

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Fisica

Dipartimento di Fisica e Astronomia

Nanoparticelle e condizione mesoscopica:
esempi di proprietà fisiche
e analisi di micrografie elettroniche

Relatore:
Dott. Luca Pasquini

Candidato:
Alberto Curcella

Sessione III
Anno Accademico 2012-2013

Testa, Cuore, Anima, Respiro

Indice

Abstract	5
1 Produzione e proprietà delle nanoparticelle	7
1.1 Introduzione	7
1.2 Confinamento e condizione mesoscopica [3]	8
1.3 Sorgenti di cluster: tecnica IGC [1]	10
1.4 Separatori di massa per particelle cariche [3]	13
1.5 Struttura e morfologia di film di cluster	17
1.5.1 Deposito a bassa energia	18
1.5.2 Deposito a energia media	21
1.5.3 Deposito ad alta energia	21
1.6 Comportamento catalitico dipendente dalla dimensione	22
1.6.1 Ciclotrimerizzazione dell'acetilene da cluster di Pd _n su MgO	22
1.6.2 Ossidazione di CO da cluster di Au _n su MgO	23
2 Sviluppo programma per analisi immagini in Python	25
2.1 Python	25
2.2 Caratteristiche e funzionamento del programma sviluppato	26
2.2.1 Riconoscimento e "filling" delle particelle	27
2.2.2 Funzioni per area e perimetro	29
3 Risultati e commento dell'analisi immagine	33
3.1 Nanoparticelle di Mg con rivestimento in Pd (1) (Università di Bologna) []	33

3.2	Nanoparticelle di Mg con rivestimento in Pd (2) (Università di Bologna)	37
3.3	Nanoparticelle di Mg con rivestimento in Pd (3) (Università di Bologna)	40
3.4	Nanoparticelle di Au (1) (TEM) [12]	43
3.5	Nanoparticelle di Au (2) (TEM) [11]	46
3.6	Nanocristalli di Pd (TEM) [6]	49
3.7	Nano particelle di Au ricoperte da TOPO (trioctylphosphine oxide) [13]	52
	Conclusioni	55
	Bibliografia	59

Abstract

Il presente lavoro si compone di una parte iniziale in cui si introduce il concetto di *condizione mesoscopica* e si discutono i metodi di creazione e deposito di nanoparticelle. Sono riportati alcuni esempi di applicazioni pratiche, che si focalizzano sul contributo delle dimensioni dei cluster. In seguito s'introduce un programma sviluppato in *Python*, il cui scopo è identificare e analizzare immagini di particelle ottenute tramite microscopio a scansione elettronica (*SEM*). Si riportano gli argomenti trattati nei vari capitoli.

Nel **capitolo 1** si definisce la *condizione mesoscopica* e sono descritte le tecnologie utilizzate per la produzione e il deposito di particelle. Inoltre si discute come l'organizzazione dei gruppi di particelle sia influenzata dalla loro superficie e dalla loro reciproca interazione.

Nel **capitolo 2** si presenta il software, come è stato sviluppato, la sua portata, i limiti. Si descrivono gli algoritmi di base utilizzati per processare l'immagine e ottenere aree, e perimetri delle nanoparticelle campionate.

Infine il **capitolo 3** contiene i risultati dell'analisi immagine e le relative conclusioni fisiche.

Capitolo 1

Produzione e proprietà delle nanoparticelle

1.1 Introduzione

In seguito agli ultimi decenni di ricerca, la tecnologia che permette di depositare atomi su superfici adeguatamente preparate, ha raggiunto un ottimo livello, in particolare per quanto concerne lo studio di pellicole (*films*) ultrasottili. Oggigiorno è possibile preparare nuove strutture in due dimensioni (*mono-layers*), una dimensione (*chains*) e zero dimensioni (*dots*), con diversi materiali, ed è possibile studiarne la struttura atomica e le proprietà elettroniche, anche in situ. Inoltre, lo sviluppo di sorgenti di cluster compatibili con UHV, possono ormai depositare cluster atomici selezionati in massa, nel range 0,5-8 nanometri [1]. Gran parte dell'entusiasmo per lo studio dei cluster sorge dal grande potenziale dei materiali nanostrutturati, che coinvolge trasversalmente diversi settori industriali. L'esplosione dell'interesse accademico e industriale per tali materiali, nasce dalle considerevoli variazioni nelle proprietà elettriche, ottiche e magnetiche che occorrono nel passaggio da un materiale solido esteso, a una singola particella di materiale, consistente di un numero limitato di atomi [2].

