

Synchrotron radiation applications using X-rays

Antonella Balerna



INFN - Frascati National Laboratory - LTL 2014

17 June 2014

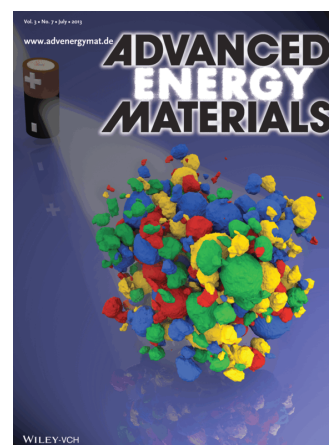
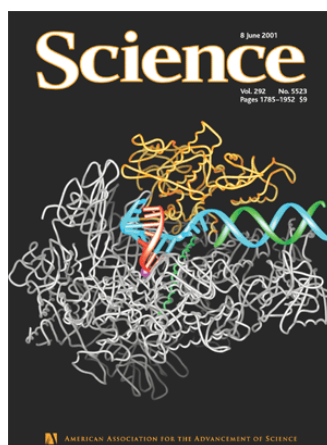
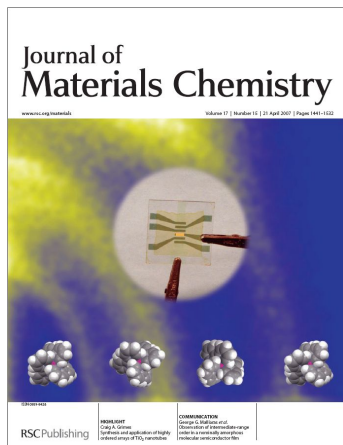
- *Introduzione*
- *Raggi X*
- *Interazione radiazione-materia*
- *Raggi X (luce di sincrotrone) e applicazioni*
- *'Linea di luce' DXR1@ DAΦNE-L*
- *Assorbimento e informazioni strutturali*
- *Cenni di analisi dei dati*

Introduzione

I raggi X prodotti da anelli di accumulazione ossia come *luce di Sincrotrone* sono divenuti uno strumento essenziale per le ricerche in molte discipline scientifiche. Questo è in gran parte dovuto alla combinazione di varie importanti caratteristiche delle sorgenti, quali la loro *brillanza*, la loro *stabilità*, l'ampio *spettro di energia accessibile*, le caratteristiche di *polarizzazione* e l'*affidabilità* dei sistemi nel loro insieme.

I campi di ricerca in cui vengono usati i *raggi X* sono di *interesse scientifico*, sia *fondamentale* che *applicativo*.

I raggi X sono importanti nello studio e caratterizzazione di *nuovi materiali*, nello sviluppo di moderne *componenti elettroniche e magnetiche*, nelle *produzione di energia*, negli studi di *biologia* e del loro impatto in *campo medico*, nella analisi non distruttiva di elementi legati all'*ambiente naturale*, alla conservazione e studio dei *beni culturali*, a campioni considerati unici come *materiali stellari* o di interesse *paleontologico*.



Studiare la **struttura della materia**, composta di atomi di vario tipo, significa **ottenere informazioni** sulle sue **proprietà elettroniche, strutturali e magnetiche**.

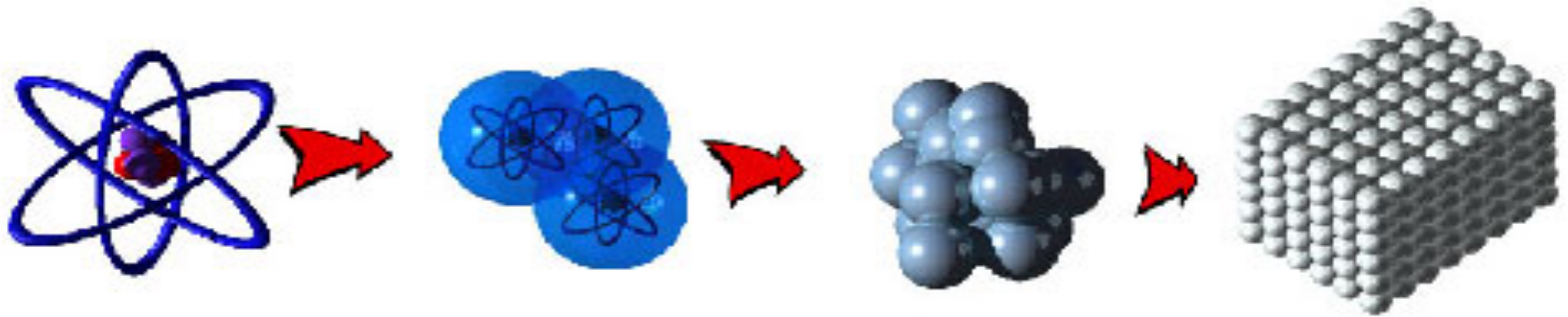


Tavola Periodica degli Elementi

1 IA Nuovo Originale												13 IIIA						14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA							
1 H Idrogeno 1.00794	2 He Elio 4.002602											5 B Boro 10.811	6 C Carbonio 12.0107	7 N Azoto 14.0074	8 O Ossigeno 15.9994	9 F Fluoro 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797												
3 Li Litio 6.941	4 Be Berillio 9.012182											13 Al Alluminio 26.981538	14 Si Silicio 28.0855	15 P Fosforo 30.973761	16 S Zolfo 32.066	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argon 39.948												
11 Na Sodio 22.989770	12 Mg Magnesio 24.3050	21 Sc Scandio 44.955910	22 Ti Titanio 47.867	23 V Vanadio 50.9415	24 Cr Cromo 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Ferro 55.8457	27 Co Cobalto 58.933200	28 Ni Nichel 58.6934	29 Cu Rame 63.546	30 Zn Zinco 65.409	31 Ga Gallio 69.723	32 Ge Germanio 72.64	33 As Arsenico 74.92160	34 Se Selenio 78.96	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Kripton 83.798												
19 K Potassio 39.0983	20 Ca Calcio 40.078	39 Y Ittrio 88.90585	40 Zr Zirconio 91.224	41 Nb Niobio 92.90638	42 Mo Molibdeno 95.94	43 Tc Tecnecio (98)	44 Ru Rutenio 101.07	45 Rh Rodio 102.90550	46 Pd Palladio 106.42	47 Ag Argento 107.8682	48 Cd Cadmio 112.411	49 In Indio 114.818	50 Sn Stagno 118.710	51 Sb Antimonio 121.760	52 Te Tellurio 127.60	53 I Iodio 126.90447	54 Xe Xeno 131.293												
55 Rb Rubidio 85.4678	56 Sr Stronzio 87.62	57 to 71 Lantanidi	72 Hf Hafnio 178.49	73 Ta Tantalio 180.9479	74 W Tungsteno 183.84	75 Re Renio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Iridio 192.217	78 Pt Platino 195.078	79 Au Oro 196.96655	80 Hg Mercurio 200.59	81 Tl Tallio 204.3833	82 Pb Piombo 207.2	83 Bi Bismuto 208.98038	84 Po Polonio (209)	85 At Astatina (210)	86 Rn Radon (222)												
87 Fr Francio (223)	88 Ra Radio (226)	89 to 103 Attinidi	104 Rf Rutherfordio (261)	105 Db Dubnio (262)	106 Sg Seaborgio (266)	107 Bh Bohrio (264)	108 Hs Hassio (269)	109 Mt Meitnerio (268)	110 Ds Darmstadtio (271)	111 Rg Roentgenio (272)	112 Uub Ununbio (285)	113 Uut Ununtrio (284)	114 Uuq Ununquadio (289)	115 Uup Ununpentio (288)	116 Uuh Ununsestio (292)	117 Uus Ununseptio	118 Uuo Ununoctio												
Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.																													
Design Copyright © 1997 Michael Dayah [michael@dayah.com] http://www.dayah.com/periodic/																													
57 La Lantanio 138.9055	58 Ce Cerio 140.116	59 Pr Praseodimio 140.90765	60 Nd Neodimio 144.24	61 Pm Promezio (145)	62 Sm Samario 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolinio 157.25	65 Tb Terbio 158.92534	66 Dy Disproio 162.500	67 Ho Olmio 164.93032	68 Er Erbio 167.259	69 Tm Tulio 168.93421	70 Yb Iterbio 173.04	71 Lu Lutezio 174.967	89 Ac Attinio (227)	90 Th Torio 232.0381	91 Pa Protattinio 231.03588	92 U Uranio 238.02891	93 Np Nettunio (237)	94 Pu Plutonio (244)	95 Am Americio (243)	96 Cm Curio (247)	97 Bk Berkelio (247)	98 Cf Californio (251)	99 Es Einsteinio (252)	100 Fm Fermio (257)	101 Md Mendelevio (268)	102 No Nobelio (269)	103 Lr Laurenzio (262)

Nota: il sotto gruppo dei numeri 1-18 è stato adottato nel 1984 dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). I nomi degli elementi 112-118 sono gli equivalenti latini di quei nomi.

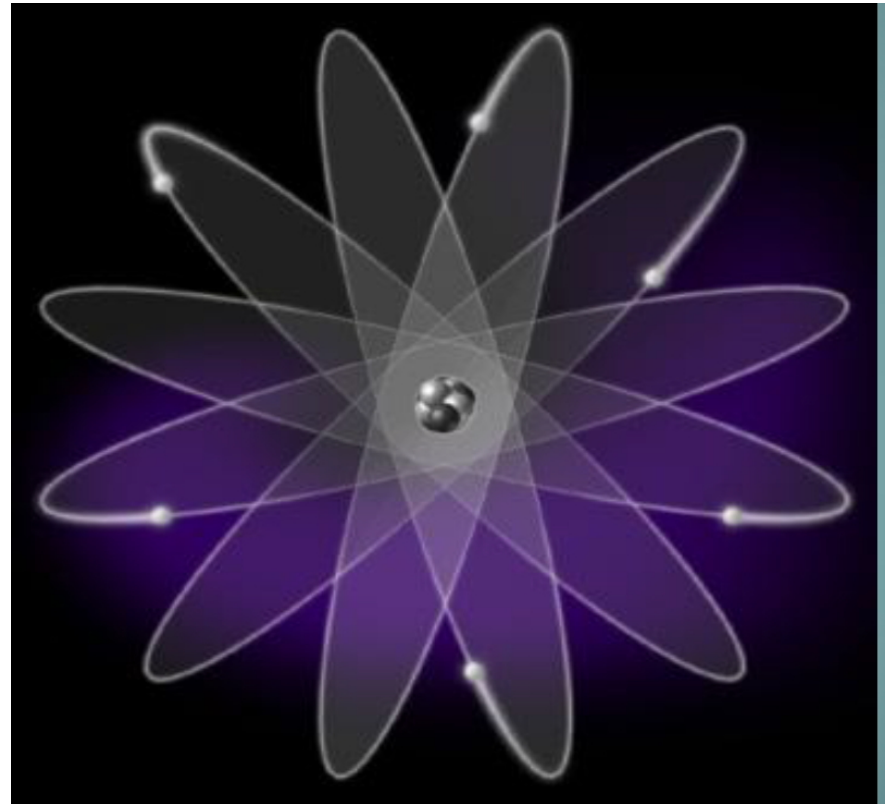
Il nostro mondo è popolato da notevoli diversità e forme di materiali: quello che può sorprendere è che questa grande varietà di materia sia composta da pochi e relativamente semplici elementi chiamati atomi.

Atomi $1/10^{10}$ m

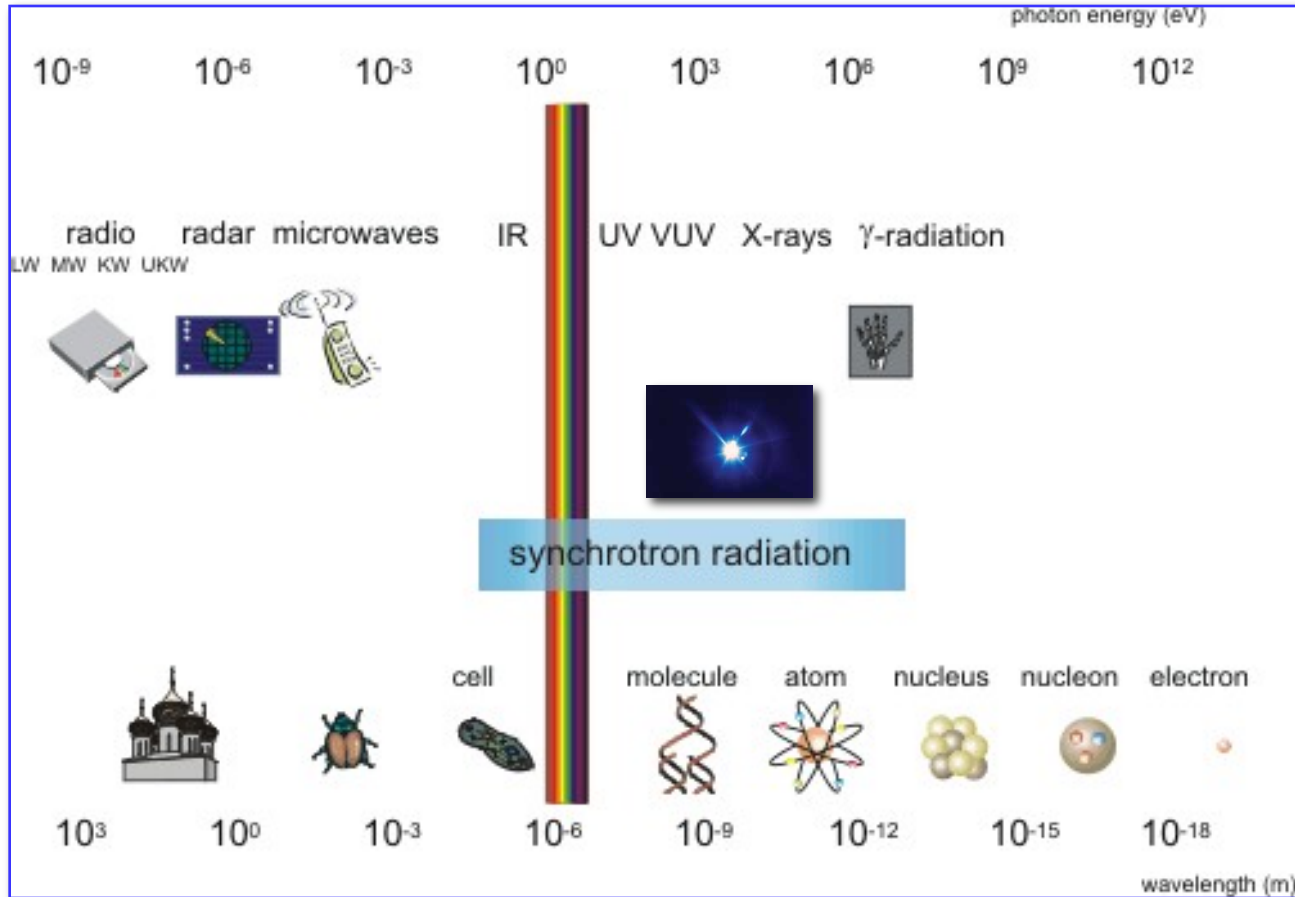
L'atomo di carbonio.

*Elemento
essenziale per la vita, è per lo
più fatto di spazio vuoto.*

*Una nube di sei elettroni,
orbita
attorno al nucleo.*



Lo spettro elettromagnetico



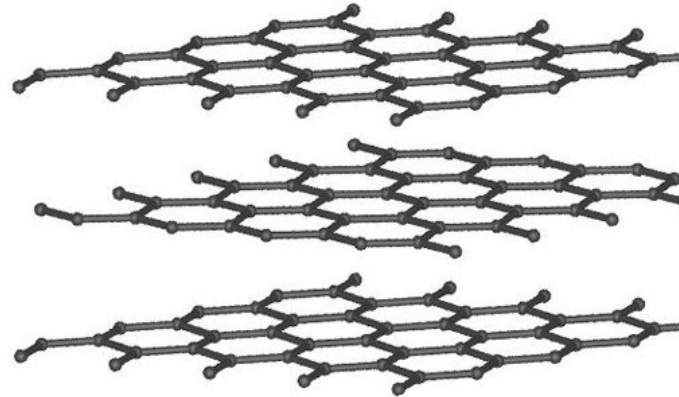
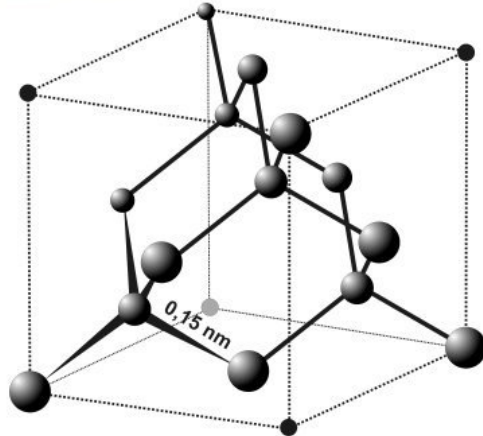
*Lo studio della struttura della materia con radiazione elettromagnetica di una certa lunghezza d'onda fornisce informazioni con una **risoluzione spaziale confrontabile con la lunghezza d'onda stessa!** Se si vuole studiare la struttura della materia **a livello inter-atomico** e' necessario utilizzare radiazione elettromagnetica di **lunghezze d'onda dell'ordine di 0.1 nm ($1\text{\AA} = 10^{-10}$ m)** ossia i raggi X.*

Struttura della materia e Carbonio

Diamante



Grafite



Un diamante grezzo e un blocco di grafite appaiono così diversi ma sono entrambi composti da carbonio puro. Ciò che conferisce al diamante la sua lucentezza è la sua diversa struttura atomica. Foto: Wikipedia.

Raggi X

Raggi X: un po' di storia

L'8 novembre del **1895** - **Wilhelm Conrad Röntgen** scoprì casualmente una radiazione ignota durante lo studio della ionizzazione dei gas per ottenere maggiori informazioni sui **raggi catodici** (soltanto nel **1897**, il fisico inglese **Joseph J. Thomson**, dimostrò che tale **radiazione consisteva di particelle cariche negativamente** cui si diede, in seguito, il nome di **elettroni**).

A causa del suo **daltonismo** Röntgen faceva i suoi esperimenti al buio e per questo si accorse che un foglio di carta su cui era stata scritta la lettera "A" con una soluzione di **platinocianuro di bario** brillava di luce, emessa da raggi invisibili provenienti dal tubo da vuoto con cui stava lavorando. Nel tentativo di scoprire le qualità dei raggi, egli si accorse che sul foglio appariva l'ombra delle ossa della sua mano posta nella traiettoria dei raggi stessi, e notò che tali **raggi, chiamati "X" in quanto sconosciuti**, scaturivano dal contatto dei raggi catodici con l'anticatodo nel tubo (usato tubo di Crookes - catodo freddo).



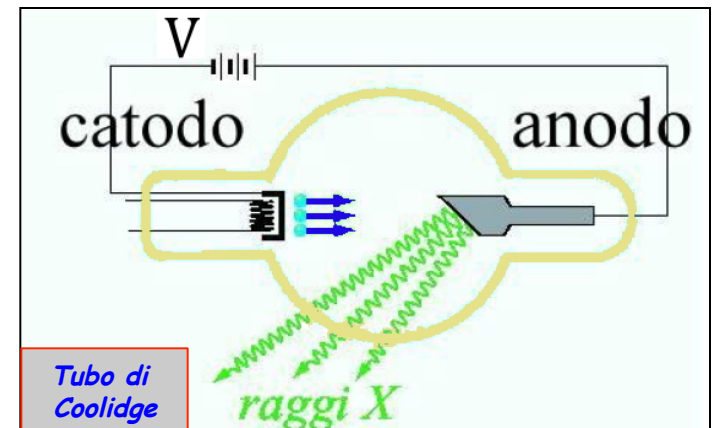
Premio Nobel per la fisica nel 1901

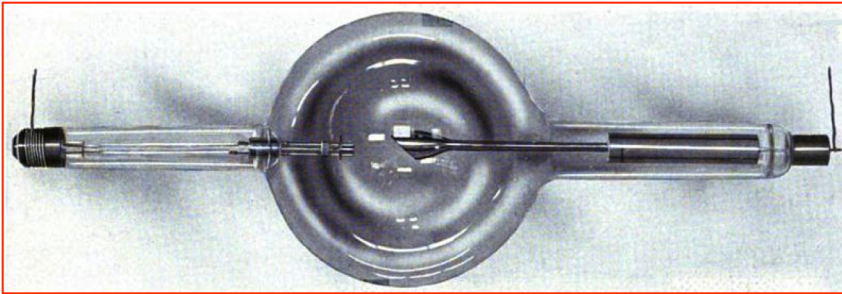
Catodo caldo: *filamento incandescente (ad esempio di Tungsteno), elettroni emessi per effetto termoionico.*

Anodo: *metallico, opportunamente sagomato e di materiale pesante (W, Mo, Cu) e con alto punto di fusione.*

DDP molto elevate, 10+100kV e vuoto spinto.

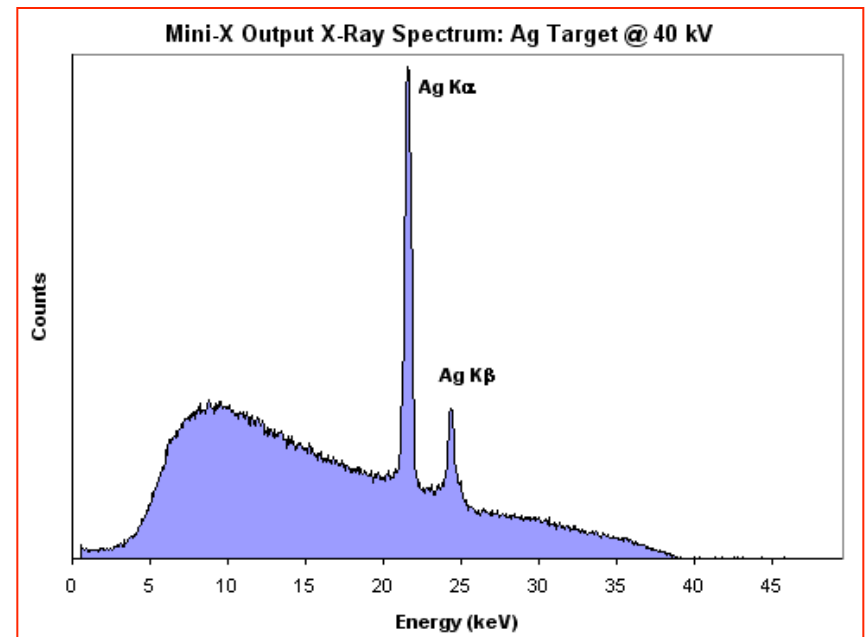
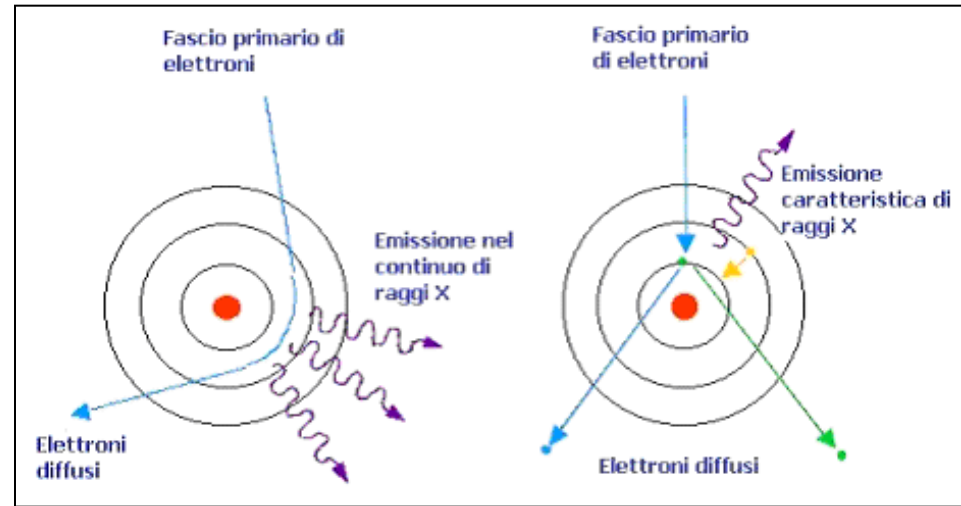
Una carica accelerata emette radiazione E.M (Larmor)!





I meccanismi di produzione sono due:

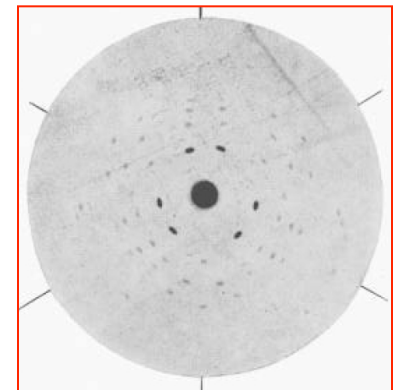
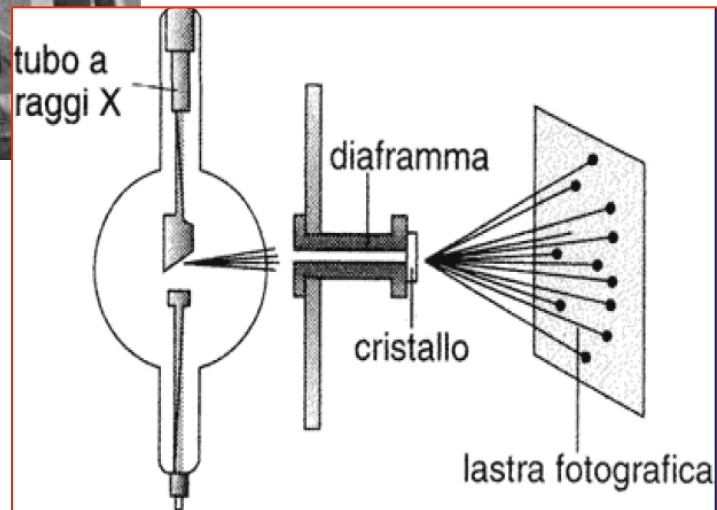
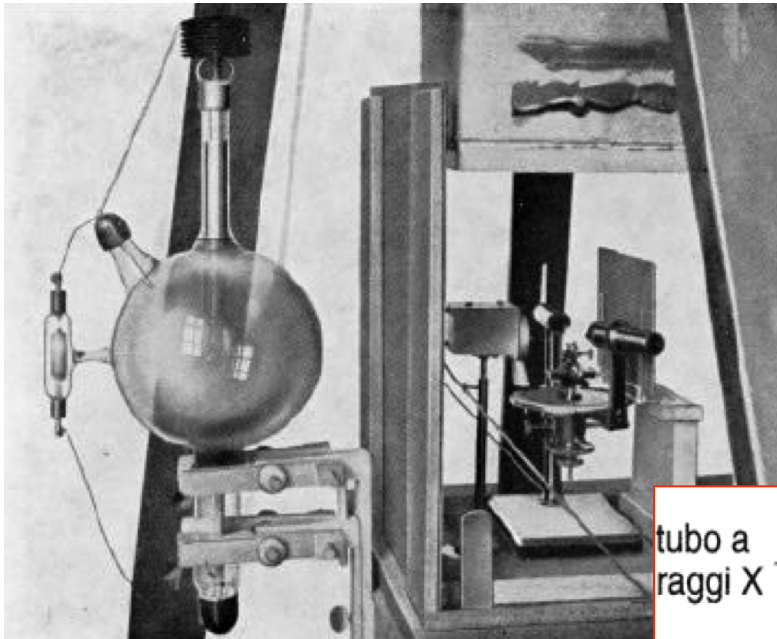
- La **radiazione di frenamento (Bremsstrahlung)**. Accelerazione dovuta allo scattering Coulombiano nel campo del nucleo. Gli **elettroni interagiscono con il campo elettrico del nucleo e subiscono una brusca decelerazione**. Si produce uno spettro continuo di frequenze/ lunghezze d'onda, fino ad un valore massimo ν_{\max} (o minimo, λ_{\min}).
- Se l'interazione dell'elettrone incidente avviene con gli elettroni più interni dell'atomo bersaglio A seguito di questa interazione, **entrambi gli elettroni sono diffusi fuori dall'atomo**, così che nell'orbitale rimane un posto libero o "**lacuna**". Successivamente uno degli elettroni più esterni si sposta per colmare la lacuna. È durante quest'ultimo processo che l'atomo **emette radiazione X con un'energia che individua in maniera esatta il materiale di cui è composto l'atomo bersaglio**, da cui il nome "**radiazione caratteristica**". L'energia di queste righe è proporzionale al **quadrato del numero atomico del materiale usato come anodo** ($\propto Z^2$ Legge di Moseley-1916).



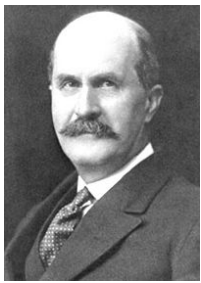
C. G. Barkla Premio Nobel per la Fisica nel 1917: "for his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements".

Max Von Laue

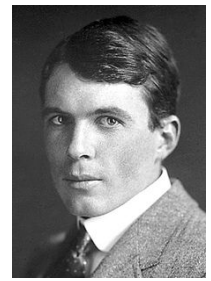
Max von Laue, insieme ai suoi collaboratori (Friedrich e Knipping), osservò nel 1912 che i raggi X potevano attraversare un cristallo e venire diffratti in particolari direzioni (producendo fenomeni di interferenza), in base alla natura del cristallo: per questa scoperta ottennero il premio Nobel per la Fisica nel 1914.



