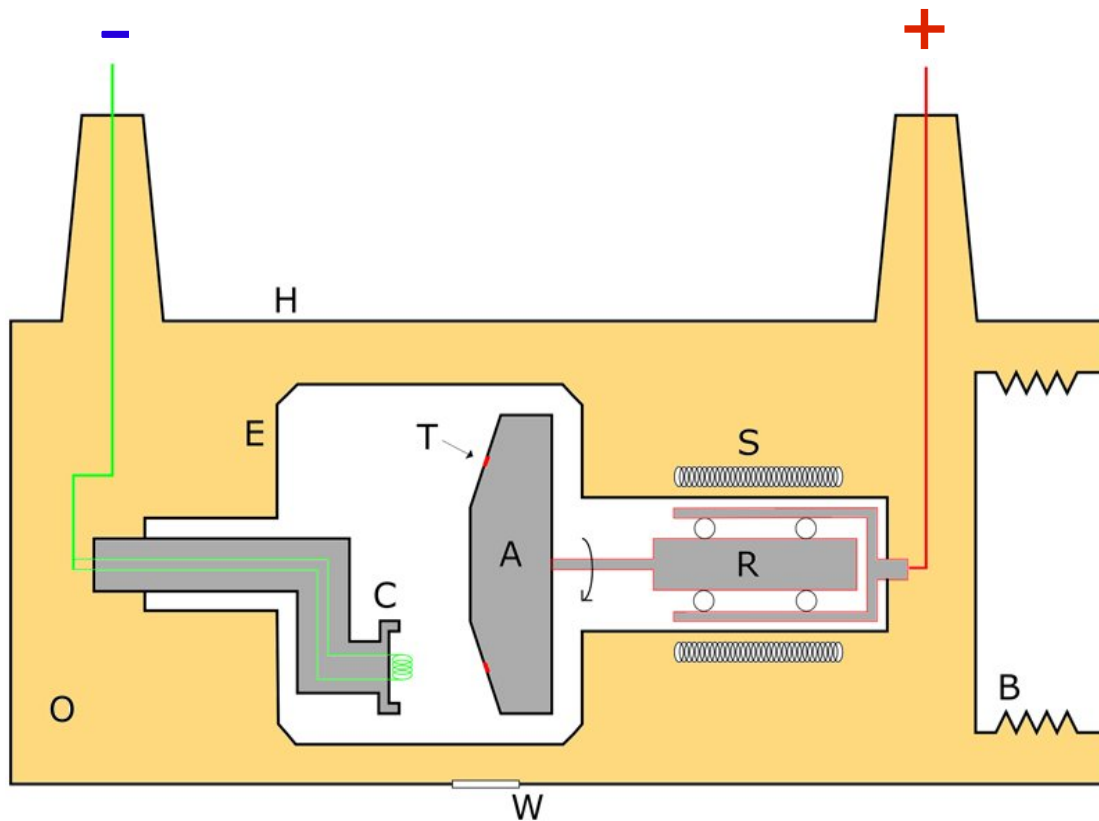
Produzione raggi X

Rappresentazione schematica del processo
usato di solito per “fabbricare” raggi X



Produzione raggi X

Generatore ad anodo rotante, per distribuire il calore in eccesso (efficienza di produzione raggi X $\simeq 1\%$)



Confronto spettro ottico - raggi X: differenze tecnologiche

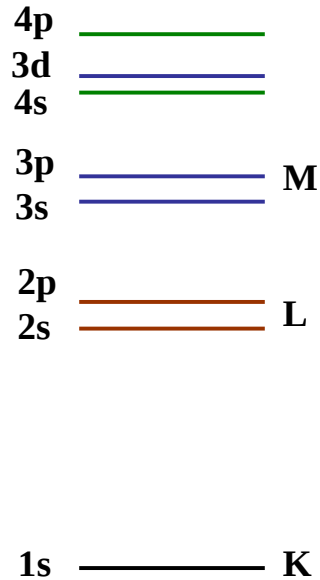
Spettroscopia X

- monocromatori a cristalli (Si)
- sorgenti: anodo rotante, decadimenti nucleari (^{109}Cd), sincrotroni
- lenti inefficienti ($n \sim 1$: solo Fresnel), specchi inefficienti (solo cristalli, di solito Si) e ingombranti, fenditure scatterano e emettono elettroni, “finestre” inefficienti di Be.

Spettroscopia ottica

- monocromatori a reticolo
- luminose & efficienti sorgenti standard (lampade/laser)
- lenti, specchi, fenditure, “finestre” semplici, standard, economici & efficienti

Assorbimento di raggi X

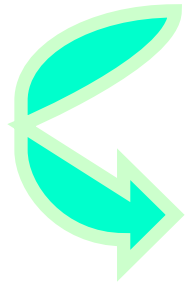


Interazione raggi X- materia

Cessione di energia soprattutto **agli elettroni** interni, con possibile eccitazione degli atomi

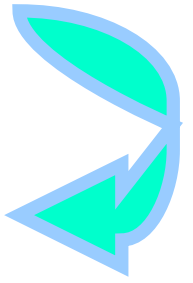
Atomo eccitato diventa instabile e poi decade...

