

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica

Studio mediante spettroscopia di
assorbimento di raggi X
con luce di sincrotrone di cluster di
argento su ceria

Tesi di Laurea in Fisica della Materia

Relatore:
Chiar.mo Prof.
Federico Boscherini

Presentata da:
Lia Talozzi

Federico Boscherini

2^o Sessione
Anno Accademico 2012/2013

 I N D I C E

Introduzione	3
Capitolo 1 : Luce di sincrotrone	4
1.1 Anelli di accumulazione e beamline	4
1.2 Proprietà luce di sincrotrone: collimazione naturale, elevata brillantezza , spettro di emissione, polarizzazione e struttura temporale pulsata del magnete curvante	6
Capitolo 2: Interazione raggi X-materia	11
2.1 Assorbimento fotoelettrico, diffusione elastica ed anelastica.....	11
2.2 Sezione d'urto dei processi di interazione raggi X-materia: coefficiente di attenuazione lineare μ e soglie di assorbimento	14
2.3 Struttura fine dello spettro di assorbimento	18
Capitolo 3 : Ottica per raggi X e apparato strumentale	20
3.1 Indice di rifrazione raggi X: modello oscillatore armonico smorzato.....	20
3.2 Specchi riflettenti per raggi X	22
3.3 Monocromatore	23
3.4 Rivelatore a semiconduttore	25
Capitolo 4 : Introduzione all'esperienza	27
4.1 Campioni analizzati.....	27
4.2 Configurazioni di acquisizione	27
4.3 Misure	29
4.4 Spettri in fluorescenza	30
4.5 Spettri EXAFS	33
4.6 Metodo di Fourier	36
4.7 Reticolo cristallino	37
Conclusioni	41
Appendice: reticolo reciproco ed indici di Miller	42
Bibliografia	44
Ringraziamenti	45

INTRODUZIONE

Si vuole studiare la struttura atomica dei cluster di argento su ceria e a tal fine si è utilizzata la spettroscopia di assorbimento di raggi X con luce di sincrotrone. Le misure sono state effettuate all' ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) di Grenoble, nella beamline GILDA (General Purpose Italian beamline for Diffraction and Absorption). Ho partecipato in prima persona a questa attività sperimentale e ho avuto modo di apprezzare tale ambito di ricerca.

Inizialmente si tratta la produzione di luce di sincrotrone, passando per gli anelli di accumulazione ed arrivando alle beamline. Queste comprendono l'apparato ottico, la strumentazione per le misure di assorbimento e la cabina di controllo. Dalle trasformazioni di Lorentz ricaviamo che la collimazione naturale è una proprietà della luce di sincrotrone, infatti gli elettroni che girano nell'anello principale hanno velocità relativistiche. Vediamo come può essere sfruttata questa potenzialità e che vantaggi comporta l'elevata brillantezza del fascio. Studiamo lo spettro di emissione dei magneti curvanti, il grado di polarizzazione e la struttura temporale pulsata.

Nel *capitolo 2* quantifichiamo in termini di sezione d'urto i processi di interazione dei raggi X con la materia quali l'assorbimento fotoelettrico, la diffusione elastica ed anelastica. L'emissione di fluorescenza che rileviamo è infatti un processo di diseccitazione conseguente all'assorbimento di un fotone. Sono le transizioni atomiche che identificano la radiazione e che ci permettono di capire la composizione dei campioni. La soglia di assorbimento ha infatti una corrispondenza univoca con il numero atomico.

Per quanto riguarda l'apparato ottico si usa la riflessione totale esterna per convogliare il fascio e lo si focchetta tramite specchi curvati. L'indice di rifrazione dei raggi X è $n \approx 1$ e gli effetti di rifrazione sono molto deboli. Il monocromatore è composto da un doppio cristallo di silicio, ci permette di selezionare la soglia energetica di acquisizione e ha una risoluzione $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$. Per energie di 6keV il rivelatore a germanio iperpuro può raggiungere una risoluzione di 130eV. Siamo quindi in grado di quantificare la variazione ondulatoria del coefficiente di attenuazione lineare μ , ottenendo lo spettro EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Nel nostro caso è stato selezionato il K-edge dell'argento. Si sono ripetute le misure per diversi spessori equivalenti di Ag (1.5Å, 0.7Å, 0.2Å, 0.1Å) e sono state utilizzate due configurazioni di acquisizione. Dall'analisi degli spettri EXAFS è possibile determinare la distanza interatomica con una precisione che arriva al centesimo di Å (10^{-10} m). Per raggiungere questo risultato utilizziamo il metodo di Fourier e le proprietà del reticolo cristallino cercando di capire il comportamento fisico dei cluster. La ricerca in cui si inserisce questo esperimento cerca infatti di comprendere la struttura atomica dei cluster e le interazioni tra argento e substrato di ceria.

1. LUCE DI SINCROTRONE

1.1 Anelli di accumulazione e beamline

All'ESRF di Grenoble la sonda utilizzata per indagare la materia è la luce di sincrotrone, ovvero raggi X. Questi hanno lunghezza d'onda λ :

$$0.1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$$

Per avere una stima di ordini di grandezza consideriamo $\lambda_{X\text{-ray}} \sim 1 \text{ \AA}$ e otteniamo:

$$E_{X\text{-ray}} \sim 10 \text{ KeV}$$

Specifichiamo che si definiscono "hard X-ray" le radiazioni che vanno da 1 a circa 100 KeV e "soft X-ray" quelle con energia compresa tra 100 eV e 1 KeV. Il principio alla base della produzione della luce di sincrotrone è la generazione di una radiazione elettromagnetica da parte di una carica accelerata, la carica in oggetto sono elettroni relativistici e l'accelerazione è dovuta alla traiettoria circolare che compiono.

In una prima fase vengono estratti elettroni da un catodo ed accelerati linearmente. Un primo anello, booster (vedi figura 1.1), fa raggiungere l'energia cinetica desiderata agli elettroni per poi passare nell'anello di accumulazione principale. Sono le cavità RF che mantengono costante l'energia degli elettroni tramite la produzione di onde radio, gli elettroni vengono così raggruppati in pacchetti o "Bunches".

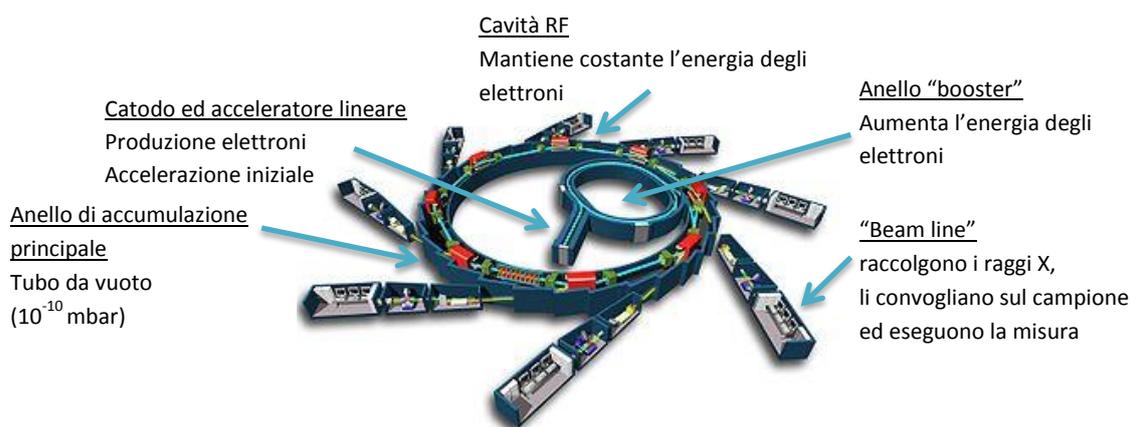


FIGURA 1. 1 : ANELLO DI ACCUMULAZIONE ED ELEMENTI COSTRUTTIVI

In questo modo gli elettroni hanno raggiunto velocità relativistiche ($v \approx c$) e si presentano come un fascio che si muove in una traiettoria rettilinea in un vuoto molto spinto di 10^{-10} mbar. Vengono poi curvati sotto l'azione di un campo magnetico perpendicolare al fascio prodotto da "Bending Magnet". La traiettoria degli elettroni raggiunge un raggio di curvatura dell'ordine di 10m.

Se consideriamo infatti un elettrone di carica e e velocità \vec{v} immerso in un campo magnetico \vec{B} costante ed uniforme, sarà soggetto alla forza di Lorentz : $\vec{F} = -e (\vec{v} \times \vec{B})$. L'elettrone di massa m_e percorrerà con velocità v un'orbita circolare di raggio $R = \frac{m_e v}{eB}$, prendendo in considerazione un elettrone relativistico si ha: $R = \frac{\gamma m_e v}{eB}$.

Con: $\gamma = 12000$, $B = 1T$, $m_e \approx 10^{-30}kg$, $e \approx 1.6 \cdot 10^{-19}C$, $v = c$, otteniamo:

$$R \approx 23 m$$

Gli elettroni dopo essere stati curvati continuano a muoversi in un cammino rettilineo per poi riessere sottoposti all'azione del campo magnetico. La traiettoria più che circolare assomiglierà ad un poligono. Gli stessi elettroni circoleranno per ore o giorni generando raggi X nella direzione tangente all'orbita, gli elettroni risentono di un'accelerazione centripeta e generano un'onda elettromagnetica.

Con il fine di far incidere tale radiazione nei campioni da analizzare, sono state costruite delle "beamline" in direzione tangente all'anello di accumulazione principale. Il fascio viene convogliato con ottiche specifiche, poiché gli effetti di rifrazione dei raggi X sono molto deboli, come vedremo nel *capitolo3*, è quindi difficile far deviare il fascio ed a questo scopo si usano prevalentemente specchi riflettenti.

Quello dell'ottica dei raggi X è un campo di ricerca tuttora aperto. Si sta studiando ad esempio anche come creare delle lenti per i raggi X, un materiale molto usato in questo ambito è il Berillio a causa del suo basso numero atomico, quindi una bassa capacità di assorbire i raggi X. Per la luce di sincrotrone sono infatti usate finestre in Berillio.

Nel caso particolare della beamline GILDA il campo magnetico utilizzato è di:

$$B = 0.8 T$$

l'energia dello spettro elettromagnetico spazia da:

$$E = 5 KeV \text{ a } E = 55 KeV$$

si ha così un flusso medio di:

$$\varphi = 10^{11} \frac{\text{fotoni}}{s}$$

con l'uso dei monocromatori si ha una risoluzione:

$$\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-5} / 10^{-4}$$

La beamline è divisa in cabine chiamate “hutch” : nella prima è presente l’apparato ottico, nella seconda c’è la strumentazione per gli esperimenti di assorbimento e la terza è per il controllo della strumentazione ed analisi dati (vedi figura 1.2) .

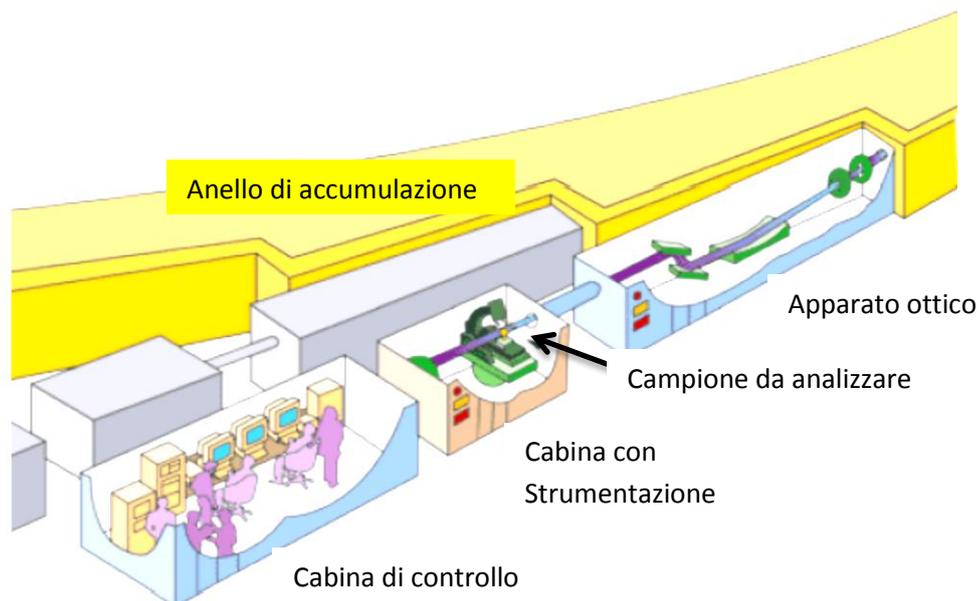
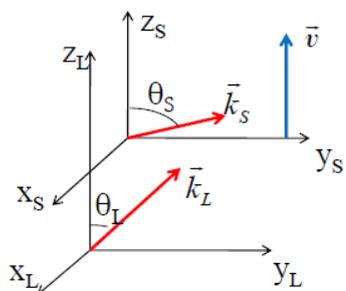


FIGURA 1. 2 : UNA TIPICA BEAMLIN

1.2 Proprietà luce di sincrotrone: collimazione naturale, elevata brillantezza , spettro di emissione, polarizzazione e struttura temporale pulsata del magneti curvante

Analizziamo ora le proprietà fondamentali della luce di sincrotrone. Applichiamo le trasformazioni di Lorentz a \vec{k} , vettore d'onda della radiazione generata. Consideriamo due sistemi di riferimento inerziali (figura 1.3), quello del laboratorio da cui si osserva la radiazione (L) e quello della sorgente (S), che si muove rispetto ad L alla velocità istantanea \vec{v} a cui viaggia l'elettrone.



$$x_S = x_L$$

$$y_S = y_L$$

$$z_S = \gamma (z_L - \beta ct_L)$$

$$ct_S = \gamma (-\beta z_L + ct_L)$$

FIGURA 1. 3 : A SINISTRA È RAPPRESENTATO IL SISTEMA DI RIFERIMENTO SOLIDALE ALLA SORGENTE (S) E QUELLO DEL LABORATORIO (L), A DESTRA LE TRASFORMAZIONI DI LORENZ.