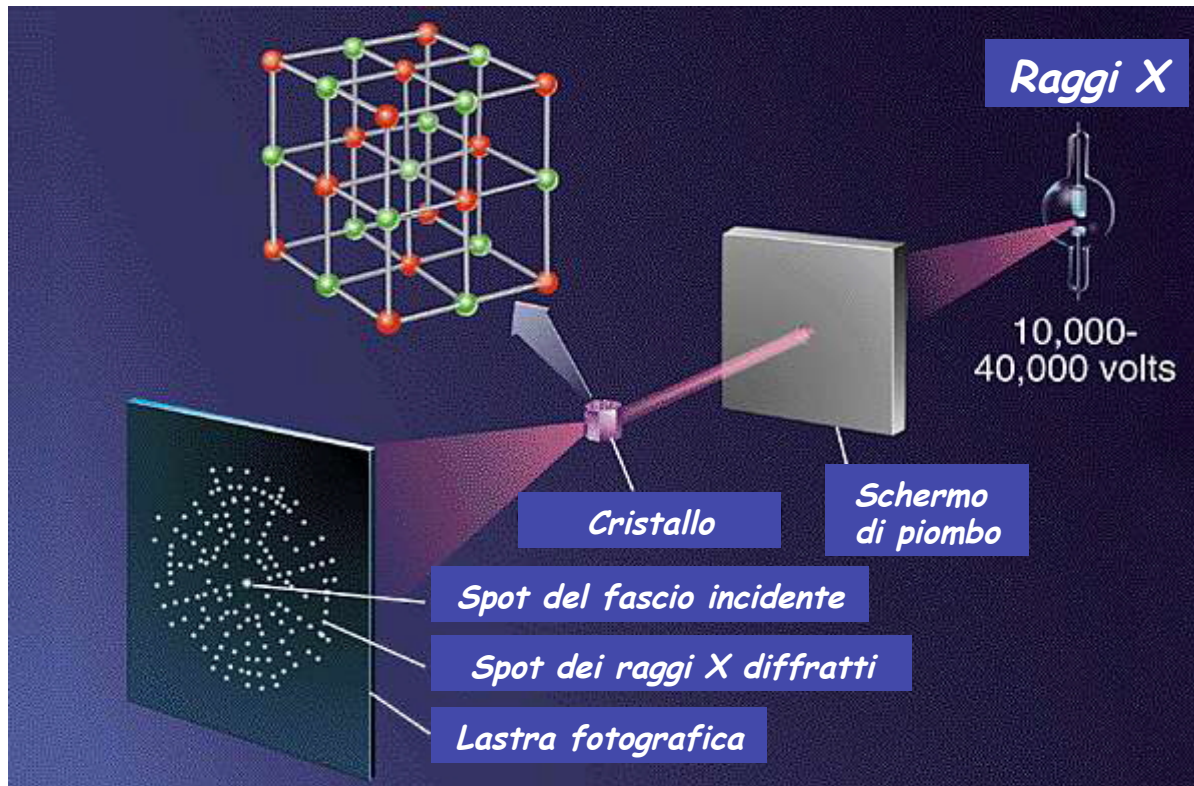
Fascio di *raggi X* collimato ma non monocromatico incidente su un *cristallo di solfuro di zinco (ZnS)*.



W. H. Bragg and W. L. Bragg

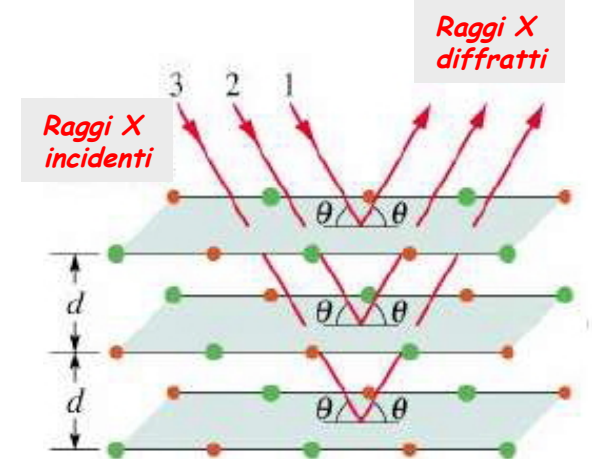


Molto importante e' stata la scoperta fatta da *William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, padre e figlio*, i quali intuirono che i raggi X potevano essere utilizzati per determinare *l'esatta posizione degli atomi in un cristallo* e descrivere la sua struttura tridimensionale ossia la *disposizione degli atomi nello spazio*. I due Bragg furono insigniti del *premio Nobel per la Fisica nel 1915*.



Legge di Bragg

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

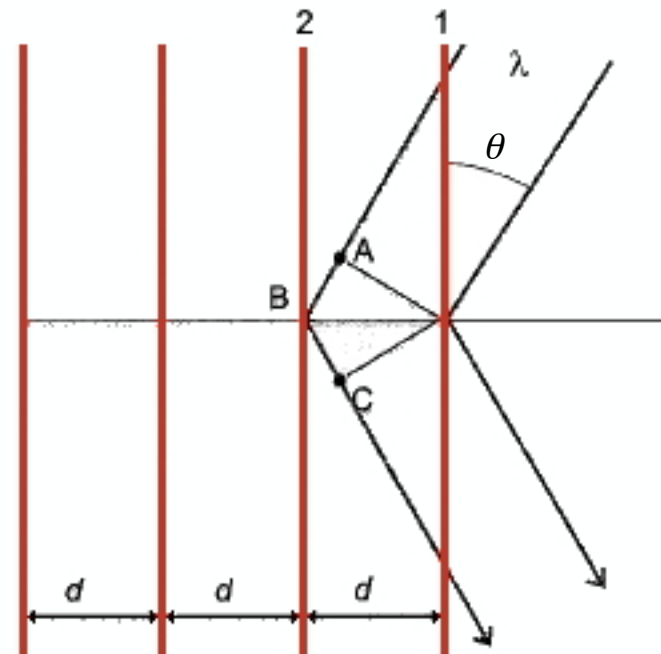
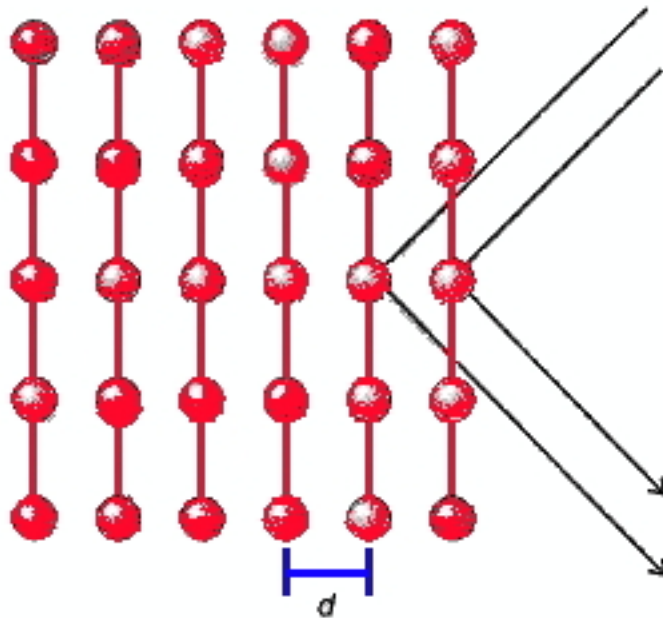


I raggi X sono riflessi da "piani paralleli di atomi" entro il cristallo, spazati da distanze interplanari, d , caratteristiche per ciascuna famiglia di piani.

Diffrazione X da cristallo

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

Per misurare la distanza interatomica di un cristallo (d) occorre una 'luce' con lunghezza d'onda (λ) confrontabile con le dimensioni della struttura atomica. I fronti d'onda riflessi dai piani consecutivi (1 e 2) si sommano se le differenze dei loro cammini (ABC) sono un multiplo intero n di λ . Con una semplice costruzione geometrica si ottiene la legge di Bragg! Poiché il seno non può avere un valore > 1 , la minima distanza investigabile è: $n\lambda/2$. Di fatto per investigare un parametro strutturale occorre un λ minore della sua grandezza!



Premi Nobel per la Fisica basati su scoperte inerenti ai raggi X

- 1901 WILHELM RÖNTGEN** *"in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him"*
- 1914 MAX VON LAUE** *"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"*
- 1915 SIR W. H. BRAGG and SIR W. L. BRAGG** *"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"*
- 1916 HENRY MOSELEY** *(Not Awarded - Died in 1915 in Gallipoli, Turkey; "the frequency of the X-rays produced by each element depends atomic number of that element")*
- 1917 CHARLES BARKLA** *"for his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements"*
- 1924 KARL MANNE SIEGBAHN** *"for his discoveries and research in the field of X-ray spectroscopy"*
- 1927 ARTHUR COMPTON** *"for his discovery of the Compton effect "*
- 1981 KAI SIEGBAHN** *"for his contribution to the development of high-resolution electron spectroscopy (XPS)"*

Interazione raggi X-materia

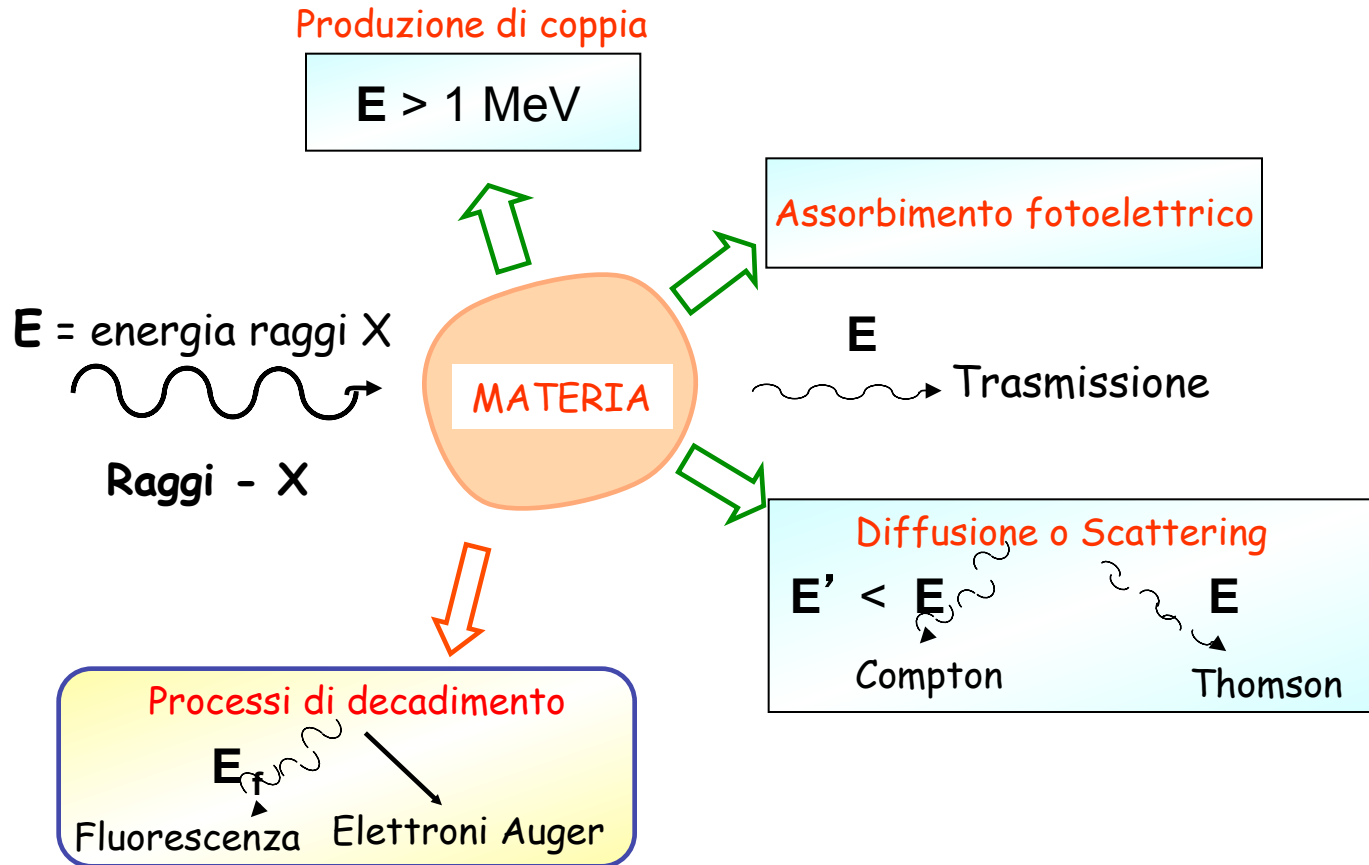
Interazione radiazione-materia

Onde elettromagnetiche di *diversa frequenza*, manifestano *interazioni con la materia profondamente diverse*.

La materia e' composta di *atomi di vario tipo*. Gli *atomi a loro volta sono composti da nuclei* di *protoni* (cariche elettriche positive) e *neutroni* (particelle prive di carica elettrica) e dagli *elettroni*.

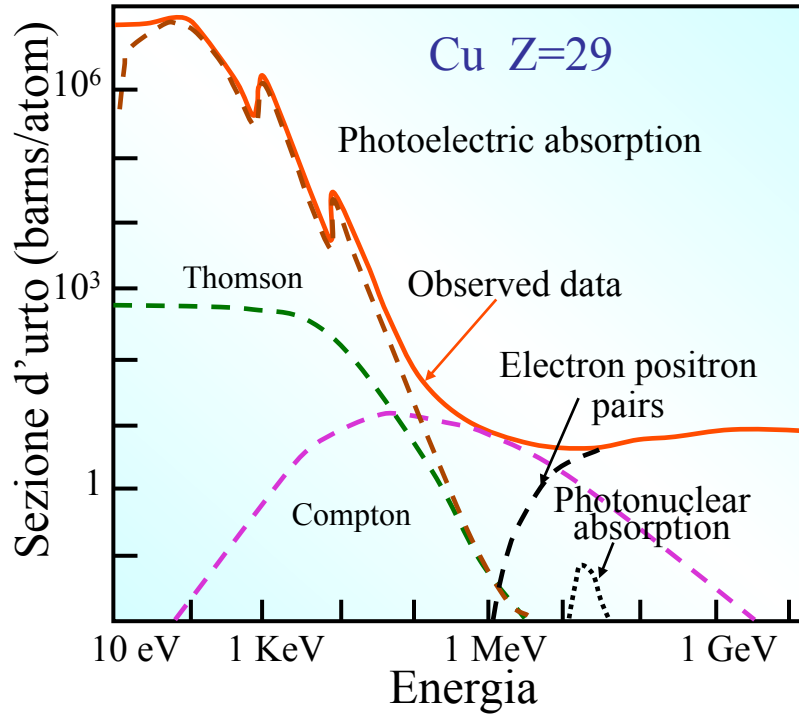
Vediamo come funziona l'interazione dei *raggi X con la materia*.

Interazione Raggi X - Materia



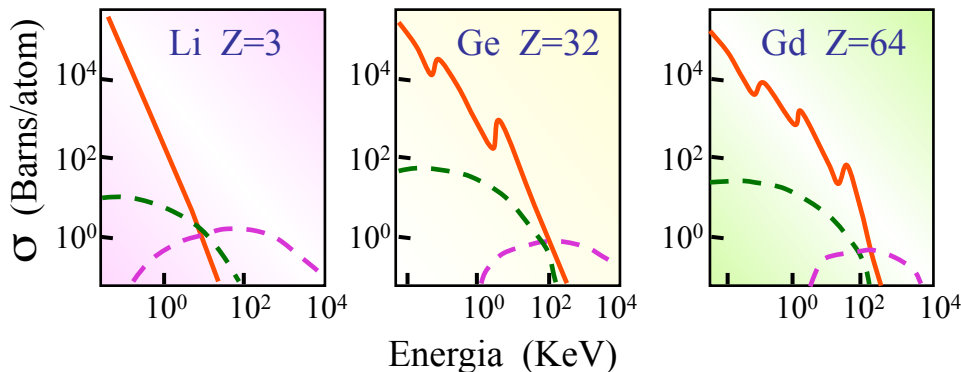
Nell'interazione fra raggi X e materia si possono *verificare diversi processi*: l'*effetto fotoelettrico*, la *diffusione elastica* (Thomson), la *diffusione anelastica* (Compton) e la *creazione di coppie elettrone-positrone*.

Sezioni d'urto - σ

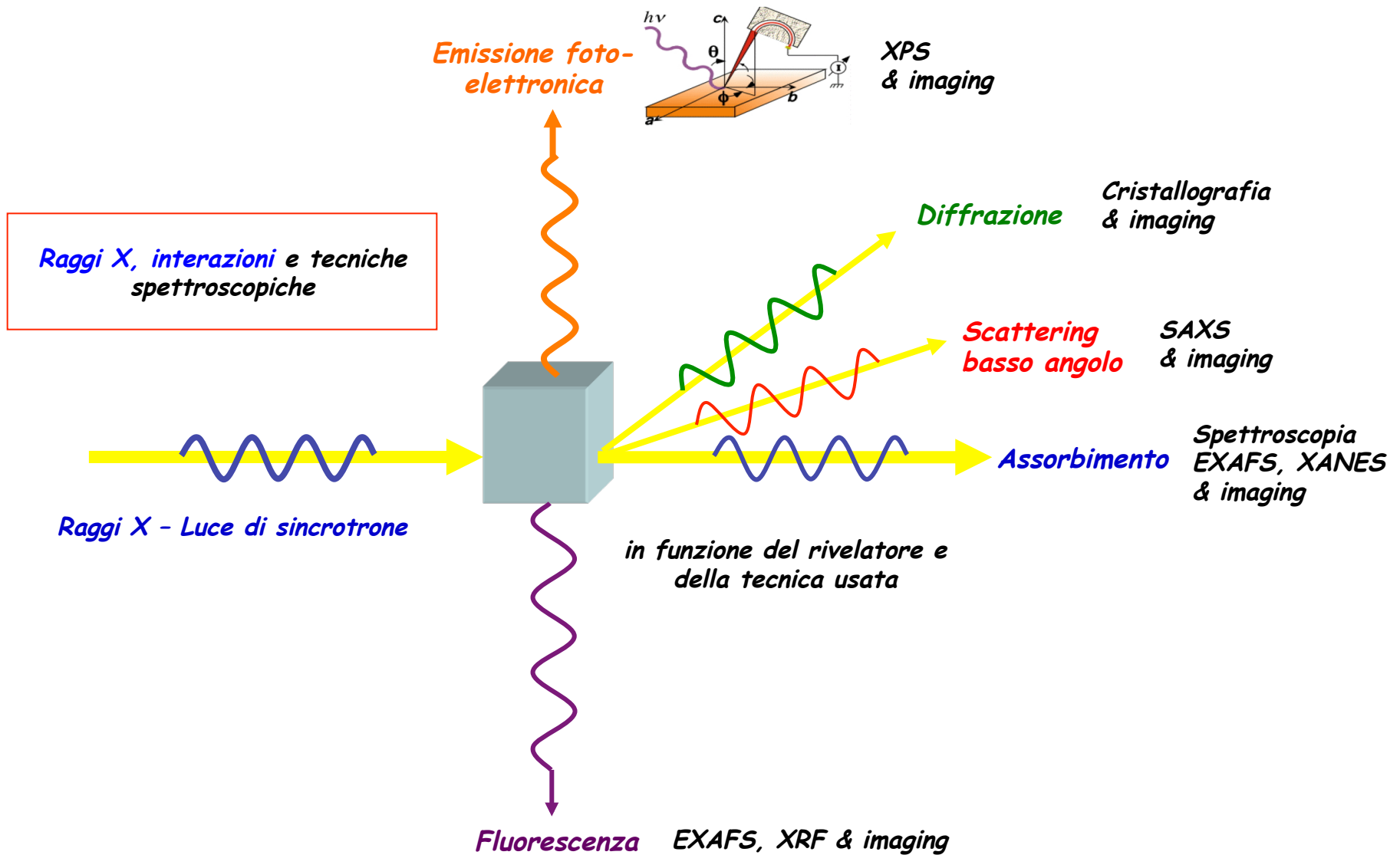


La sezione d'urto σ misura la **probabilità** che si verifichi un certo processo d'interazione.

σ e' funzione dell'energia e nel **intervallo delle energie dei raggi X il processo dominante e' quello fotoelettrico.**



Interazioni e tecniche spettroscopiche



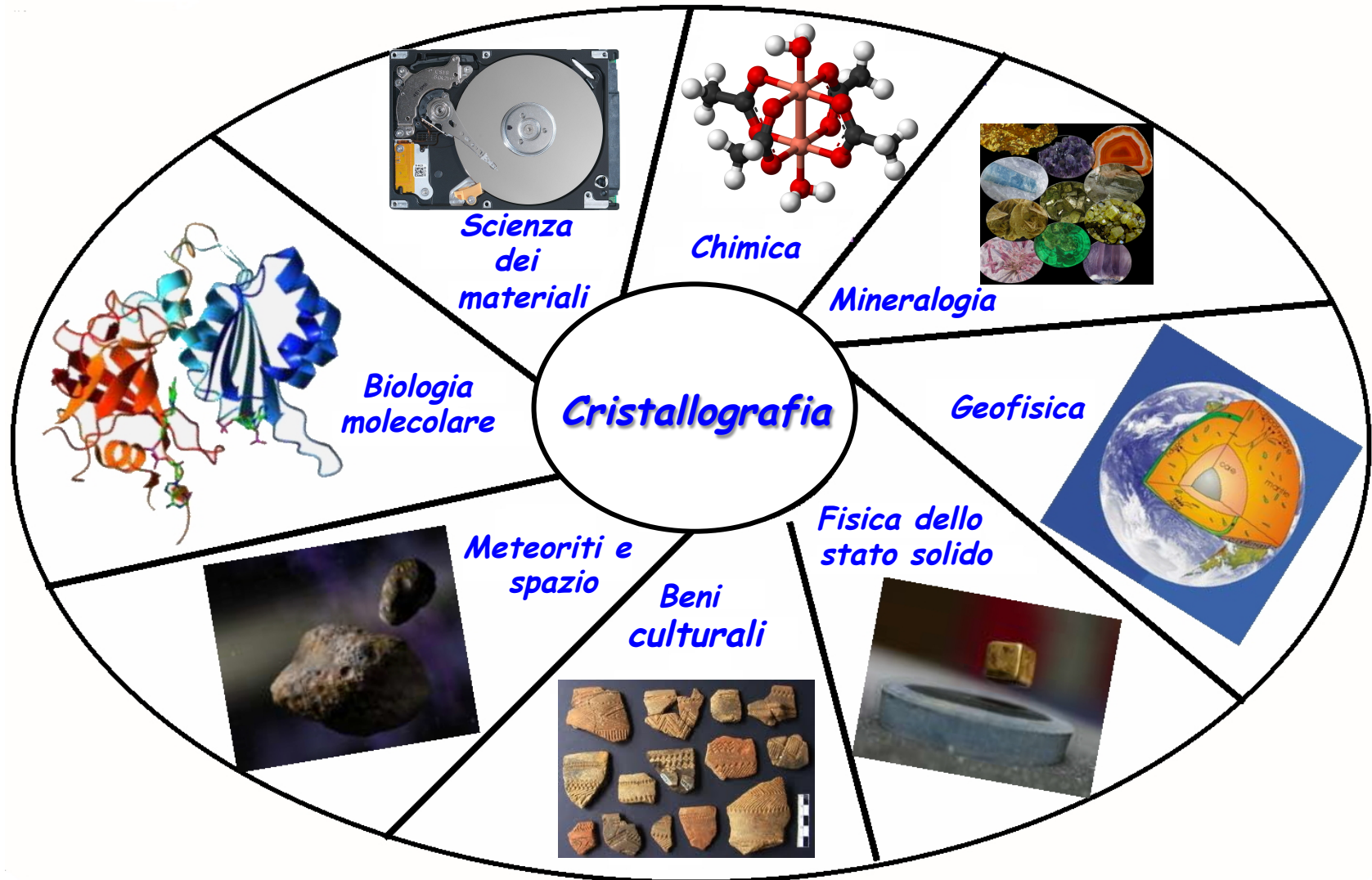
Alcune applicazioni con raggi X (luce di sincrotrone)

*Diffrazione : bio-cristallografia
e imaging*

Fluorescenza: XRF

*Assorbimento: XAFS o EXAFS e
XANES*

Cristallografia con raggi X

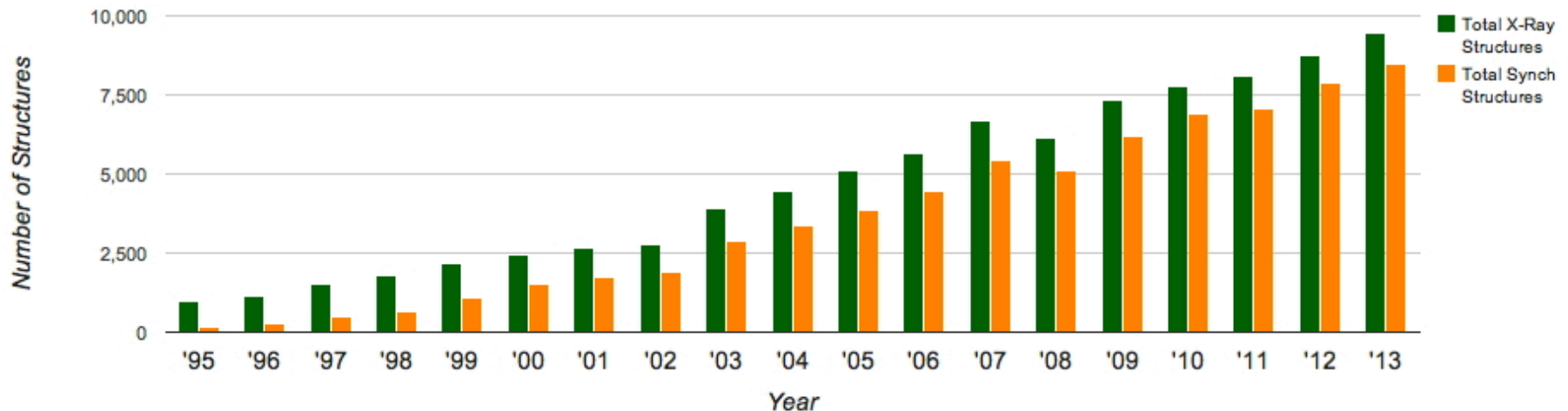


Cristallografia con raggi X



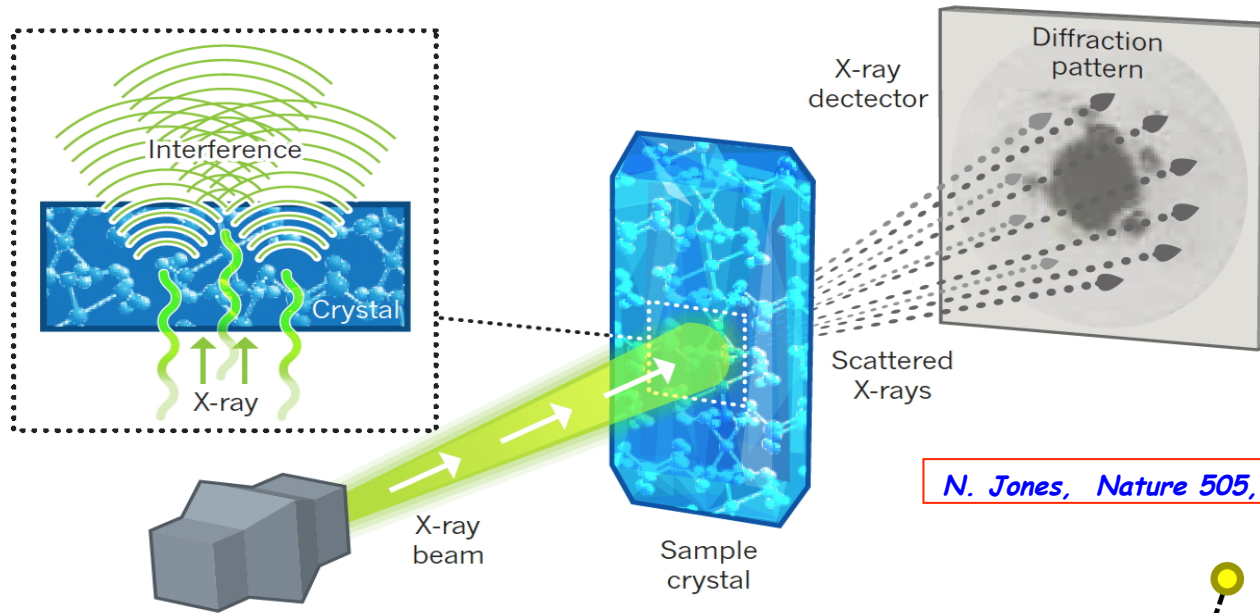
L'Anno Internazionale della Cristallografia intende commemorare il centenario della nascita della cristallografia a raggi X, grazie al lavoro di **Max von Laue** (premio Nobel nel 1914) e **William Henry e William Lawrence Bragg**. Il 2014 celebra anche il 50° anniversario di un altro premio Nobel, assegnato a **Dorothy Hodgkin** per il suo lavoro sulla vitamina B12 e la penicillina.

La cristallografia e' fondamentale nello studio e sviluppo di **nuovi materiali**, in **mineralogia** e anche nella **ideazione di nuovi farmaci!** Volendo sviluppare un nuovo farmaco per combattere un batterio o un virus specifico si deve prima individuare una molecola in grado di bloccare le proteine (enzimi) che possono danneggiare cellule umane. Conoscendo la struttura della proteina si possono ideare farmaci, che possono legarsi ai siti attivi della proteina e quindi disattivare la funzione proteica dannosa.



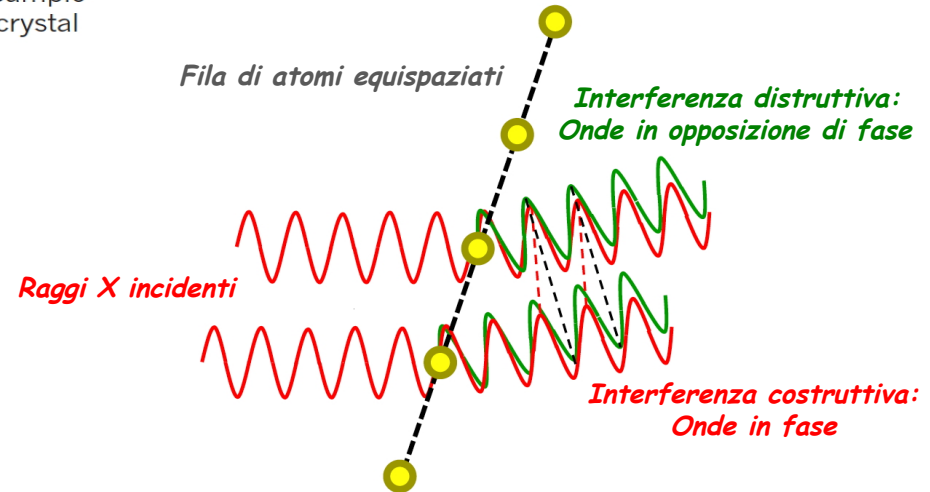
<http://biosync.sbkb.org/index.jsp>

Cristallografia e raggi X



N. Jones, Nature 505, 602 (2014)

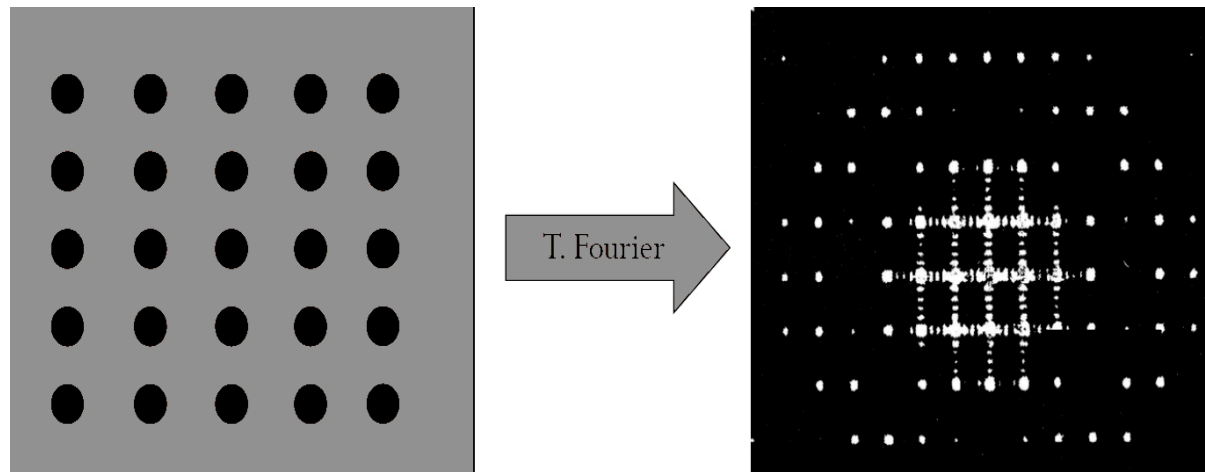
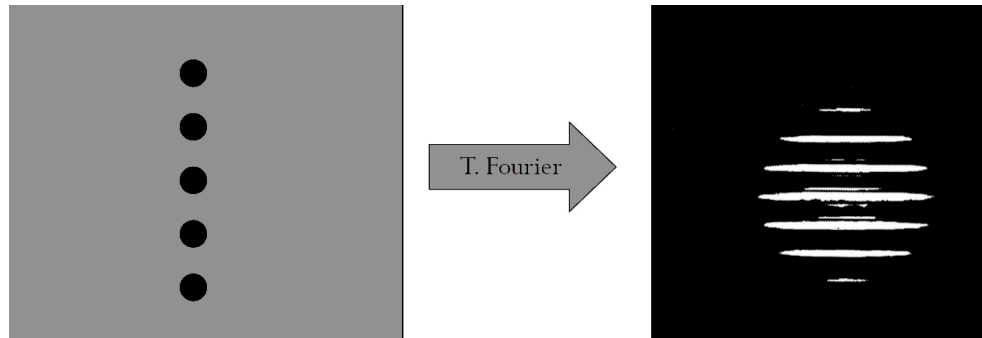
Metodo Laue : dopo il cristallo viene posta la pellicola fotografica per misurare i fasci che sono diffratti dal cristallo. I fasci diffratti con interferenza costruttiva giacciono su un cono che la pellicola fotografica interseca, dando una figura di diffrazione a spot. I cristalli possono essere visti come dei "reticoli" con "fenditure" (gli atomi diffrondenti) poste a distanze tali da dare una figura di diffrazione. L'interazione dei raggi X con gli atomi, (in realtà con i loro elettroni) disposti periodicamente nei cristalli e aventi distanze interatomiche confrontabili con la lunghezza d'onda dei raggi X stessi, fa sì che i cristalli si comportino come un reticolo di diffrazione tridimensionale rispetto ai raggi X.