Due processi importanti:



**Effetto
fotoelettrico**

(elettroni interni)

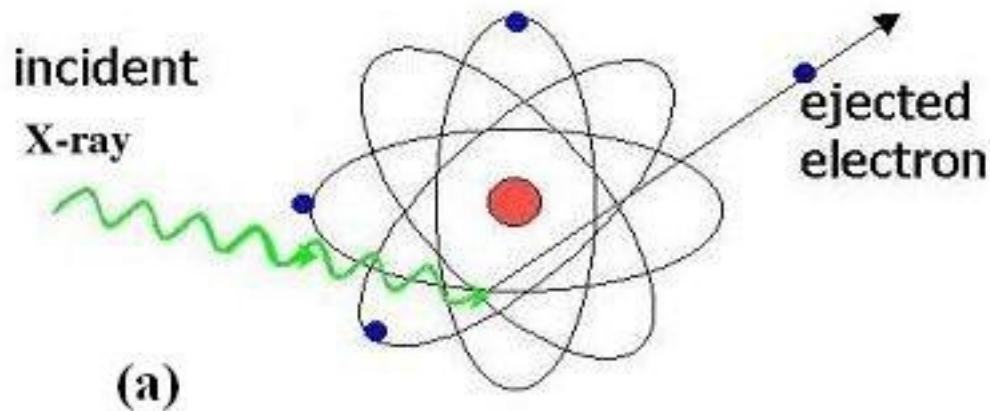


**Effetto
Compton**

(elettroni valenza)

Effetto fotoelettrico

fotone X di **bassa** energia interagisce con elettrone legato cedendo **tutta** la sua energia



Step 1: un elettrone di core è espulso e si forma una lacuna

Step 2: un elettrone da salta da un'orbita più alta a colmare la lacuna, con emissione X caratteristica



Eccitazioni elettroniche ad alta energia: danni biologici se il materiale bersaglio consiste di cellule



Possibilità di nuovo effetto fotoelettrico: si crea possibilità di reazione “a catena” (anche l'elettrone espulso può ionizzare)

Spettri di assorbimento di raggi X

Spettri caratteristici degli atomi, semplice dipendenza da Z .

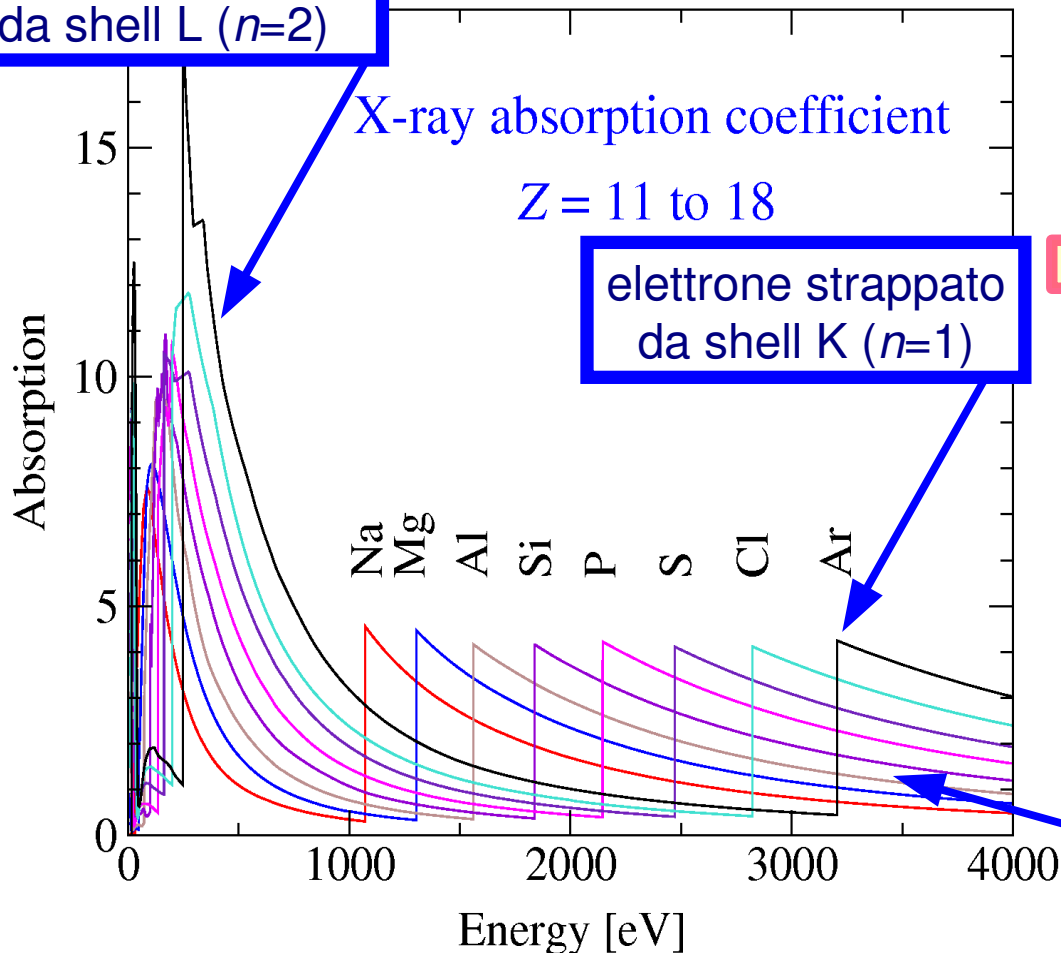
Scarsa dipendenza dall'environment chimico.

elettrone strappato
da shell L ($n=2$)

X-ray absorption coefficient

$Z = 11$ to 18

elettrone strappato
da shell K ($n=1$)



Periodic Table of Elements

	IA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

* Lanthanide

Series	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ Actinide Series	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

+ Actinid Series

Series

— Legend - click to find out more...