1.2 Confinamento e condizione mesoscopica [3]

I materiali nanostrutturati possono essere definiti come materiali i cui elementi strutturali-cluster, cristalli o molecole-hanno dimensioni comprese tra 1 e 100 nm [2]. Questo comporta nuove caratteristiche nel materiale, che possono essere di tipo elettrico, magnetico o meccanico. Tali proprietà possono originare da tre diverse caratteristiche: la ridotta dimensione lineare L , l'elevata superficie S o la diminuzione della dimensionalità da $d = 3$ (materiale bulk) a $d = 2, 1, 0$ in *nanofilms*, *nanowires* e *nanodots*, rispettivamente. In fisica della materia condensata, distinguamo tra due tipi di proprietà, concettualmente differenti, ovvero le "proprietà di singola particella", che sono determinate dalla struttura elettronica intrinseca degli atomi e delle molecole, e le "proprietà della materia condensata", che sono governate dall'interazione reciproca tra 10^{23} atomi. Generalmente, una scala di lunghezza caratteristica (r_c), dell'ordine dei nanometri, governa un certo effetto collettivo dipendente dall'interazione tra le particelle.

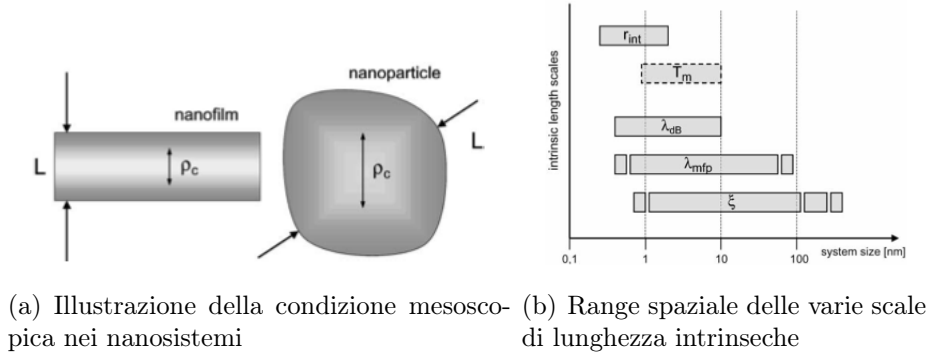


Figura 1.1

Ci aspettiamo l'incorrere di nuovi fenomeni e proprietà non appena la dimensione ridotta del nanomateriale (L) diventa comparabile con la scala di lunghezza intrinseca (r_c):

meglio nota come *condizione mesoscopica*. L'applicabilità di una nuova proprietà mesoscopica a temperatura ambiente, pone una nuova condizione:

$$\Delta E_{\text{conf}} \geq k_b T \quad (1.1)$$

in cui ΔE_{conf} è l'energia di confinamento. Esistono differenti scale di lunghezza che possono giocare un ruolo importante nei nanomateriali, come per esempio il raggio di interazione r_{int} , il libero cammino medio Λ_{mfp} , la lunghezza d'onda di deBroglie λ_{dB} degli elettroni di valenza e conduzione o lunghezza di correlazione delle fluttuazioni termiche ξ . Supponiamo per esempio che $\lambda_{\text{dB}} \approx L$. In tal caso emergono onde stazionarie dell'elettrone lungo la coordinata di confinamento L creando nuovi livelli energetici quantizzati con una separazione pari a:

$$\Delta E_{\text{conf}} = \frac{3h^2}{8m_e L} \quad (1.2)$$

Notiamo che ΔE_{conf} è indipendente dal materiale e definita solo in base a L e a quantità fondamentali. Dunque affinché la condizione sull'energia di confinamento a temperatura ambiente sia soddisfatta dobbiamo avere che $L \leq 10\text{nm}$. Un'altra scala di lunghezza importante è il libero cammino medio Λ_{mfp} degli elettroni di conduzione e dei fononi. Quando il sistema è nel range mesoscopico per tale grandezza, il trasporto di calore nel nanomateriale passa da diffusivo a balistico. Prendendo in considerazione gli aspetti termici dei nanomateriali, il tipico esempio di alterazione dovuta al confinamento, è la riduzione della temperatura di fusione. In **figura 1.2** osserviamo tale grandezza, riferita all'oro, in funzione della dimensione delle particelle. Si nota distintamente un calo repentino di T_m per $L \leq 10\text{ nm}$.