La diffrazione si verifica quando l'onda incontra un ostacolo di dimensioni comparabili alla sua lunghezza d'onda e gli spot regolarmente spazati, sono distanziati fra loro in modo inverso (reciproco) rispetto agli intervalli fra gli "oggetti" originari .

Cristallografia e raggi X

*La figura di diffrazione e' la Trasformata di Fourier del reticolo atomico
(ossia il reticolo reciproco)*



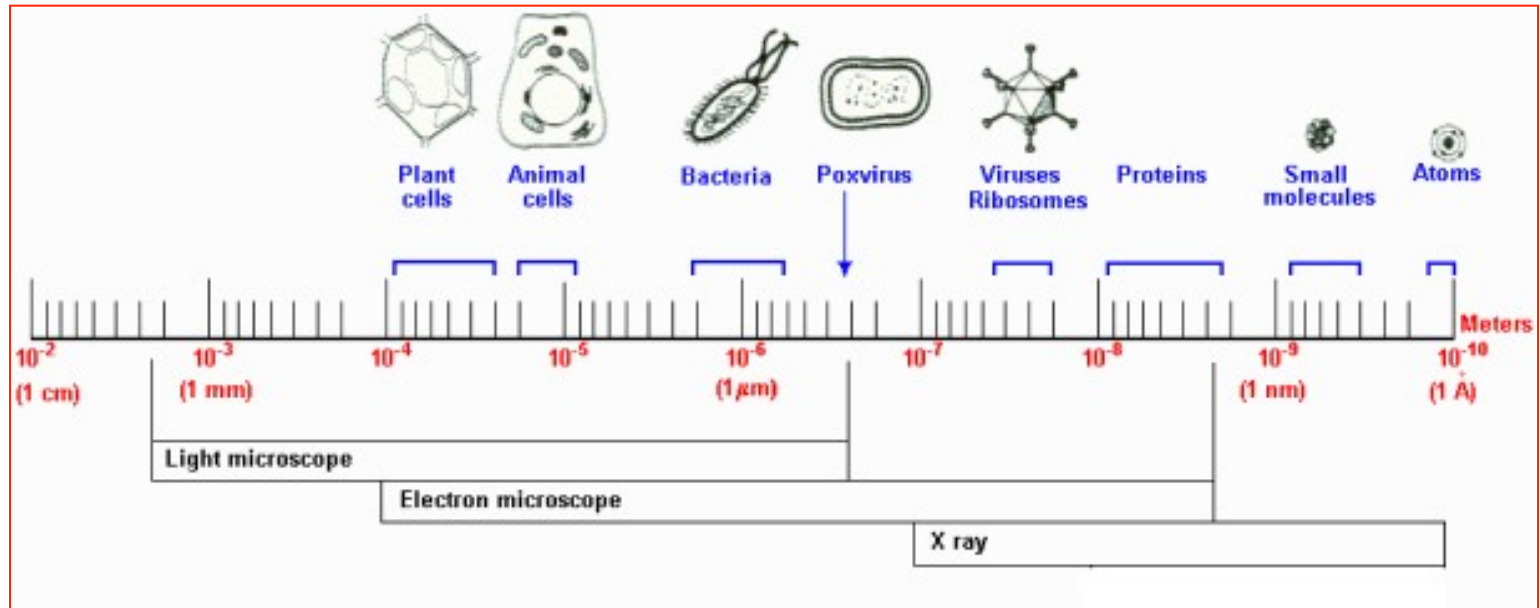
Bio-cristallografia con raggi X

Struttura delle proteine

Le proteine sono tra i composti organici più complessi e sono i costituenti fondamentali di tutte le cellule animali e vegetali.

Le proteine hanno una organizzazione tridimensionale di atomi (struttura) molto complessa a cui è associata sempre una funzione biologica.

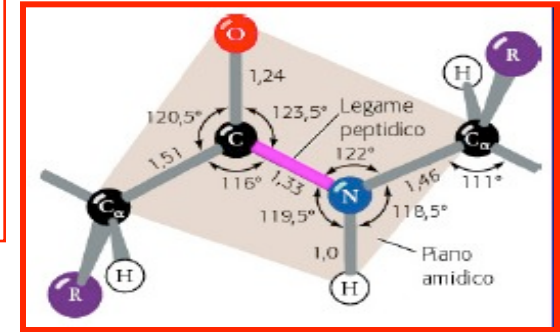
Le proteine sono macromolecole che consistono di una o più catene polipeptidiche aggregate in una struttura tridimensionale articolata su 4 livelli.



Spettro elettromagnetico e dimensioni

Struttura delle proteine

Per 'vedere' gli atomi che costituiscono le proteine bisogna che la radiazione usata abbia una lunghezza d'onda (λ) paragonabile alle distanze atomiche in gioco. Si usano i raggi X perché in questo caso parliamo di lunghezze d'onda $\lambda_{\text{raggi X}} \sim 10^{-10} \text{m}$ comparabili distanza tra atomi di carbonio legati covalentemente.

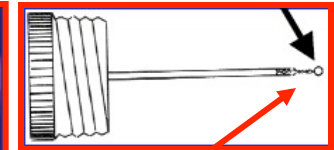
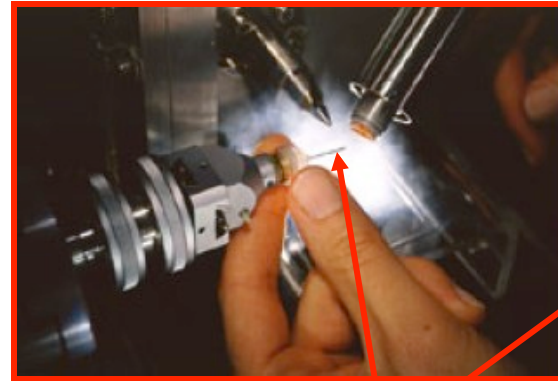


$\lambda = 0.933 \text{ \AA}$ Fascio con dimensioni di decine di μm

Usando un *monocromatore* si seleziona la lunghezza d'onda della luce nell'intervallo dei raggi X e usando la *diffrazione*, quando i raggi X passano attraverso il campione - la proteina cristallizzata - essi vengono deviati (o meglio diffratti) in un modo *caratteristico strettamente legato alla disposizione degli atomi dei cristalli* e formano una figura di diffrazione particolare che viene visualizzata mediante un rivelatore posto dietro il campione.

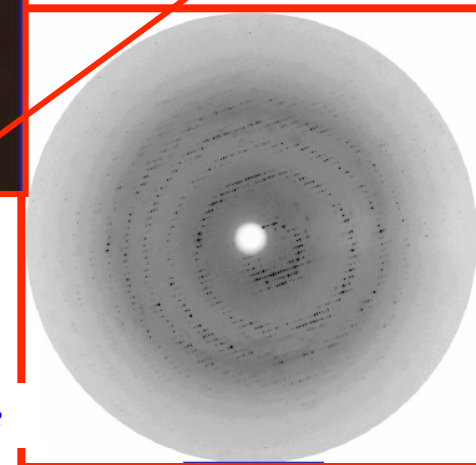
Raggi X

Azoto



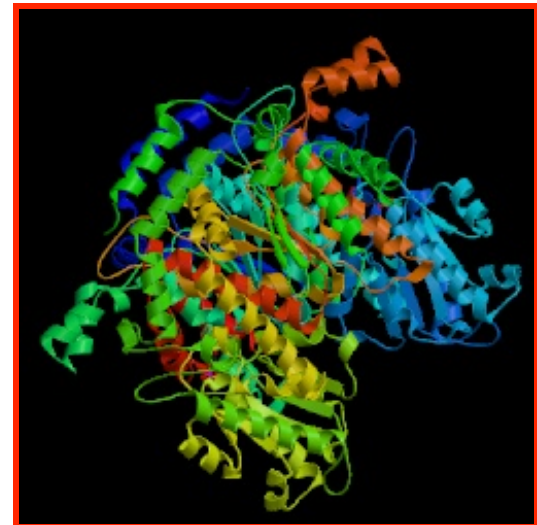
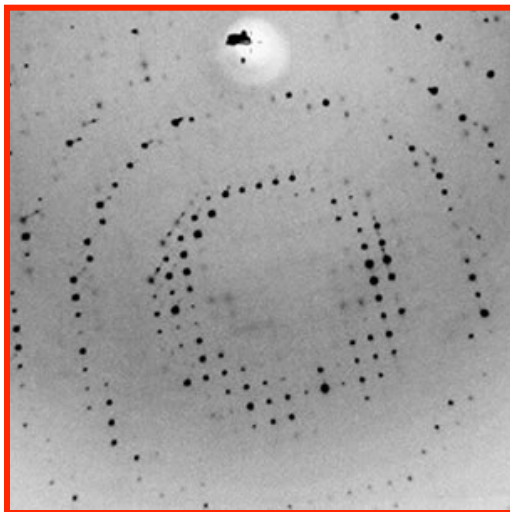
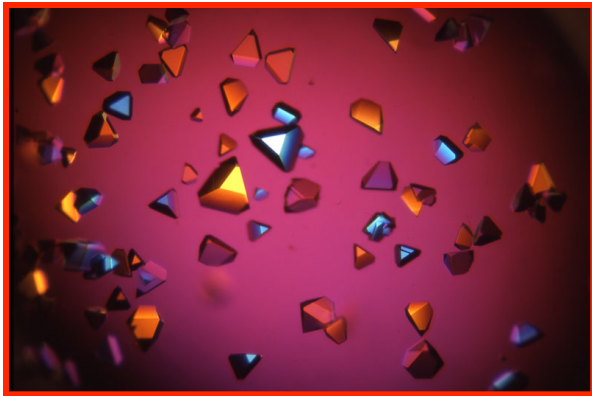
Cristallo

Figura di diffrazione

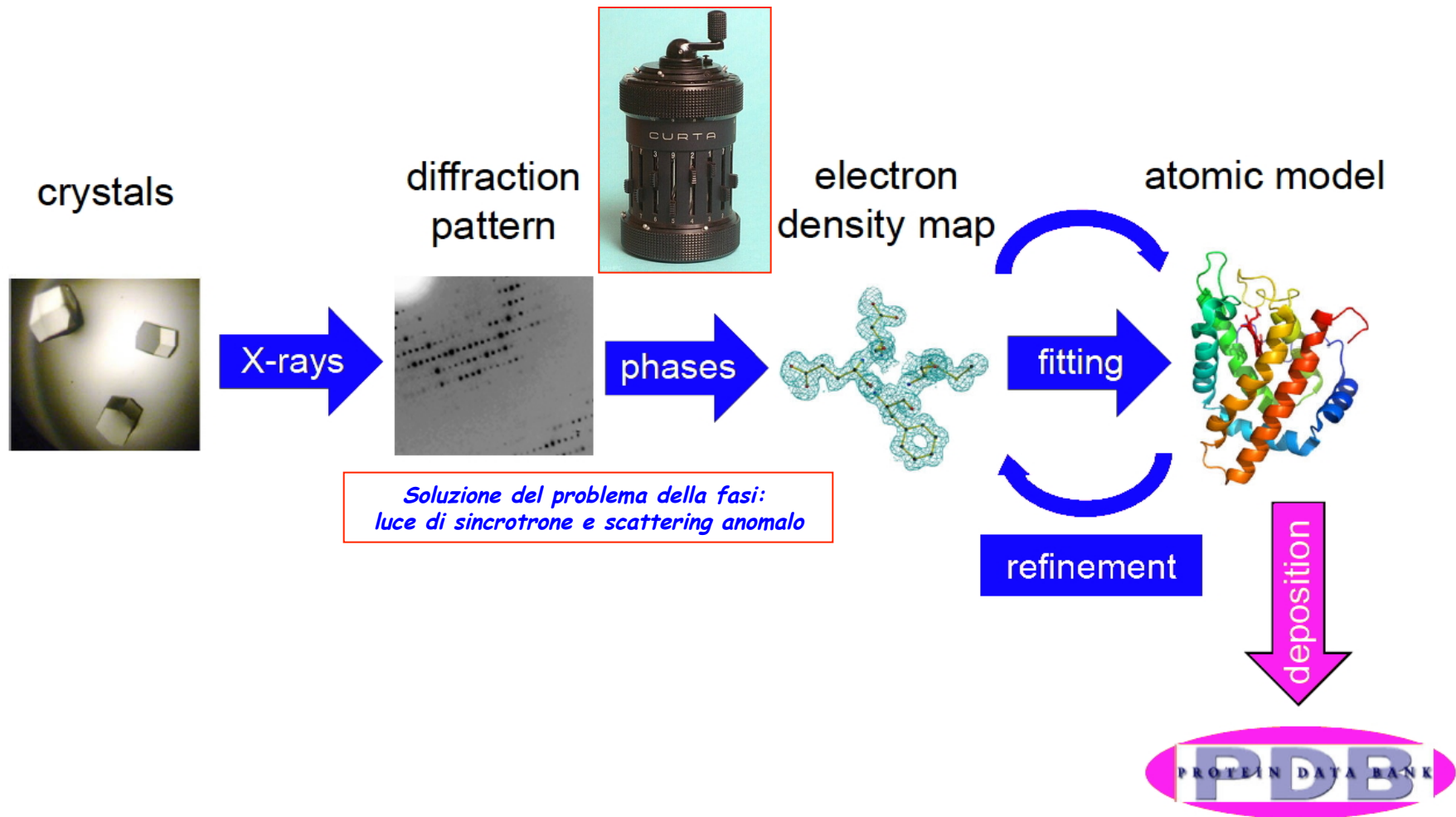


Struttura delle proteine

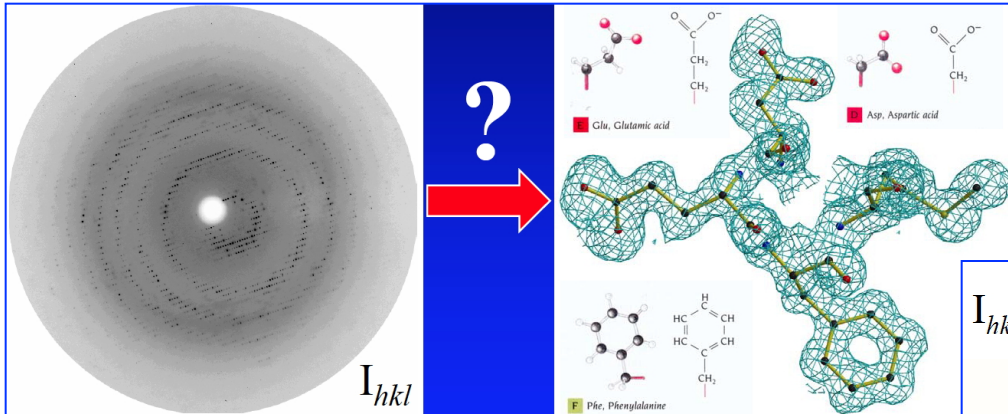
I passi fondamentali nella cristallografia di proteine:



Struttura delle proteine



Bio-cristallografia in pratica



Soluzione del problema della fasi:
luce di sincrotrone e scattering anomalo

$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

Proprietà dell'atomo **Proprietà strutturale (posizione)**

$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N \text{ atomi}} f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] = |F_{hkl}| \exp (i\alpha_{hkl})$

Fattore di struttura

$$F_{hkl} = \int_{V_{cell}} \rho(x,y,z) \exp [2\pi i (hx+ky+lz)] dV$$

Densità elettronica

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl}) \exp [-2\pi i (hx+ky+lz)]$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp [-2\pi i (hx+ky+lz - \alpha'_{hkl})]$$

- Single (or Multiple) Isomorphous Replacement with anomalous scattering (**SIRAS** or **MIRAS**) (synchrotron radiation **required**)
- Multiple wavelength Anomalous Diffraction (**MAD**) (synchrotron radiation **required**)



Synchrotron

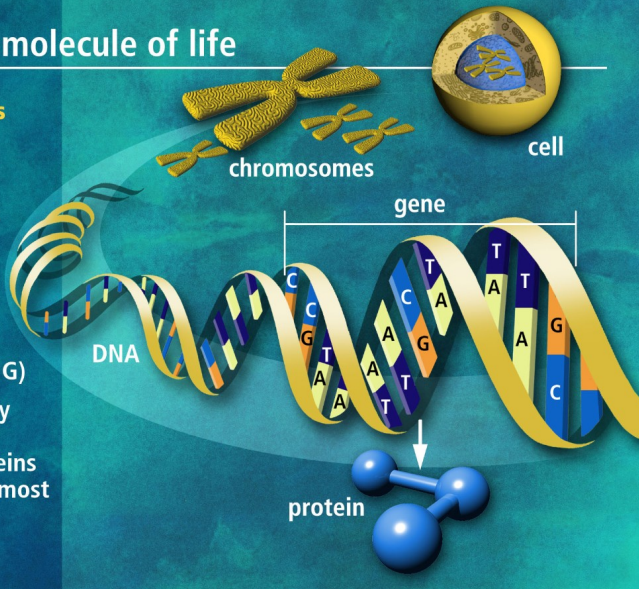
Evoluzione della Bio-cristallografia X

DNA the molecule of life

Trillions of cells

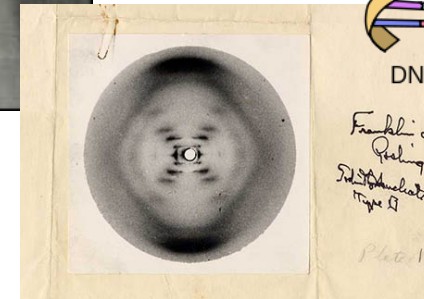
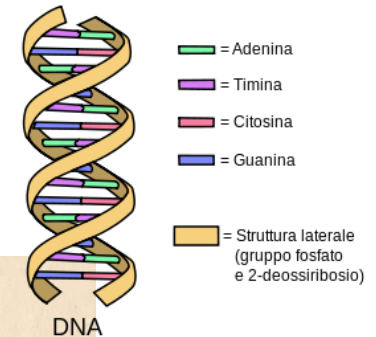
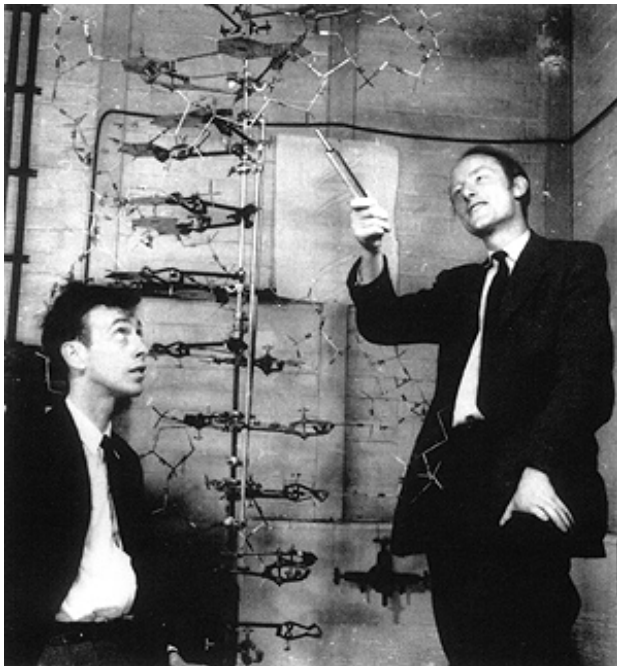
Each cell:

- 46 human chromosomes
- 2 meters of DNA
- 3 billion DNA subunits (the bases: A, T, C, G)
- Approximately 30,000 genes code for proteins that perform most life functions



DNA: Pietra miliare del XX secolo

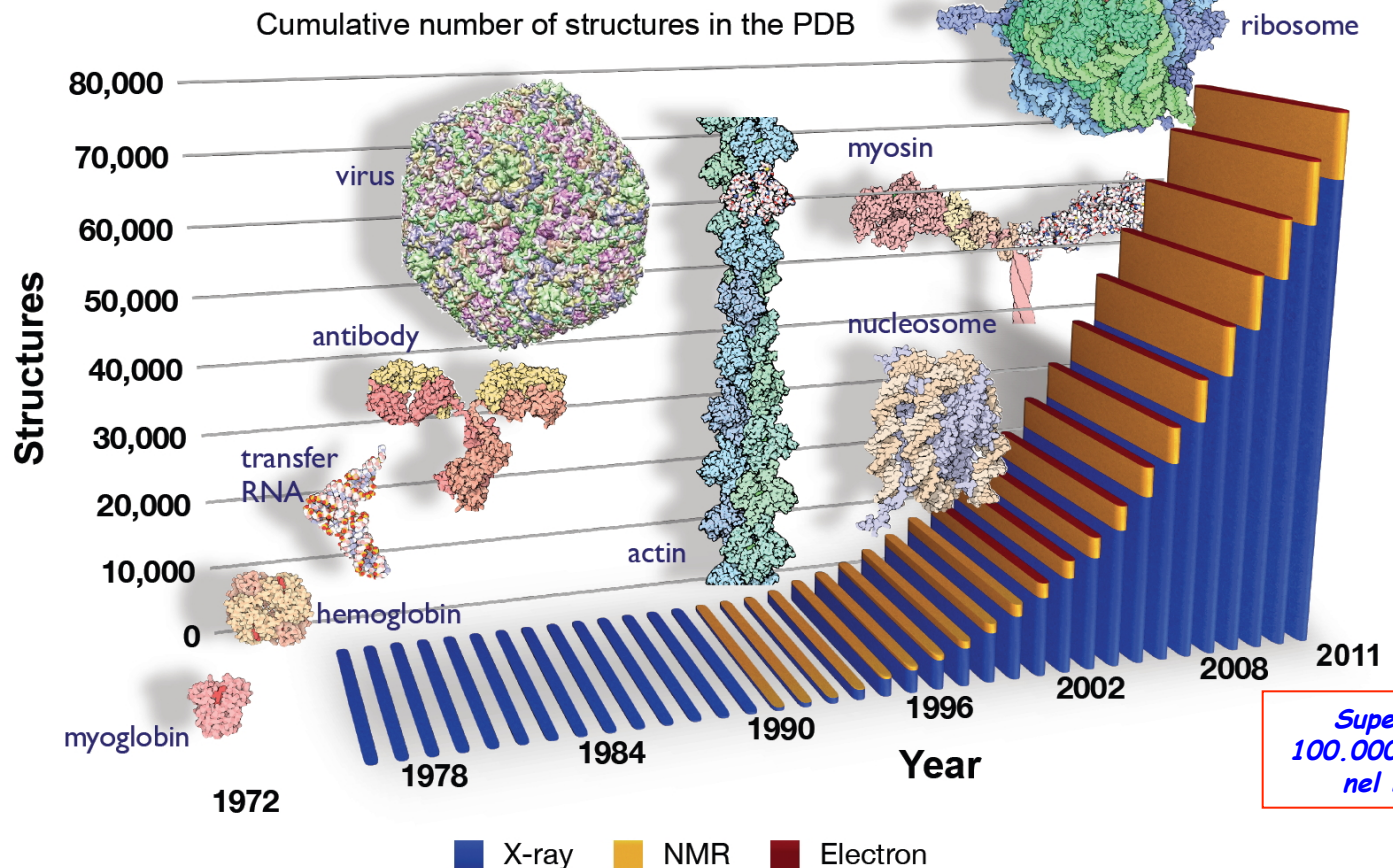
Una pietra miliare del XX secolo è stata la scoperta della **struttura cristallina del DNA** ad opera di **James Watson e Francis Crick**. Forse meno conosciuto è il fatto che questa scoperta fu ottenuta sulla base di esperimenti di diffrazione condotti da **Rosalind Franklin**, che morì prematuramente nel 1958. La **scoperta della 'doppia elica'** aprì la via alla cristallografia delle macromolecole e delle proteine, strumenti essenziali delle odierne scienze mediche e biologiche. Watson e Crick ricevettero il Premio Nobel per la **Fisiologia o Medicina nel 1962**, insieme con **Maurice Wilkins**, che aveva lavorato con **Rosalind Franklin**.



Ricerca con sorgenti convenzionali

Luce di sincrotrone e progressi nella biologia strutturale

The number of protein structures solved is now increasing linearly

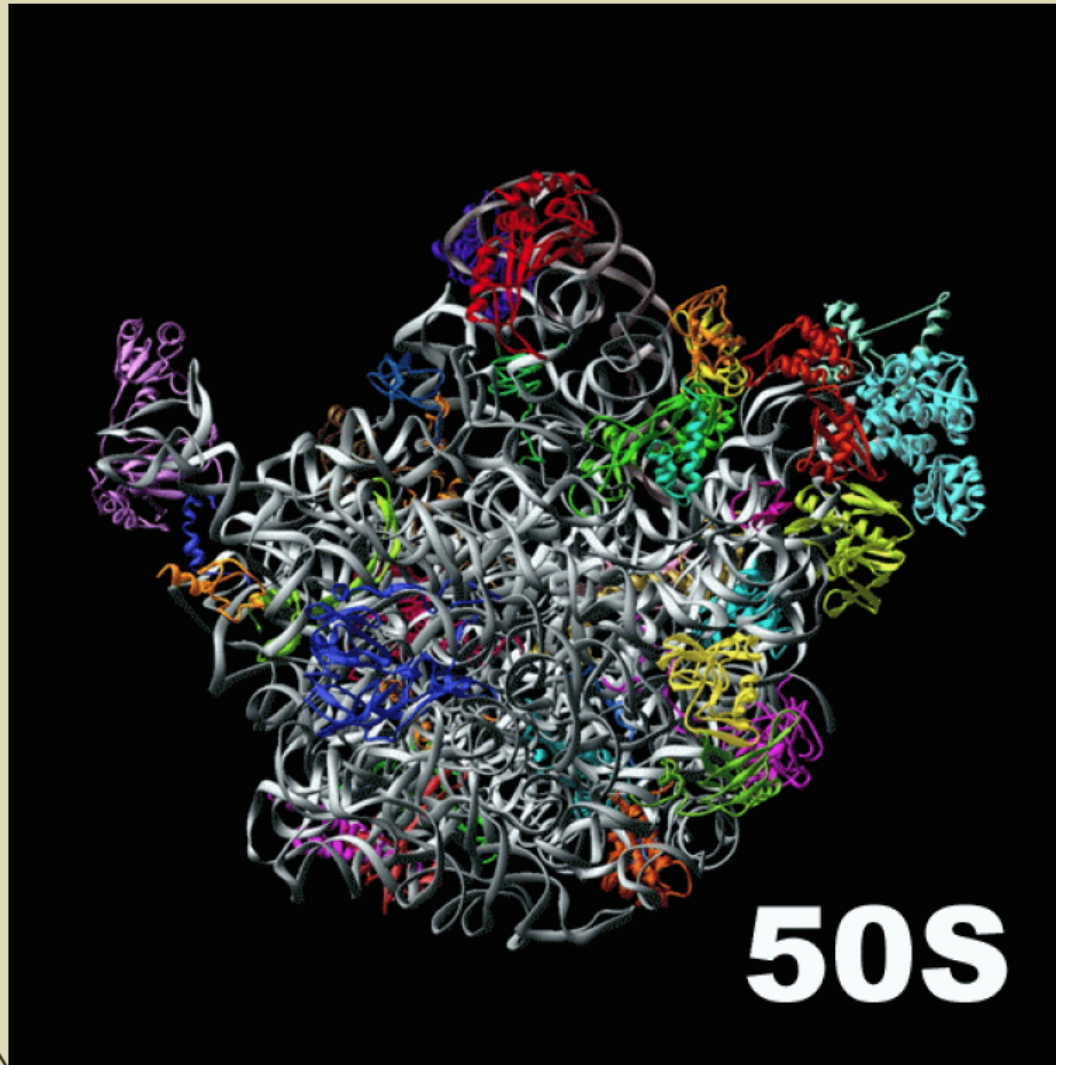




Myoglobin
16 kDa

Peso molecolare:
 $1\text{kDa} = 1000\text{ g mol}^{-1}$

50 YEARS



Ribosome 2.5 MDa

Premi Noble per ricerche con raggi X (luce di sincrotrone)

1997 ATP-synthase structure (Boyer, Walker)

2003 Ion channels (Agre, MacKinnon)

2006 Eukaryotic transcription (Kornberg)

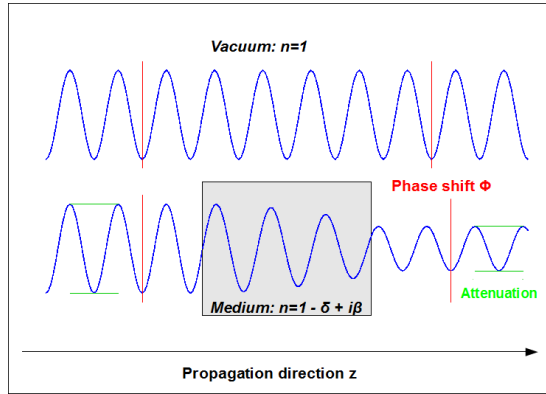
2009 Ribosome structure (Ramakrishnan, Steitz, Yonath)

2012 G-protein-coupled receptors (Lefkowitz, Kobilka)

Diffrazione e Imaging

Imaging biomedico

Con i termini radiologia o imaging biomedico o diagnostica per immagini ci si riferisce a una branca della medicina che si occupa di fornire immagini dell'interno del corpo umano, allo scopo di fornire informazioni utili alla diagnosi.