H - gas

Li - solid

Br - liquid

Tc - synthetic

Non-Metals

Alkali Metals

- Transition Metals
- Alkali Earth Metals

Rare Earth Metals

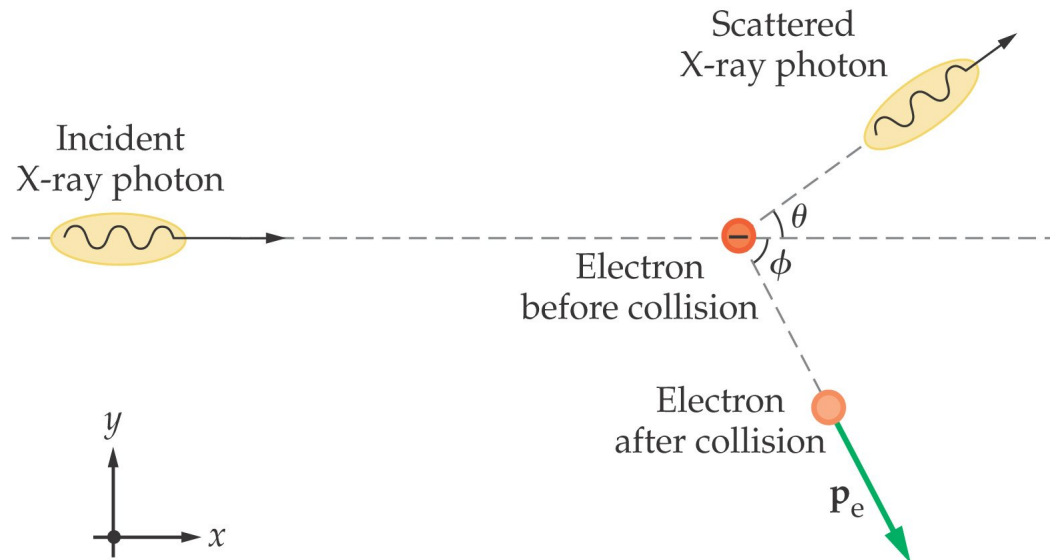
Other Metals

- Halogens
- Inert Elements

L'assorbimento totale
tende ad aumentare con Z

Effetto Compton

Radiazioni di alta energia. Il fotone cede **parte** della sua energia ad elettroni più esterni (“liberi”)



Il fotone diffuso può interagire di nuovo con effetto fotoelettrico o Compton

Spettro continuo

L'intensità di effetto fotoelettrico e Compton aumenta con Z

La maggior parte dei materiali biologici sono composti soprattutto di atomi a basso Z (H ($Z=1$), C ($Z=6$), N ($Z=7$), O ($Z=8$): Compton domina a $E_{\text{fotone}} > 300 \text{ keV}$

Legge dell'assorbimento

I due effetti implicano cessione di energia alla materia con diminuzione di intensità della radiazione incidente

I = intensità finale dopo spessore x [W/m^2]

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

I_0 = intensità iniziale [W/m^2]

x = spessore materiale attraversato [m]

μ = coefficiente lineare di assorbimento [m^{-1}]

μ grande = breve percorso della radiazione

μ piccolo = percorso della radiazione lungo

Corpo di vertebrati: la radiazione è assorbita diversamente dai diversi tessuti che lo compongono. Ad es. le ossa contengono molto calcio ($Z = 20$) e producono quindi maggior assorbimento (μ maggiore) che i muscoli ($Z \simeq 6$)