La fase dell'onda emessa è uno scalare, ovvero un invariante relativistico. Imponendo questa condizione otteniamo:

$$\tan \vartheta_L = \frac{\sin \theta_S}{\gamma (\cos \theta_S + \beta)}$$

con i fattori relativistici $\beta = \frac{v}{c}$ e $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$.

Notiamo che all'aumentare di γ , ϑ_L tenderà a diminuire. Come mostrato in *figura 1.4* la radiazione verrà osservata in un cono di apertura $\approx \frac{1}{\gamma}$, che è il termine predominante.

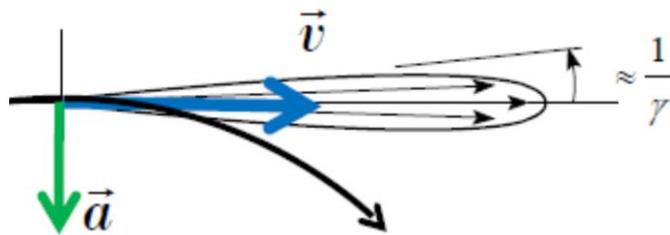


FIGURA 1. 4 : DISTRIBUZIONE ANGOLARE DELLA LUCE DI SINCROTRONE

Abbiamo quindi una collimazione naturale della radiazione emessa, si forma infatti un cono di emissione con un'apertura di $\approx 10^{-4} rad$ che ha come asse la velocità istantanea. La radiazione è quindi emessa tangenzialmente all'orbita.

La collimazione spontanea della luce di sincrotrone però è sfruttata soltanto nel piano verticale, in quello orizzontale infatti il fascio passa in opportune fenditure e viene quindi raccolta la radiazione emessa non da un singolo punto, ma da un arco di circonferenza. Come mostrato in *figura 1.5* avremo un $\Delta\vartheta \neq 0$ e con $\Delta\vartheta > \frac{1}{\gamma}$.

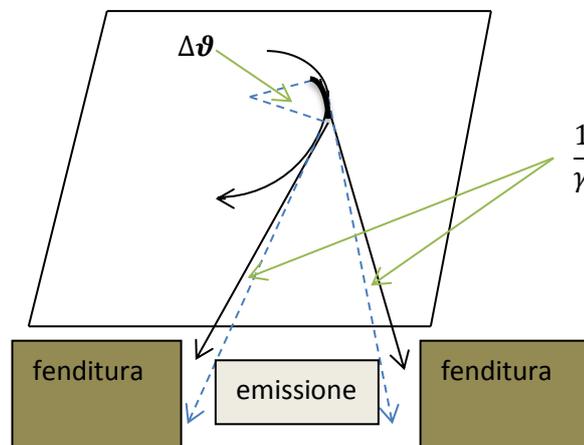


FIGURA 1. 5: EMISSIONE DI UN ARCO DI ORBITA

Un'altra caratteristica della luce di sincrotrone è l'elevata brillantezza. Si definisce brillantezza:

$$\text{brillantezza} = \frac{\text{fotoni/s}}{(\text{mrad})^2 (\text{mm}^2) (0.1\% \text{ bandwidth})}$$

dove al denominatore l'angolo in mrad corrisponde alla divergenza del fascio. La brillantezza descrive infatti la dispersione sia verticale che orizzontale rispetto alla direzione di propagazione, fornisce quindi informazioni sulla collimazione del fascio. L'unità di area si riferisce all'area della sorgente, quindi minore è il focus del fascio minore sarà la dimensione dell'immagine che otteniamo. Il coefficiente relativo alla banda di energia considerata è fisso ed è relativo alle caratteristiche dei cristalli monocromatori utilizzati. Quindi una elevata brillantezza ci permette di avere un maggior numero di fotoni sul campione, un'immagine più piccola e una minore divergenza del fascio sul campione.

La brillantezza è una quantità invariante se consideriamo di utilizzare dei sistemi ottici ideali, nel caso ci siano imperfezioni nel sistema ottico la brillantezza può solo diminuire. Questa è una conseguenza del teorema di Liouville per la meccanica classica, infatti la diminuzione dell'area interessata causa un aumento della divergenza angolare e viceversa. La brillantezza della luce di sincrotrone è molto maggiore di quella dei tubi a raggi X e la piccola divergenza angolare permette di utilizzare gli specchi e monocromatori.

Consideriamo ora la traiettoria dell'elettrone relativistico sotto l'azione del campo magnetico del "Bending Magnet" e vediamo come sia possibile fare una stima dello spettro energetico emesso. Consideriamo la radiazione irradiata da un elettrone che percorre un arco di circonferenza di apertura $\frac{2}{\gamma}$, stimiamo la durata dell'impulso che registra il rivelatore e otteniamo:

$$\Delta t = \frac{4}{3} \frac{m_e}{eB} \frac{1}{\gamma^2}$$

applicando il principio di indeterminazione $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ ricaviamo una stima dell'estensione energetica dello spettro:

$$\Delta E \geq \frac{3}{4} \frac{\hbar e B}{m_e} \gamma^2$$

ad esempio con $\gamma = 10^4$ e $B = 1T$ troviamo che $\Delta E \approx 10 \text{ KeV}$.

Lo spettro di emissione del magnete curvante è una curva il cui parametro fondamentale è l'energia critica E_C , come mostrato in *figura 1.6*.

E_C descrive l'estensione energetica dello spettro e determina anche il suo valore principale. Divide a metà lo spettro di potenza emessa: $E_C = 2 \frac{\hbar}{\Delta t}$ e si ha quindi:

$$E_C = \frac{3}{2} \frac{\hbar e B}{m_e} \gamma^2$$

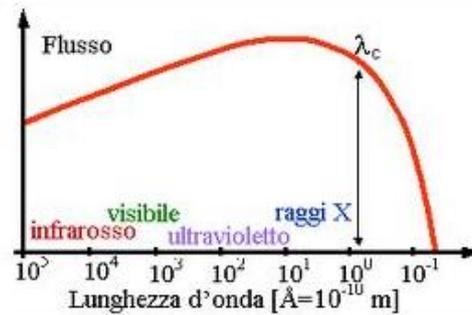


FIGURA 1. 6: SPETTRO DI EMISSIONE DEL MAGNETE CURVANTE

Un'utile forma è la seguente:

$$E_c \text{ (KeV)} = 0.665 E^2 \text{ (GeV)} B \text{ (T)}$$

si può così ottenere il valore dell'energia critica conoscendo il valore dell'energia degli elettroni (E) e del campo magnetico applicato (B), ad esempio con $E = 6 \text{ GeV}$ e $B = 1 \text{ T}$ otteniamo $E_c \approx 20 \text{ KeV}$.

Per quanto riguarda la polarizzazione, nel piano orizzontale sarà sempre lineare. Il vettore \vec{E} della radiazione elettromagnetica giace sempre nel piano che contiene il vettore accelerazione \vec{a} e la direzione d'osservazione \hat{n} . Possiamo descrivere la posizione della radiazione rispetto il piano dell'orbita con un angolo di elevazione ψ (vedi figura 1.7). All'aumentare di ψ la polarizzazione diventa circolare, ma il flusso cala e quindi abbiamo un elevato grado di polarizzazione della radiazione emessa da magnete curvante.

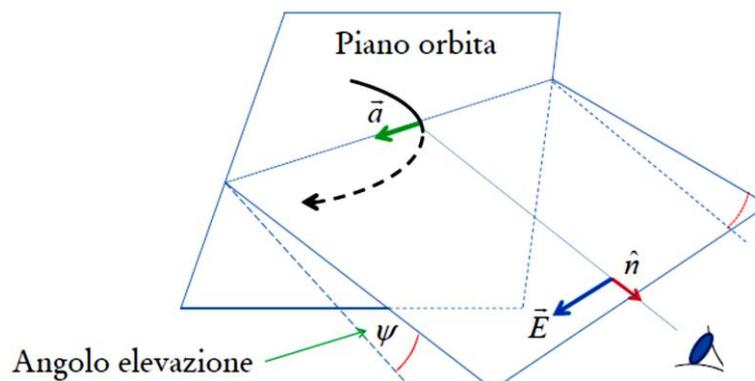


FIGURA 1. 7: POLARIZZAZIONE DEL MAGNETE CURVANTE

Se l'elettrone irraggia durante il suo moto, dopo pochi giri non rimarrebbe più in orbita, per la conservazione dell'energia, ma grazie alle cavità a radiofrequenza (RF) questa perdita di energia viene compensata.

Poichè gli elettroni vengono disposti in pacchetti, la corrente sarà determinata da una struttura temporale pulsata (figura 1.8).

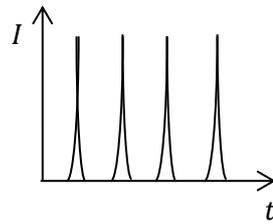


FIGURA 1. 8: STRUTTURA TEMPORALE PULSATA DELLA CORRENTE IN FUNZIONE DEL TEMPO

La carica totale orbitante infatti determina una corrente accumulata di 50 – 300 mA e l'intervallo di tempo tra gli impulsi dipende da quanti pacchetti siano effettivamente riempiti:

$$\Delta t_{min} = \frac{\text{circonferenza}}{c} \sim 2.9 \mu s$$

se consideriamo un solo pacchetto , mentre se tutti i pacchetti sono tutti occupati:

$$\Delta t_{max} = \frac{1}{\text{frequenza cavit\`a RF}} \sim 2.8 ns$$

2. INTERAZIONE RAGGI X-MATERIA

2.1 Assorbimento fotoelettrico, diffusione elastica ed anelastica

Analizziamo ora il processo di interazione raggi X-materia. Da un punto di vista quantistico le onde elettromagnetiche della fisica classica corrispondono a fotoni di determinata energia, con un momento lineare ed angolare definito, e secondo la legge di De Broglie si ha:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Immaginiamo quindi il fotone come un quanto del campo elettromagnetico di energia:

$$E = \hbar\omega$$

Un fotone viene assorbito quando incide in un campione, interagisce con gli elettroni e cede tutta la sua energia. Facendo un'approssimazione supponiamo che l'energia ceduta dal fotone sia assorbita da un singolo elettrone, questo essendo ora più energetico compie una transizione ad un livello atomico più alto o ad uno stato non legato. Quest'ultimo è il caso della ionizzazione, vengono quindi emessi fotoelettroni che hanno energia cinetica:

$$K_{\text{fotoelettrone}} = \hbar\omega_{\text{in}} - E_B$$

dove E_B è l'energia di legame dell'elettrone con il nucleo .

A seguito di questa transizione si creano però delle lacune nella struttura atomica che vengono riempite in un breve tempo da elettroni con energia più alta, i quali compiono una transizione verso i livelli energetici più bassi, come mostrato in *figura 2.1* . L'energia in eccesso può essere emessa sotto forma di radiazione fluorescente oppure può essere emesso un elettrone Auger.

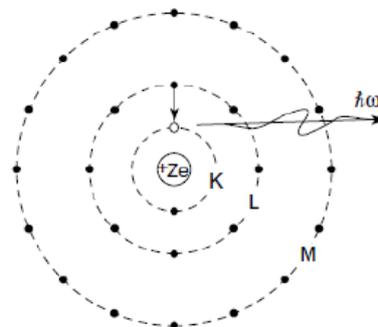


FIGURA 2. 1 : ASSORBIMENTO FOTOELETTRICO ED EMISSIONE DELLA RADIAZIONE DI FLUORESCENZA

Nel caso dell'emissione in fluorescenza non tutte le transizioni tra i vari livelli energetici sono consentite, quelle possibili sono mostrate in *figura 2.2*. Notiamo che oltre alle shell principali¹ sono presenti delle subshell dovute ad uno splitting delle linee energetiche. Questo avviene al variare del numero quantico l relativo al momento angolare orbitale, e al variare di j momento angolare totale. Definiamo $j = l + s$ dove s è il momento angolare relativo al contributo dello spin. Le transizioni possibili devono quindi soddisfare le regole di selezione:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$$

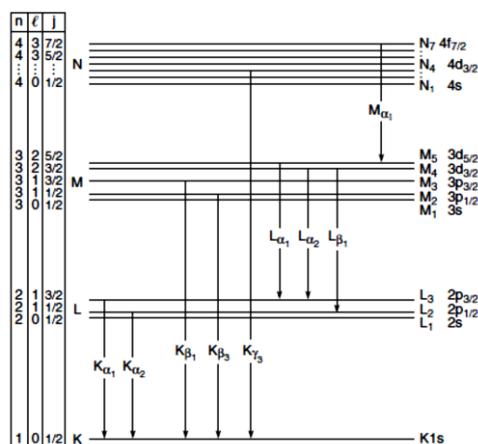


FIGURA 2. 2 : NOMENCLATURA DELLE RIGHE DI FLUORESCENZA

Un esempio di transizione Auger è mostrato in *figura 2.3*. Usando la nomenclatura: (lacuna)(primo elettrone)(secondo elettrone) indichiamo questa transizione come "KLL". In questo caso viene eccitato un elettrone appartenente alla shell K, dove si forma una lacuna che viene colmata da una transizione di un elettrone da L a K, a cui segue l'emissione di un altro elettrone appartenente alla shell L. L'elettrone emesso è detto Auger e avrà energia cinetica:

$$K_{Auger} = 2E_L - E_K$$

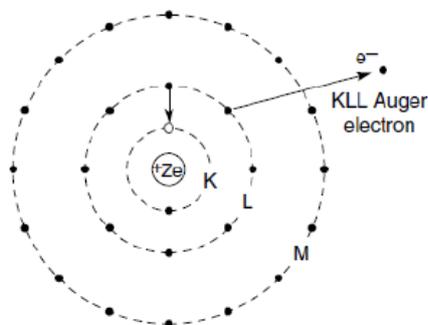


FIGURA 2. 3 : ASSORBIMENTO FOTOELETTRICO ED EMISSIONE DI UN ELETTRONE AUGER

¹ K per n=1, L per n=2, M per n=3, N per n=4

La “Auger Electron Spectroscopy” è una tecnica che permette ad esempio di misurare la composizione di un campione in superficie.

I processi di diseccitazione sono particolarmente complicati negli atomi a più elettroni per il fatto che possono verificarsi più interazioni ed essere coinvolti singoli elettroni o più elettroni. Lo studio della fluorescenza è uno dei metodi di indagine più comuni tra i processi di diseccitazione.