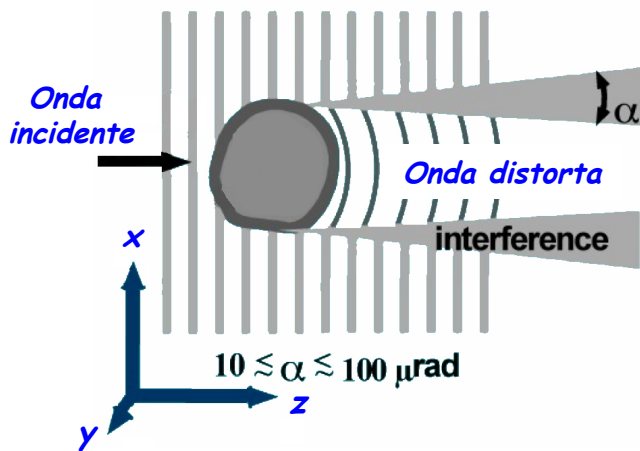


Indice di rifrazione

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

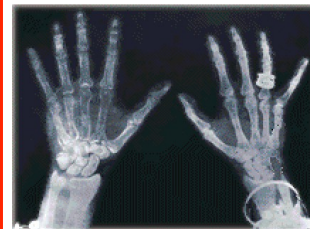
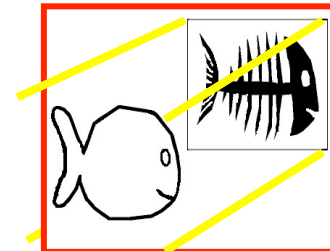
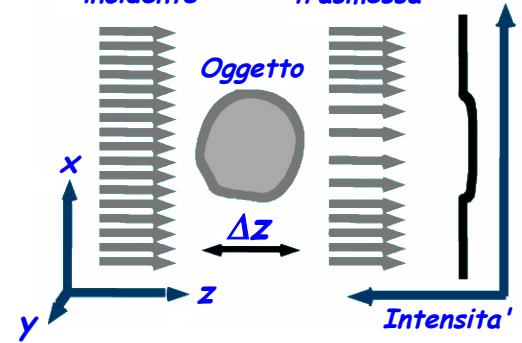
Imaging a contrasto di fase

Imaging in assorbimento



Onda incidente

Onda trasmessa

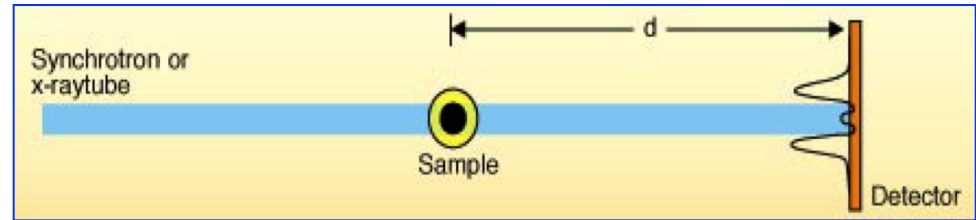


Radiografia a contrasto di fase

Vantaggi con la luce di sincrotrone:

Alta intensità ed ampio spettro implica la possibilità di selezionare l'energia ottimale per la specifica applicazione e quindi ridurre le dosi;

Piccole divergenze e dimensioni della sorgente oltre alla grande distanza sorgente-campione garantiscono: coerenza spaziale, la possibilità di utilizzare tecniche di imaging sensibili alla fase .



Nelle radiografie convenzionali si misurano solo variazioni dell'ampiezza del fascio X trasmesso quindi c'è poco contrasto in presenza di materiali che assorbono poco; nella radiografia a contrasto di fase si sfrutta la coerenza spaziale si registrano variazioni di fase tra il fascio X incidente e quello diffratto dal campione ed è fondamentale che la distanza campione rivelatore d sia grande.

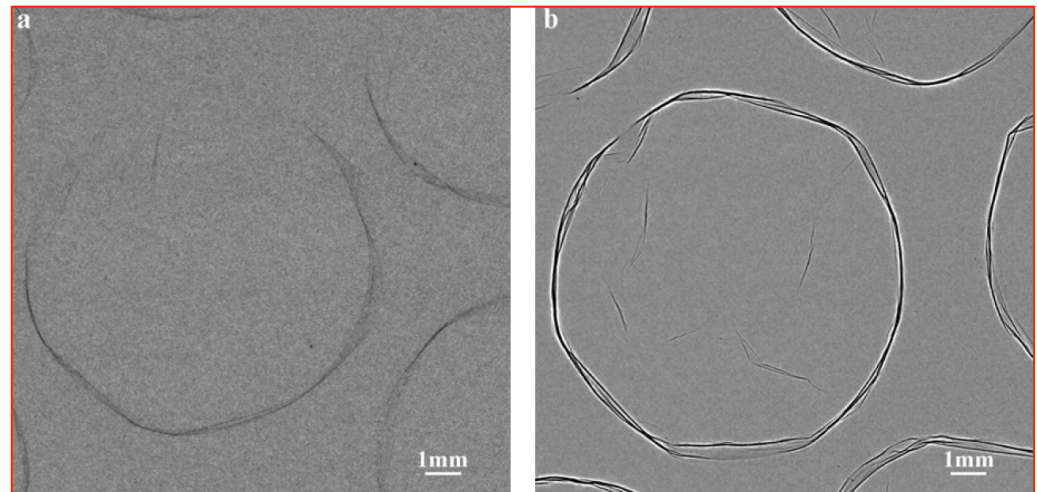
Indice di rifrazione $n = 1 - \delta + i\beta$

Per campioni biologici 'soft' nell'intervallo di energia del fotone 15 -25 KeV

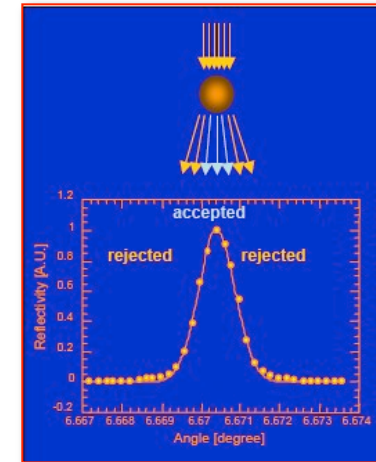
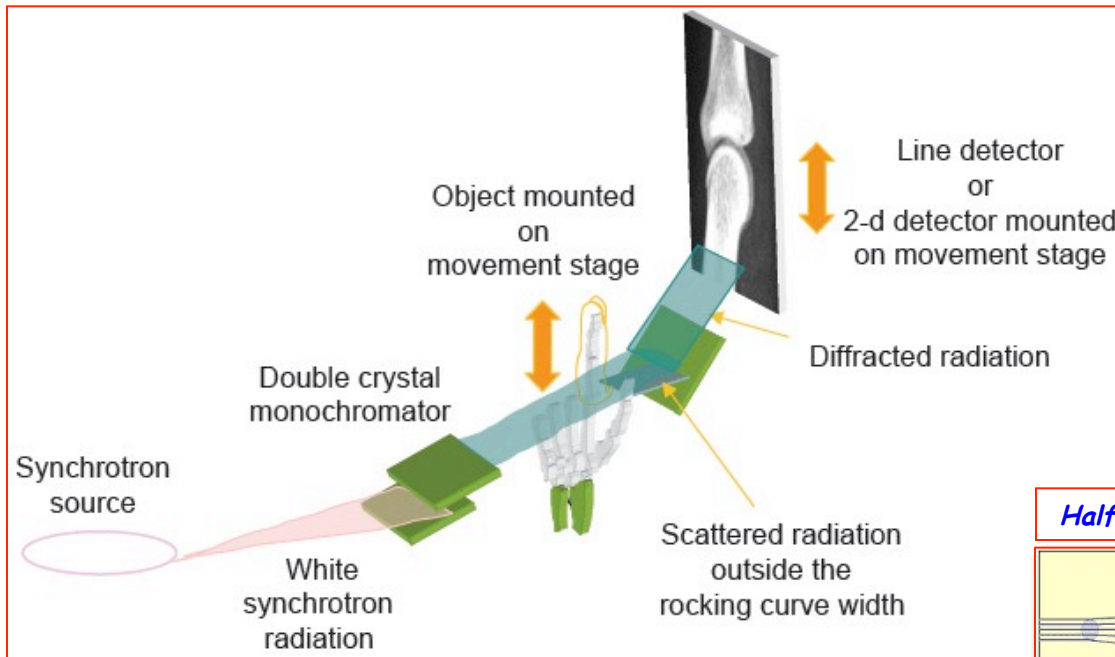
$$\delta \sim 10^{-6}; \beta \sim 10^{-10}$$

effetti di fase (rifrazione) >> effetti di assorbimento

Immagini di un involucro di nylon da imballaggio con bolle d'aria, usando: a) sistema di imaging a raggi X convenzionale (assorbimento) e b) PB-PCI (propagation-based phase-contrast imaging). L'esaltazione dei contorni in b) permette di visualizzare dettagli non visibili in a).



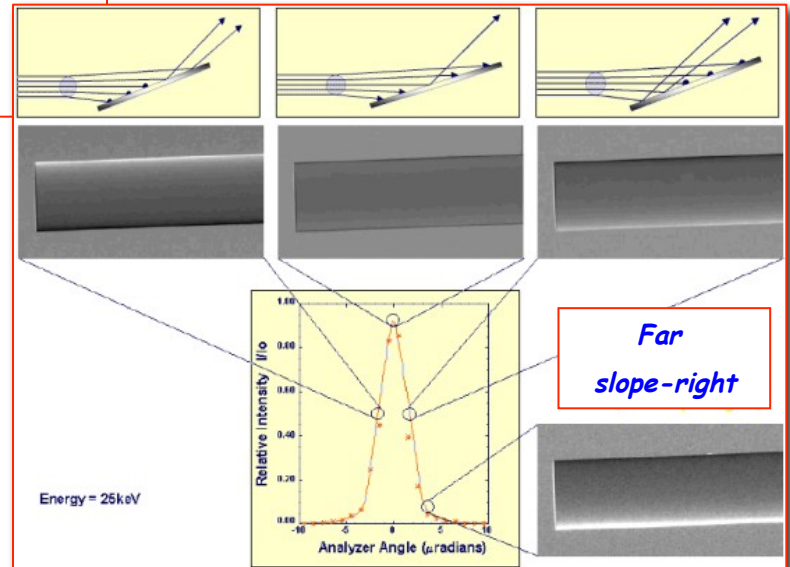
Analyser Based Imaging (ABI) o radiografia con cristallo analizzatore



Half slope-left

TOP

Half slope-right



Il così detto *Diffraction Enhanced Imaging* (DEI) o imaging a contrasto di fase con analizzatore (Analyser-Based Imaging ABI) si basa sull'uso di un *analizzatore a cristallo perfetto* posizionato tra il campione e il rivelatore.

Il *cristallo analizzatore* funge da *filtro angolare* accettando o respingendo in maniera selettiva i *fotoni deviati sul campione ad angoli piccolissimi*: e' la *'rocking curve'* (FWHM 1-20 μrad) a fare la selezione.

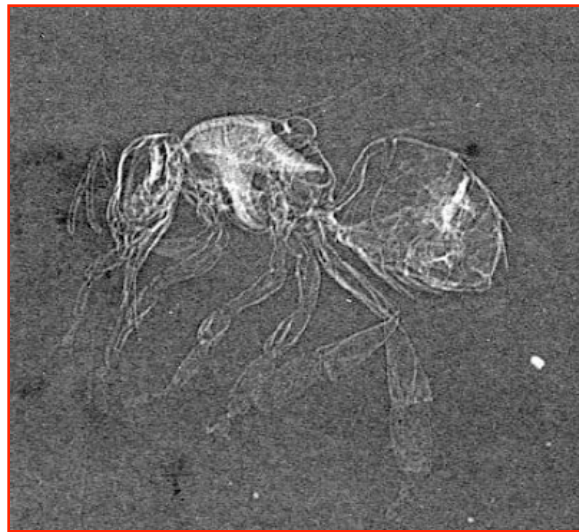
I *fotoni deviati* entro la *'rocking curve'* vengono *diffratti dall'analizzatore verso il rivelatore*, con la *probabilita' data dalla 'rocking curve'*.

Luce di sincrotrone, raggi X e imaging

*Obiettivo della moderna radiologia e' quello di **migliorare i metodi radiografici** includendo la rivelazione di elementi di basso contrasto e di piccole dimensioni cosa resa possibile anche dalle nuove tecniche messe a punto usando la luce di sincrotrone*



*Radiografia convenzionale
in assorbimento*



*Radiografia a contrasto di
fase*

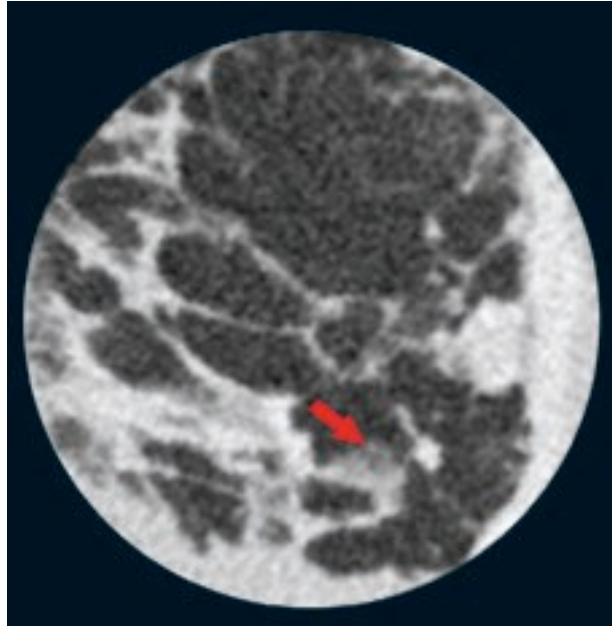


*Radiografia a contrasto di
fase amplificata dalla
diffrazione*

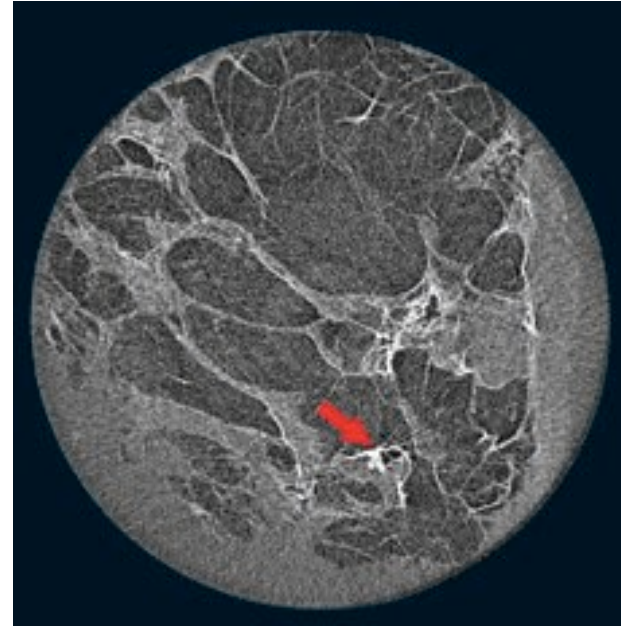
Analyser Based Imaging (ABI) o radiografia con cristallo analizzatore



Luce di sincrotrone e medicina



*Esame senologico - TC Tomografia computerizzata
convenzionale produce immagine 3D*



*Esame senologico -ABI Analyser Based x-ray
Imaging, 3D, risoluzione 7 volte migliore.*

*La tecnica ABI (**Analyzer Based Imaging**), usando una dose simile a quella di esame mammografico, che corrisponde ad 1/4 di quella necessaria per fare una Tomografia Computerizzata convenzionale, garantisce risoluzioni molto migliori. Si possono chiaramente osservare delle microcalcificazioni-piccoli depositi di minerali- che possono indicare la presenza di tumori e se ne possono definire in modo piu' accurato forma e margini.*

A. Bravin - E.S.R.F. Grenoble

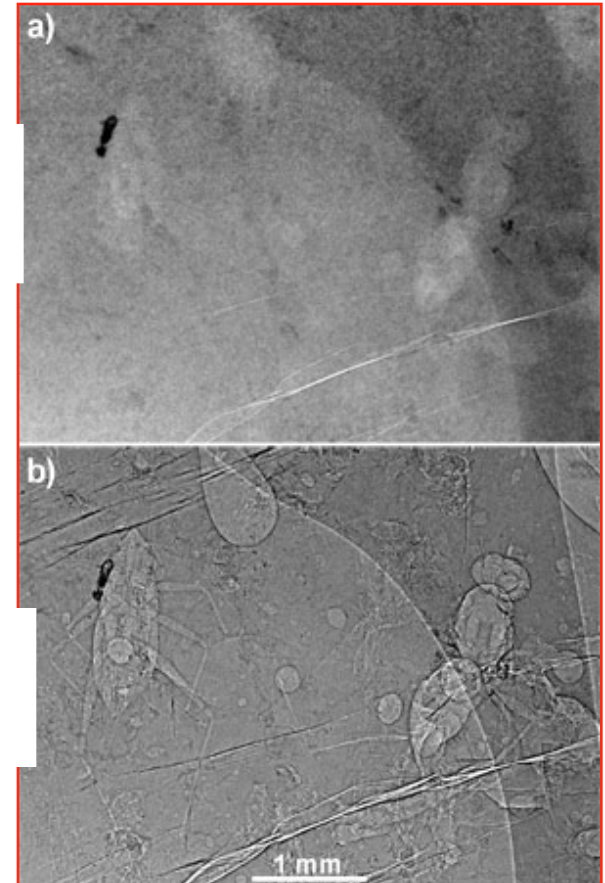
Imaging e paleobiologia

Paleontologi dell'Universita' di Renne in Francia e ricercatori che lavorano presso la facility di luce di sincrotrone ESRF a Grenoble hanno scoperto la presenza di 356 animaletti, inclusi in un pezzo (2 kg) di resina fossile di albero, completamente opaco, di 100 milioni di anni fa (periodo medio-Cretaceo)



Ambra fossile opaca

*Imaging e
assorbimento
convenzionale*



*Imaging e
contrasto di
fase*

M. Lak, D. Neraudeau, A. Nel, P. Cloetens, V. Perrichot and P. Tafforeau, Phase Contrast X-ray Synchrotron Imaging: Opening Access to Fossil Inclusions in Opaque Amber, Microscopy and Microanalysis, (2008), 14:251-259

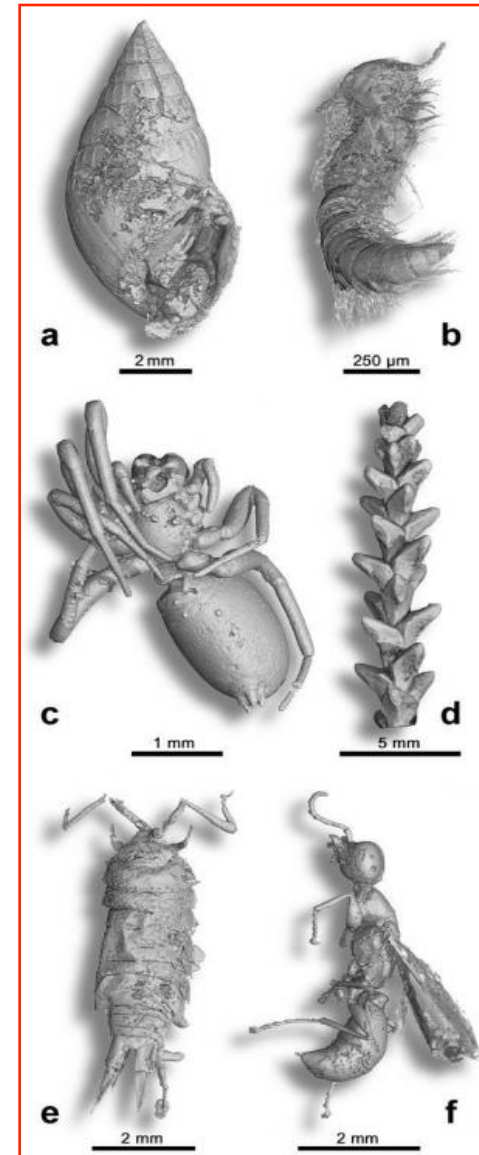
Imaging e paleobiologia

Sempre ad ESRF usando la **microtomografia X** a contrasto di fase e' stato possibile effettuare una visualizzazione 3D dei microorganismi inclusi nel campione di resina fossile.



Scarabeo del Cretaceo

a) *Gastropod Ellobiidae*;
b) *Myriapod Polyxenidae*;
c) *Arachnid*; d) *Conifer branch (Glenrosa)*;
e) *Isopod crustacean Ligia*;
f) *Insect hymenopteran Falciformicidae*.

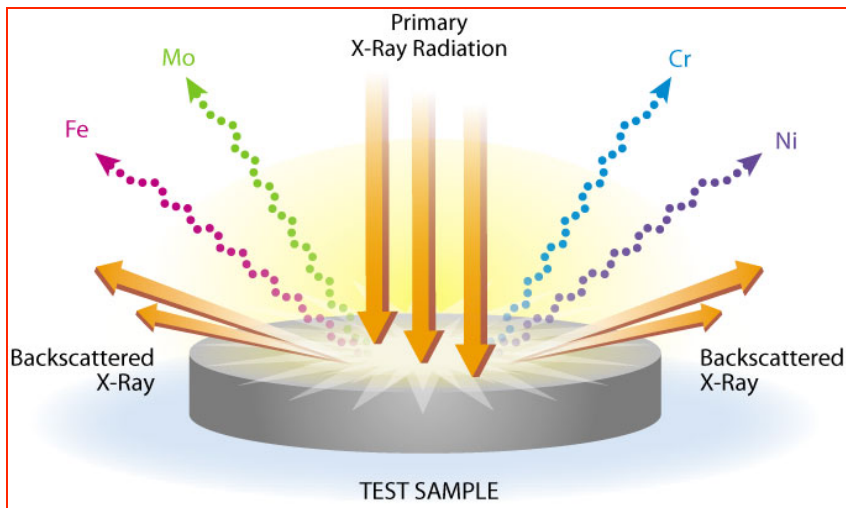


M. Lak, D. Neraudeau, A. Nel, P. Cloetens, V. Perrichot and P. Tafforeau, Phase Contrast X-ray Synchrotron Imaging: Opening Access to Fossil Inclusions in Opaque Amber, Microscopy and Microanalysis, 2008

*Fluorescenza X e SR:
applicazioni nel campo dei beni
culturali*



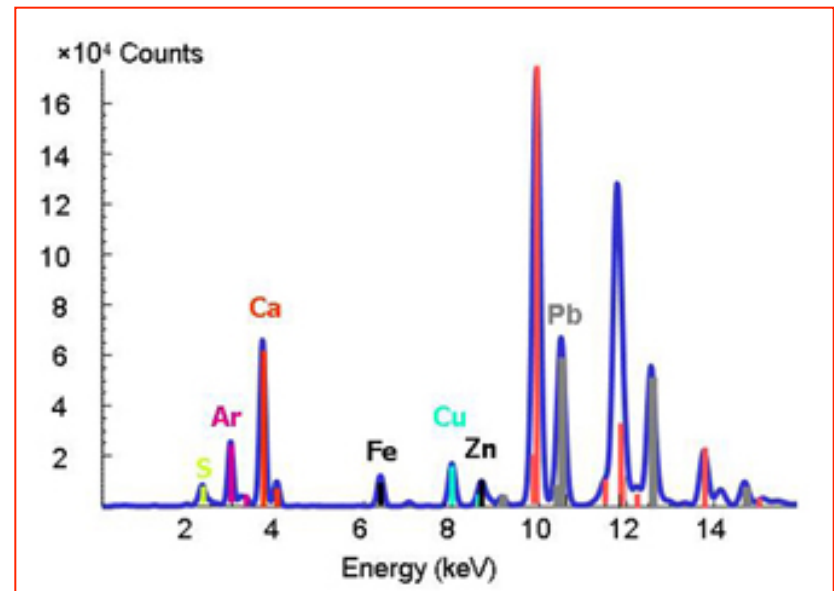
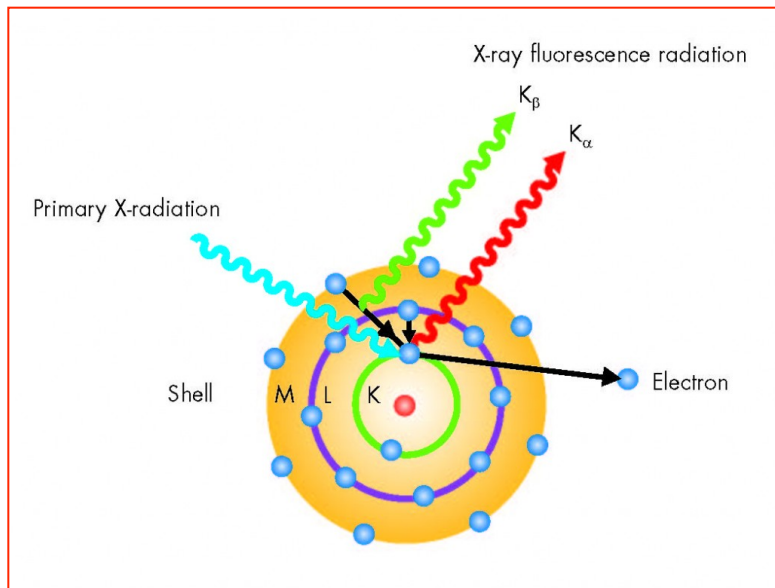
XRF o fluorescenza X



La spettroscopia legata alla fluorescenza-X è *uno strumento che consente di determinare qualitativamente e quantitativamente e in modo non distruttivo, la composizione chimica di un campione, attraverso l'analisi delle radiazioni X caratteristiche emesse*.

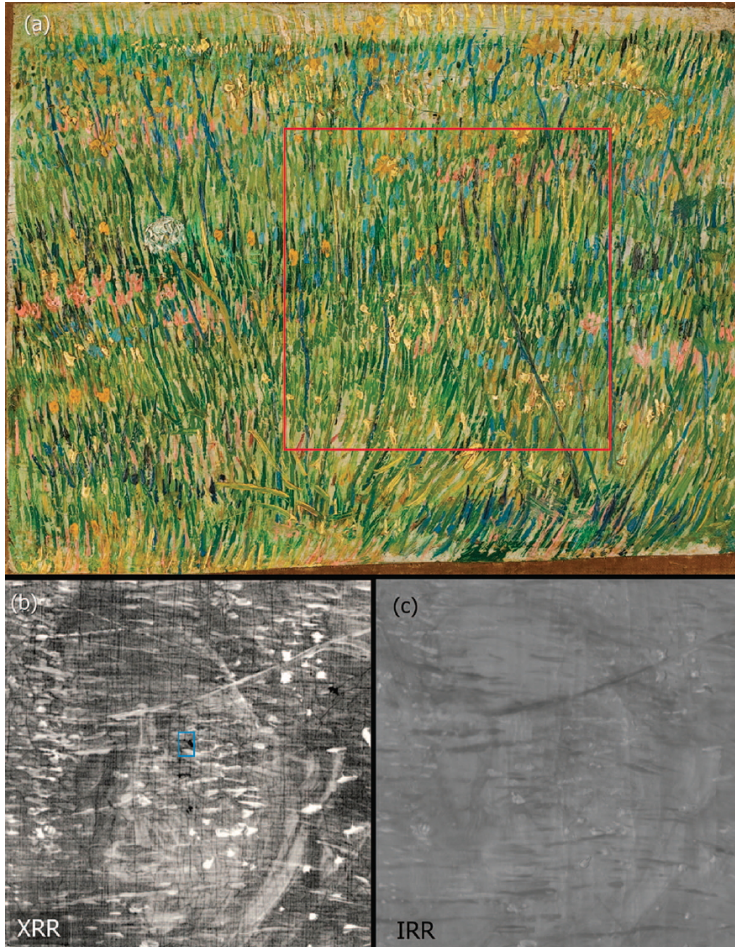
La radiazione proveniente dal campione viene rivelata in funzione della sua energia (Energy dispersive: ED-XRF) da rivelatori a stato solido tipo HPGe oSDD (Silicon Drift Detectors).

Legge di Mosely : $E \approx Z^2$



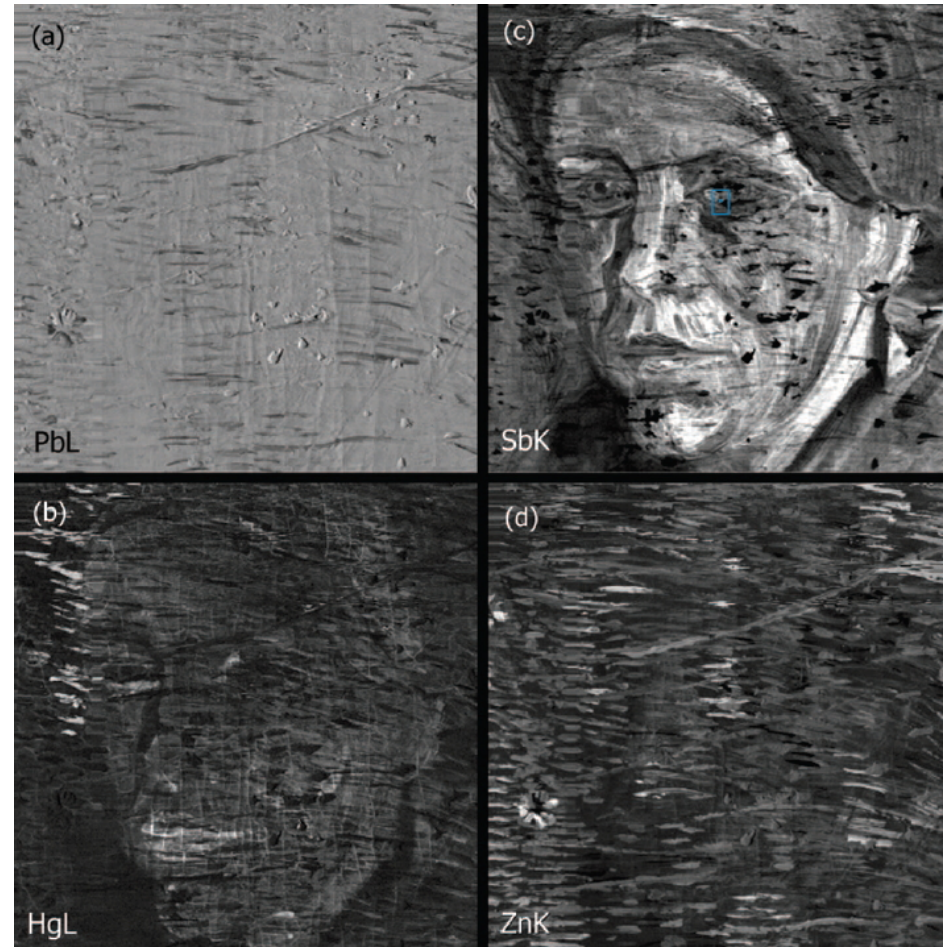
XRF e beni culturali

Vincent van Gogh, *Patch of Grass*, Paris 1887, Kröller-Müller Museum, Otterlo, The Netherlands, (KM 105.264; F583/JH1263).