Applicazioni: Radiografia

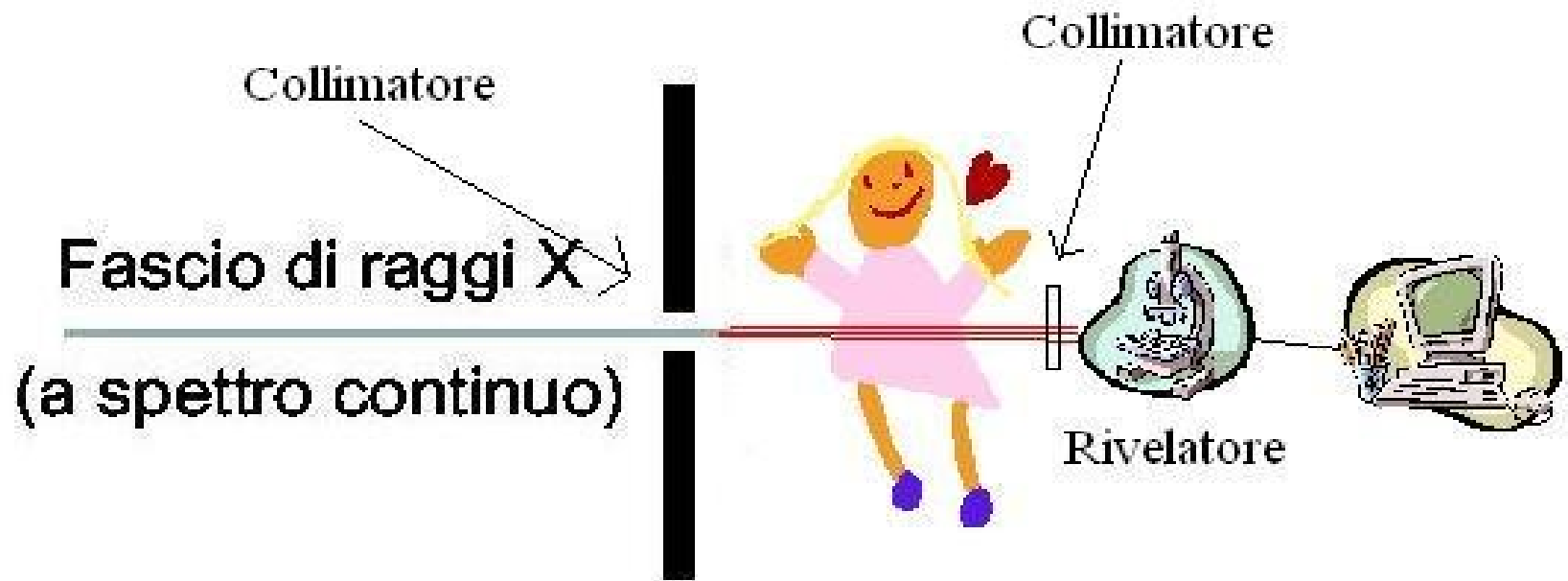
La pellicola registra **ombre** più o meno intense in un fascio circa parallelo di raggi X. Tradizionalmente, le immagini sono registrate con pellicola fotografica **negativa**:

Zone più chiare: intensità raggi X è minore (tessuti con maggiore assorbimento)

Zone più scure: intensità raggi X è maggiore (tessuti con debole assorbimento)



Tomografia a scansione parallela

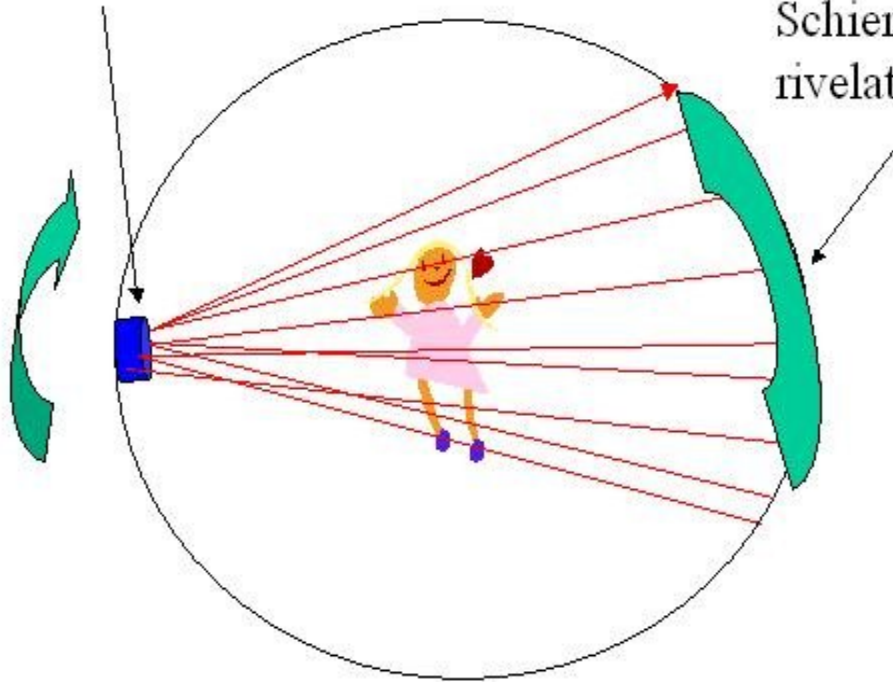


(a)