In *figura 2.4* rappresentiamo il processo di fotoemissione per quanto riguarda un singolo atomo e nei solidi, è infatti quest’ultimo caso che ci si presenta negli esperimenti. Notiamo che gli elettroni meno legati formano delle bande che rappresentano un intervallo energetico con un enorme densità di livelli occupabili; nel caso dei metalli è presente un’unica banda di conduzione, mentre nel caso degli isolanti e dei semiconduttori si crea una banda di valenza ed una di conduzione. In questa schematizzazione compiamo comunque l’approssimazione di considerare la transizione per un singolo elettrone appartenente ad un livello profondo o di “core” .

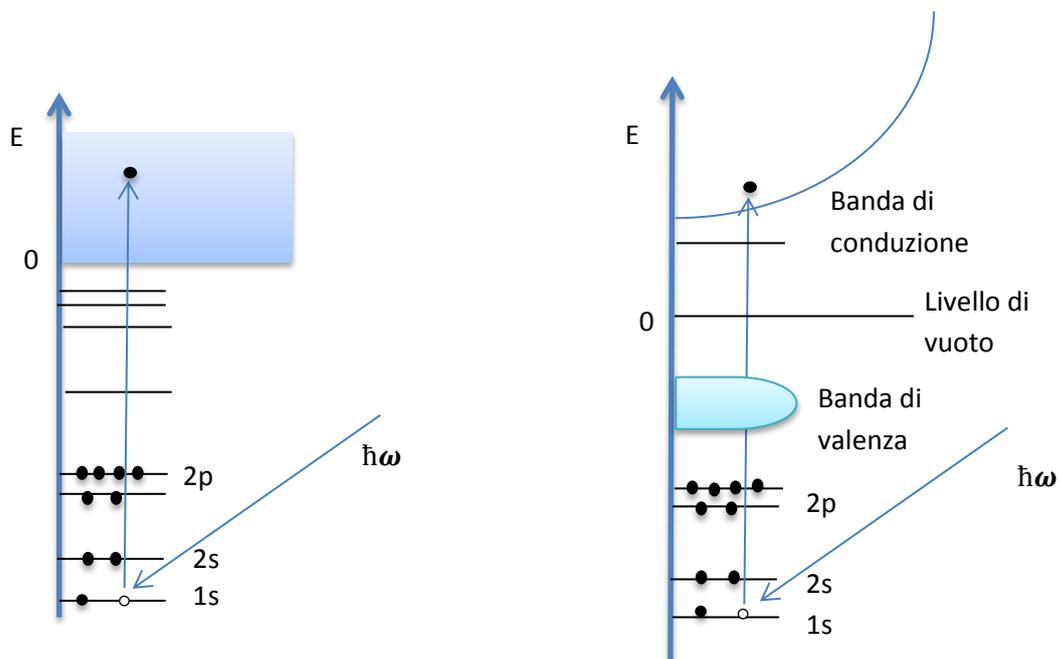


FIGURA 2. 4 : A SINISTRA ASSORBIMENTO FOTOELETTRICO IN UN ATOMO, A DESTRA ASSORBIMENTO FOTOELETTRICO IN UN SOLIDO

La diffusione elastica avviene quando un fotone di energia $\hbar\omega$ e vettore d'onda \vec{k} incide nel campione, interagisce con gli elettroni e viene emesso un fotone con la stessa energia $\hbar\omega$ e diverso vettore d'onda \vec{k}' . Questo processo viene spiegato da un punto di vista classico come un'onda elettromagnetica incidente che causa l'oscillazione di un elettrone legato. L'accelerazione dell'elettrone genera un'onda elettromagnetica secondaria che ha la stessa frequenza dell'onda incidente.

Supponiamo che l'interazione avvenga tra un fotone ed un singolo elettrone libero, e che la polarizzazione del campo elettrico sia lineare, allora abbiamo che :

$$E(\vec{r}, t) = -E_0 r_0 \left(\frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r} \right) \sin \theta$$

$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \cong 2.82 \cdot 10^{-15} m$ è il raggio classico dell'elettrone o lunghezza di diffusione Thomson, mentre θ è l'angolo tra la polarizzazione e \vec{k}' . Questa relazione lega il campo elettrico incidente E_0 e quello irraggiato E .

Nella diffusione anelastica invece l'energia del fotone emesso è diversa da quella incidente e generalmente minore, infatti $\hbar\omega' \neq \hbar\omega$ e $\vec{k}' \neq \vec{k}$. La differenza di energia tra il fotone incidente e quello emesso è trasferita al campione tramite transizioni elettroniche allo stesso modo dei fenomeni di assorbimento.

Il meccanismo di diffusione anelastica più comune per i raggi X è l'effetto Compton. Questo si manifesta quando il fotone incidente urta con un elettrone di un'orbita esterna dell'atomo, tale elettrone per un certo periodo di tempo può essere considerato libero. Il fotone cede parte della sua energia all'elettrone e ha una variazione di lunghezza d'onda :

$$\Delta\lambda = 2\pi \lambda_C (1 - \cos \vartheta)$$

Con $\lambda_C = \frac{h}{mc} \cong 3.86 \cdot 10^{-13} m$ che è lunghezza d'onda Compton ridotta.

2.2 Sezione d'urto dei processi di interazione raggi X-materia : coefficiente di attenuazione lineare μ e soglie di assorbimento

Consideriamo un fascio di fotoni di intensità I_0 (fotoni/s) che incide in un campione, avverranno i processi schematizzati in *figura 2.5*, dove I_t è l'intensità del fascio trasmesso.

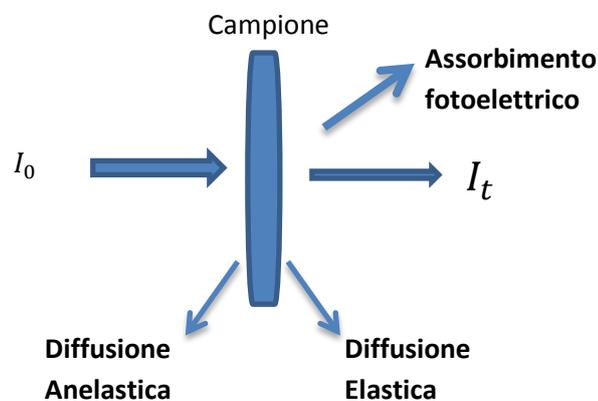


FIGURA 2. 5: INTERAZIONE RAGGI X - MATERIA

La probabilità che nell'interazione raggi X-materia avvengano i processi di diffusione o quelli di assorbimento si quantifica in termini di sezione d'urto σ . Questa ha le stesse dimensioni di un'area e generalmente varia in funzione dell'energia.

Definiamo la sezione d'urto considerando un fascio di particelle che interagiscono con un bersaglio, il numero di interazioni per unità di tempo, rate R , è uguale al prodotto dell'intensità del fascio I_0 (particelle/tempo/area) per la sezione d'urto totale σ_{tot} :

$$R = I_0 \sigma_{tot}$$

il bersaglio si può infatti schematizzare come un insieme di atomi i per cui $\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i$.

Se ρ è la densità volumetrica delle particelle del bersaglio, la probabilità che le particelle interagiscano in uno spessore infinitesimo δx è:

$$\rho \sigma \delta x = \mu \delta x$$

dove μ è il coefficiente di attenuazione lineare che ha come dimensioni l'inverso di una lunghezza. μ è una quantità fondamentale per la spettroscopia XAFS , nel *capitolo 4* infatti ne riporteremo delle misure.

In realtà μ comprende sia il contributo dell'assorbimento fotoelettrico che della diffusione elastica ed anelastica, ma la sezione d'urto dell'effetto fotoelettrico è dominante nell'intervallo di energie che interessano la XAFS. Per avere un ordine di grandezza dei vari processi consideriamo un campione di germanio ($Z=32$) e $\hbar\omega = 10 \text{ KeV}$, otteniamo:

$$\sigma_{fotoelettrico} = 4 \cdot 10^3 \text{ barn}$$

$$\sigma_{diff. elastica} = 2 \cdot 10^2 \text{ barn}$$

$$\sigma_{diff. anelastica} = 1 \cdot 10^1 \text{ barn}^2$$

In *figura 2.6* riportiamo un grafico relativo al rame, in cui è rappresentato l'andamento delle sezioni d'urto dei vari processi.

² 1 barn = 10^{-24} cm^2

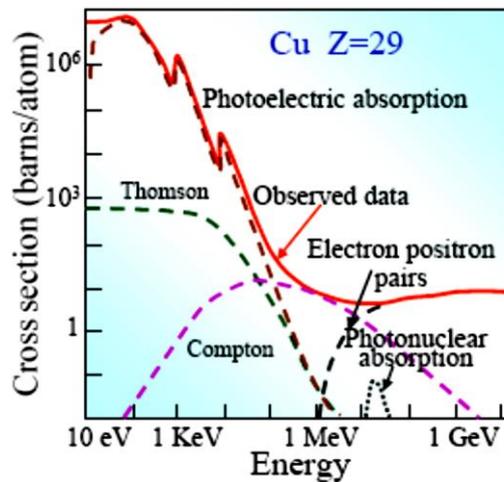


FIGURA 2. 6 : SEZIONE D'URTO DEI VARI PROCESSI

Vogliamo ora ricavare un'espressione che quantifichi l'intensità del fascio trasmesso, consideriamo quindi il caso che i raggi x vengano assorbiti dal campione, schematizziamo il processo con un fascio di fotoni che incidono normalmente in un bersaglio omogeneo di spessore x . Dividiamo il campione in un numero n molto grande di strati, tale che $\delta x = \frac{x}{n}$. La probabilità che avvenga l'assorbimento di un fotone da parte di un spessore infinitesimo è data da $\mu\delta x$, quindi la probabilità di trasmissione attraverso uno strato è $1 - \mu\delta x$.

Essendo presenti n spessori, la probabilità di trasmissione è in realtà:

$$(1 - \mu\delta x)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\mu x}{n}\right)^n = e^{-\mu x}$$

Facendo il limite per $n \rightarrow \infty$ otteniamo un andamento esponenziale della probabilità di trasmissione in funzione dello spessore del campione x e dell'indice di attenuazione lineare μ . La variazione d'intensità I è proporzionale alla probabilità di assorbimento dei raggi X, quindi otteniamo una legge equivalente alla legge di Beer:

$$dI = -I\mu dx$$

che integrando diventa:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x)$$

Con il fine di calcolare l'assorbimento in termini macroscopici, si può approssimare la sezione d'urto di un insieme di atomi diversi i , con diverse sezioni d'urto σ_i e densità ρ_i come:

$$\mu = \sum_i \rho_i \sigma_i$$

Ciò che il rivelatore misura è il flusso di particelle ϕ [fotoni/(s · cm²)], consideriamo quindi la relazione:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\mu x}$$

dove φ_0 è il flusso di particelle incidenti.

Se il bersaglio è troppo spesso, la misura non può essere fatta in trasmissione e viene allora fatta in fluorescenza.

La XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) è basata sulla rilevazione del coefficiente di assorbimento fotoelettrico in funzione dell'energia incidente. I raggi X diventano sempre più penetranti al crescere dell'energia, in *figura 2.7* vediamo infatti un diminuire della sezione d'urto di assorbimento al crescere dell'energia. Quando l'energia è tale da permettere l'eccitazione di elettroni di core si hanno bruschi aumenti dell'assorbimento, queste sono le energie caratteristiche dell'atomo e sono dette soglie.

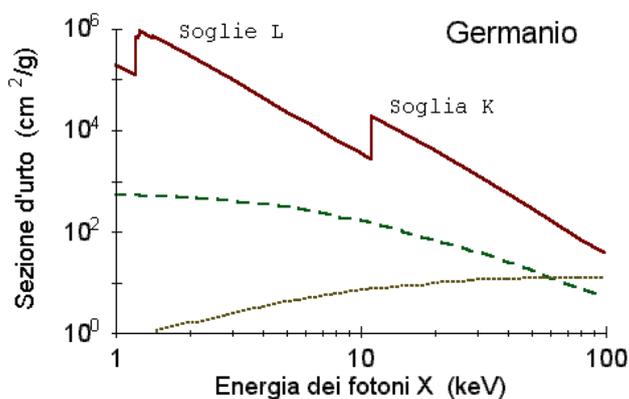


FIGURA 2. 7 : SEZIONE D'URTO IN FUNZIONE DELL'ENERGIA

Il numero atomico determina univocamente l'energia di soglia, e dalla posizione di una soglia di assorbimento si può determinare la presenza di un particolare elemento, come mostrato in *figura 2.8*.

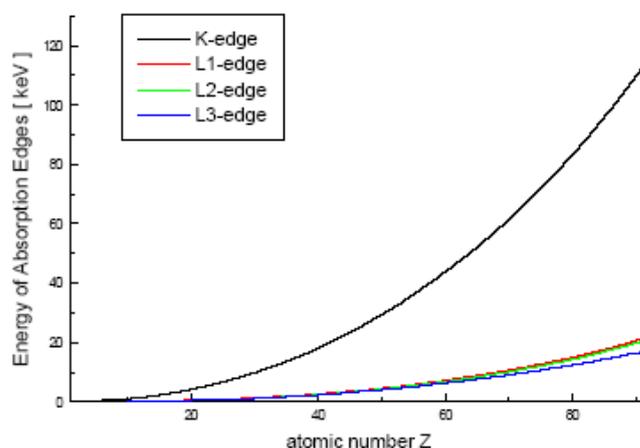


FIGURA 2. 8: SOGLIE DI ASSORBIMENTO IN FUNZIONE DEL NUMERO ATOMICO Z

2.3 Struttura fine dello spettro di assorbimento

Le soglie di assorbimento furono per la prima volta misurate da Maurice De Broglie³ nel 1913, mentre nel 1920 Hugo Fricke⁴ osservò che nella regione di spettro immediatamente successiva alla soglia era presente una variazione ondulatoria del coefficiente di assorbimento $\mu(E)$, mostrata in *figura 2.9*, detta struttura fine.