Radiografia X in trasmissione

Riflettografia infrarossa (IR)



Synchrotron Radiation - XRF: nero bassa intensita', bianco alta intensita'.

XRF e beni culturali

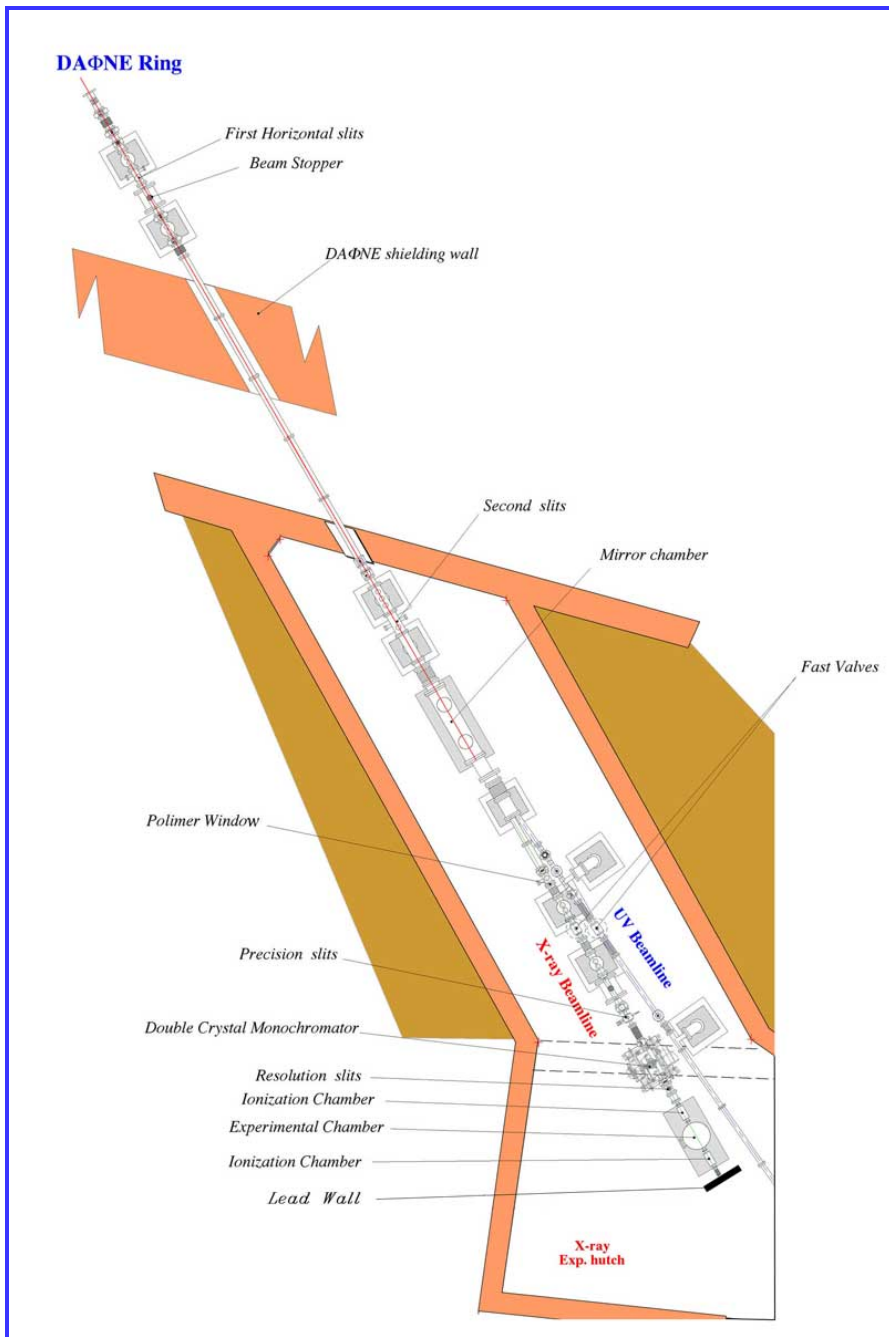


a) Ricostruzione Sb (bianco giallastro) e Hg (rosso) (b) Dettaglio da Vincent van Gogh, *Head of a Woman*, Nuenen 1884-85, Kro Iler-Muller Museum, Otterlo (KM 105.591;F154/JH608). (c) Dettaglio da Vincent van Gogh, *Head of a Woman*, Nuenen 1884-85, Van Gogh Museum, Amsterdam (F156/JH569).

Vincent van Gogh (1853-1890), is best known for his vivid colors and his short but highly productive career. His productivity is even higher than generally realized, as many of his known paintings cover a previous composition. Van Gogh would often reuse the canvas of an abandoned painting and paint a new or modified composition on top. These hidden paintings offer a unique and intimate insight into the genesis of his works.

Assorbimento di raggi X

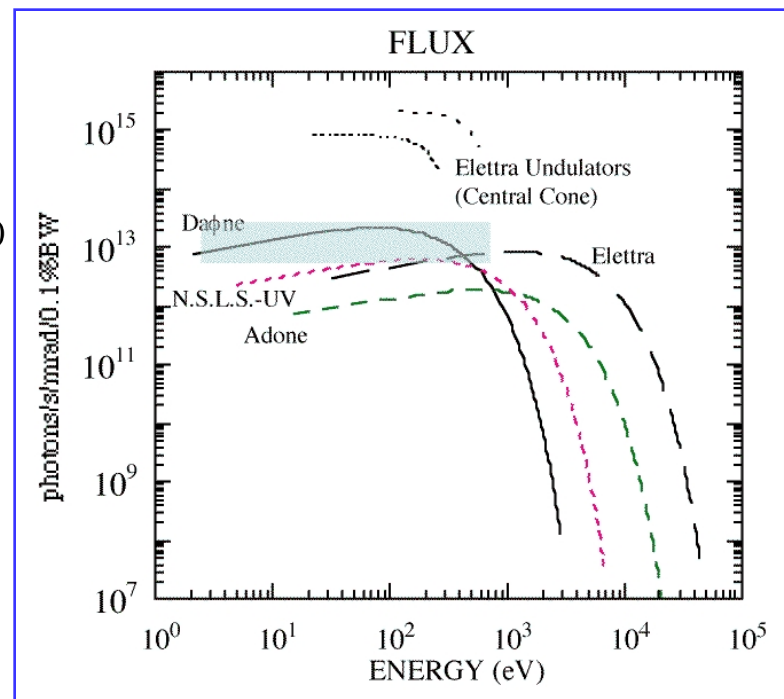
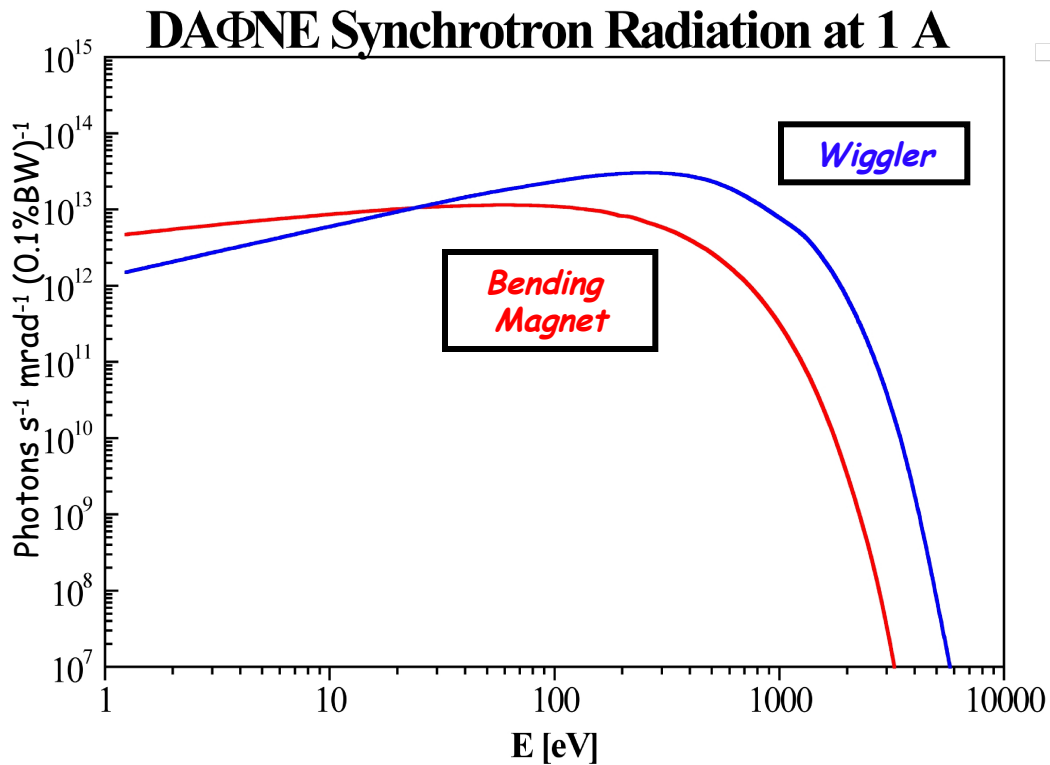
- *Linea DXR1 @ DAFNE*
- *Spettroscopia XAFS: XANES e EXAFS*



DAΦNE-Luce Linea DXR1 Raggi X molli

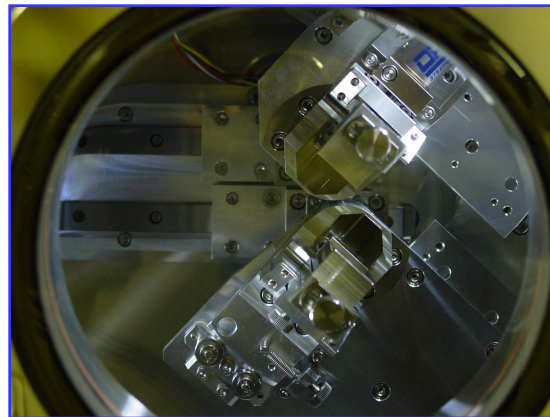
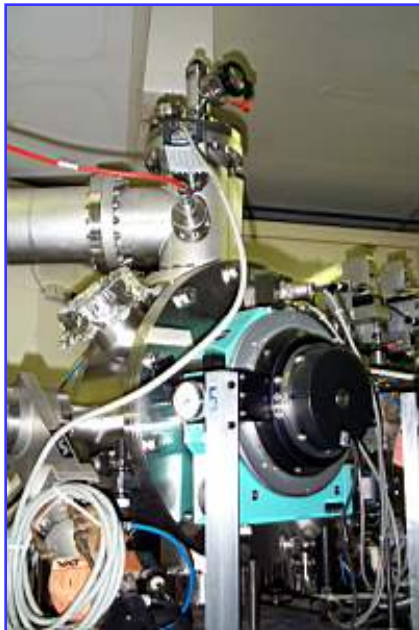
L'intervallo dei raggi X molli
 ossia lunghezza
 d'onda tra 0.3 nm e 5 nm
 riveste una particolare
 importanza come strumento di
 indagine poiche' *corrisponde*
alle dimensioni della
struttura microscopica della
materia (atomi, molecole e
 strutture cristalline).

Flusso fotonico @ DAΦNE



Linea DXR1

Poiche' la linea di luce e' collegata all'anello di accumulazione, dove gli elettroni viaggiano in ultra alto vuoto tutti gli *elementi ottici sono inseriti in contenitori compatibili con l'alto vuoto* e tutti i movimenti meccanici sono spesso molto sofisticati proprio per le loro condizioni di funzionamento.

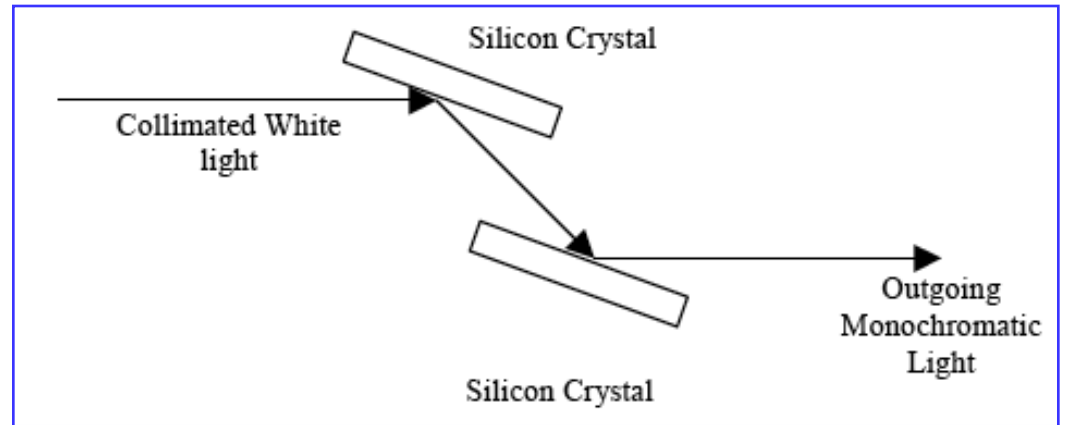


Elemento fondamentale della linea e' il *monocromatore*, cioe' un sistema che permette la selezione delle energie per il particolare esperimento progettato

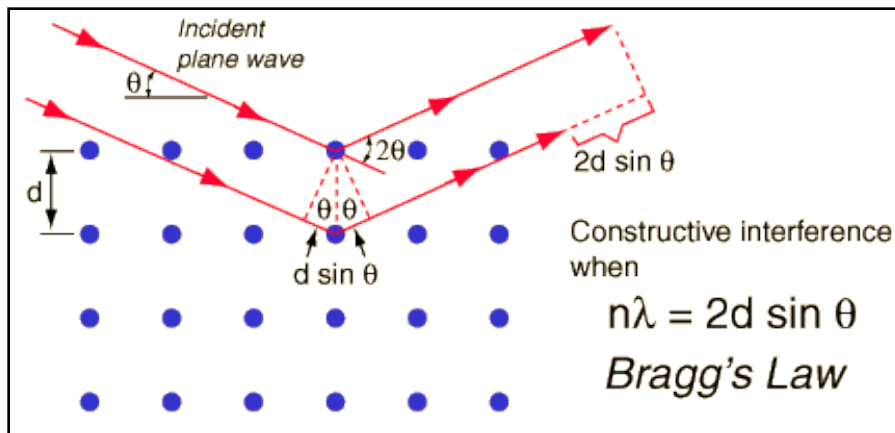
Monocromatori



Luce visibile: prisma

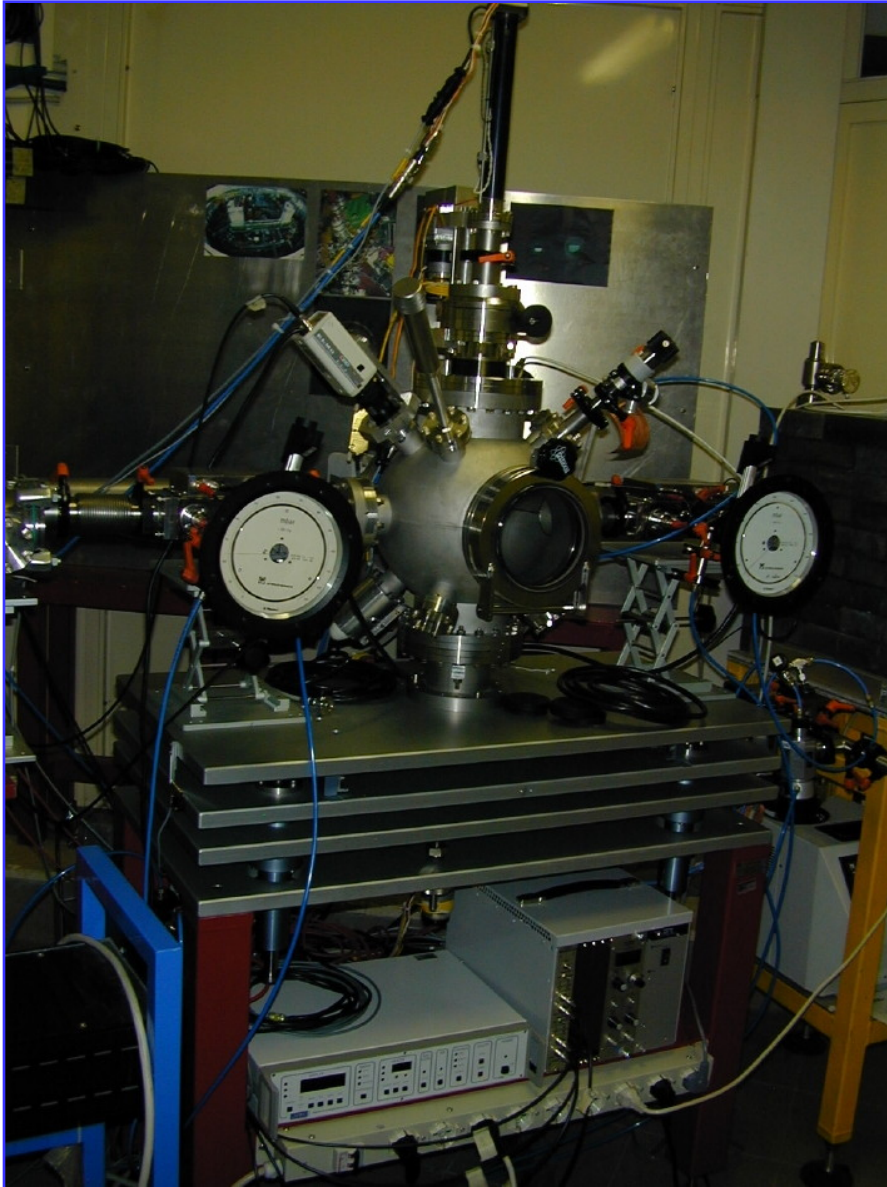


Raggi X: cristalli



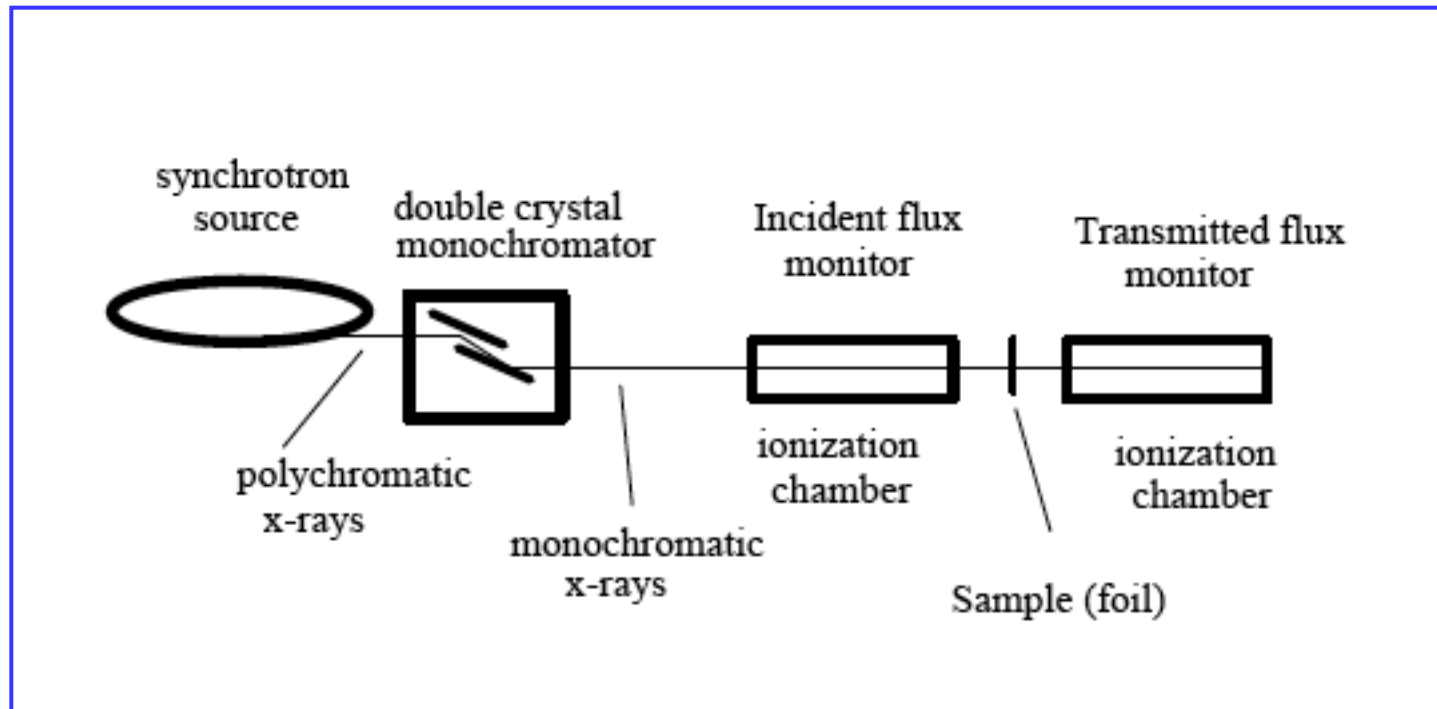
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Bragg's Law}$$

Linea DXR1



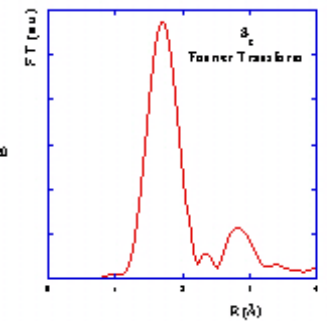
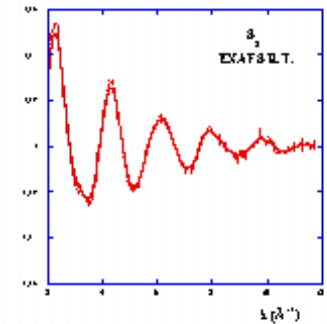
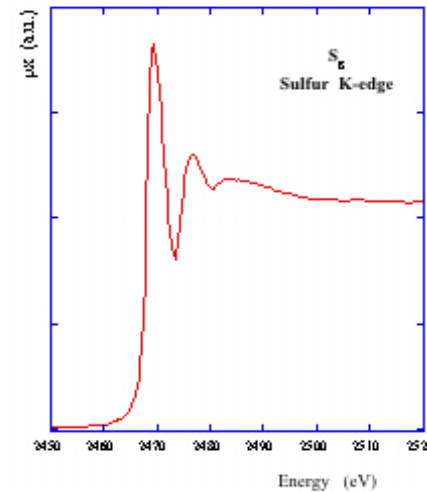
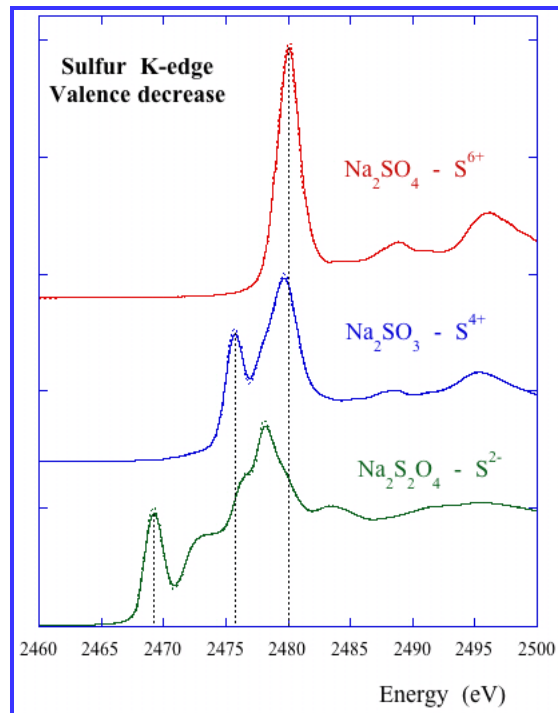
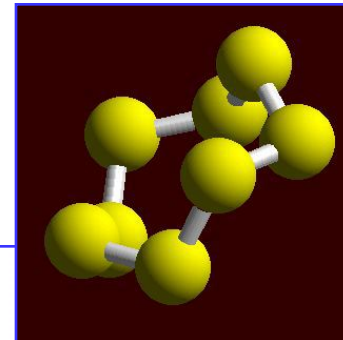
Altri elementi fondamentali sono i *rivelatori* e la *camera* nella quale verranno *inseriti i campioni* da studiare.

Schema della linea DXR1



Spettroscopie e raggi-x molli

Crystal type	2d spacing (Å)	Energy range (eV)	Absorption edges
Beryl (10-10)	15.954	1000 - 1560	Na K, Mg K, Cu L
KTP (011)	10.950	1200 - 2200	Mg K, Al K
InSb (111)	7.481	1800 - 3100	Si K, P K, S K, Cl K
Ge (111)	6.532	2100 - 3100	P K, S K, Cl K



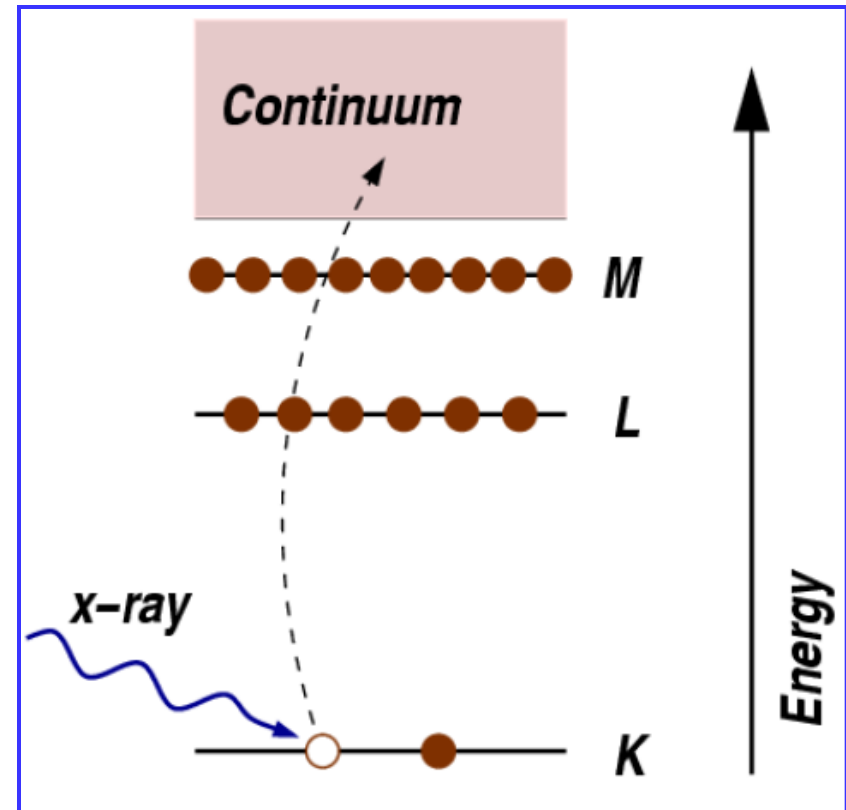
Spettroscopia di assorbimento
XAFS

Assorbimento dei raggi X

Nel processo fotoelettrico i raggi X vengono assorbiti dagli atomi.

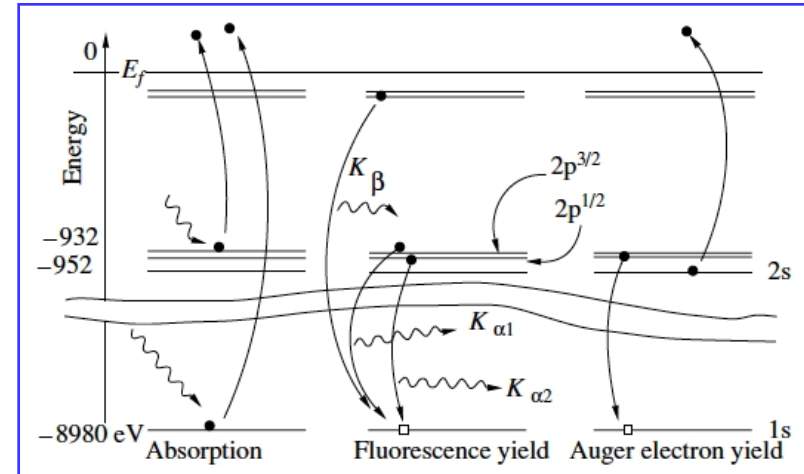
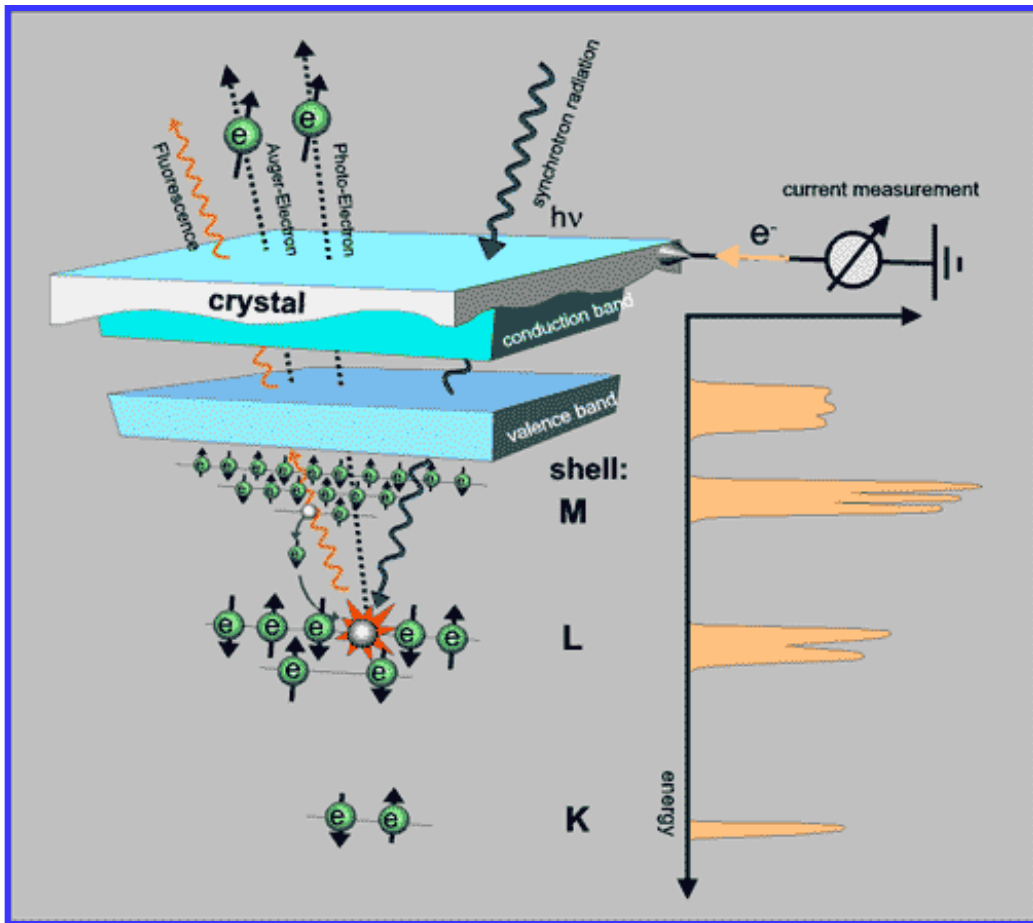
Nell'atomo questo causa la transizione di un elettrone (fotoelettrone) ad uno stato non legato.