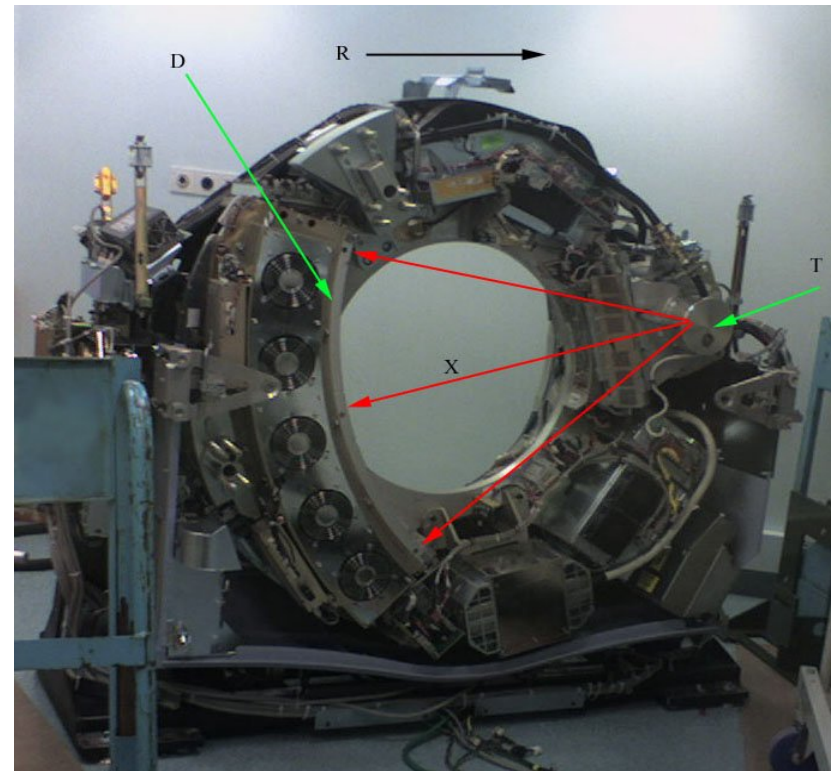
Tomografia assiale computerizzata (TAC, o CAT – CT in inglese)

Sorgente raggi X

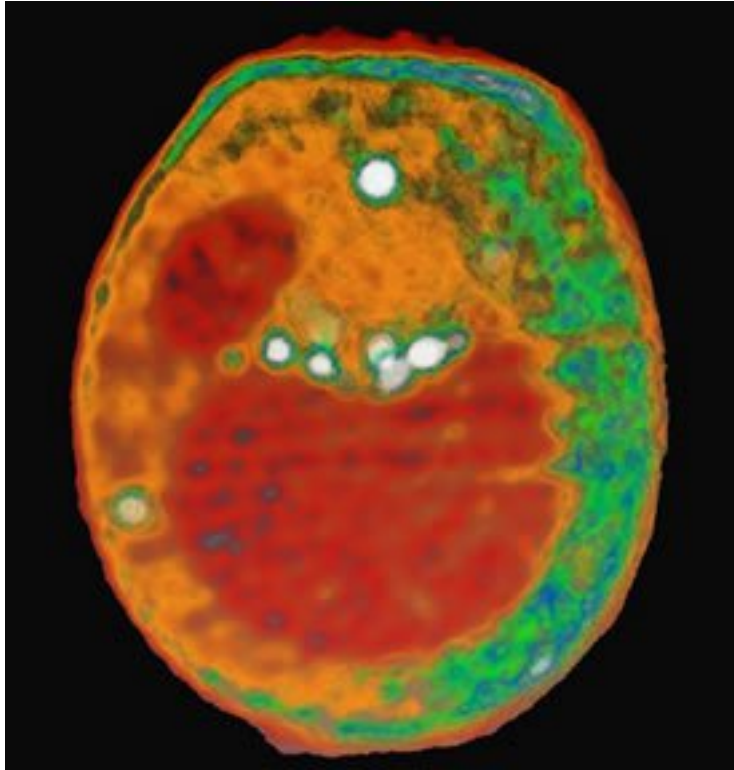
Schiera di
rivelatori



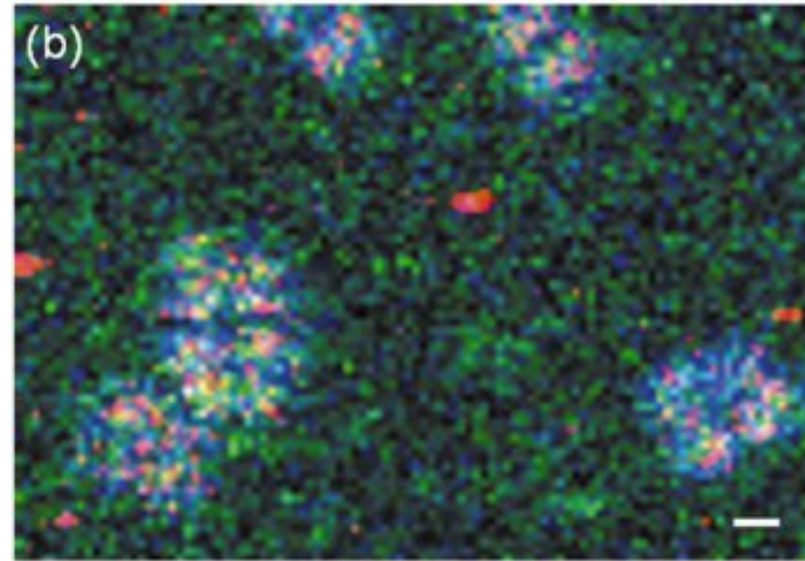
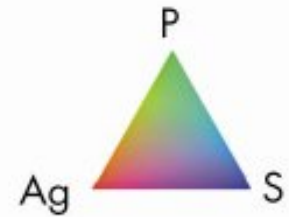
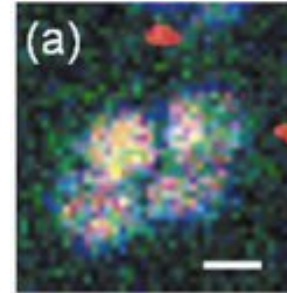
(b)