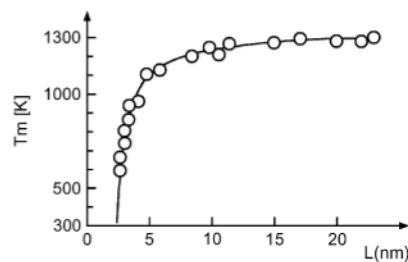


Figura 1.2: Temperatura di fusione di nanoparticelle di Au in funzione della dimensione

1.3 Sorgenti di cluster: tecnica IGC [1]

Il processo che accomuna gran parte dei metodi per la produzione di nanoparticelle è l'IGC (*Inert Gas Condensation*). Questa tecnica prevede che i cluster siano formati dall'evaporazione di una sorgente metallica, il cui vapore è poi fatto condensare tramite un flusso di gas inerte. Prendiamo come prototipo la sorgente GAS (*Gas Aggregation Source*), riportata in **Figura 1.3**. Il suo funzionamento sarà discusso nel dettaglio in seguito, ma il processo di base è comune agli altri tipi di produzione. Il crogiuolo riscaldato espelle vapore, tramite un'apertura, ed è in seguito raffreddato da azoto liquido. Il vapore è pompato "a vuoto" in una regione contenente *He* ad una pressione di circa 20 mbar. Il vapore condensato passa attraverso due fessure e giunge in una regione a vuoto spinto dove forma un fascio.

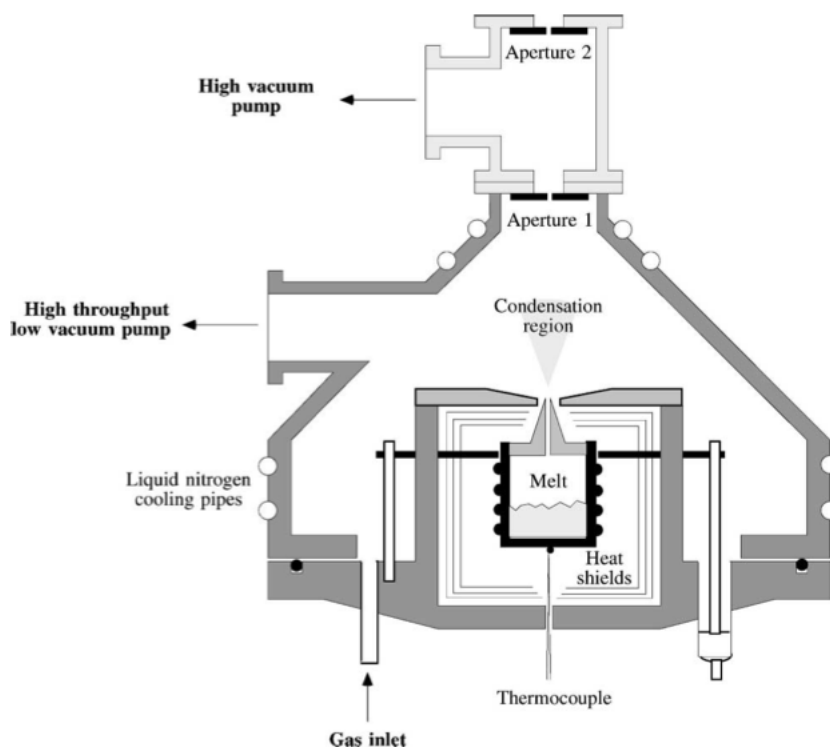


Figura 1.3: Esempio di layout di una sorgente GAS

Andiamo ora ad analizzare le principali sorgenti che utilizzano l'IGC.