Affinche' questo accada l'energia della radiazione incidente E deve essere maggiore all'energia di legame E_0 dell'elettrone.



La differenza $E-E_0$ rappresenta l'energia cinetica del fotoelettrone.

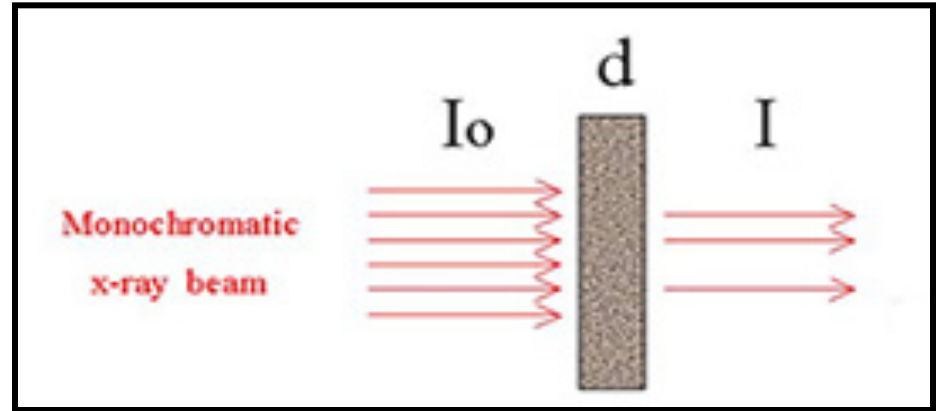
Effetto fotoelettrico



Assorbimento e processi di ricombinazione (XRF e AES)

Coefficiente di Assorbimento

Un fascio di raggi X monocromatico, di intensità I_0 che attraversa uno strato di materiale di spessore d viene assorbito secondo una nota legge:

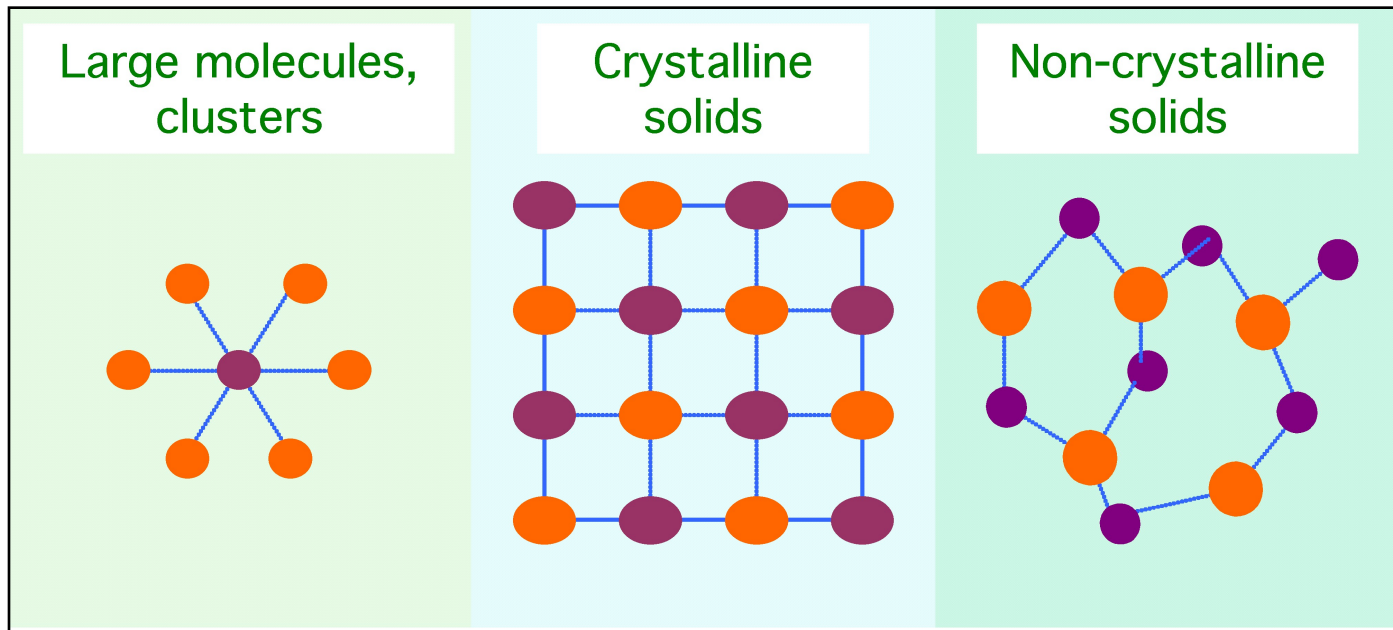


$$I = I_0 e^{-\mu(E)d}$$

Dove I è l'intensità trasmessa dallo strato attraversato, μ dipende dal materiale e dall'energia E ed è noto come **coefficiente di assorbimento**.

Applicazioni possibili

La spettroscopia di assorbimento di raggi X e' una sonda della struttura geometrica locale ed elettronica delle specie atomiche nella materia, **garantisce selettivita' chimica e non richiede nessun specifico stato fisico del campione.**

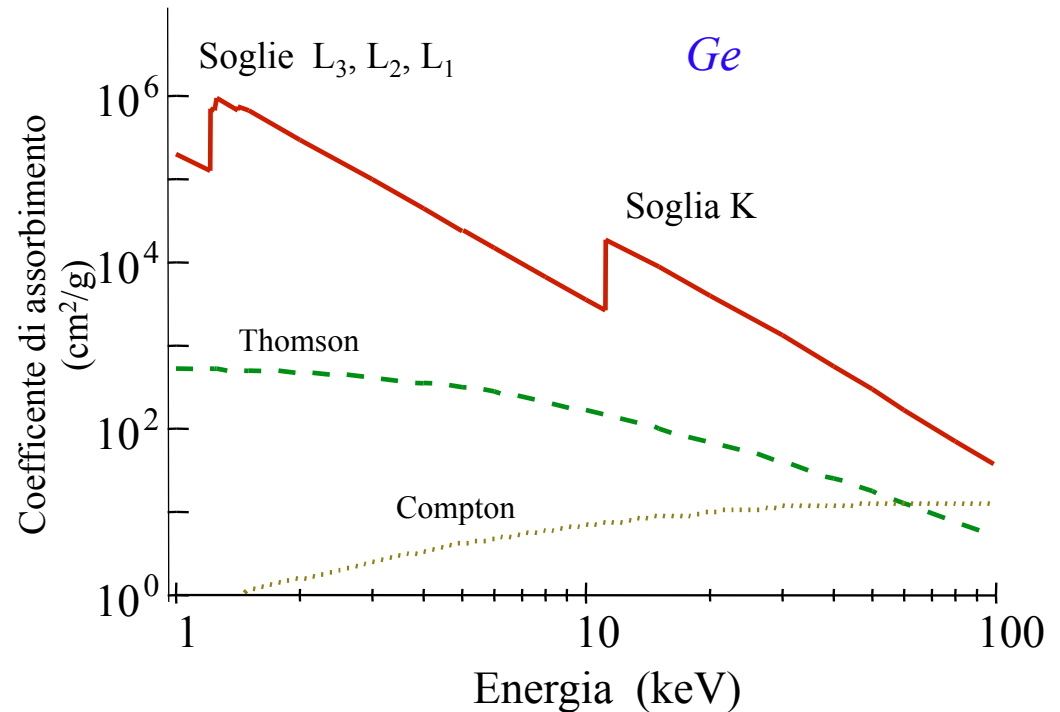


La sensibilita' alla specie atomica e l'indipendenza dallo stato di aggregazione rendono questa tecnica di grande utilita' in molti campi della ricerca; le applicazioni si estendono **dalla fisica dello stato solido, alla chimica della catalisi, alla scienza dei materiali, alla biofisica, alla geofisica etc.**

Soglie di assorbimento

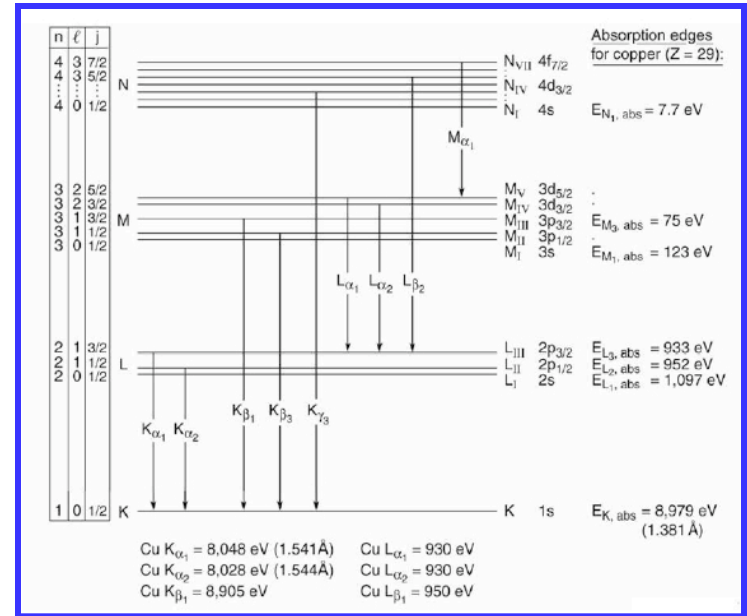
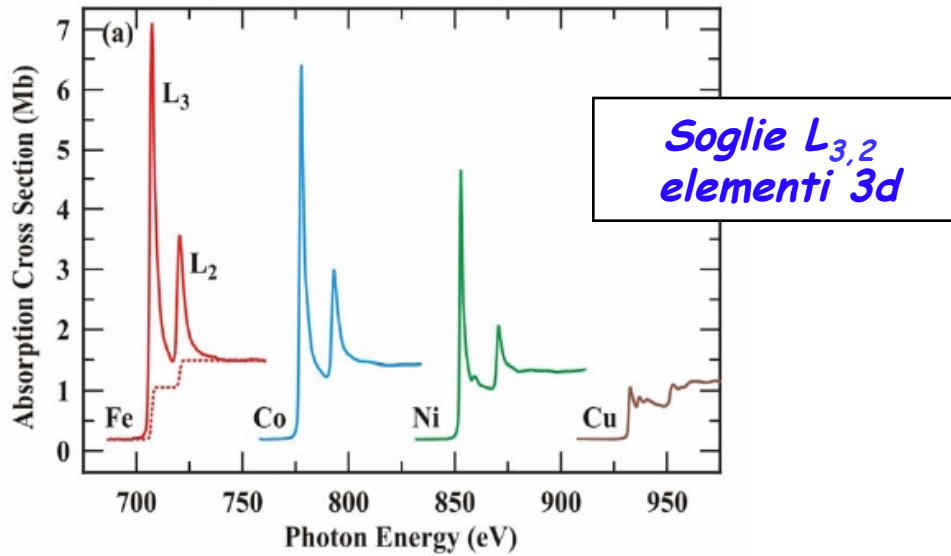
La dipendenza dalla **energia** del coefficiente di assorbimento e' **monotona decrescente** tranne che in corrispondenza di alcune **energie discrete** in cui compaiono delle **brusche discontinuita'** dette **soglie di assorbimento**.

Le **posizioni in energia** delle soglie corrispondono alle **energie di legame E_0** .

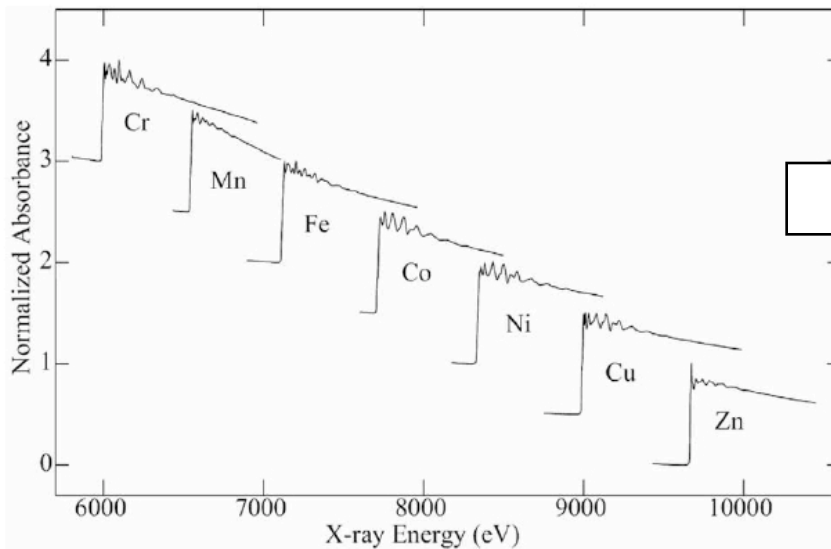


Quando l'energia dei raggi X e' sufficiente ad eccitare un **elettrone 1s** del livello elettronico piu' profondo, si parla di **soglie K**, se si verifica una transizione al continuo di un **elettrone 2s** o **2p** si parla di **soglie L** e cosi' via.

Soglie di assorbimento



Soglie di assorbimento Cu

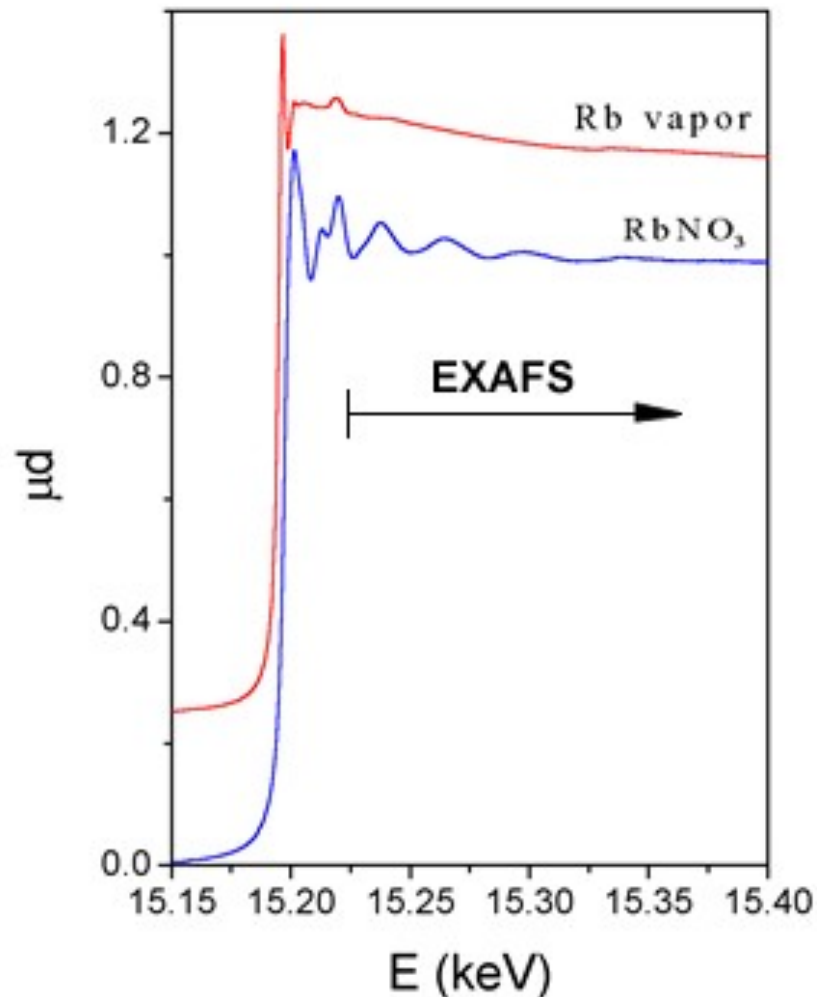


Soglie K elementi 3d

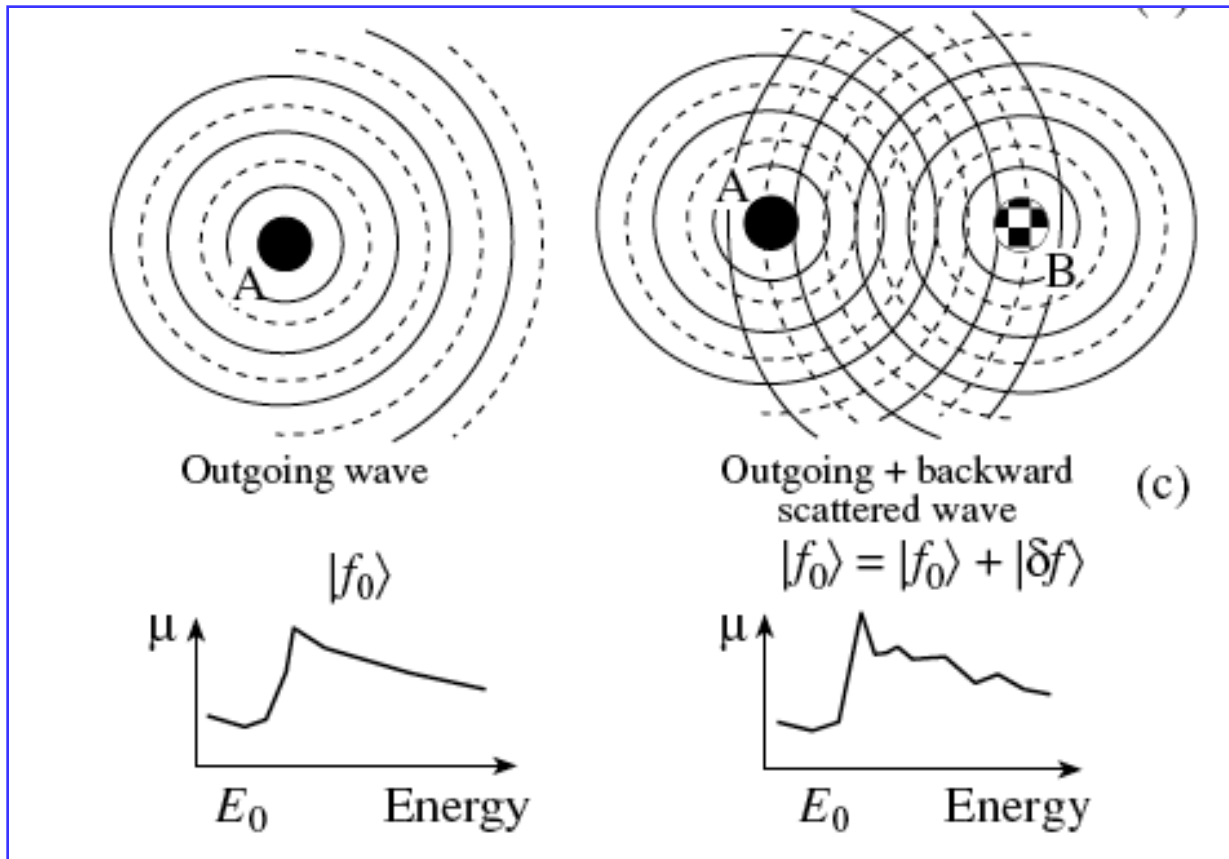
XAFS - X ray Absorption Fine Structure

Nella *materia condensata* un *esame attento delle singole soglie di assorbimento*, in un intervallo che puo' estendersi fino a oltre **1000 eV** dopo la *soglia*, mostra la presenza di *una struttura fine oscillante* a cui e' stato dato il nome di **EXAFS**.

Questa struttura oscillante e' *assente nei gas monoatomici*. Questo indica che essa e' dovuta alla *interazione del fotoelettrone dell'atomo assorbitore con gli atomi circostanti*.



Origine della Struttura Fine

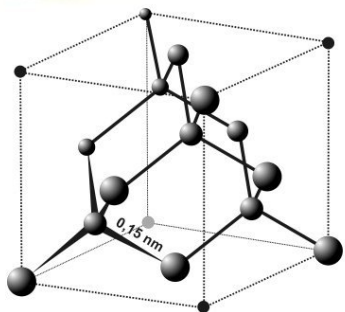


In sistemi monoatomici l'elettrone che si allontana dall'atomo assorbitore puo' essere visto come una onda sferica.

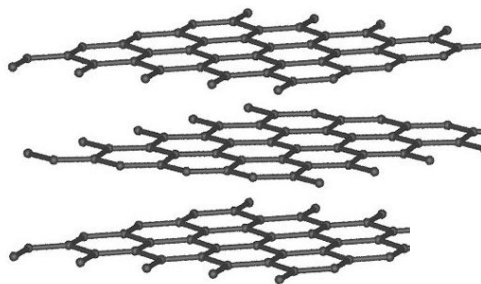
Nei sistemi poliatomici la struttura fine che si osserva e' dovuta alla interferenza tra funzione d'onda del fotoelettrone uscente dall'atomo assorbitore e quella diffusa dagli atomi vicini.

Il fenomeno di interferenza dipende dall'ambiente che circonda l'atomo assorbitore ed e' funzione dell'energia: grazie a questo fenomeno la struttura fine custodisce informazioni strutturali locali.

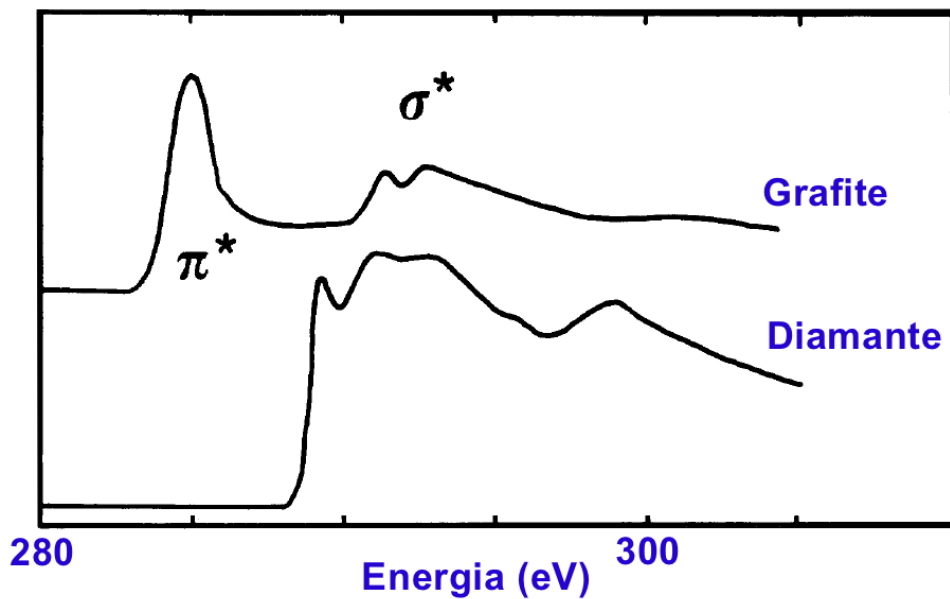
XAFS e carbonio



Diamante

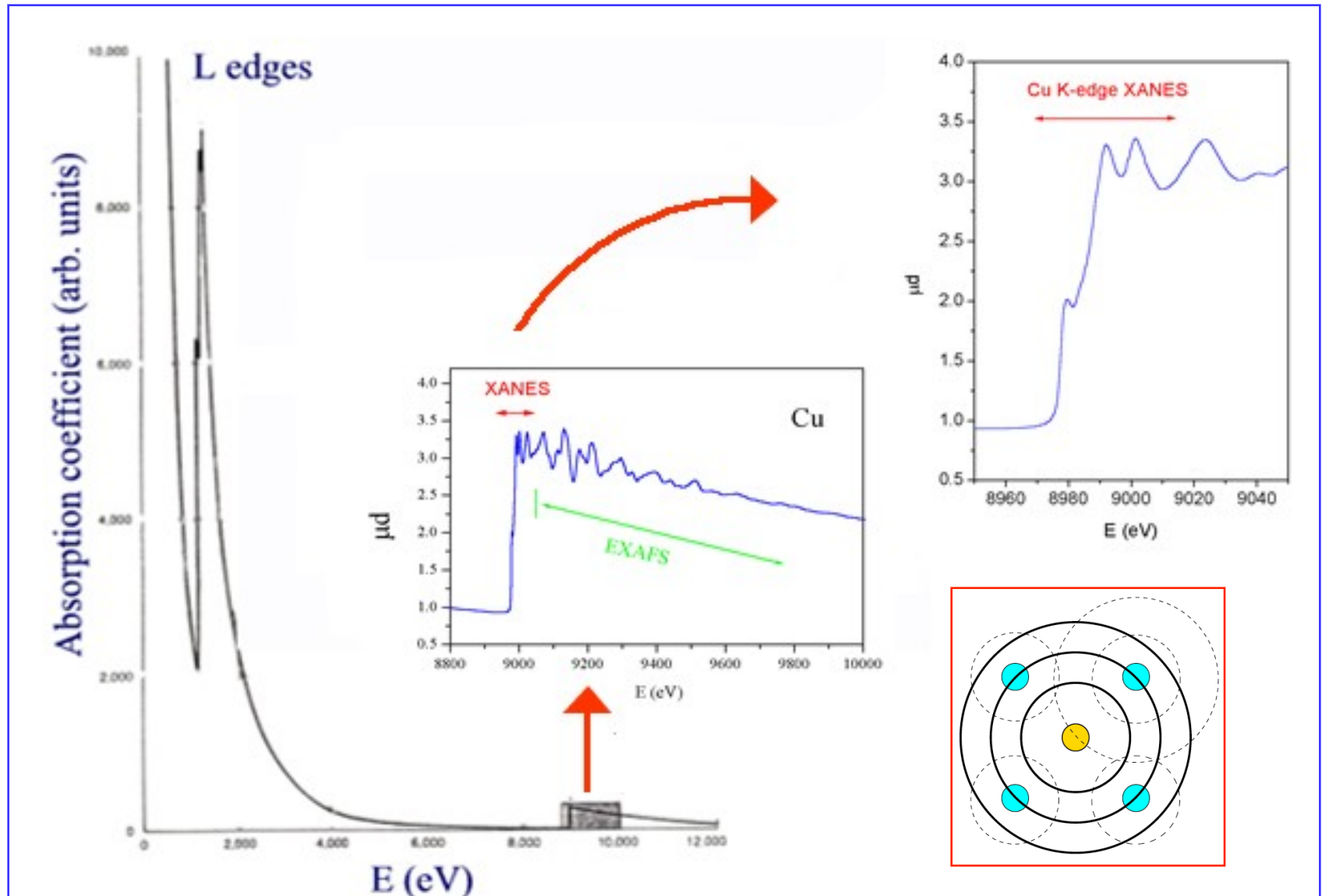


Grafite



J. Robertson, Prog Solid St. Chem 21, 199 (1991)

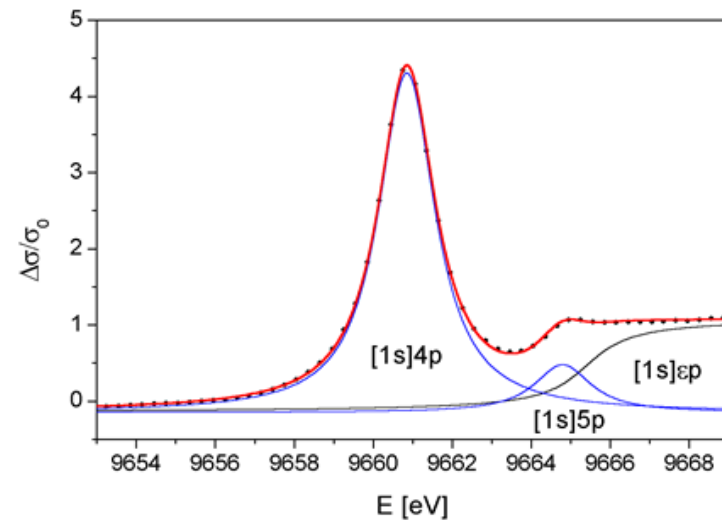
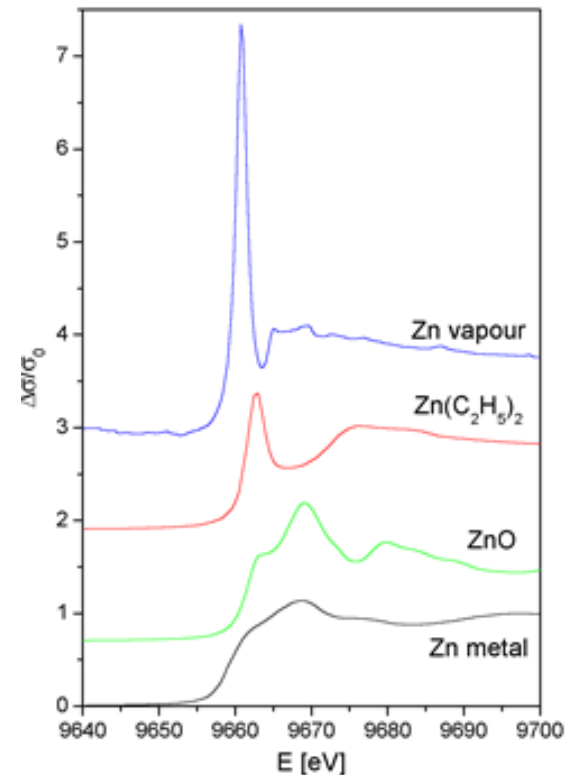
XAFS - XANES & EXAFS



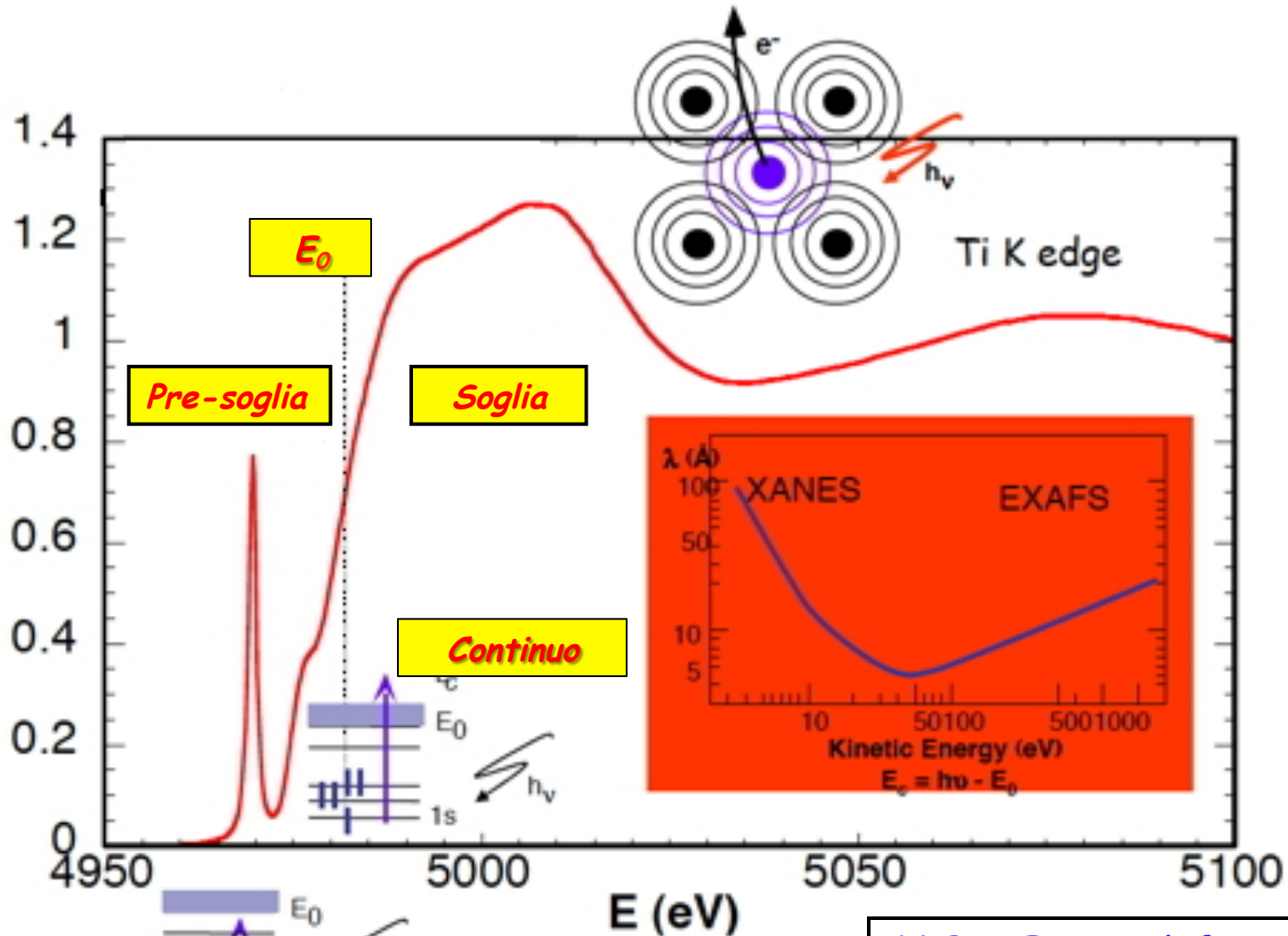
XANES

La zona vicino alla soglia (edge) di assorbimento prende il nome di **XANES** o **X-ray Absorption Near Edge Structure**. Essa e' copre l'intervallo energetico da **pochi eV prima della soglia a circa 50 eV dopo la soglia**. In questo intervallo il fotoelettrone ha energia confrontabile ai **livelli elettronici liberi**.