Microscopia X

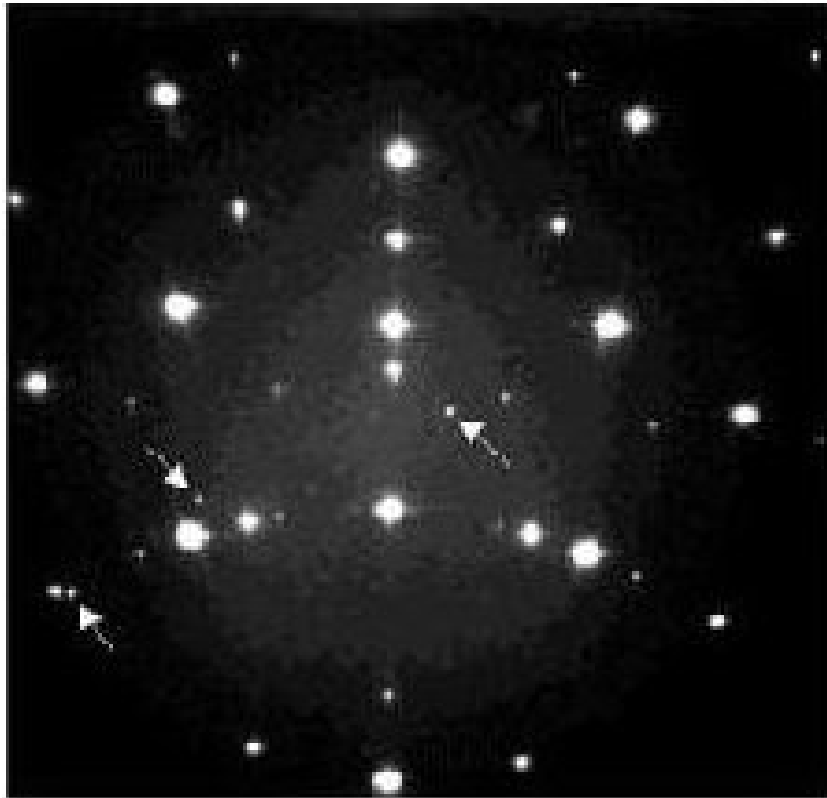
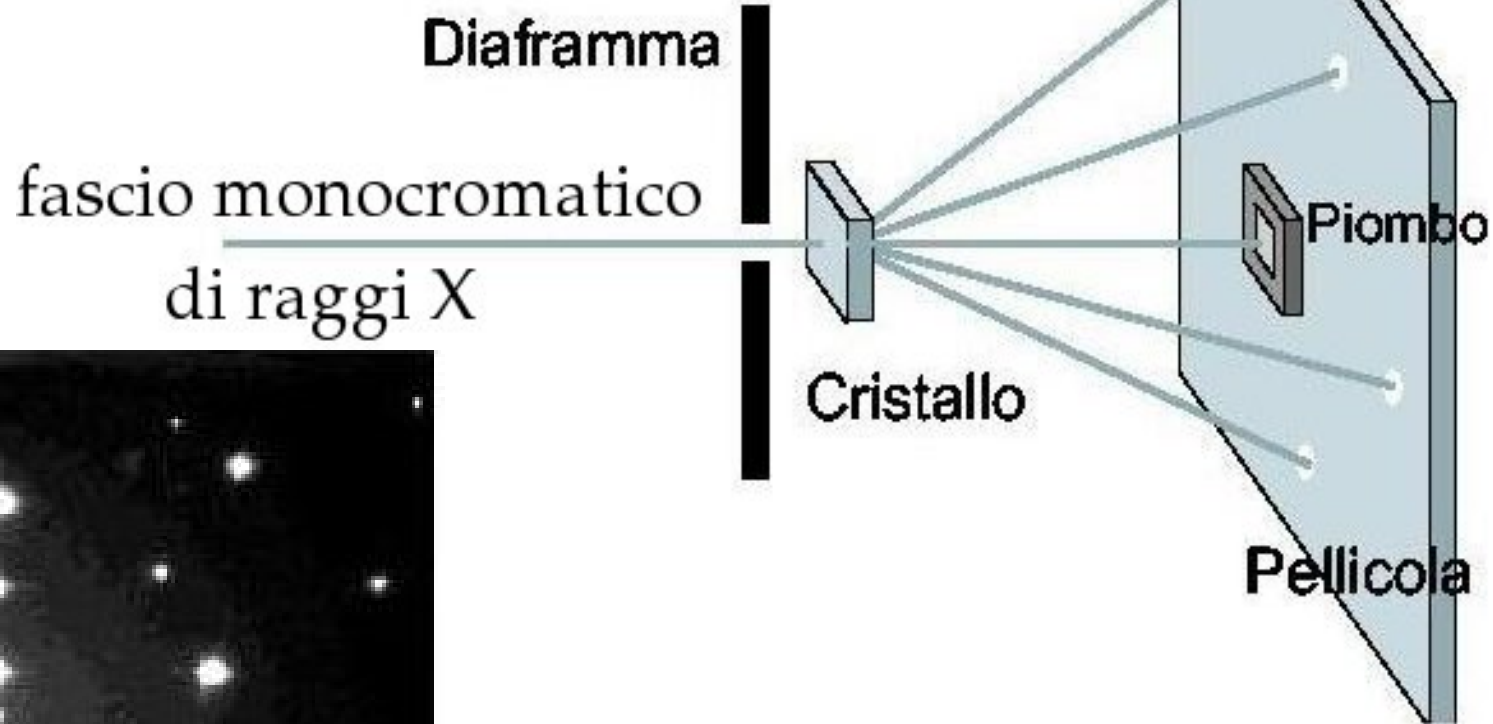


Micro-tomografia a raggi X di una cella di lievito. Sono visibili gli organelli interni. Rosso: il nucleo e un grosso vacuolo. Bianco: gocce di lipidi. Arancione/verde: strutture citoplasmatiche.