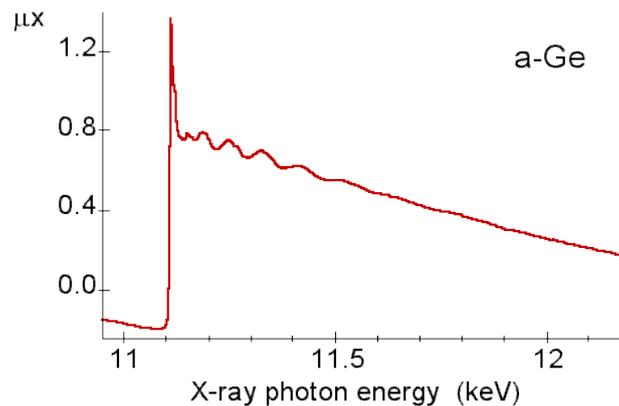


FIGURA 2. 9 : SPETTRO DI ASSORBIMENTO EXAFS ALLA SOGLIA K DI UN CAMPIONE DI GERMANIO AMORFO

La natura della struttura fine fu per molto dibattuta e fu solo nel 1970 che Stern, Sayers e Lytle proposero quella che è ora la sintesi comunemente accettata di tale effetto, ovvero la teoria EXAFS. Capirono che questa poteva essere un utile strumento per studiare la struttura della materia.

Specifichiamo che il termine XAFS (X-ray Absorption Fine Spectroscopy) comprende diverse tecniche che si basano però sugli stessi principi fisici: EXAFS (Extended X-ray Fine Structure), XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), NEXAFS (Near Edge XAFS) e SEXAFS (Surface EXAFS). Diverse approssimazioni, tecniche e approcci teorici sono invece usati per i regimi di basse energie (soft X-ray) e per i regimi di alte energie (hard X-ray).

Questa variazione ondulatoria del coefficiente di assorbimento $\mu(E)$ è presente quando si considerano atomi facenti parte di molecole o atomi di un cristallo, non si verifica invece per il coefficiente di assorbimento di un atomo isolato.

Nel *paragrafo 2.1* abbiamo visto che quando un fotone interagisce con un atomo può essere emesso un fotoelettrone. Come mostrato in *figura 2.10*, per mezzo del dualismo onda-particella possiamo visualizzare il fotoelettrone come un'onda sferica centrata sull'atomo che ha assorbito il fotone. Quest'onda può venire diffusa indietro da un atomo vicino (back-scattering) e interagire costruttivamente o distruttivamente con l'onda primaria. Questa

³ Maurice De Broglie è il fratello più grande di Louis De Broglie, uno dei fondatori della meccanica quantistica.

⁴ Hugo Fricke collaborò con Niels Bohr presso l'università di Copenhagen e con Theodore Lyman presso Harvard.

interferenza causa una variazione di probabilità dell'assorbimento del fotone incidente e quindi anche una variazione del coefficiente di assorbimento. μ aumenterà quando l'interferenza è costruttiva e diminuirà quando è distruttiva, e questa modulazione sarà quindi un riflesso di ciò che sta intorno all'atomo eccitato.

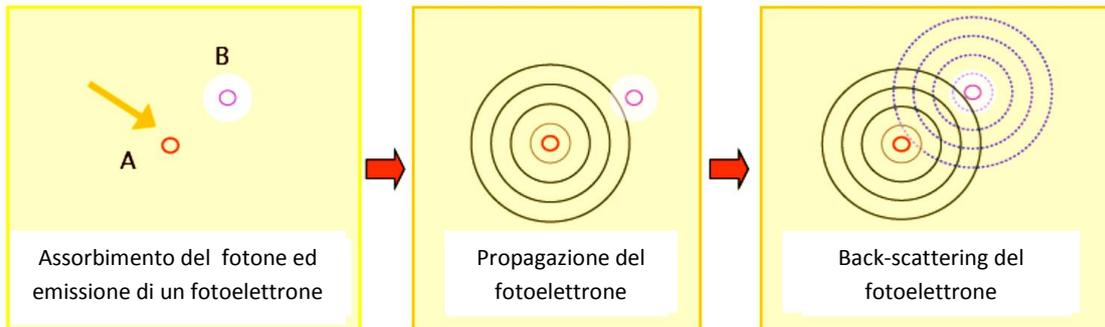


FIGURA 2. 10 : MECCANISMO EXAFS

Indichiamo ora con μ_0 il coefficiente di assorbimento di un atomo isolato, che non ha quindi la parte di spettro chiamata struttura fine, e introduciamo la funzione $\chi(k)$ che rappresenta la parte oscillatoria del coefficiente di assorbimento:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

dove k è il numero d'onda con $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. k è quindi legato all'energia dei fotoni E dalla relazione:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

essendo molto difficile ricavare μ_0 sperimentalmente, si usa spesso un metodo grafico, ossia un "fit" del dato sperimentale con una funzione spline⁵. Nel software di elaborazione dati Athena in uso all'ESRF questo corrisponde a selezionare la funzione *postline*, che fornisce l'andamento che avrebbe avuto μ_0 dopo la soglia per un atomo isolato.

⁵ Funzione costituita da un insieme di polinomi raccordati tra loro, il cui scopo è interpolare in un intervallo un insieme di punti in modo di essere continua almeno fino ad un certo ordine di derivate.

3. OTTICA PER RAGGI X E APPARATO STRUMENTALE

3.1 Indice di rifrazione raggi X: modello oscillatore armonico smorzato

Consideriamo un elettrone come una particella di carica “ e ” e massa “ m ” vincolato alla propria posizione di equilibrio da una forza elastica di richiamo:

$$\vec{F}_{elastica} = -m \omega \vec{r}$$

dove ω è la frequenza di risonanza dell’elettrone e \vec{r} è lo spostamento dalla posizione di equilibrio. L’elettrone risente di una forza dissipativa e di un campo elettrico esterno armonico:

$$\vec{F}_{dissipativa} = m \gamma \dot{\vec{r}} \quad E(t) = E_0 e^{-i\omega' t}$$

con γ coefficiente di viscosità. In questo modello si trascura la forza dovuta al campo magnetico. L’equazione del moto è quindi:

$$-E_0 e^{-i\omega' t} - m \omega r - m \gamma \dot{r} = -m \ddot{r}$$

Soluzione di questa equazione differenziale di secondo grado è:

$$r(t) = R e^{-i\omega t} \quad \text{con} \quad R = \frac{e}{m(\omega'^2 - \omega^2 - i\gamma\omega')} E_0$$

Inserendo tale soluzione nel momento di dipolo indotto definito in modulo come: $p = -eR$, si ha:

$$p = \frac{e^2}{m(\omega^2 - \omega'^2 + i\gamma\omega')} E_0$$

Volendo riscrivere la costante dielettrica in funzione del momento di dipolo usiamo le formule dell’elettromagnetismo che legano la costante dielettrica ε alla suscettività elettrica χ , e il momento di dipolo \vec{p} al campo elettrico \vec{E} :

$$\varepsilon = \chi + 1, \quad \vec{p} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

otteniamo:

$$\varepsilon(\omega') = 1 + \frac{p}{\varepsilon_0 E_0} = 1 + \frac{e^2}{m \varepsilon_0 (\omega^2 - \omega'^2 + i\gamma\omega')}$$

Possiamo ora estendere questo modello ad un atomo dove sono presenti Z elettroni suddivisi in M shell con uguali caratteristiche ω_i, γ_i (è stata trascurata la polarizzazione dei nuclei). Definiamo f_i come il numero di elettroni contenuto in ogni shell e quindi:

$$\sum_{i=1}^M f_i = Z$$

otteniamo:

$$\varepsilon(\omega') = 1 + \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i}{(\omega_i^2 - \omega'^2 + i\gamma_i\omega')}$$

Essendo questa un'espressione abbastanza complessa la possiamo dividere in parte reale ed immaginaria, riscrivendo $\varepsilon(\omega)$ come:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega') &= \varepsilon_1(\omega') + i\varepsilon_2(\omega') \\ \varepsilon_1(\omega') &= 1 + \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i(\omega_i^2 - \omega'^2)}{(\omega_i^2 - \omega'^2)^2 + (\gamma_i\omega')^2} \\ \varepsilon_2(\omega') &= \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i\gamma_i\omega'}{(\omega_i^2 - \omega'^2)^2 + (\gamma_i\omega')^2} \end{aligned}$$

Estendendo ora questo modello alla materia condensata, con una densità ρ di atomi identici si ha:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega') &= 1 + \frac{\rho e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i(\omega_i^2 - \omega'^2)}{(\omega_i^2 - \omega'^2)^2 + (\gamma_i\omega')^2} \\ \varepsilon_2(\omega') &= \frac{\rho e^2}{m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i\gamma_i\omega'}{(\omega_i^2 - \omega'^2)^2 + (\gamma_i\omega')^2} \end{aligned}$$

Definendo l'indice di rifrazione come $n(\omega') = \sqrt{\varepsilon(\omega')}$ e considerando che nel limite dei raggi X $\varepsilon \approx 1$, facciamo la seguente approssimazione:

$$n(\omega') = \sqrt{1 + (-1 + \varepsilon(\omega'))} \cong 1 + \frac{1}{2}(-1 + \varepsilon_1(\omega') + i\varepsilon_2(\omega')).$$

otteniamo quindi :

$$n(\omega') = 1 + \frac{\rho e^2}{2m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i(\omega_i^2 - \omega'^2)}{(\omega_i^2 - \omega'^2)^2 + (\gamma_i\omega')^2} + i \frac{\rho e^2}{2m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i\gamma_i\omega'}{(\omega_i^2 - \omega'^2)^2 + (\gamma_i\omega')^2}$$

Poniamo $\omega' \equiv \omega$ e riscriviamo come :

$$n(\omega) = 1 - \delta(\omega) + i\beta(\omega)$$

$$\text{con } \delta(\omega) = \frac{\rho e^2}{2m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i(\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_i\omega)^2} \quad \text{e} \quad \beta(\omega) = \frac{\rho e^2}{2m\varepsilon_0} \sum_{i=1}^M \frac{f_i\gamma_i\omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_i\omega)^2}$$

Considerando un mezzo solido e frequenze nel range dei raggi x sia ha:

$$\beta \ll \delta \quad \text{e} \quad \delta \sim 10^{-5}$$

possiamo quindi per semplicità considerare $\beta = 0$, per cui:

$$n = \text{Re} \{n\} = 1 - \delta$$

3.2 Specchi riflettenti per raggi X

Dal modello dell'oscillatore armonico sopra descritto notiamo che l'indice di rifrazione per i raggi X è circa $n \approx 1$, questo comporta degli effetti di rifrazione molto deboli. Per deviare un fascio di luce di sincrotrone si usano prevalentemente specchi riflettenti.

Ricaviamo ora l'angolo di radenza per cui si ha una riflessione totale del fascio. Prendiamo come riferimento la *figura 3.1* e poniamo $n_1 = 1$, che è l'indice di rifrazione di partenza relativo all'aria.

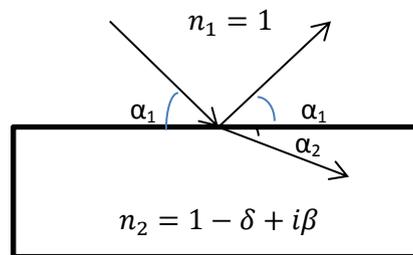


FIGURA 3. 1 : SCHEMA OTTICO PER RIFLESSIONE TOTALE ESTERNA

Secondo la legge di Snell abbiamo:

$$\cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2$$

Esprimiamo n_2 in funzione dei raggi X e otteniamo:

$$\cos \alpha_1 = (1 - \delta) \cos \alpha_2$$

Essendo poi gli angoli considerati dell'ordine dei mrad, si approssima l'espressione precedente come:

$$\left(1 - \frac{1}{2}\alpha_1^2\right) = (1 - \delta) \left(1 - \frac{1}{2}\alpha_2^2\right)$$

$$1 - \frac{1}{2}\alpha_1^2 \cong 1 - \delta - \frac{1}{2}\alpha_2^2$$

Imponendo la condizione di riflessione totale esterna, poniamo $\alpha_2 = 0$ e $\alpha_1 = \alpha_c$, ottenendo quindi:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}$$

δ può essere espresso come:

$$\delta = \frac{Z2\pi\rho r_0}{k^2}$$

dove:

- ρ è la densità elettronica considerata dell'ordine di 1elettrone/Å³
- Z numero atomico relativo al mezzo di trasmissione utilizzato
- r_0 è il raggio classico dell'elettrone $r_0 = 2.82 \times 10^{-5} \text{Å}$
- $k = 2\pi / \lambda$ è il vettore d'onda che è circa 4Å^{-1}

Otteniamo quindi:

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{Z4\pi\rho r_0}{k^2}} = \lambda \sqrt{\frac{Z\rho r_0}{\pi}}$$

Il fascio verrà riflesso solo se $\alpha < \alpha_c(\lambda)$. Per avere una stima degli ordini di grandezza:

$$\alpha_c \cong 3 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda \quad \text{con} \quad \lambda \cong 0.73 \text{Å}$$

Otteniamo quindi α_c dell'ordine dei mrad.

Essendo α_c direttamente proporzionale al numero atomico Z ed essendo difficile sperimentalmente raggiungere tali ordini di grandezza, per aumentare l'angolo di radenza si ricorrono gli specchi con materiali quali l'oro o il platino.

Inoltre, se consideriamo che il fascio incidente non sia idealmente monocromatico, lo specchio funziona come un primo filtro per le alte frequenze. Infatti se il fascio incide ad un angolo fissato $\alpha_0 < \alpha_c(\lambda)$:

$$\lambda_c = \alpha_0 \sqrt{\frac{\pi}{Z\rho r_0}}$$

e il fascio riflesso avrà solo le componenti relative a $\lambda > \lambda_c$.

In uno specchio ideale tutti i raggi provenienti da un punto vengono riflessi e focalizzati in un secondo punto, nella pratica però bisogna ricercare questo effetto, considerando il focheggiamento sia nel piano tangente ai raggi che in quello perpendicolare a questi (chiamato anche piano sagittale). Per questo intento si usano degli specchi curvati, in particolar modo la curvatura ideale è quella corrispondente ad un'ellisse, infatti si può dimostrare geometricamente che così si ottiene l'effetto di focheggiatura desiderato, sia nel piano orizzontale che in quello verticale.