Di fatto le **XANES** danno molte informazioni e permettono di studiare sia le strutture elettroniche atomiche che quelle della parte bassa della banda di conduzione.



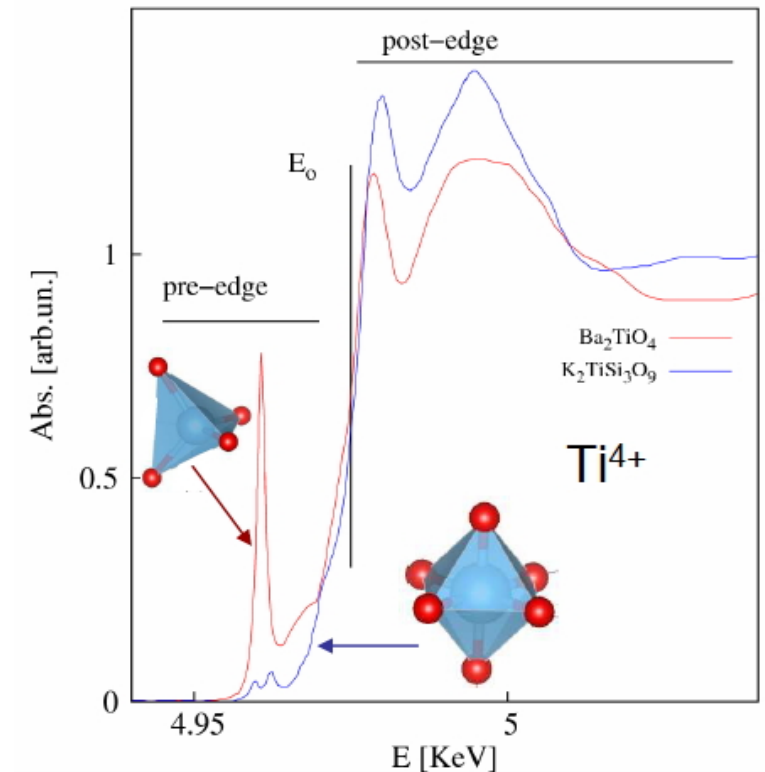
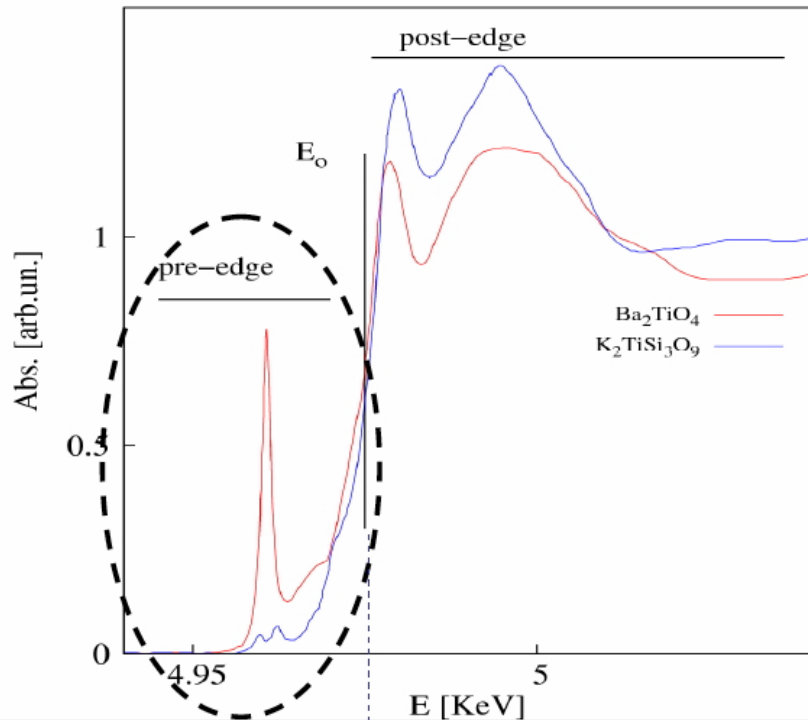
Definizioni relative alle XANES



Stati localizzati

N.B.: E_0 non definisce il livello di Fermi !

Regione di pre-soglia



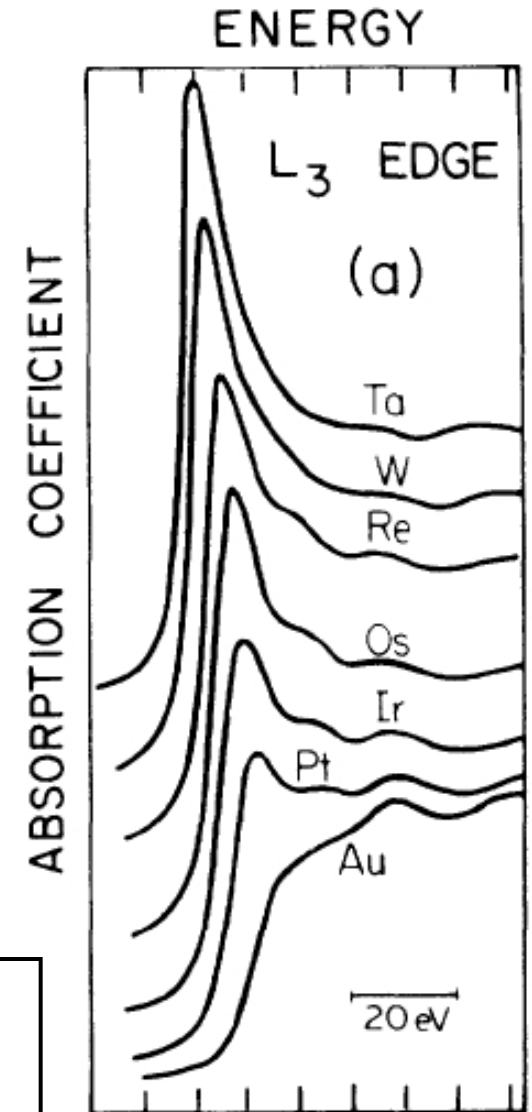
Transizioni elettroniche a stati vicino al livello di Fermi: danno informazioni sulla struttura geometrica locale attorno all'atomo assorbitore

In presenza di transizioni $s \rightarrow p$ (soglia K) e struttura tetraedrica (non centrosimmetrica), ibridizzazioni tra livelli p e d rendono possibili transizioni di dipolo da cui dipende l'intensita' del picco pre-soglia.

Regione di soglia

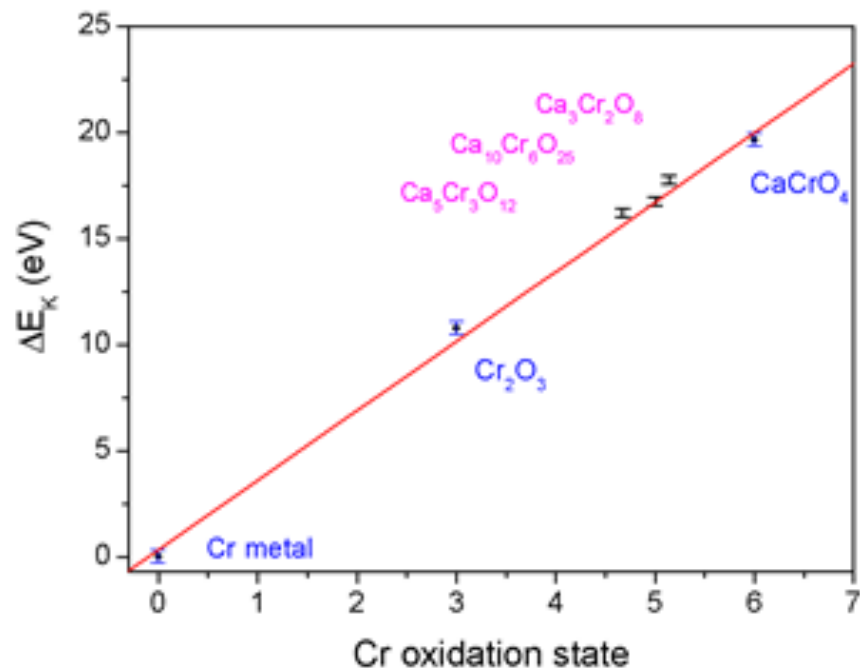
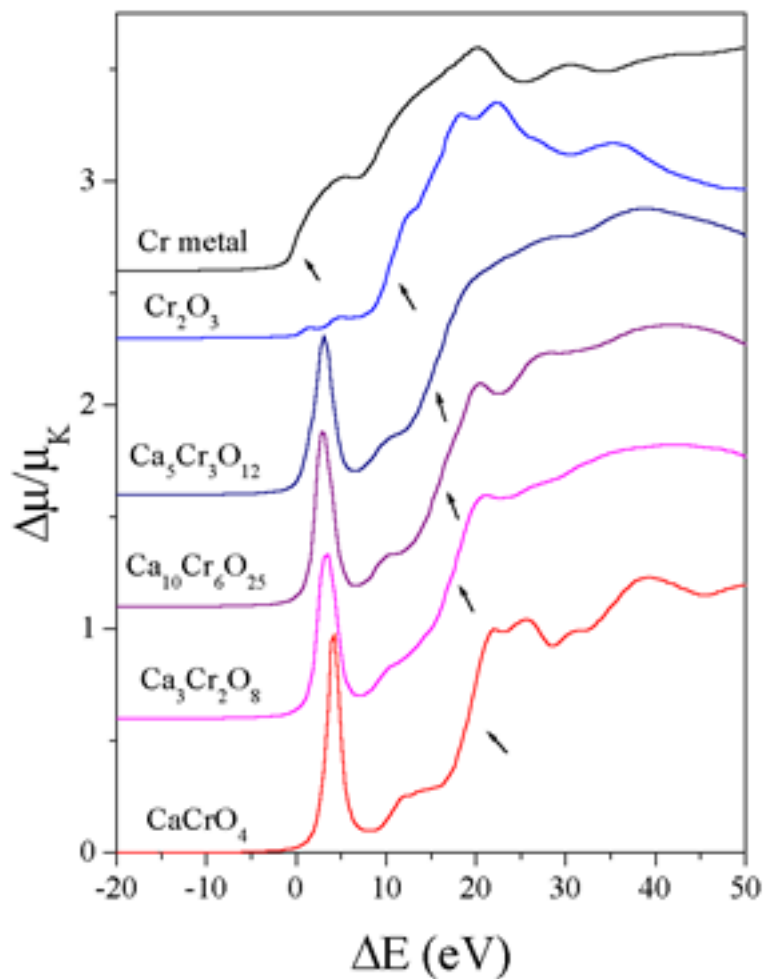
L'aumento della intensita' del picco della soglia L_3 noto come 'white line' fornisce, per gli elementi 4d e 5d, informazioni sulla occupazione dei livelli d.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIIIA
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
55 Cs	56 Ba	57 La	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
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds								
			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	71 Lu	
			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	
Groupe s			Groupe p				Groupe d					Groupe f					



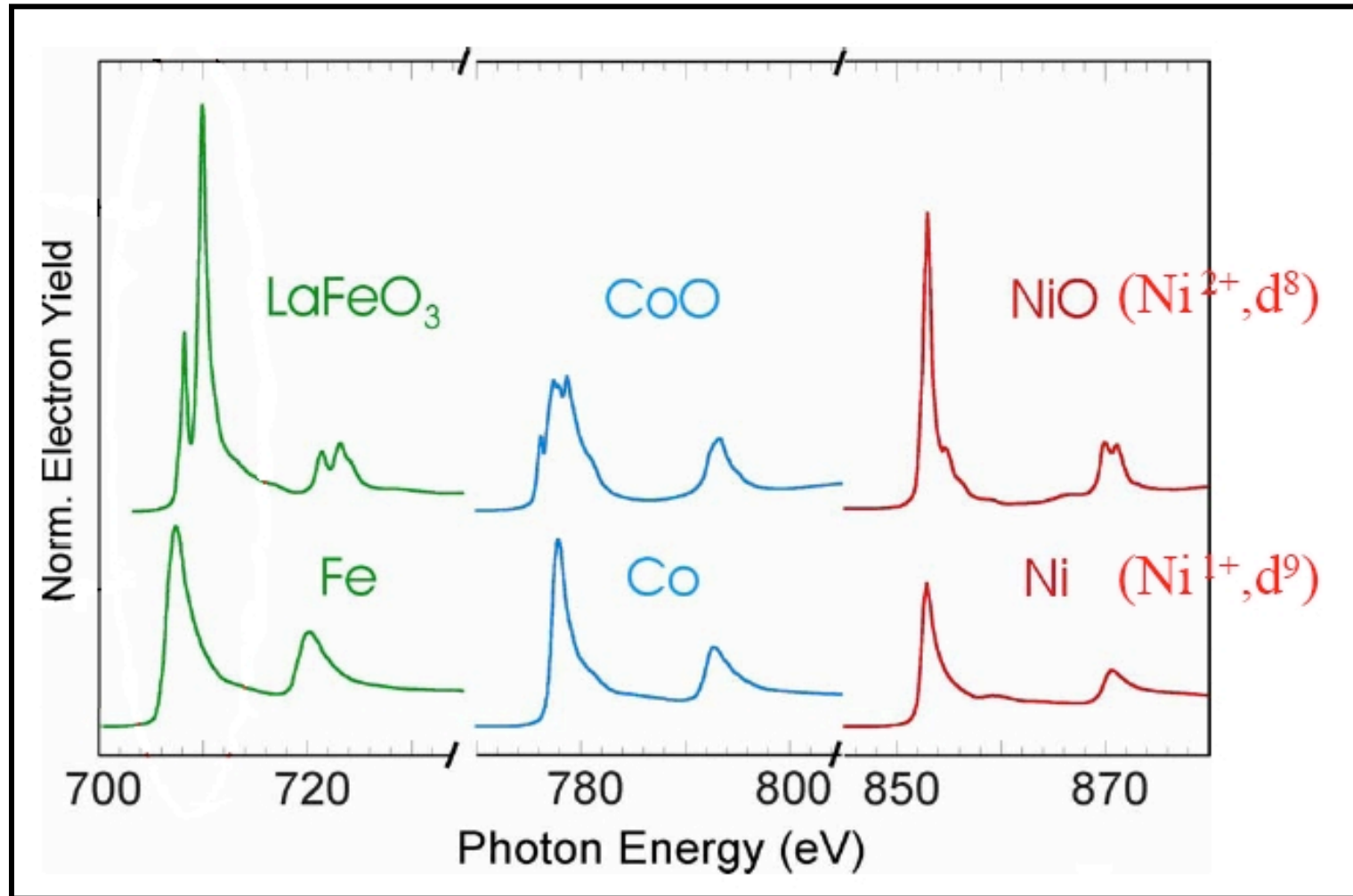
L'intensita' del picco di soglia aumenta al decrescere dell'occupazione dei livelli d. In Au i livelli 5d sono pieni.
 Phys. Rev. B 36 (1987) 2972

XANES e stati di ossidazione



Le *XANES* sono sensibili al tipo di *legame chimico*.

XANES e chimica



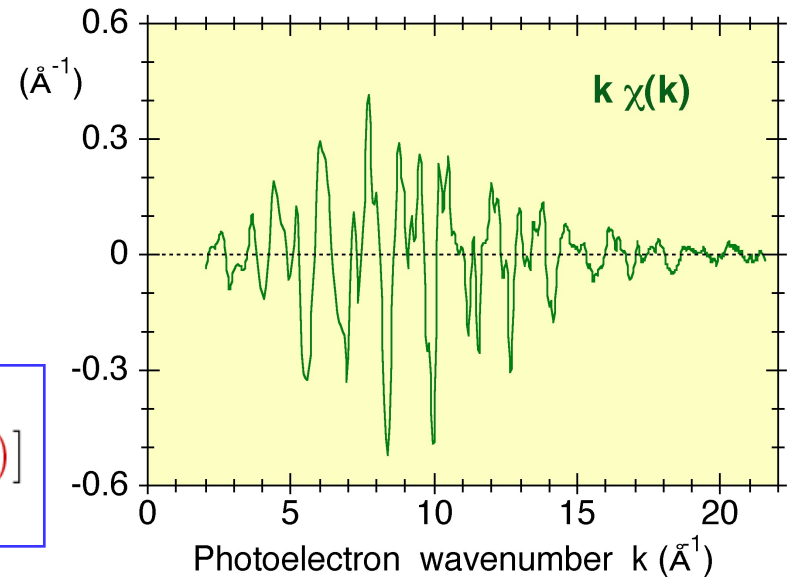
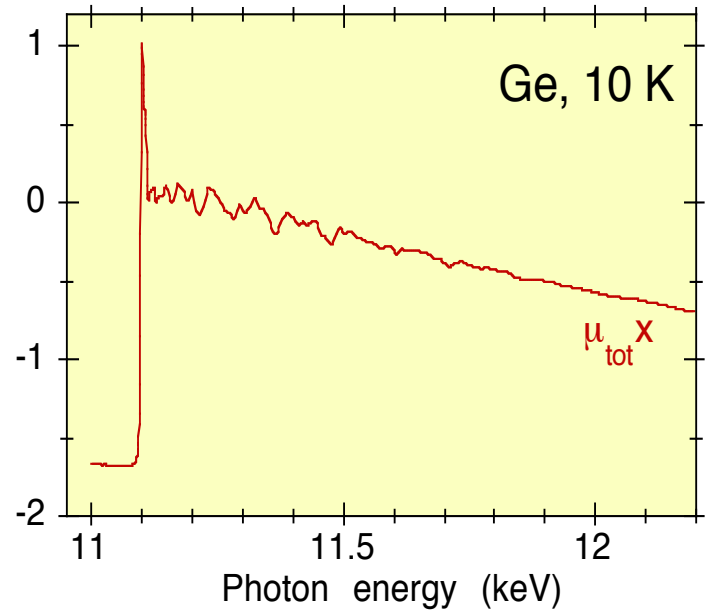
Le **XANES** sono sensibili al tipo di *legame chimico*.

EXAFS

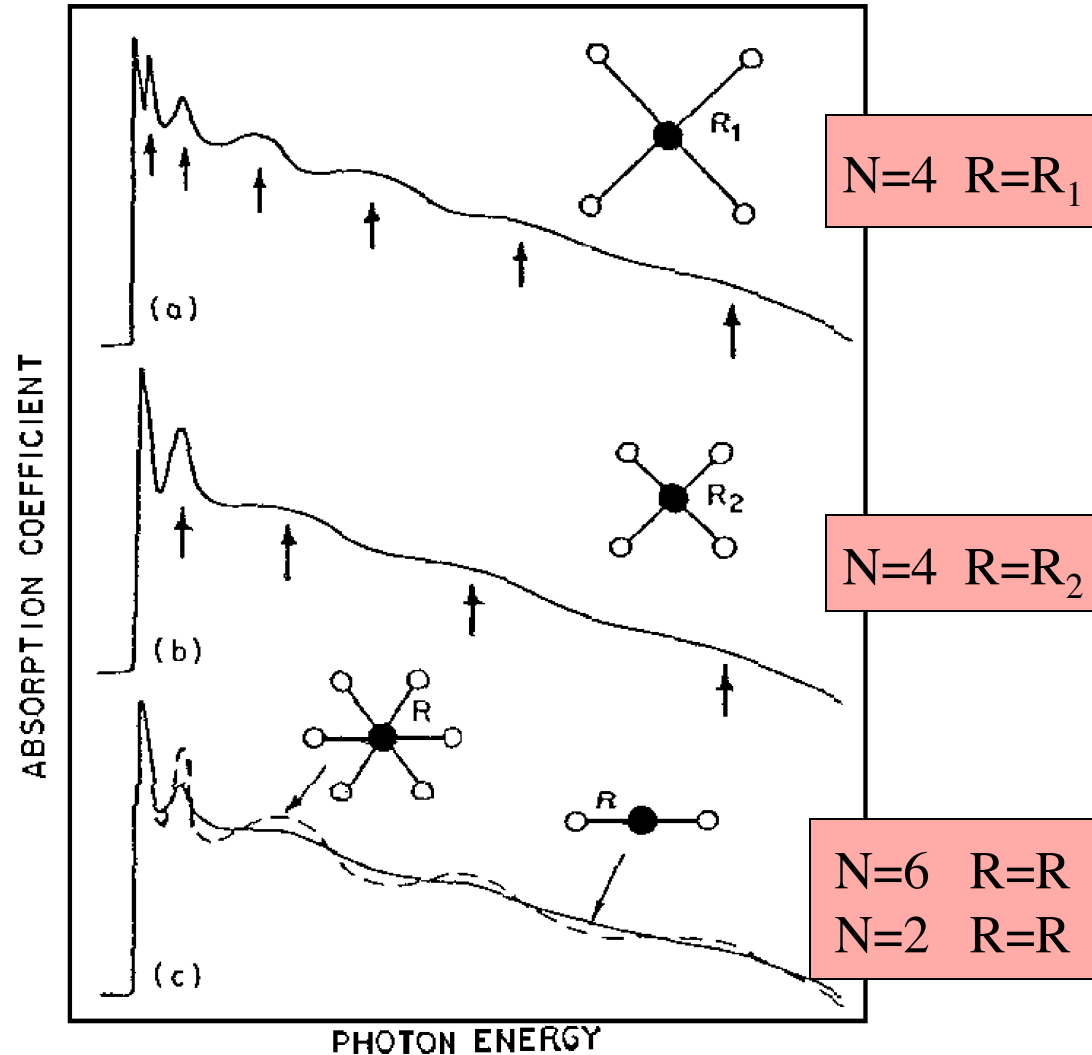
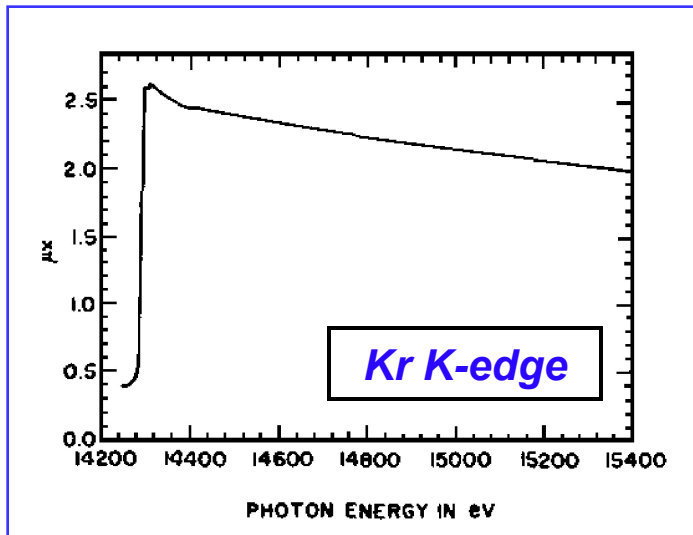
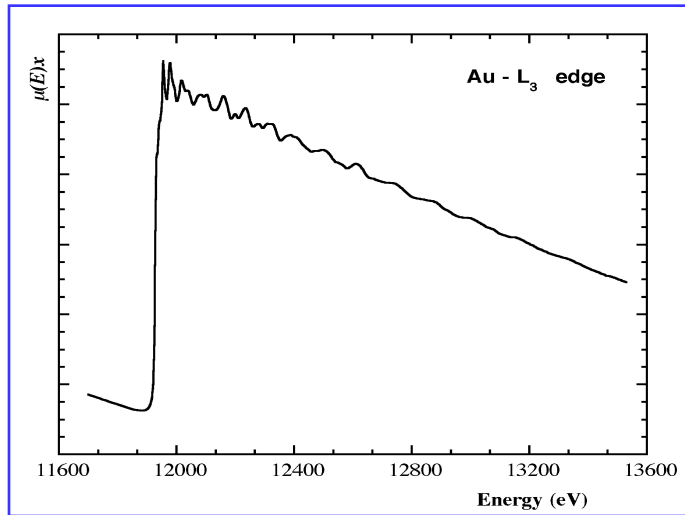
La parte che si estende lontano dalla soglia di assorbimento e' denominata **EXAFS** o **E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure

La struttura EXAFS e' in grado di fornire informazioni sulle **distanze** interatomiche tra l'atomo assorbitore e i suoi vicini (**R**), sul tipo e **numero** di vicini (**N**), sul loro **disordine** termico e strutturale (σ^2) e anche sugli **angoli di legame**.