SSNS (Seeded Supersonic Nozzle Source)

Queste sorgenti sono caratterizzate da flussi molto elevati, ottenuti da metalli, solitamente alcalini, con bassi punti di fusione. La fornace contenente il metallo fuso è scaldata a temperature elevate, tali da permettere una pressione di vapore metallico nella regione di 10-100 mbar. Questo vapore è poi miscelato con un gas rarefatto introdotto a una pressione di diverse atmosfere. La miscela surriscaldata si espande poi adiabaticamente in una regione di vuoto tramite una fessura e, in seguito al rapido raffreddamento nei pressi dell'ugello, si ha la condensazione del metallo in cluster. La clusterizzazione continua fintanto che il libero cammino medio diventa troppo elevato da permettere interazioni rilevanti tra le particelle condensate. Un problema tecnico relativo alla SSNS, è di avere una fornace di superficie elevata. Questo restringe le temperature accessibili a meno di 1600 K. L'utilizzo di tale sorgente è dunque ristretto allo studio di materiali con alta pressione di vapore. Allo stesso tempo, però, ha il vantaggio di produrre un flusso di 10^{18} atomi/s di materiali clusterizzati.

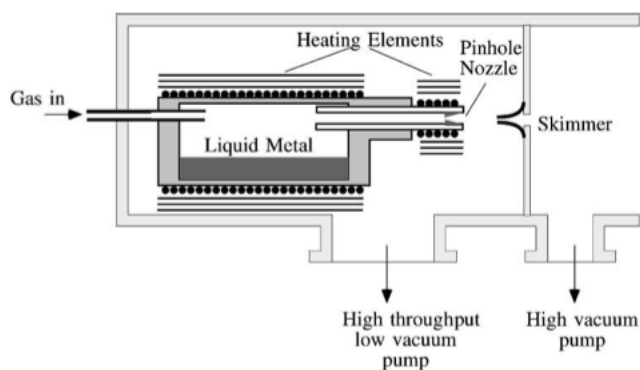


Figura 1.4: Seeded Supersonic Nozzle Source

GAS (Gas Aggregation Source)

Si è già brevemente descritto il funzionamento di base di tale sorgente. L'apertura che conduce alla regione di vuoto spinto è più larga rispetto alla SSNS, quindi il getto in uscita è decisamente più debole. Tale processo è impiegato soprattutto nella produzione di raggi di cluster molto puliti e per operazioni compatibili con UHV. Per depositi che impiegano molto tempo,

si riscontra un problema: il flusso di cluster s'indebolisce lentamente a causa della formazione di filamenti di metallo nei pressi dell'apertura che porta alla regione a vuoto spinto. Un semplice rimedio consiste nell'inserire una sbarretta metallica, che può essere utilizzata per rimuovere i filamenti. La pressione di gas inerte, nella regione di clusterizzazione, rende la GAS compatibile con le sorgenti che sfruttano lo *sputtering*. In tal caso la clusterizzazione risulta molto efficiente, in quanto il raggio di cluster finale è altamente ionizzato, dettaglio che risulta determinante nel caso si voglia effettuare una selezione in massa dei cluster prodotti.

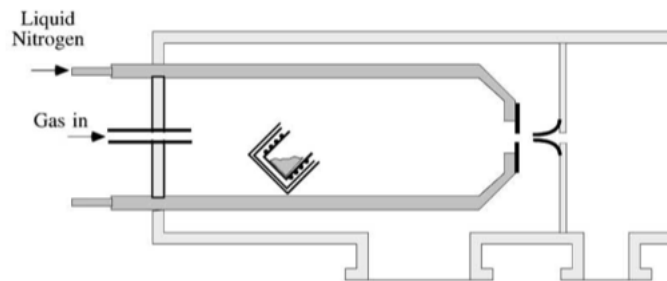


Figura 1.5: Altra layout per una GAS

LES (Laser Evaporation Source)

Gli impulsi di luce provenienti da un laser Nd-YAG (laser a stato solido che sfrutta un cristallo d'ittrio e alluminio, YAG, drogato al neodimio, Nd:Y3Al5O12), se focalizzati su un materiale adeguato, possono vaporizzare anche materiali refrattari. Inoltre facendo incidere l'impulso laser con un gas sparato sul campione tramite valvola a pressione, si raggiungono le condizioni ottimali per la produzione di cluster. Il bersaglio è dotato di un sistema che gli permette di ruotare attorno al proprio asse, cosicchè ogni impulso di laser incide su una parte intatta del campione. La clusterizzazione avviene nei pressi dell'ugello, appena il vapore metallico incontra il gas rarefatto. C'è un forte raffreddamento adiabatico, nonostante il nozzle non presenti un diametro eccessivamente ridotto; questo perchè il gas è sparato a pressioni elevate, che possono raggiungere le diverse atmosfere. La fase dell'impulso laser nell'istante di apertura della valvola può essere particolarmente rilevante. Infatti, variando la pressione media del gas durante l'impulso, è possibile controllare

la distribuzione in dimensione delle particelle. Nel caso si volessero utilizzare sorgenti che impiegano due bersagli, il controllo della fase permetterebbe di modificare la distribuzione degli elementi nei cluster binari prodotti.