3.3 Monocromatore

Per gli studi XAFS è necessario poter selezionare un valore energetico con FWHM (Full Width Half Maximum) di 1eV, quando i magneti curvanti producono una radiazione di migliaia di eV. Sarà quindi necessario un dispositivo che permetta di selezionare la lunghezza d'onda voluta, il

monocromatore. A questo fine nel range dei Soft X-ray si usa un reticolo di diffrazione con un passo di $\sim 1\mu\text{m}$, questo non è però possibile per i Hard X-ray che hanno una lunghezza d'onda $\lambda \sim 1\text{\AA}$. Si utilizza allora la diffrazione da cristalli, che hanno una distanza tra i piani cristallini $d \sim 1\text{\AA}$.

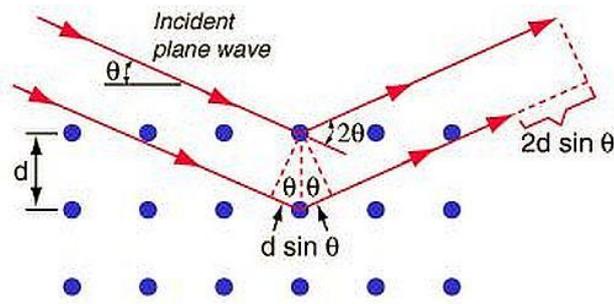


FIGURA 3. 2 : DIFFRAZIONE DI RAGGI X SU UN RETICOLO CRISTALLINO CON $d \sim 1\text{\AA}$

Come mostrato in *figura 3.2* si ha interferenza costruttiva quando è soddisfatta la legge di Bragg:

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

Questo significa che se incide nel cristallo un fascio “bianco” non divergente, sarà riflesso un fascio monocromatico più le armoniche successive, tali da soddisfare la condizione sulla lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{1}{n} 2d \sin \vartheta$$

I fotoni che non soddisfano la legge di Bragg vengono assorbiti dal cristallo e contribuiscono alla sua eccitazione termica. Il calore viene poi smaltito con l'uso di fluidi refrigeranti.

Nella beamline GILDA il cristallo del monocromatore era composto da silicio con piani reticolari (111), cioè paralleli alla superficie riflettente. Specifichiamo che per il cristallo si richiede una perfetta forma cristallina e la conservazione di tale perfezione durante la lunga esposizione ai raggi X. Nel caso del silicio abbiamo:

$$2d_{\text{Si}} = 6.2708 \text{\AA}$$

In realtà il fascio incidente è divergente e questo comporta la selezione non più di una sola lunghezza d'onda ma di un piccolo intervallo. La derivata della legge di Bragg fornisce la risoluzione o dispersione:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \Delta\vartheta \cot \theta$$

Ad esempio per un angolo $\theta = 30^\circ$ e $\Delta\theta \approx 10^{-4}$ otteniamo che $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 1.7 \cdot 10^{-4}$. Specifichiamo che i raggi X di bassa energia sono assorbiti da finestre presenti nella beamline o da appositi filtri.

Siamo anche interessati ad ottenere un fascio monocromatico parallelo a quello incidente nel cristallo, a tale scopo la geometria più comune è quella di “doppio cristallo”, come mostrato in *figura 3.3*.

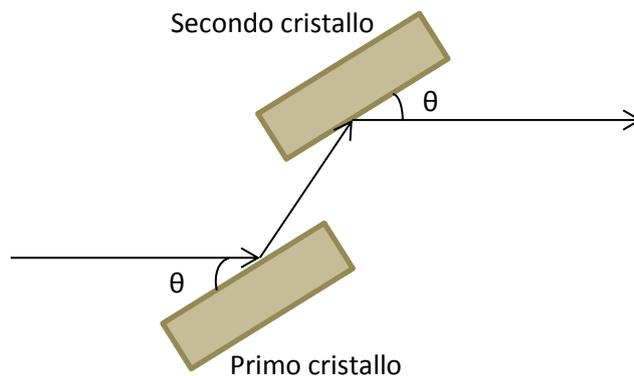


FIGURA 3.3 : GEOMETRIA A DOPPIO CRISTALLO

L'allineamento dei due cristalli è una procedura sperimentale che richiede molta precisione. Si esegue con comandi computerizzati dalla cabina di controllo ed è una delle prime procedure quando si inizia una misura. È infatti l'angolo di incidenza ϑ che seleziona l'energia dei raggi X che incideranno poi nel campione da analizzare.

Specifichiamo che il monocromatore lavora sotto vuoto, infatti il fascio di luce incontrando l'aria potrebbe produrre ozono, gas che può danneggiare l'apparato ottico. È comunque preferibile avere il vuoto per evitare fenomeni di diffusione o di assorbimento, che potrebbero far diminuire la brillantezza del fascio; infatti a volte è usato come gas l'elio, che non assorbe raggi X di energia superiore a pochi KeV.

3.4 Rivelatore a semiconduttore

Vediamo come sia possibile ottenere il numero di fotoni di fluorescenza emessi dal campione per determinate energie. Il rivelatore utilizzato nella beamline GILDA è costituito da germanio iperpuro formato da 13 elementi, ciascuno dei quali funziona come un fotodiode polarizzato inversamente.

Nella zona di svuotamento, denominata depletion region, al passaggio di particelle cariche si formano coppie di elettroni e lacune. L'energia media per questa creazione è chiamata energia di ionizzazione, ε . Ad una prima analisi ε risulta indipendente dall'energia e dal tipo di radiazione incidente, il numero di coppie elettrone-lacuna invece può essere espresso in

funzione dell'energia. Misuriamo la corrente che genera questo moto di cariche e risaliamo quindi alla corrispondente energia del fotone incidente, le due grandezze risultano infatti proporzionali. Il rivelatore non solo conta i fotoni incidenti, ma è anche in grado di distinguerli a seconda della loro energia.

Specifichiamo che ϵ dei semiconduttori è molto bassa in confronto ai rivelatori a gas, che hanno un'energia di ionizzazione 10 volte più grande. Questo ha effetti positivi sulla risoluzione energetica, infatti le fluttuazioni di cariche per impulso diventano una frazione molto piccola rispetto al numero totale di cariche. ϵ ad un'analisi più attenta risulta aumentare quando l'energia dei raggi X incidenti diminuisce di circa 1KeV. Questo effetto è studiato dal "Fano Factor".

ϵ ha un'ulteriore dipendenza dalla temperatura infatti al diminuire di questa ϵ aumenta. Per evitare contributi alla creazione di carica da parte dell'energia termica del rivelatore, questo è tenuto in un bagno termico di azoto liquido (LN_2) a 77K, in queste condizioni ϵ diminuisce del 3%.

In genere i rivelatori di raggi x possono essere di due tipi: pulse-counting mode o current integration mode; i fotodiodi e i fotomoltiplicatori possono lavorare in entrambi i modi, mentre le camere di ionizzazione funzionano solo in current-integration mode. Quest'ultimo è un approccio più semplice ma non permette di distinguere i fotoni di energia diversa e ci permette solamente di determinare il rate con cui il rivelatore assorbe energia da un fascio di raggi x.

Quello da noi utilizzato è il pulse counting mode, infatti quando il fotone viene assorbito si genera un impulso tramite la separazione di un elettrone e di una lacuna. L'impulso passa da un preamplificatore, e poi in un shaping amplifier che crea un impulso di output di una forma specifica, la cui altezza è proporzionale all'energia lasciata dal fotone del raggio X. Gli impulsi sono poi ordinati dentro degli intervalli energetici da un Multichannel Analyzer (MCA) e contati, così otteniamo uno spettro energetico dei fotoni rilevati. Gli XIA (Digital X-ray processor) effettuano queste funzioni in un'unità compatta.

Il vantaggio di usare un MCA è che il conteggio massimo di rate per elemento sarebbe di 100.000 conti/secondo, mentre con un multielemento si raggiungono i milioni di conti/secondo. I pulse counting mode hanno poi un counting rate limitato, perché il processo fisico in cui la carica è coinvolta non è istantaneo e ci vuole anche un tempo finito per elaborare l'impulso della carica e determinare l'energia del fotone.

Il vantaggio dei rivelatori a multielemento è che permettono di monitorare simultaneamente un range di energie, per questo sono stati usati nell'acquisizione dello spettro in fluorescenza XAFS. Generalmente la risoluzione per un raggio X incidente di 6KeV è di 200/250 eV, con le tecnologie più avanzate si possono raggiungere anche i 130eV.

4. INTRODUZIONE ALL'ESPERIMENTO

4.1 Campioni analizzati

L'esperimento eseguito ha come obiettivo lo studio dell'interazione tra ceria (CeO_2) e nano particelle di argento. Si è interessati al comportamento della ceria perché essa è presente in numerose applicazioni, è usata specialmente come catalizzatore per la sua capacità di immagazzinare, trasportare e rilasciare ossigeno a seconda delle condizioni dell'ambiente. Dagli esperimenti si nota che l'attività ossidante risulta migliorata se è presente un metallo come l'argento.

I campioni analizzati sono composti da un monocristallo di platino, ricoperto completamente da un film sottile di ceria di spessore equivalente di circa 3nm, su cui sono state depositate particelle di argento. I campioni sono stati chiamati G1 e G2 e sono riportati schematicamente in *figura 4.1*.



FIGURA 4. 1: SCHEMATIZZAZIONE DEI CAMPIONI ANALIZZATI, È INDICATO LO SPESSORE EQUIVALENTE DI ARGENTO ESPRESSO IN Å

G1 è composto da uno spessore equivalente di Ag di 1.5Å e 0.2 Å, mentre G2 è composto da uno spessore equivalente di Ag di 0.7 Å e 0.1 Å

4.2 Configurazioni di acquisizione

I campioni sono montati in dei supporti mobili che verranno poi inseriti nella cabina dove incide il fascio. Tramite comandi computerizzati è possibile variare l'angolo θ compreso tra la normale al campione \hat{n} e il vettore d'onda del fascio \vec{k} , come schematizzato in *figura 4.2*.

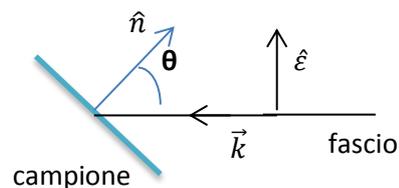


FIGURA 4. 2: ORIENTAZIONE DEL CAMPIONE RISPETTO AL FASCIO INCIDENTE

Le misure sono state acquisite in due diverse configurazioni: quella verticale e la configurazione quasi orizzontale. La differenza tra i due tipi di acquisizione consiste nell'orientazione del vettore polarizzazione elettrico $\hat{\epsilon}$ rispetto alla superficie. Nella configurazione verticale $\hat{\epsilon}$ è vicino alla perpendicolare alla superficie, in quella orizzontale è invece parallelo a questa.

Chiamiamo quindi ϑ l'angolo tra la normale al campione \hat{n} e il vettore d'onda \vec{k} . Nella configurazione verticale le misure sono state acquisite ad un angolo θ di 0° , 45° e 50° , mentre nella configurazione orizzontale per θ di 50° ed 80° . Per illustrare la procedura effettuata in *figura 4.3 e 4.4* sono riportate delle foto relative ai campioni analizzati e alla cabina di acquisizione.



FIGURA 4. 3: CAMPIONI MONTATI NEI SUPPORTI: QUELLO DI SINISTRA È RELATIVO ALL'ACQUISIZIONE IN CONFIGURAZIONE VERTICALE, QUELLO DI DESTRA INVECE ALLA CONFIGURAZIONE ORIZZONTALE

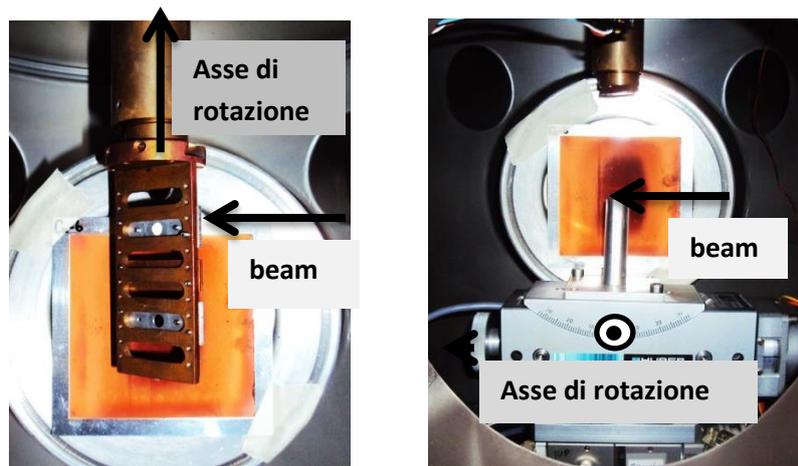


FIGURA 4. 4 : SUPPORTI MONTATI NELLA CABINA DI ACQUISIZIONE: A DESTRA PER LA CONFIGURAZIONE VERTICALE, A SINISTRA PER QUELLA ORIZZONTALE. IL RIVELATORE È SCHERMATO DA UN FOGLIO SOTTILE DI RAME CHE VERRÀ SOSTITUITO DA ALLUMINIO DURANTE LE MISURE

L'angolo θ nella configurazione verticale si seleziona tramite una rotazione rispetto un'asse verticale, mentre nella configurazione orizzontale il supporto viene fatto ruotare rispetto un'asse orizzontale nella direzione uscente rispetto al piano della foto (vedi *figura 4.4*). Si specifica che sono stati posizionati 500 μ m di alluminio sul rivelatore per schermare il segnale del platino.