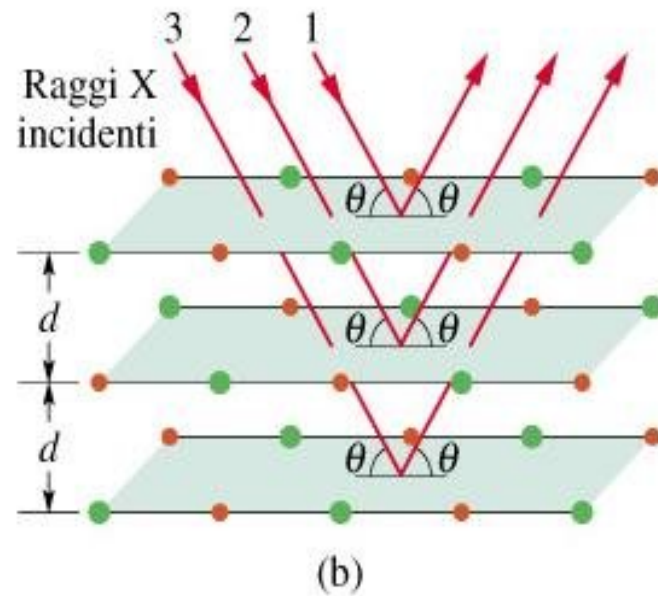
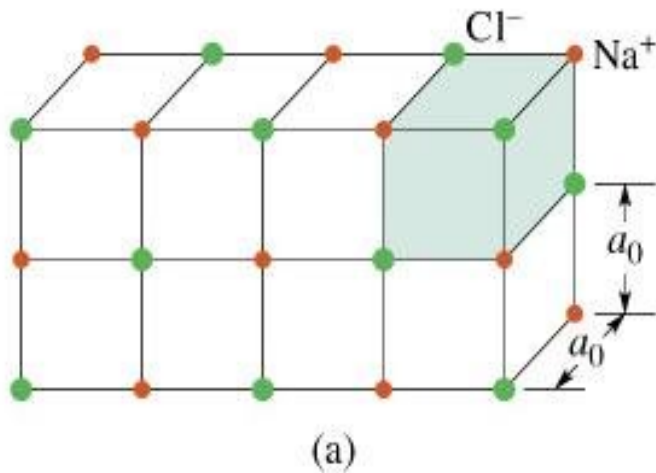
Microimmagine a raggi X di materiali biologici in un minerale, con analisi di elementi mediante fluorescenza.

Altre applicazioni dei raggi X: diffrazione



Diffrazione → cristallografia

1912: von Laue ipotizza che il reticolo cristallino si comporti come un reticolo di **diffrazione** per raggi X

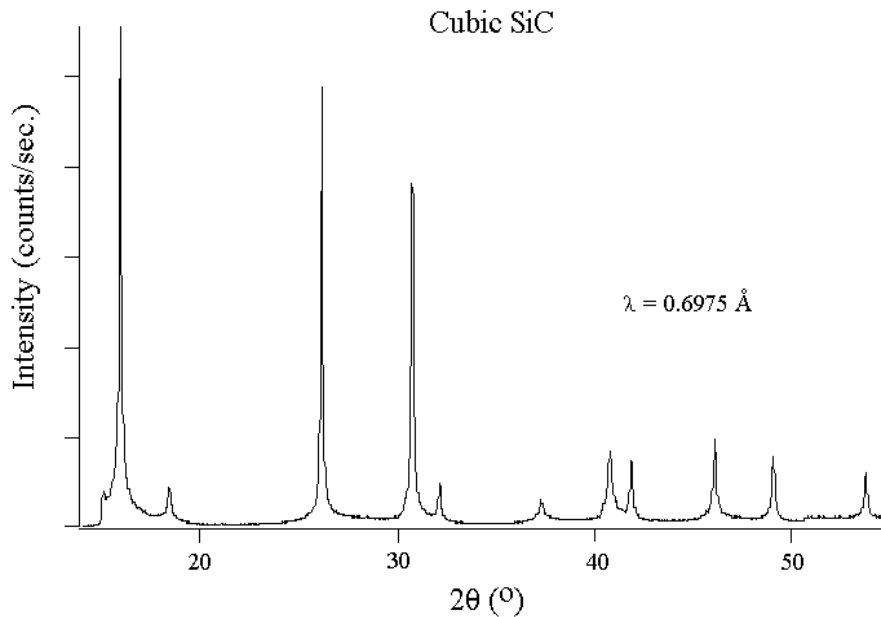


$$2d \sin \theta = m\lambda \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