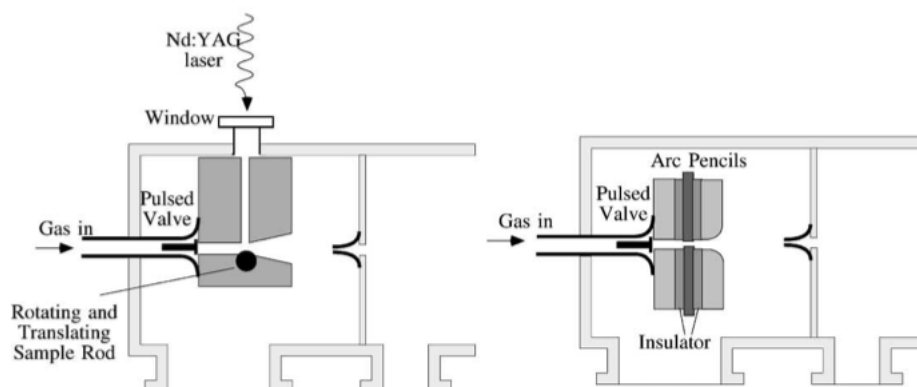


Figura 1.6: LES (Laser Evaporation Source)

PACIS (Pulsed Arc Cluster Ion Source)

Questo metodo è molto simile al LES, a parte che il vapore è prodotto da archi pulsati sincronizzati con l'iniezione del gas. Proprio come nel GAS che impiega sorgenti sputterate, questa tecnica ha il grande vantaggio di produrre cluster con un'elevata percentuale di ioni (10%) e questo la rende particolarmente adatta per essere accoppiata con analizzatori di massa.

1.4 Separatori di massa per particelle cariche [3]

Le seguenti tecniche sono applicabili a cluster elettricamente carichi, che possono essere prodotti in due diverse maniere: durante il processo di produzione (GAS, PACIS) o tramite un raggio ionizzante. Se ne analizzano ora il funzionamento di base e le caratteristiche.

Analizzatore di massa a quadripolo (RF quadrupole)

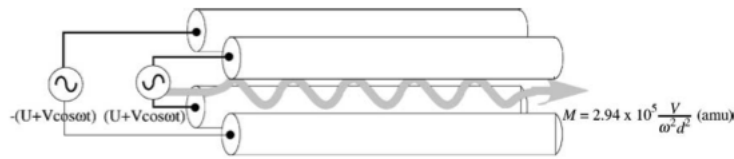


Figura 1.7: RF quadrupole)

Questo strumento consiste di quattro poli cilindrici modulati in radio frequenza (RF), disposti come in **Figura 1.7**. Una coppia opposta di poli è collegata a una tensione di offset ($U + V\omega \cos t$), mentre l'altra coppia è alimentata dalla stessa tensione, ma negativa. Affinchè gli ioni siano trasmessi dal filtro, ciascuno di essi deve oscillare all'interno della regione di quadripolo con ampiezza costante. Questa eventualità si presenta, indipendentemente dalla massa del singolo ione, solo se il rapporto U/V è circa uguale, o inferiore, a un certo valore di soglia (0,168). Dunque, operando al limite di stabilità, il range di masse permesso dipende dall'energia degli ioni che entrano nel filtro, dalla frequenza ω e dalla lunghezza dei poli. Si osserva che il semplice controllo di U/V permette un trade-off tra flusso e risoluzione. Altri vantaggi sono la leggerezza e la compattezza del filtro e il fatto che operi assialmente, caratteristica importante se si utilizza una sorgente di deposito. Il massimo potere di risoluzione ($M/\Delta M$) è di circa 4000.