4.3 Misure

In *tabella 4.1* sono riportate tutte le misure effettuate nelle due configurazioni e a diversi angoli di acquisizione. Accanto alle misure è riportato anche il nome del file acquisito e alcune note sullo svolgersi dell'esperimento. Il range di energie da noi selezionato corrisponde al K-edge dell'argento nella zona NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) ed EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

TABELLA 4. 1 : MISURE EFFETTUTE IN CONFIGURAZIONE VERTICALE ED ORIZZONTALE

CAMPIONE	CONFIGURAZIONE DI MISURA	FILE ACQUISITO	NOTE
Ag	Configurazione verticale $\theta=0^\circ$	Ag_ref_01.dat	Misura acquisita per tarare il monocromatore
Ag	Configurazione verticale $\theta=0^\circ$	Ag_ref_02.dat	Misura dopo la taratura
G1 in 1.5 Å	Configurazione verticale $\theta=45^\circ$	g1_Ag_1-5_01.dat	
Ag	Configurazione verticale $\theta=0^\circ$	Ag_ref_03.dat	Misura di controllo
G1 in 1.5 Å	Configurazione verticale $\theta=45^\circ$	g1_Ag_1-5_02.dat	Spettro interrotto per la presenza di Bragg a 25900eV
G1 in 1.5 Å	Configurazione verticale $\theta=45^\circ$	g1_Ag_1-5_03.dat	Spettro acquisito con sette scansioni
Ag	Configurazione verticale $\theta=0^\circ$	Ag_ref_04.dat	Misura del campione di riferimento
G2 in 0.7 Å	Configurazione verticale $\theta=45^\circ$	g2_Ag_0.7_01.dat	Spettro interrotto per la presenza di Bragg su tutti i canali a 25850eV
G2 in 0.7 Å	Configurazione verticale $\theta=50^\circ$	g2_Ag_0.7_02.dat	Riacquisizione dello spettro variando θ di 5° . Questo spettro è di prova ed è quindi acquisito con un passo di energie più grande. Trovati Bragg su 3 canali a 25900eV

G2 in 0.7 Å	Configurazione verticale $\theta=50^\circ$	g2_Ag_0.7_04.dat	Spettro acquisito con otto scansioni
G1 in 1.5 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g1_Ag_1-5_R_01.dat	Spettro interrotto per riempire il rivelatore con azoto liquido (LN ₂)
G1 in 1.5 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g1_Ag_1-5_R_02.dat	Spettro acquisito con tre scansioni
G1 in 0.2 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g1_Ag_0-2_R_03.dat	Spettro interrotto per la presenza di un Bragg a 25650eV
G1 in 0.2 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g1_Ag_0-2_R_04.dat	Spettro acquisito con cinque scansioni
Ag ₂ O	Configurazione verticale $\theta=0^\circ$	Ag2O_01.dat	Misura del campione di riferimento
G1 in 0.7 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g2_Ag_0.7_R_01.dat	Acquisizione non buona per la presenza di alcune interruzioni del fascio incidente
G1 in 0.7 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g2_Ag_0.7_R_02.dat	Spettro acquisito con sette scansioni
G2 in 0.1 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g2_Ag_0.1_R_01.dat	Spettro acquisito fino a 25614eV
G2 in 0.1 Å	Configurazione orizzontale $\theta=50^\circ$	g2_Ag_0.1_R_02.dat	Spettro acquisito con due scansioni
G2 in 0.1 Å	Configurazione orizzontale $\theta=80^\circ$	g1_Ag_1.5_80_0.1dat	Spettro acquisito con due scansioni

Nella *tabella 4.1* sono stati evidenziati con un colore tenue le misure migliori, su queste facciamo una media per diminuire statisticamente il contributo del rumore, che diventa sempre più grande man mano che ci si allontana dal valore energetico della soglia. Questa media è stata fatta con il software di elaborazione dati Athena. Gli spettri sono stati selezionati tramite un programma scritto in Lab View, essendo infatti il rivelatore composto da 13 elementi. Durante una stessa misura si poteva selezionare tra 13 finestre da dove acquisire lo spettro. In questo modo potevano essere scartati quelli spettri che contenevano picchi anomali. Con un colore invece più forte sono state evidenziate le misure dei campioni di riferimento, che non sono state ottenute dai campioni descritti nel *paragrafo 4.1*, ma sono misure usate per avere dei riferimenti energetici sulle soglie di assorbimento, in modo da poter fare un confronto con gli spettri acquisiti.

4.4 Spettri in fluorescenza

Come spiegato nel *paragrafo 3.4* relativo al rivelatore a semiconduttore, nell'elaborazione dati il Multichannel Analyzer (MCA) divide gli impulsi in intervalli energetici chiamati anche canali. Analizziamo la relazione lineare che lega i canali e l'energia dei fotoni emessi in fluorescenza.

I picchi dei grafici in fluorescenza sono associati agli elementi che costituiscono il campione e a quei fotoni che durante l'interazione hanno avuto una diffusione elastica. In particolare questi spettri sono relativi al campione G1 nella parte con spessore equivalente di argento di 1.5\AA . Riportiamo i grafici ottenuti (vedi *grafico 4.1*), il numero associato ad ogni canale è in ascissa e in ordinata ci sono i conteggi, ovvero il numero di fotoni acquisiti relativamente ad un canale. Il programma utilizzato per questi spettri in fluorescenza è PyMca (disponibile anche nel sito web dell'ESRF).

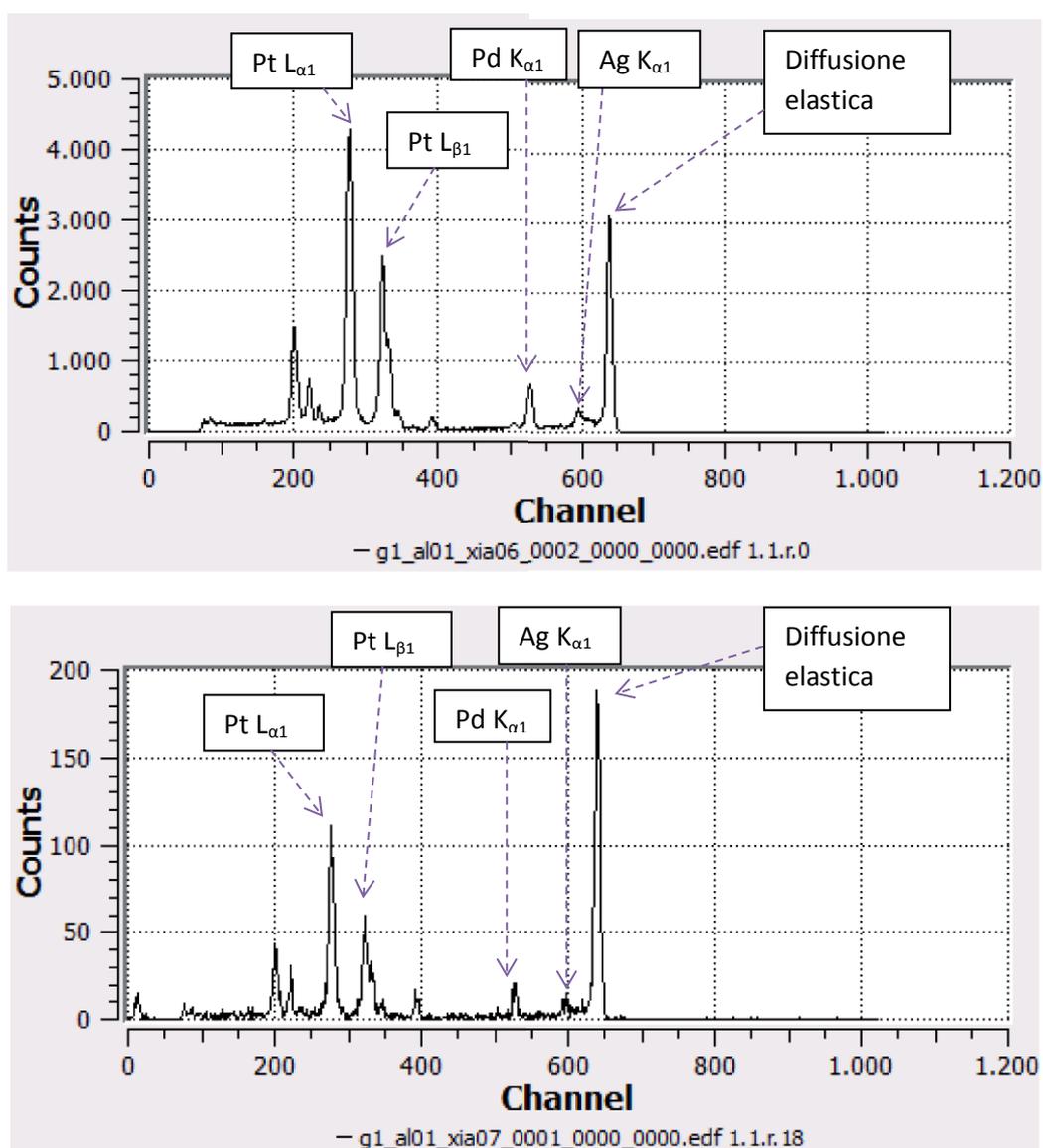


GRAFICO 4. 1 : SPETTRI IN FLUORESCENZA DEL CAMPIONE G1 NELLA PARTE CON SPESSORE EQUIVALENTE DI ARGENTO DI 1.5\AA . LE FRECCE IDENTIFICANO I PICCHI DI FLUORESCENZA.

Dagli spettri si nota la presenza di un elemento inaspettato, il palladio (Pd), questo è stato confermato dal costruttore essere un contaminante del substrato di platino. Sfortunatamente l'energia di soglia del palladio è molto vicina a quella dell'argento, questo ha richiesto un'attenzione particolare durante le misure. Riportiamo in *tabella 4.2* i valori energetici dei picchi di fluorescenza in relazione ai canali di acquisizione.

TABELLA 4. 2 : ENERGIA DEI FOTONI EMESI IN FLUORESCENZA E RELATIVO CANALE DI ACQUISIZIONE

Identificazione valore energetico	Energia (eV)	Intensità relativa	Canale associato
Diffusione elastica	25600		636
Ag $K_{\alpha 1}$	22162.92	100	596
Pd $K_{\alpha 1}$	21177.1	100	528
Pt $L_{\beta 1}$	11070.7	100	323
Pt $L_{\alpha 1}$	9442.3	67	277

Nel *grafico 4.2* è rappresentato il fit-lineare tra le energie dei fotoni emessi e il relativo canale.

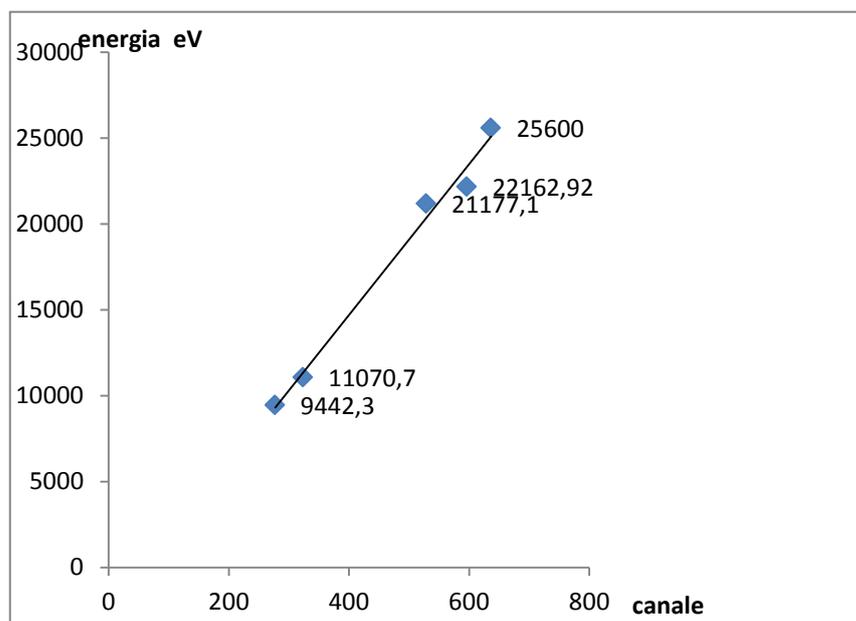


GRAFICO 4. 2 : RELAZIONE LINEARE CHE LEGA I CANALI DI ACQUISIZIONE AI FOTONI EMESI IN FLUORESCENZA. NELLE ETICHETTE ASSOCIATE AI DATI SONO STATI SPECIFICATI I VALORI ENERGETICI IN eV

Notiamo che la relazione non è perfettamente lineare, questo a causa di probabili errori di lettura legati all'identificazione del canale di acquisizione.

4.4 Spettri EXAFS

Consideriamo ora la formula introdotta nel *paragrafo 2.2* :

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\mu x}$$

dove φ [fotoni/(s · cm²)] è il flusso di particelle dopo l'interazione raggi X- materia, φ_0 è il flusso di particelle incidenti, μ è il coefficiente di attenuazione lineare e x è lo spessore del campione bersaglio. Con i seguenti grafici analizziamo l'andamento dell'argomento dell'esponente μx , nell'intervallo energetico relativo alla soglia di assorbimento dell'argento.

Nei *grafici 4.3 e 4.4* sono riportati gli spettri EXAFS per i campioni di riferimento , Ag e Ag₂O , entrambi acquisiti in configurazione verticale ad un angolo $\theta=0^\circ$.

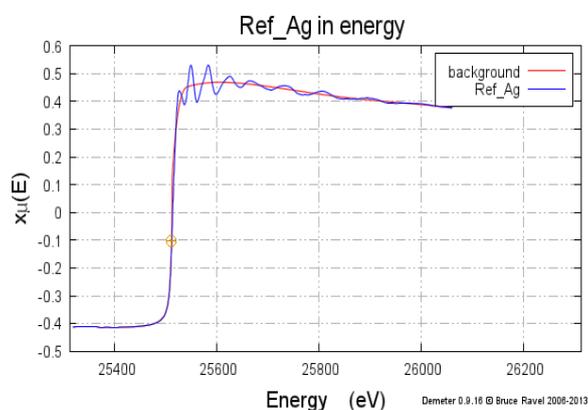


GRAFICO 4. 3 : SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE DI RIFERIMENTO DI ARGENTO, ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE VERTICALE AD UN ANGOLO $\theta=0^\circ$

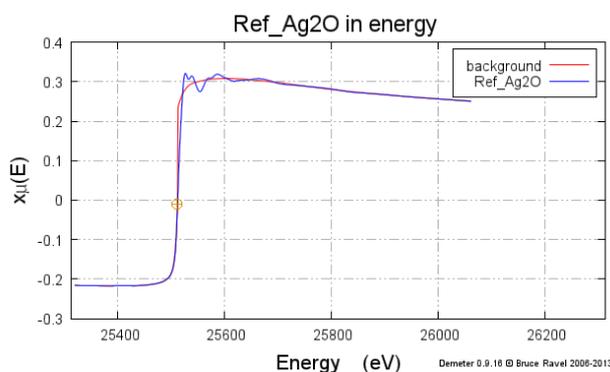


GRAFICO 4. 4 : SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE DI RIFERIMENTO DI OSSIDO DI ARGENTO, ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE VERTICALE AD UN ANGOLO $\theta=0^\circ$

Il *grafico 4.5* corrisponde allo spettro del campione G1 nella zona di spessore equivalente di 1.5 Å, acquisito in configurazione verticale ad un angolo $\theta=45^\circ$. Mentre il *grafico 4.6* è relativo al campione G2 nella zona di spessore equivalente di 0.7 Å , acquisito in configurazione verticale ad un angolo $\theta=50^\circ$.