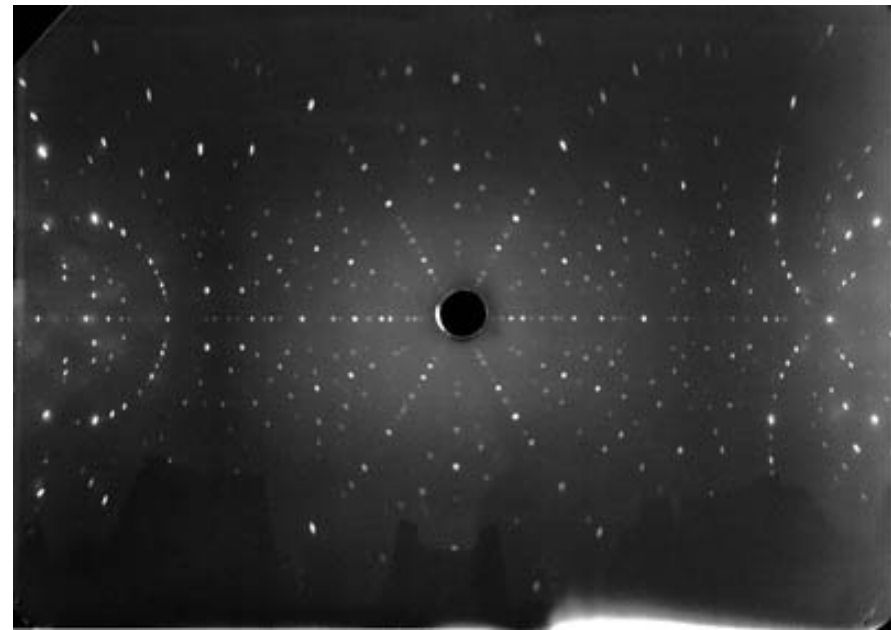
θ è la **metà** dell'angolo di cambiamento di direzione della radiazione

Diffrazione da cristalli semplici

SiC, polvere o policristallo



Si (direz. 111), monocristallo



$$2d \sin \theta = m\lambda$$

$$m = 1, 2, 3, \dots$$

Struttura delle macromolecole

Proteine (es. enzimi) e DNA/RNA (es. virus) sono molecole formate da migliaia di atomi, e formano cristalli molto complicati, composti principalmente di H, C, N, O (atomi biologici, basso Z).

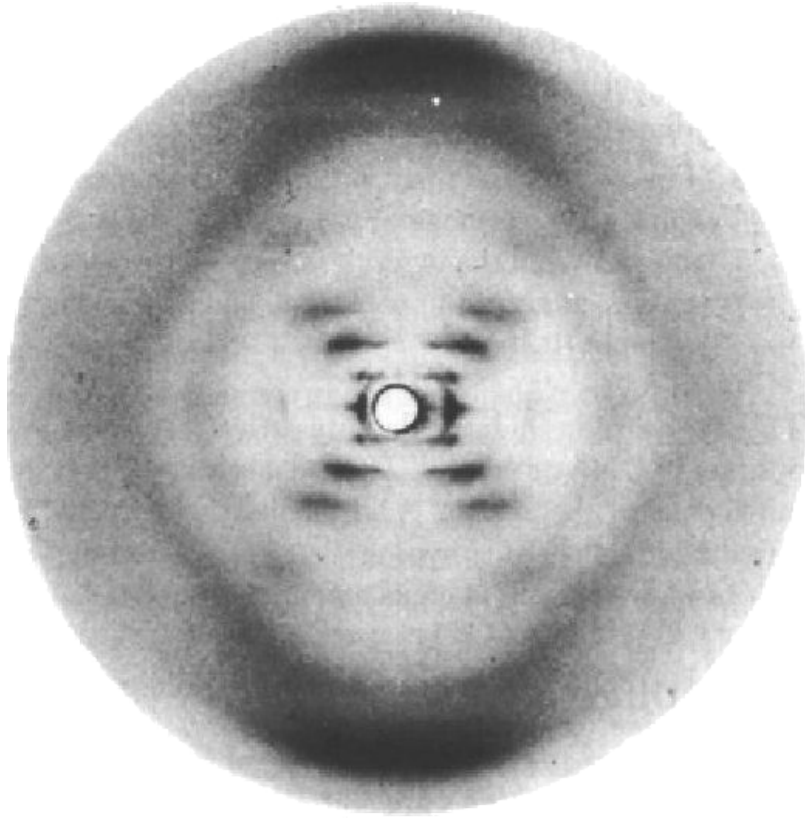
Tecnica degli atomi pesanti: atomi ad alto Z diffondono maggiormente i raggi X. Atomi pesanti (es. Os, Pt, Au, Hg, Pb) vengono usati come marcatori in punti caratteristici della molecola.

Studio della differenza delle figure di diffrazione con e senza marcatori dà informazioni sulla struttura delle macromolecole.



Pattern di
diffrazione e
struttura
tridimensionale
di lac
repressor

Diffrazione dalla doppia elica



Il pattern di diffrazione originale che ha permesso di costruire il modello della doppia elica.



**Maurice Wilkins & Rosalind Franklin
esperimenti nel 1950 - 52**

Watson, Crick, and Wilson Nobel Prize 1962