Filtro di Wien

Un campo elettrico e uno magnetico, perpendicolari l'uno all'altro, sono posti tra due piastre. Una particella risente della loro presenza, subendo l'azione di una coppia di forze anti-parallele, che si bilanciano quando:

$$v = \frac{2V_p}{Bd} m s^{-1} \quad (1.3)$$

con v velocità della particella carica, V_p voltaggio applicato a ciascun piatto e d distanza tra essi. Un potenziale fissato accelera gli ioni, cosicchè ognuno di essi ha una velocità diversa secondo la massa. La massa selezionata dal filtro è data da:

$$v = 4,82 \cdot 10^7 \frac{B^2 d^2 V}{V_p^2} amu \quad (1.4)$$

La risoluzione è determinata dalle fessure di collimazione e dallo sparpagliamento delle velocità degli ioni prima che siano accelerati. Quest'ultimo effetto può essere ridotto utilizzando un forte potenziale accelerante, ma questo implica anche un aumento dell'intensità del campo magnetico, affinché possa operare sulle masse più pesanti.

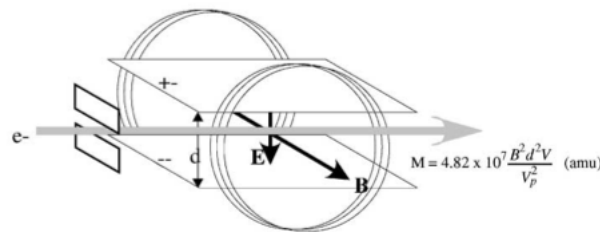


Figura 1.8: Layout di un filtro di Wien)

Spettrometri di massa TOF (time-of-flight)

In questo dispositivo, un'electron gun o una sorgente pulsata di raggi ultra-violetti, genera un preciso numero di ioni sotto forma d'impulso. Il pacchetto di ioni è accelerato, tramite un potenziale, in un tubo di drift, alla fine del quale è registrato da un rivelatore. Gli unici due fattori che influenzano la risoluzione sono l'accuratezza della sincronizzazione e lo sparpagliamento in posizione e velocità delle particelle prima della ionizzazione.

Questi ultimi due effetti possono essere compensati utilizzando la seconda configurazione in **figura 1.9**. Questa utilizza un diodo riflettente, posto alla fine del tubo, in maniera tale che gli ioni più lenti con una certa massa impieghino un percorso meno lungo nella riflessione rispetto a quelli più veloci. Questo dunque implica che i cluster con una determinata massa si raggruppano e sono rilevati dal detector. Con questo metodo si ottiene una risoluzione dell'ordine di 10^5 . Questo analizzatore può essere impiegato come filtro, aggiungendo semplicemente un meccanismo di selezione. S'inserisce un sistema di piastre deflettrici, che agiscono ad un certo istante successivo al-

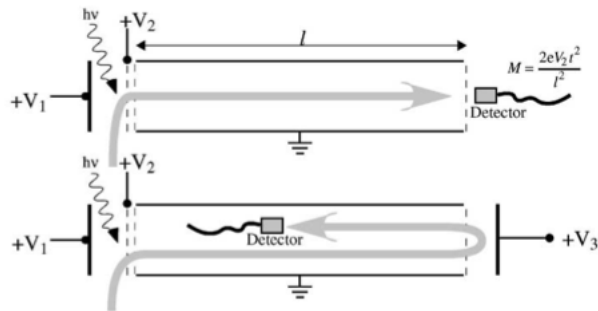


Figura 1.9: Schema di uno spettrometro TOF

l'impulso ionizzato, cosicchè gli ioni di una determinata massa sono espulsi dal tubo. Bisogna prestare attenzione che non ci sia sovrapposizione tra gli ioni più lenti di un certo impulso e quelli più veloci del pacchetto successivo. Proprio per questo motivo il TOF è solitamente accoppiato a sorgenti di cluster pulsati come il PACIS o i LES che utilizzano frequenze dell'ordine dei 100 Hz. Il laser ionizzatore, nel caso del LES, lavora alla stessa frequenza del laser vaporizzatore. Dunque i pacchetti di ioni sono separati da un intervallo di 10 ms, mentre il tempo di volo è dell'ordine di 0,1 ms, cosicchè la sovrapposizione non è più un problema.