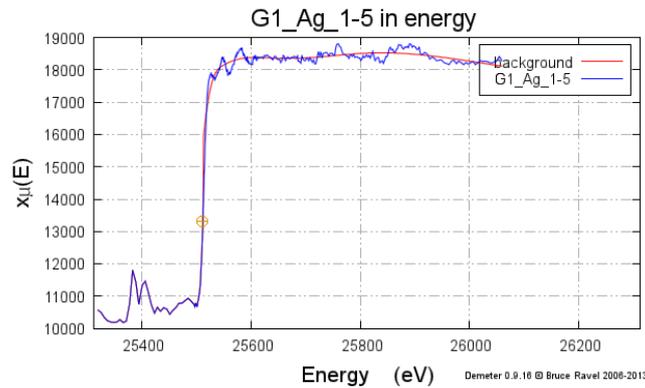


GRAFICO 4. 5: SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE G1 NELLA ZONA DI SPESSORE EQUIVALENTE DI 1.5 Å, ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE VERTICALE AD UN ANGOLO $\theta=45^\circ$

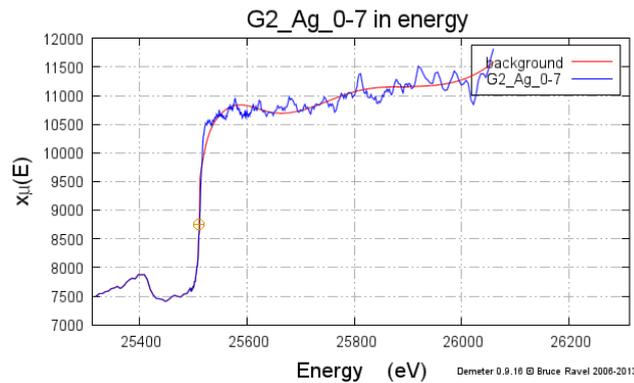


GRAFICO 4. 6 : SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE G2 NELLA ZONA DI SPESSORE EQUIVALENTE DI 0.7 Å , ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE VERTICALE AD UN ANGOLO $\theta=50^\circ$

I grafici che seguono sono tutti acquisiti in configurazione orizzontale. Il *grafico 4.7* ad un angolo $\theta=50^\circ$, ed è relativo al campione G1 di spessore equivalente 1.5 Å. Il *grafico 4.8* acquisito ad un angolo $\theta=50^\circ$, relativo al campione G2 di spessore equivalente 0.7 Å . Il *grafico 4.9* : $\theta=50^\circ$, campione G1 di spessore equivalente di 0.2 Å . Infine nel *grafico 4.10* il campione G2 con il minore spessore equivalente di 0.1Å acquisito con un angolo $\theta=50^\circ$.

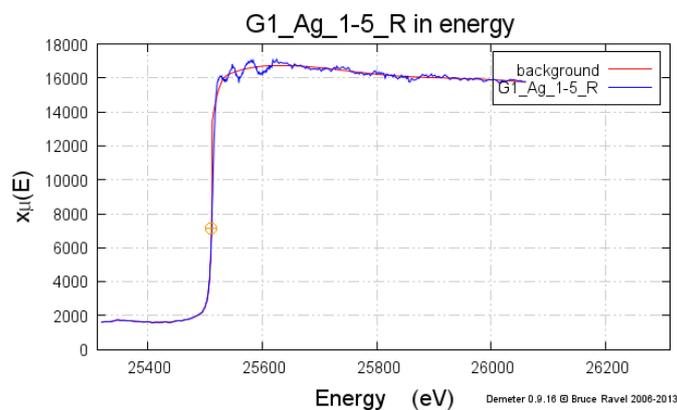


GRAFICO 4. 7: SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE G1 NELLA ZONA DI SPESSORE EQUIVALENTE DI 1.5 Å , ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE ORIZZONTALE AD UN ANGOLO $\theta=50^\circ$

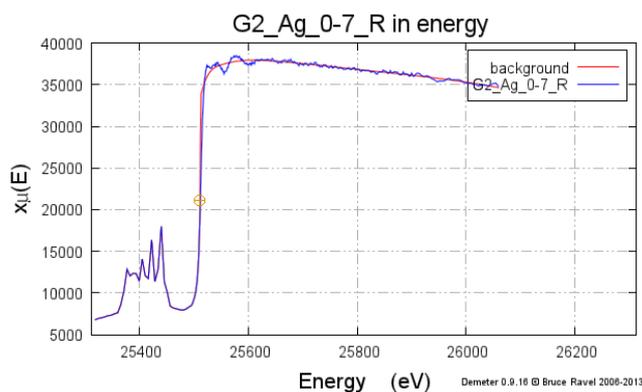


GRAFICO 4. 8 : SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE G2 NELLA ZONA DI SPESSORE EQUIVALENTE DI 0.7 Å , ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE ORIZZONTALE AD UN ANGOLO $\theta=50^\circ$

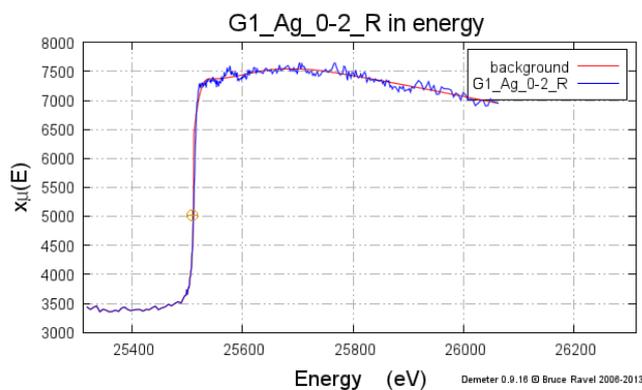


GRAFICO 4. 9 : SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE G1 NELLA ZONA DI SPESSORE EQUIVALENTE DI 0.2 Å , ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE ORIZZONTALE AD UN ANGOLO $\theta=50^\circ$

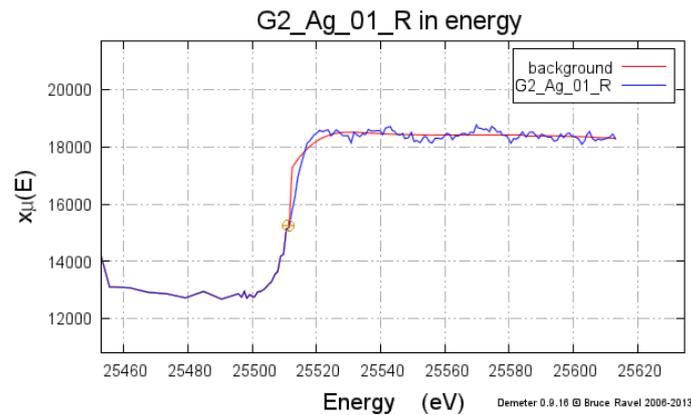


GRAFICO 4. 10 : SPETTRO EXAFS DEL CAMPIONE G2 NELLA ZONA DI SPESSORE EQUIVALENTE DI 0.1 Å , ACQUISITO IN CONFIGURAZIONE ORIZZONTALE AD UN ANGOLO $\theta=50^\circ$

I grafici riportati corrispondono alle misure evidenziate in *tabella 4.1* . Possiamo notare che il coefficiente di attenuazione lineare $\mu(E)$ ha un brusco aumento quando si raggiunge il valore energetico della soglia di assorbimento, il K-edge dell'Ag . Nella zona NEXAFS (Near Edge XAFS) è presente un andamento ondulatorio di $\mu(E)$ ed è la parte di spettro chiamata struttura fine, trattata nel *paragrafo 2.3*. La linea rossa presente negli spettri corrisponde all'andamento di μ per un atomo isolato, chiamato μ_0 . Misurato $\mu(E)$, possiamo calcolare la funzione $\chi(k)$ ovvero :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

4.6 Metodo di Fourier

Nel metodo di Fourier ogni segnale può essere rappresentato come una somma di seni e coseni, che corrispondono alla sovrapposizione di onde di differente frequenza ed ampiezza. Equivalentemente possiamo rappresentare il segnale come una somma di termini $\exp(\pm ikx)$ moltiplicati per relativi coefficienti complessi. Ad esempio il segnale EXAFS $\chi(k)$ si può rappresentare come la somma di seni :

$$\chi(k) = \sum_i A_i(k) \sin \varphi_i(k)$$

dove A_i sono i coefficienti complessi e φ_i è la fase in funzione di k .

Tramite la trasformata di Fourier è poi possibile passare dallo spazio dei vettori d'onda k-space, allo spazio delle distanze intermolecolari R-space , come mostrato in *figura 4.5* . La trasformata di Fourier lega infatti il vettore d'onda k ad r , distanza interatomica.

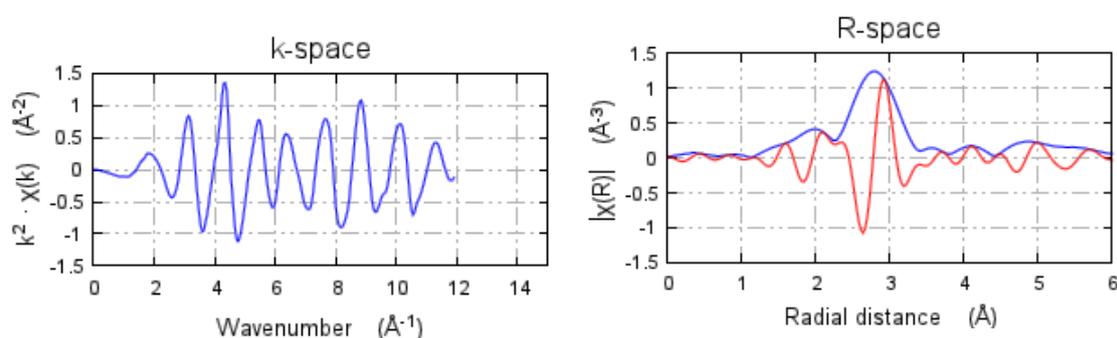


FIGURA 4. 5: A SINISTRA IL SEGNALE EXAFS $\chi(k)$, A DESTRA LA TRASFORMATA DI FOURIER NELLO SPAZIO DELLE DISTANZE INTERMOLECOLARI

La trasformata di Fourier ci fornisce una sorta di “mappa”, che è la distribuzione delle distanze. I picchi nel grafico relativo al R-space corrispondono a gruppi di atomi a diverse distanze, la linea blu invece individua una “Coordination shell”, ovvero un gruppo di atomi che si distribuiscono nello spazio a circa la stessa distanza. È dallo studio delle “Coordination shell” che si può ricostruire la struttura molecolare dei campioni analizzati.

La trasformata di Fourier che abbiamo applicato è della forma:

$$F(r) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^n W(k) e^{2ikr} dk$$

dove k^n sono dei pesi che permettono di esprimere $\chi(k)$ come una somma di seni con stessa ampiezza, $2kr$ è detto termine di distanza interatomica, e $W(k)$ è una finestra la cui trasformata ha il compito di centrare la trasformata $F(r)$ in un punto x_0 del R-space. Per il teorema di convoluzione abbiamo infatti che:

$$F[\chi(k)k^n W(k)] = F[\chi(k)k^n] * F[W(k)]$$

Ad esempio la trasformata di Fourier di una finestra rettangolare corrisponde ad una funzione che ha un picco centrale in $x = 0$, di larghezza inversamente proporzionale a $\Delta k = k_{max} - k_{min}$.

4.6 Reticolo cristallino

Riportiamo ora delle nozioni base della fisica dello stato solido, per capire la struttura atomica dei campioni analizzati. Ag, Ag₂O, CeO₂ e Pt hanno infatti una struttura cristallina, descrivibile quindi con un reticolo di Bravais.

Definiamo il reticolo di Bravais come un array infinito e discreto di punti che risulta avere la stessa orientazione e disposizione se lo guardiamo da qualsiasi punto dell’array. Se consideriamo uno spazio tridimensionale, ogni punto può essere individuato da un vettore \vec{R} costituito da una terna di vettori primitivi \vec{a}_i , tale che :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

dove n_i sono dei numeri interi e i vettori \vec{a}_i appartengono a piani diversi.

Il reticolo cristallino può essere quindi generato da queste combinazioni di vettori primitivi, ma la scelta è arbitraria e possono esserci infinite scelte di vettori primitivi non equivalenti tra loro, alcune di queste a volte anche sconvenienti.

Consideriamo per primo il reticolo di Bravais descritto dai vettori primitivi:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z}$$

questi sono vettori di uguale lunghezza ed ortogonali tra loro, descrivono un *Simple Cubic* che è rappresentato in *figura 4.6*.

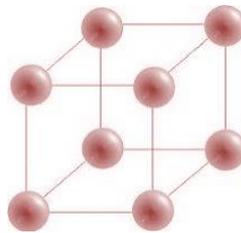


FIGURA 4. 6 : RETICOLO SIMPLE CUBIC

Aggiungiamo un punto al centro del cubo e descriviamo il nuovo reticolo con i vettori primitivi:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Questo reticolo di Bravais è chiamato *body-center cubic (bcc)* ed è rappresentato in *figura 4.7*.

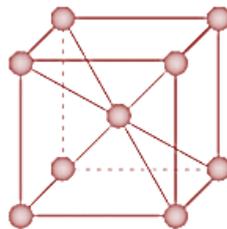


FIGURA 4. 7: RETICOLO BODY-CENTER CUBIC (BCC)

Un altro importante reticolo cristallino è il *face-center cubic (fcc)*, in questo caso immaginiamo di aggiungere un punto al centro di ogni faccia del simple cubic. Descriviamo il reticolo fcc con i vettori primitivi:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

Quest'ultimo reticolo è rappresentato in *figura 4.8* ed è il reticolo cristallino dell'argento e del platino.