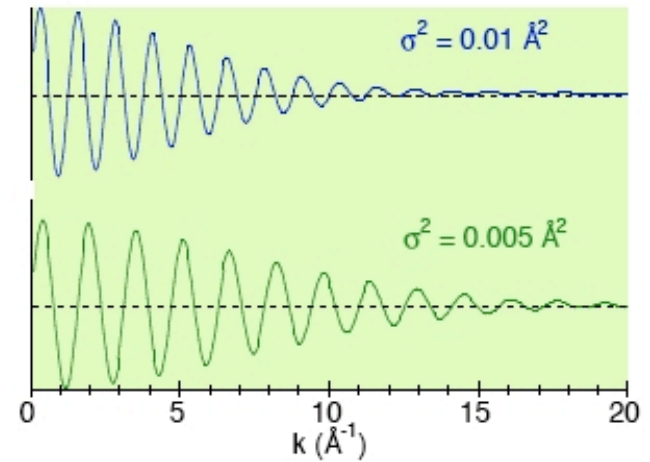
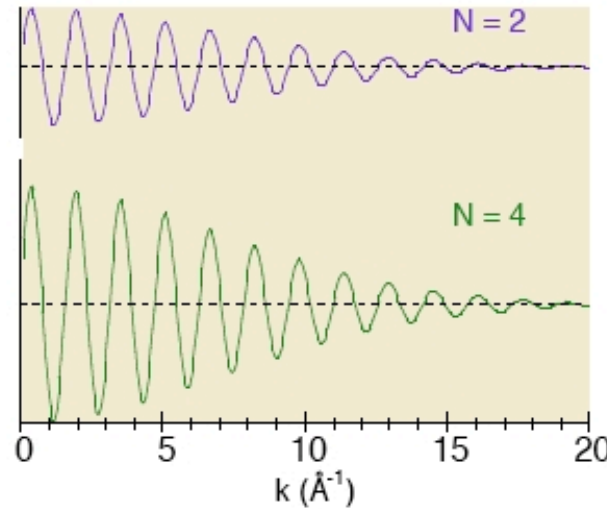
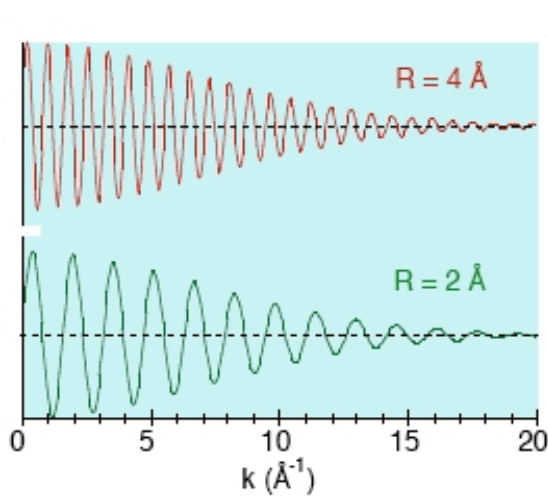
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$



Informazioni strutturali e osservazione dei dati



Informazioni strutturali



Frequency



Inter-atomic
distance

R

Amplitude



Coordination
number

N

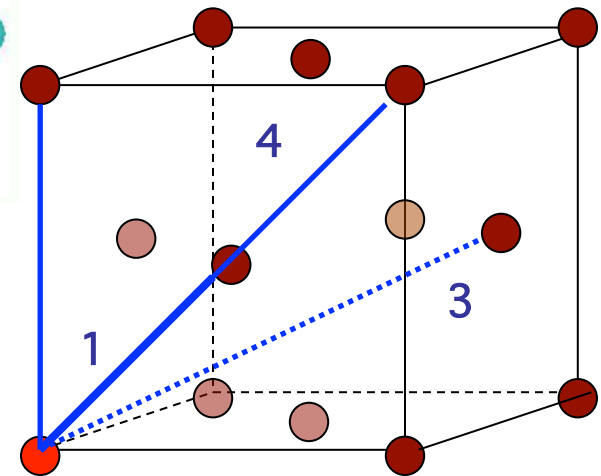
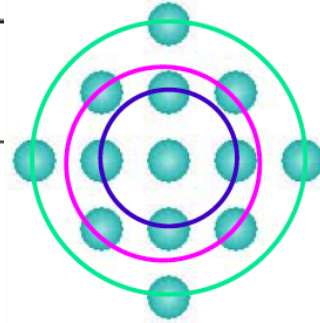
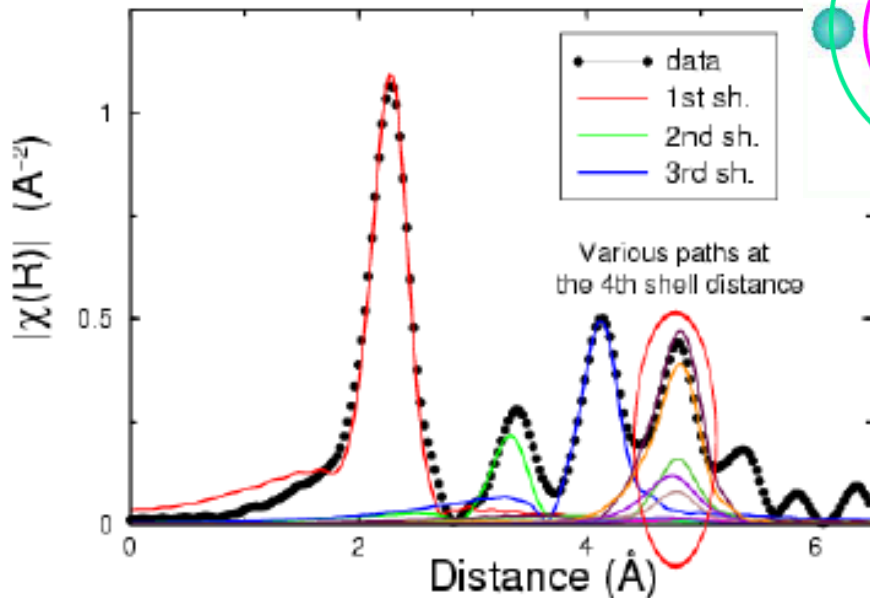
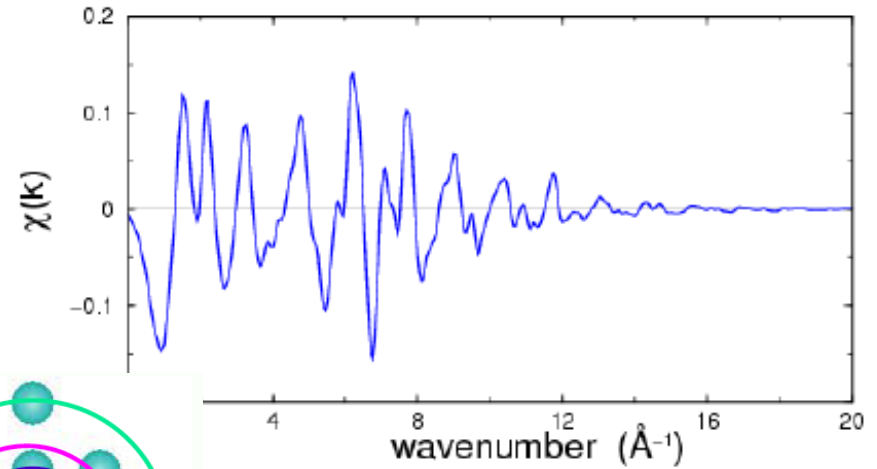
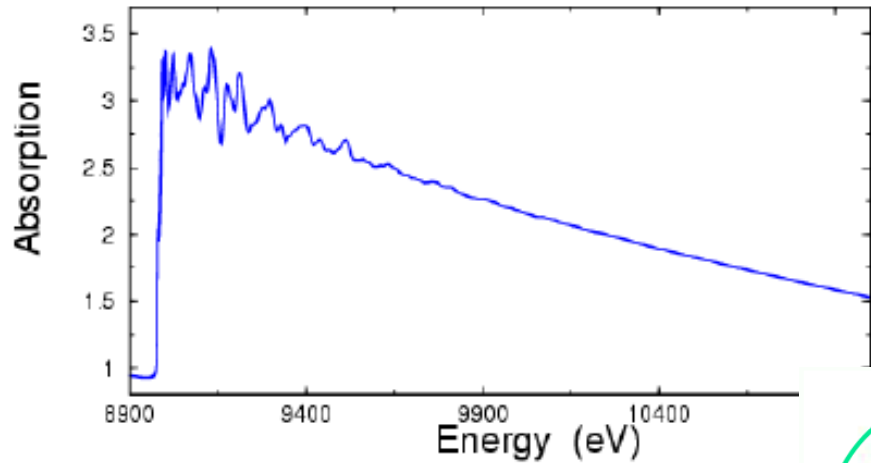
Damping



Disorder

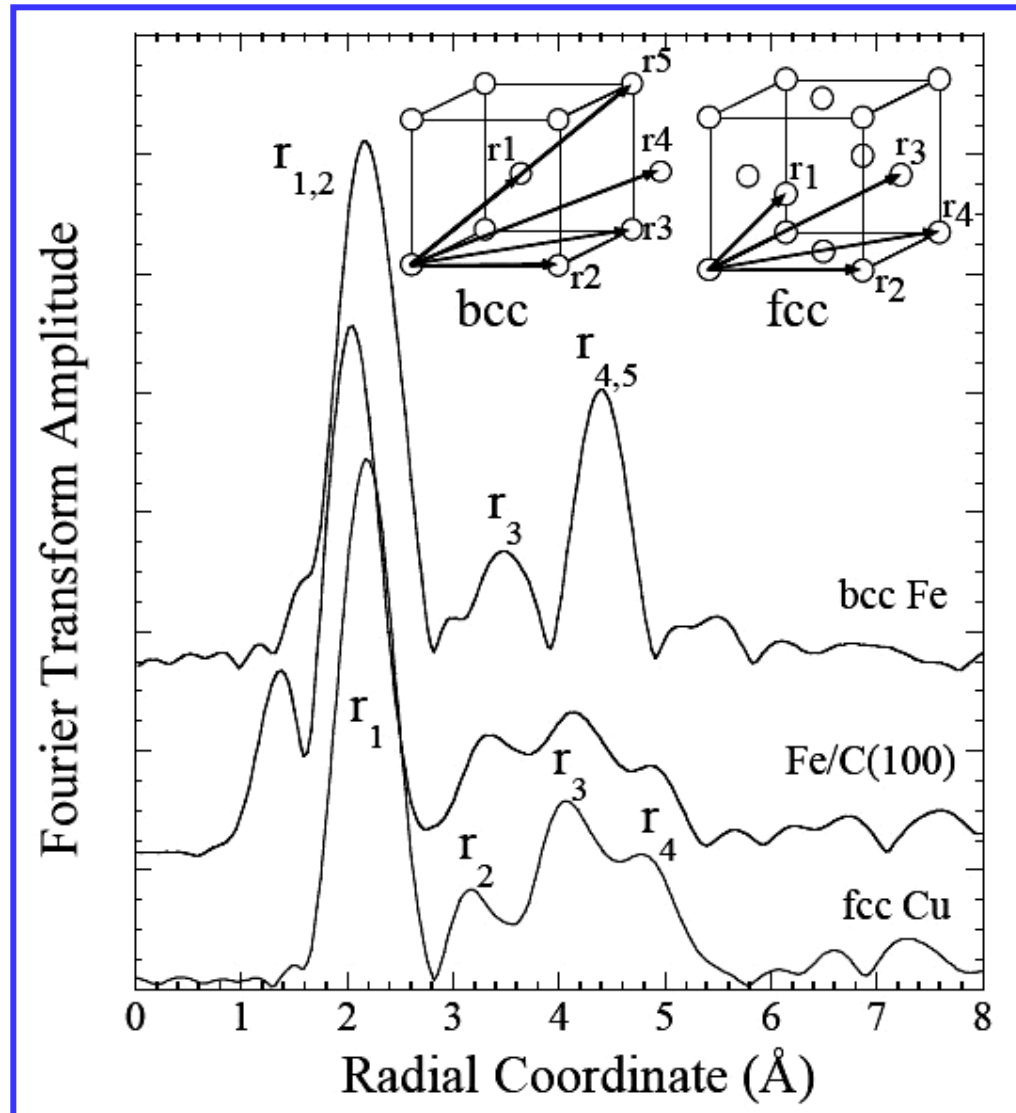
σ^2

EXAFS - Cenni di analisi dei dati



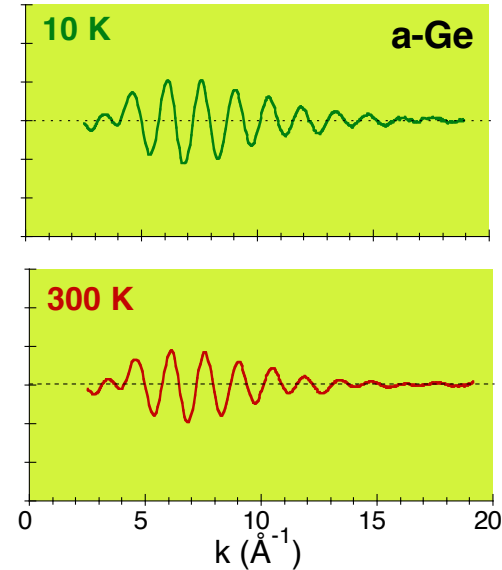
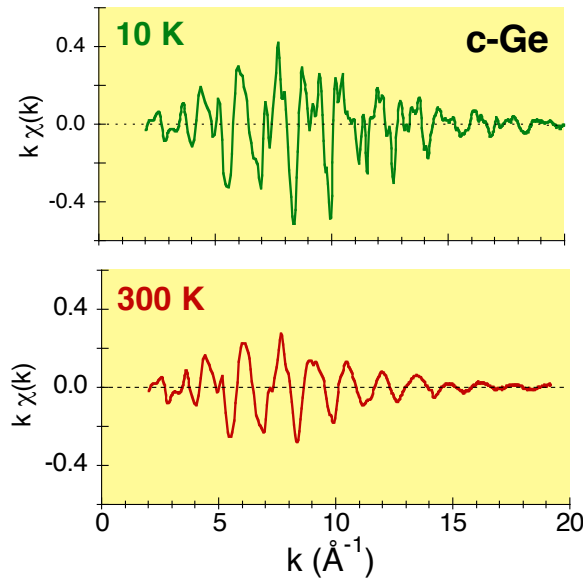
Rame metallico- Struttura cubica a facce centrate FCC

EXAFS - Cenni di analisi dei dati

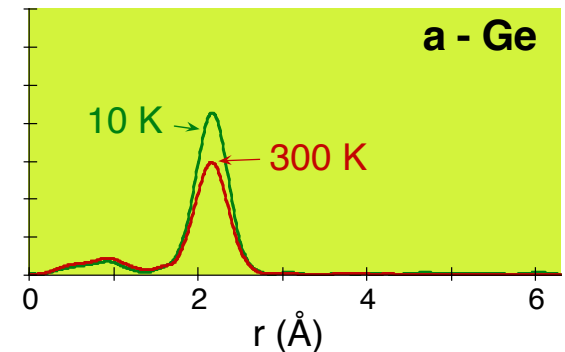
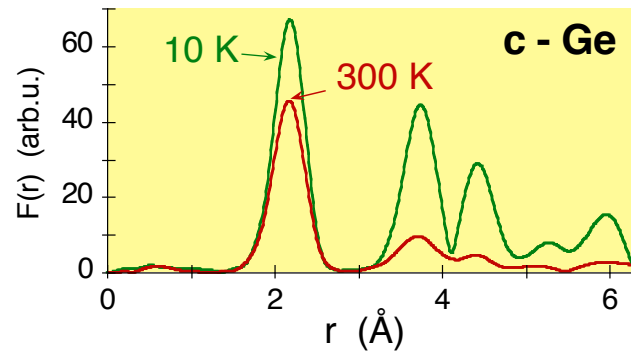


EXAFS - Cenni di analisi dei dati

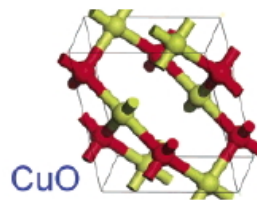
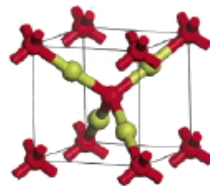
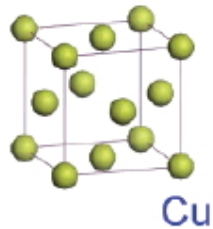
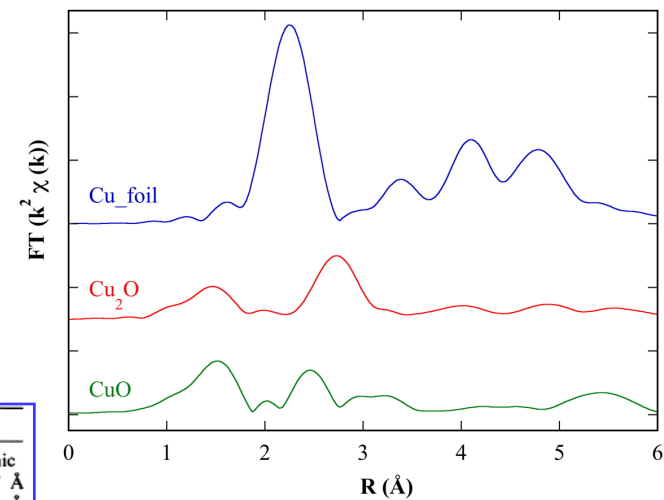
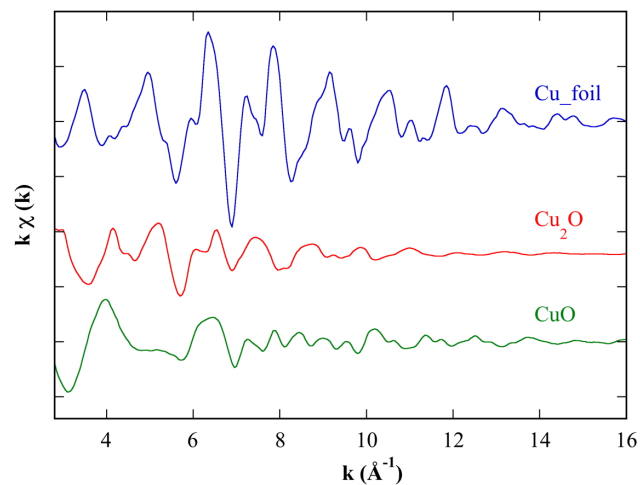
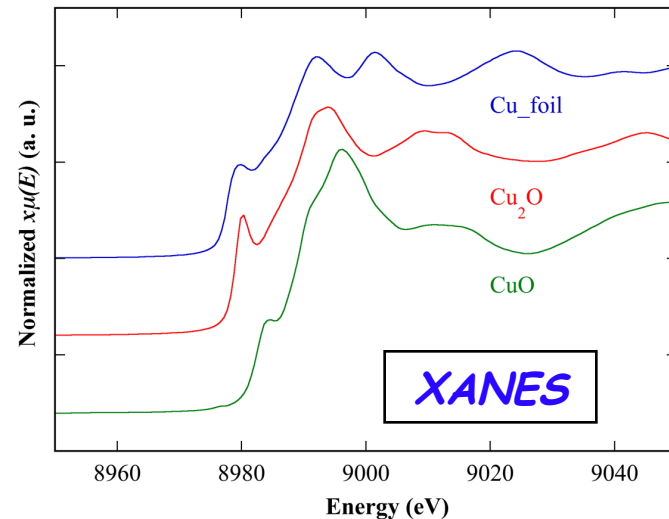
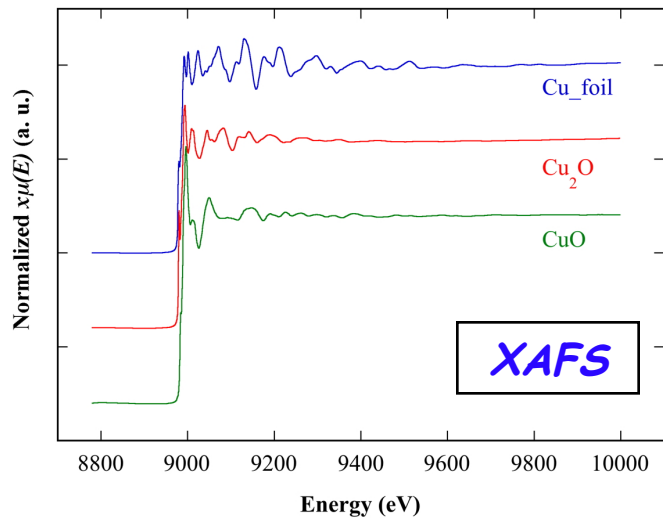
EXAFS signals



Fourier transforms



Cu Cu₂O CuO



Cu metal FCC $a = 3.61 \text{ \AA}$

	Cu ₂ O	CuO
Lattice parameter	Cubic $a = 4.27 \text{ \AA}$	Monoclinic $a = 4.6837 \text{ \AA}$ $b = 3.4226 \text{ \AA}$ $c = 5.1288 \text{ \AA}$ $\beta = 99.54^\circ$
Shortest distances		
$d_{\text{Cu-O}}$	1.84 \AA	1.95 \AA
$d_{\text{O-O}}$	3.68 \AA	2.62 \AA
$d_{\text{Cu-Cu}}$	3.02 \AA	2.90 \AA

Conclusioni

La ricerca scientifica basata su luce di sincrotrone deve molto del suo successo all'impatto che ha avuto in diverse discipline scientifiche.

Tra le "sfide" dei ricercatori per il XXIesimo secolo si possono inserire i seguenti campi:

- 1) ricerche nell'ambito delle nano-scienze e alle nano-tecnologie;*
- 2) gli esperimenti di pump-and-probe e, più in generale, degli studi risolti in tempo;*
- 3) la scienza in condizioni "estreme", con riferimento a variabili termodinamiche quali la pressione, la temperatura e a campi magnetici ed elettrici;*
- 4) biologia strutturale e funzionale;*
- 5) ricerche nel campo della materia soffice;*
- 6) sviluppo della microscopia tri-dimensionale, eventualmente risolta in tempo, con raggi X (imaging).*

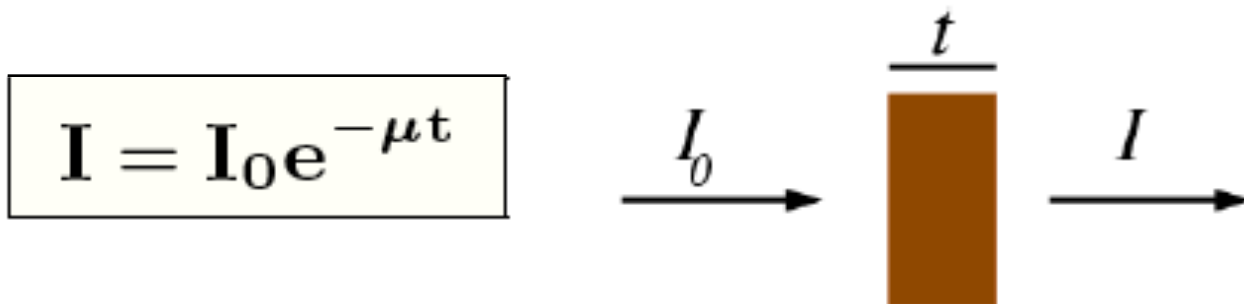
Riferimenti per approfondimenti

- <http://xafs.org/>
- http://alpha.science.unitn.it/~fisica1/raggi_x/
- <http://www.synchrotron-soleil.fr/Presse/Videos/VoyageAuCoeurAccelerateursSOLEIL>
- http://synchrotron.org.za/S@S2009/presentations/Briois_Valerie-XANES.pdf
- *I valori di μ_m possono essere trovati sul sito:*
http://henke.lbl.gov/optical_constants/

Appendici

- *Misure di assorbimento*
- *Water-window e raggi X molli*
- *Rivelatori per raggi X*
- *Camera ad ionizzazione*

Misure di assorbimento



Se si misura l'intensità della radiazione incidente sul campione I_0 e quella trasmessa dal campione di spessore t ossia I e se ne fa il logaritmo naturale, si ottiene:

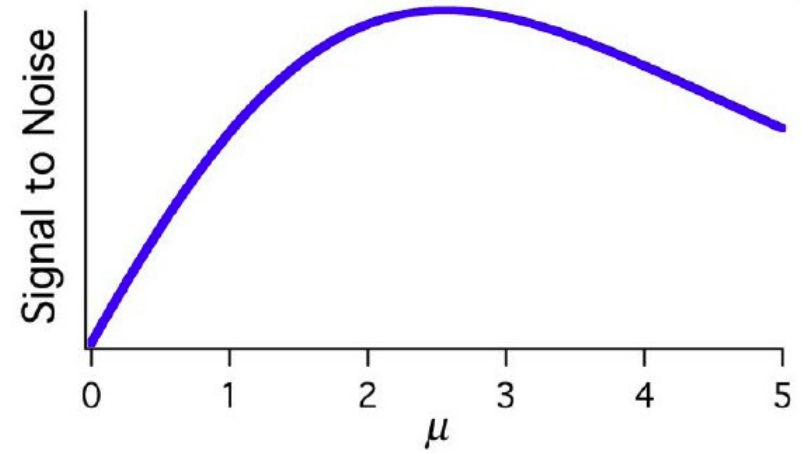
$$\mu(E)t = -\ln(I/I_0)$$

μ , ossia il coefficiente di assorbimento dipende fortemente dalla **energia** dei raggi X incidenti (E), dal **numero atomico** (Z), dalla **densità del materiale** (ρ) e dalla **massa atomica** (A).

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}$$

Cenni sulla preparazione del campione

Per misure in trasmissione bisogna avere campioni omogenei e di appropriato spessore ($\mu x \sim 1-2$ dove ora x è lo spessore del campione) ossia il campione non deve essere né troppo spesso né troppo sottile altrimenti il rapporto segnale/rumore non è ottimale. Il campione non deve avere buchi quindi usando polveri bisogna ridurre al minimo la dimensione dei grani.



$$\mu x = 2 = \mu_m \rho x = \ln(I_0 / I)$$

dove μ_m è il coefficiente di assorbimento di massa e ρ è la densità del materiale.

$$2 = \mu_m \rho x = \mu_m \frac{m}{V} x = \mu_m \frac{m}{A} \Rightarrow$$

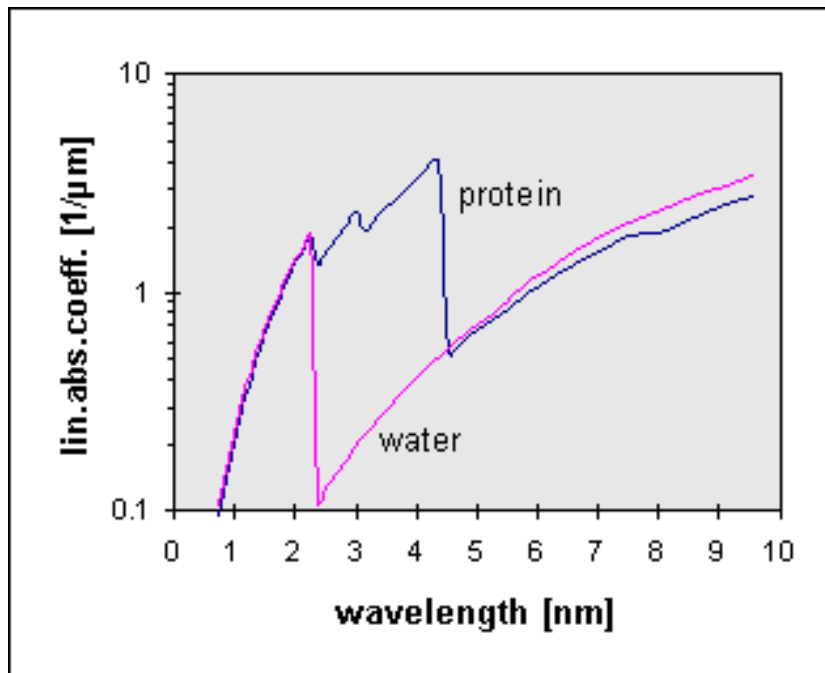
$$m = \frac{2A}{\mu_m}$$

La quantità in grammi m di campione da depositare su un supporto di area A .

Water-window e raggi X molli

Questo intervallo di energia include le **soglie di assorbimento K** (energie di legame delle soglie dei livelli di core' 1s) degli elementi della prima serie del sistema periodico: **carbonio** (285 eV), **azoto** (410 eV) e **ossigeno** (545 eV).

L'accessibilità a queste soglie con fasci di fotoni estremamente intensi, apre notevoli possibilità nello studio di materiali organici, polimerici e nei sistemi biologici.



Particolarmente importante è l'intervallo 300-500 eV (**water window**) dove il carbonio (ovvero i materiali organici) assorbe la radiazione e l'ossigeno (ovvero l'acqua) è trasparente.

Rivelatori per raggi X

Classificazione principale

CONTATORI

contano singoli fotoni di una certa energia

INTEGRATORI

generano segnali la cui ampiezza è proporzionale al flusso di fotoni

Scelta

Tipo di misura

Informazione

Flusso, energia, posizione, tempo, ...

Alcune proprietà' :

Efficienza di rivelazione

Frazione percentuale di fotoni che produce un segnale rivelabile rispetto al numero totale di fotoni che entrano nel rivelatore

Intervallo dinamico

Intervallo di livelli di segnale entro il quale il rivelatore fornisce una risposta lineare

Efficienza quantica

Numero di portatori di carica/fotone

Risoluzione

Rumore (noise)

Fluttuazioni del segnale rivelato dipendenti da cause diverse, che impongono un limite all'intensità minima di fotoni rivelabile

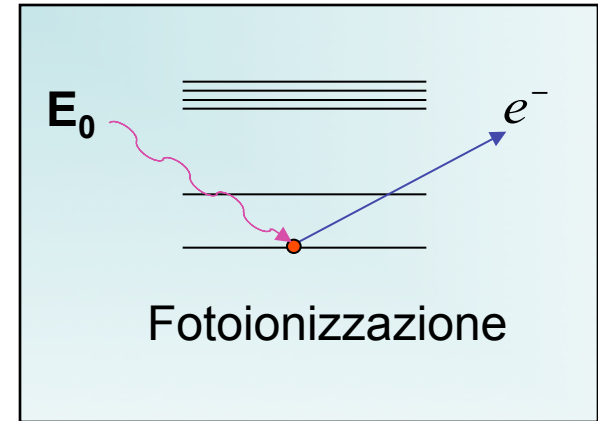
Integratori

INTEGRATORI

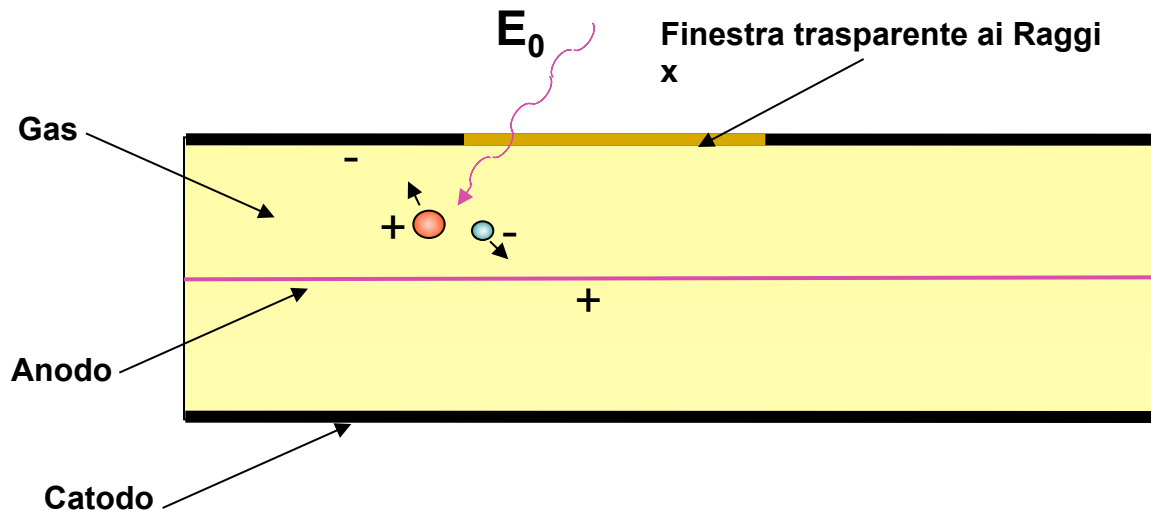
Caratteristiche principali

- Rumore di lettura
read out noise
- Elevata dinamica
- Sorgenti luminose

Processo primario: assorbimento



Rivelatori a gas: schema di principio

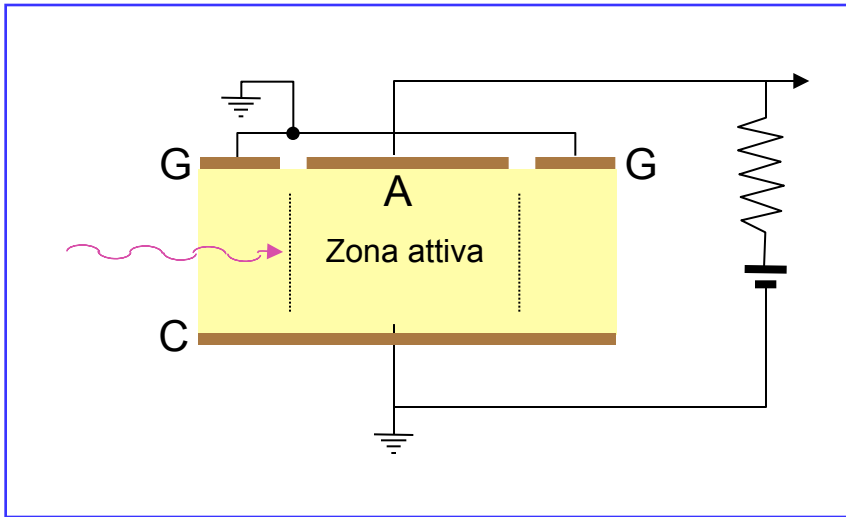


Assorbimento in un un gas \rightarrow ioni + elettroni

- Ione positivo
- Fotoelettrone di energia:

$$E = E_0 - E_b$$

Camera ad ionizzazione



G - anello di guardia
A - Anodo
C - catodo

L' **anello di guardia** riduce le distorsioni del campo elettrico ai confini della regione attiva. Gli **elettroni prodotti** dalla ionizzazione vengono **raccolti dall'anodo**.

Gli **ioni**, che hanno una mobilità molto minore di quella degli elettroni vengono raccolti dal **catodo**

La scelta del gas e della finestra viene ottimizzata in funzione dell'**intervallo di lunghezze d'onda di operazione** del rivelatore

Numero, N , di coppie elettrone-ione prodotte:

$$N \cong \frac{E}{\langle V_i \rangle}$$

Nel caso il **flusso di fotoni** sia **completamente assorbito** entro la camera la **corrente misurata, i** , e':

$$\langle V_i \rangle$$

Potenziale di ionizzazione efficace, cioè un valor medio tra i potenziali di ionizzazione di più elettroni dello stesso atomo

$$i = N e = I_0 T \gamma e$$

I_0 - intensità della radiazione incidente (ph/s)

T - trasmittanza della finestra

γ - efficienza di fotoionizzazione del gas (elettroni/ph)