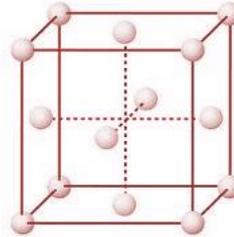


FIGURA 4. 8 : RETICOLO *FACE-CENTER CUBIC (FCC)*. È IL RETICOLO CRISTALLINO DI ARGENTO E PLATINO

Il semplice cubico, bcc e il fcc sono reticoli di Bravais importanti perché tantissimi solidi cristallizzano in queste forme, in tal caso ogni punto del reticolo corrisponde ad un atomo o ad uno ione.

Si definisce *numero di coordinazione* il numero di punti più vicini ad un punto scelto del reticolo di Bravais. Avendo il reticolo una struttura periodica, ogni punto ha lo stesso numero di punti più vicini. Il numero di coordinazione rappresenta quindi una costante del reticolo, assumerà il valore di 6 per il reticolo Simple Cubic, 8 per il bcc e 12 per il fcc.

Si definisce invece *cella primitiva* una porzione di spazio che se traslata dai vettori del reticolo di Bravais riesce a riempire, senza sovrapposizioni, tutto il volume cristallino. Una cella primitiva deve contenere solo un punto del reticolo, infatti se n è la densità di punti per unità di volume e v il volume di una singola cella primitiva, varrà sempre la relazione:

$$nv = 1$$

Anche in questo caso non c'è un unico modo per scegliere una cella primitiva, ma ce ne saranno molteplici. Alcune celle primitive potranno però avere lo svantaggio di non mostrare la simmetria geometrica del reticolo di Bravais. A tal fine introduciamo le *celle unitarie*, che hanno la proprietà di riempire lo spazio del reticolo senza sovrapposizioni, ma a differenza delle celle primitive sono più grandi allo scopo di evidenziare le simmetrie del reticolo.

I numeri che specificano la grandezza della cella unitaria, come ad esempio a che identifica il lato di una cella unitaria di forma cubica, sono chiamati *costanti del reticolo*. Per argento e platino abbiamo:

$$a_{Ag} = 4.09 \text{ \AA}$$

$$a_{Pt} = 3.92 \text{ \AA}$$

Possiamo vedere la struttura cristallina anche come il ripetersi nello spazio di una *base*. La base costituisce un'unità fisica che collochiamo in ogni punto del reticolo di Bravais; se la base della struttura cristallina è un singolo atomo o uno ione, il reticolo di Bravais è chiamato monoatomico. È questo il caso dell'argento e del platino utilizzati nel nostro esperimento, essendo infatti la loro struttura cristallina un fcc lattice monoatomico. I rispettivi parametri reticolari sono:

Nel caso dell'ossido di argento, Ag_2O , la base è costituita da uno ione positivo di argento e uno ione negativo di ossigeno. La struttura cristallina è un reticolo bcc mostrato in *figura 4.9*.

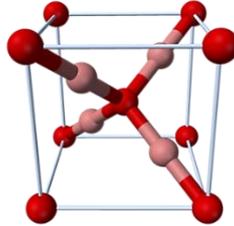


FIGURA 4. 9 : RETICOLO CRISTALLINO DELL'OSSIDO DI ARGENTO Ag_2O

Il biossido di cerio (CeO_2) cristallizza in un reticolo fcc avente come base tre atomi: il cerio e i due atomi di ossigeno, vedi *figura 4.10*.

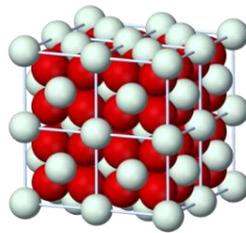


FIGURA 4. 10 : RETICOLO CRISTALLINO DEL BISSIDO DI CERIO CeO_2 . I PALLINI BIANCHI CORRISPONDONO AL CERIO E QUELLI ROSI ALL'OSSIGENO

G1 e G2 sono composti da un monocristallo di platino ricoperto da un film sottile di ceria, avranno quindi la struttura atomica mostrata in *figura 4.10*.

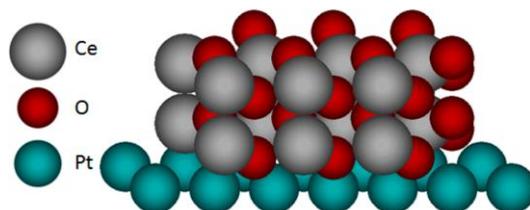


FIGURA 4. 11 : STRUTTURA ATOMICA DI UNO STRATO DI PLATINO RICOPERTO DA UNO SPESSORE DI CERIA

Il monocristallo di platino ha orientazione $(1,1,1)$, e il film di ceria mantiene questa orientazione. In *appendice* trattiamo la classificazione dei piani del reticolo a partire dalla definizione di reticolo reciproco, arrivando ad introdurre gli indici di Miller molto usati in cristallografia.

CONCLUSIONI

La tecnica EXAFS permette di studiare le distanze interatomiche ed ha il vantaggio di fornire informazioni di carattere locale, indipendentemente dalla struttura cristallina. I campioni da noi analizzati sono composti da cluster di argento, e la tecnica EXAFS è quindi un utile metodo di indagine. I microcluster hanno una notevole importanza commerciale essendo dei buoni catalizzatori e la ricerca si sta dunque muovendo nella direzione di modellizzare le loro proprietà fisiche ed elettroniche.

Dagli esperimenti emerge che i cluster metallici hanno una struttura diversa dai corrispettivi metalli allo stato solido. In particolare per piccoli cluster si nota un aumento dell'energia di legame e una contrazione delle distanze interatomiche. Nei campioni G1 e G2 sono stati depositati diversi spessori equivalenti (1.5Å , 0.7Å, 0.2Å, 0.1Å) per poter confrontare queste variazioni. In esperimenti analoghi⁶, in relazione ai minori spessori equivalenti si è osservato un maggior aumento della soglia di assorbimento ed una contrazione delle distanze interatomiche del 9%. Nell'analisi delle fasi EXAFS non si osserva un aumento del disordine con il diminuire delle grandezze dei cluster. Questo ci conferma l'attendibilità dei risultati ottenuti.

Ci aspettiamo che i cluster di argento conservino la struttura cristallina face-center cubic (fcc), ma il numero di coordinazione (introdotto nel *paragrafo 4.6*) può subire delle variazioni. In particolare, dai risultati delle analisi EXAFS se ne osserva una diminuzione⁷, e a questo proposito si studiano i parametri che includono il disordine dinamico come il termine Debye-Waller-Type e il libero cammino medio dell'elettrone.

Il modello a goccia spiega completamente la contrazione delle distanze interatomiche, che sono espresse in funzione del diametro dei cluster⁸. Questi sono infatti immaginati come sfere omogenee, nella cui superficie agiscono forze di tensione che rendono più piccoli i parametri del reticolo rispetto al corrispettivo solido. Nei cluster aumenta quindi il rapporto superficie-volume. Più le dimensioni dei cluster diminuiscono, più gli atomi del metallo assumono la configurazione di atomo libero.

Sottolineiamo infine un altro aspetto importante della ricerca su microcluster metallici, ovvero l'interazione con il substrato (nel nostro caso ceria). I cluster ereditano infatti delle caratteristiche dal tipo di substrato utilizzato ed è significativo anche il metodo di preparazione del campione.

⁶ Vedi bibliografia punto 8 .

⁷ Vedi bibliografia punto 12 .

⁸ Vedi bibliografia punto 1 .

APPENDICE : RETICOLO RECIPROCO ED INCIDICI DI MILLER

Introduciamo delle nozioni base associate alla definizione di reticolo cristallino. Questo è utile per avere delle convenzioni che permettono di identificare un punto o un piano del reticolo di Bravais. Consideriamo tutti i punti del reticolo individuati dal vettore \vec{R} , che è combinazione lineare dei vettori primitivi, e definiamo l'insieme di onde piane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. In generale non tutti i vettori d'onda \vec{k} hanno la periodicità del reticolo di Bravais, individuamo allora l'insieme dei vettori d'onda \vec{K} che soddisfano la seguente relazione:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

Definiamo *reticolo reciproco* l'insieme dei vettori d'onda \vec{K} che verificano:

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$$

Il reticolo reciproco ha quindi una periodicità che è legata al reticolo di Bravais a cui si riferisce, che chiamiamo *reticolo diretto*. Da questa definizione segue che il reticolo reciproco è a sua volta un reticolo di Bravais, possiamo infatti individuare dei vettori primitivi \vec{b}_i in funzione dei vettori primitivi del reticolo diretto \vec{a}_i :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Notiamo che è soddisfatta l'ortogonalità dei vettori:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

dove δ_{ij} rappresenta il delta di Kronecker per cui $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$, mentre $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$. Possiamo quindi esprimere ogni \vec{k} come combinazione lineare dei \vec{b}_i :

$$\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3$$

Considerando la relazione che esprime \vec{R} e la precedente equazione, segue che:

$$\vec{k}_i \cdot \vec{R}_i = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3)$$

Notiamo che k_i deve essere un coefficiente di valore intero, infatti il prodotto $\vec{k}_i \cdot \vec{R}_i$ deve essere per qualsiasi scelta di n_i , un multiplo di 2π .

Esiste una relazione che lega i vettori del reticolo reciproco e i piani che contengono i punti del reticolo diretto; analizziamola in termini geometrici. Un *piano del reticolo* contiene almeno tre punti del Bravais lattice tra loro non allineati, e per simmetria un piano del reticolo contiene infiniti punti del reticolo, che formeranno a loro volta un reticolo di Bravais bidimensionale.

Definiamo invece *famiglia di piani del reticolo* l'insieme di piani paralleli ad uguale distanza d . Una famiglia di piani conterrà tutti i punti del reticolo di Bravais. Vale inoltre il teorema per cui: per ogni famiglia di piani distanti d esistono sempre dei vettori del reticolo reciproco, \vec{K} ,

perpendicolari a tali piani. Il vettore più piccolo ha una lunghezza di $\frac{2\pi}{d}$. Questo teorema offre un ottimo modo per classificare tramite i vettori del reticolo reciproco, le possibili famiglie di piani. Possiamo inoltre identificare una famiglia di piani come l'insieme di onde piane $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$, alle quali per definizione è perpendicolare il vettore d'onda \vec{K} .

Per indicare l'orientazione di un piano in geometria si usa la normale al piano, nel caso del piano del reticolo questa è rappresentata dai vettori del reticolo reciproco. Per rendere la scelta della normale non arbitraria consideriamo il vettore \vec{K} più breve. Definiamo come *indici di Miller* (h, k, l) di un piano del reticolo le coordinate del più breve vettore del reticolo reciproco normale al piano; tale vettore sarà così indicato:

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

Poiché (h,k,l) definiscono un vettore del reticolo reciproco, essi saranno degli interi, ed essendo questo il vettore più piccolo non avranno nessun fattore comune. Notiamo inoltre che il valore che assumono dipende dalla scelta dei vettori primitivi \vec{b}_i . Generalmente, in riferimento agli indici di Miller per un reticolo fcc e per un bcc, si usa la cella cubica convenzionale. Per questa infatti il reticolo reciproco è ancora un simple cubic e gli indici di Miller rappresenteranno le coordinate del vettore normale al piano considerato.

L'interpretazione geometrica degli indici di Miller offre però una definizione alternativa, infatti il vettore \vec{K} è contenuto in un generico piano che intersecherà gli assi del reticolo diretto nei punti $x_1\vec{a}_1, x_2\vec{a}_2, x_3\vec{a}_3$. In cristallografia si definiscono infatti indici di Miller gli interi che soddisfano la seguente relazione:

$$h:k:l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

Gli indici di Miller rappresentano quindi un set di numeri interi senza alcun fattore in comune, inversamente proporzionali al valore dell'intercetta sugli assi del cristallo. Convenzionalmente le coordinate del reticolo reciproco sono indicate tra parentesi tonde: (h, k, l) , e si definisce $\bar{n} \equiv -n$, ad esempio il piano individuato dagli indici $(4, -2, 1)$ corrisponderà a $(4\bar{2}1)$.

BIBLIOGRAFIA

1. A.Balera, S.Mobilio – Dynamic properties and Debye temperature of bulk Au and Au clusters studied using extended x-ray-absorption fine-structure spectroscopy - Physical Review B volume 34, numero 4 (15 agosto 1986)
2. Achcroft/Mermin - Solid state physics – Saunders Colledge (1976)
3. David Atwood - Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation - principles and Applications - Cambridge University Press (1999)
4. Dispense prof. Federico Boscherini – Introduzione alla Fisica dei raggi X – Università di Bologna (2012)
5. Dispense prof. Federico Boscherini – Ottiche per luce di sincrotrone – Università di Bologna (2012)
6. Dispense prof. Federico Boscherini – Sorgenti di luce di sincrotrone – Università di Bologna (2012)
7. Dispense prof. Paolo Fornasini – X-ray absorption spectroscopy – Università di Trento (2011)
8. G.Apai, J.F.Hamilton, J.Stohr, A.Thompson – Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size – Physical Review letters volume 43, numero 2 (9 luglio 1979)
9. Glenn F. Knoll – Radiation Detection and Measurement , Third Edition – Wiley, New York (2000)
10. Grant Bunker – Introduction to XAFS – A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy - Cambridge University Press (2010)
11. Jens Als-Nielsen e Des McMorrow - Elements of modern x-ray physics – Wiley, New York (2001)
12. P.A. Montano, G.K.Shenoy, E.E.Alp, W.Schulze, J.Urban – Structure of Copper Microclusters Isolates in Solid Argon - Physical Review letters volume 56, numero 19 (12 maggio 1986)

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il mio relatore, Federico Boscherini, ho avuto modo di apprezzare la sua professionalità e l'entusiasmo che mette nella ricerca. Ringrazio mio babbo Paolo, è lui che mi ha insegnato a ricercare il senso delle cose. Ringrazio mia mamma Claudia, da lei imparo a non arrendermi mai e a voler realizzare i miei sogni. Ringrazio mio fratello Marco, grazie a lui ho iniziato a pormi tante domande. Ringrazio mio fratello Livio, per il suo coraggio, la grinta e l'inesauribile voglia di felicità, lui per me è un esempio da seguire. Ringrazio Cecilia che mi ha sempre sostenuta, dalle elementari alla laurea. Ringrazio Simone per la sua amicizia, ringrazio Giada per il suo affetto e ringrazio Margherita per la sua bellezza interiore.