Selettori di massa a campo pulsato

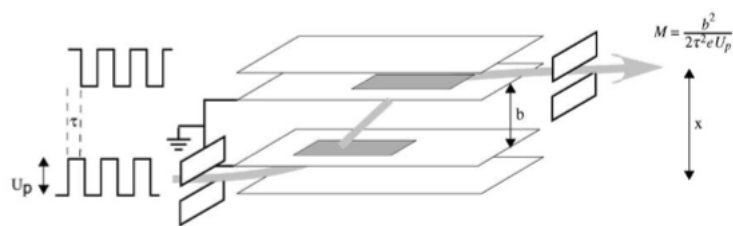


Figura 1.10: Schema di un selettore in massa a campo pulsato

Un impulso di campo elettrico devia un raggio di ioni in una regione priva di campo. Impostando la durata e l'intensità dell'impulso si seleziona la velocità, dipendente dalla massa, con cui gli ioni attraversano la zona priva di campo. Un certo istante dopo, un secondo impulso di campo elettrico

devia gli ioni su una direzione parallela alla prima e attraverso un'apertura. La massa dipende dall'intervallo tra i due impulsi. Il filtro seleziona particelle con un limite superiore della massa arbitrario, con una trasmissione maggiore del 50%. La risoluzione della massa, compresa solitamente nel range 20-50, è data da:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{X}{\Delta X} \quad (1.5)$$

con X lo spostamento laterale del raggio di ioni e ΔX la larghezza della fenditura d'uscita.

1.5 Struttura e morfologia di film di cluster

I principali fattori che influenzano la morfologia di film sottili, ottenuti dalla deposizione di cluster, sono il substrato, l'energia d'impatto dei cluster, i materiali delle particelle e la loro temperatura. Si possono identificare tre regimi:

1. *Bassa energia* ($\sim 0,1$ eV/atomo): i cluster non subiscono deformazioni rilevanti, la superficie non è danneggiata e il film consiste di una serie molto porosa di particelle attaccate casualmente, conferendo un aspetto "fuliginoso al campione";
2. *Energia media* (1-10 eV/atomo): anche in questo caso i cluster rimangono intatti, ma la loro morfologia è modificata e possono presentarsi effetti indotti sulla superficie. Il film aderisce maggiormente al substrato, rispetto al caso di bassa energia. Per cluster ad alta mobilità su un certo substrato, l'energia di questo intervallo può immobilizzare le particelle in seguito al danneggiamento della superficie;
3. *Alta energia* (> 10 eV/atomo): i cluster sono completamente disgregati e il danno alla superficie permea diversi strati.

1.5.1 Deposito a bassa energia

La morfologia è influenzata dai materiali di cluster e substrato, dalla temperatura e dallo stato della superficie del substrato. L'approssimazione più semplicistica che si può fare, è che la probabilità che un cluster diffonda di circa il suo diametro, in un tempo inferiore all'arrivo di un nuovo cluster in un sito vicino, sia trascurabile. Se inoltre si assume che non sia permessa coalescenza tra i cluster, allora la morfologia è quella risultante in **figura 1.11**. Questa approssimazione è valida per diversi sistemi: clusters Mo su superficie Mo(1 0 0), clusters di Fe su Si(1 1 1), cluster di Au su Au(1 1 1).



Figura 1.11: Simulazione del deposito a bassa energia (Mo su MO)

Nel caso ci sia diffusione, ma coalescenza sempre trascurabile, i cluster si organizzano in larghe isole ramificate. La morfologia in questo caso è descritta dal modello DDA (Deposition Diffusion Aggregation), definito come segue [4]:

- *Deposition*: gli atomi si dispongono casualmente sulla superficie, con flusso F per sito del reticolo, per unità di tempo.
- *Diffusion*: ogni cluster, a intervalli regolari, si muove in una direzione random di una distanza pari al suo diametro. La probabilità che effettivamente si muovano è proporzionale alla loro mobilità, che assumiamo sia data da:

$$D_s = D_1 s^{-\gamma} \quad (1.6)$$

in cui s è il numero di particelle per cluster, D_1 è il coefficiente di diffusione per un monomero ($s=1$), e il parametro γ caratterizza la dipendenza di D_s dalla dimensione dei cluster. Si assume che i dimeri e le isole più grandi siano approssimativamente immobili.

- *Aggregation*: se due particelle occupano due siti vicini, si attaccano insieme irreversibilmente.

Le assunzioni fisiche fatte, cioè moto browniano, irreversibilità del processo di raggruppamento e l'immobilità dei cluster in coesione, sono giustificate dall'accordo delle previsioni con i risultati sperimentali, come si osserva in **figura 1.12**.

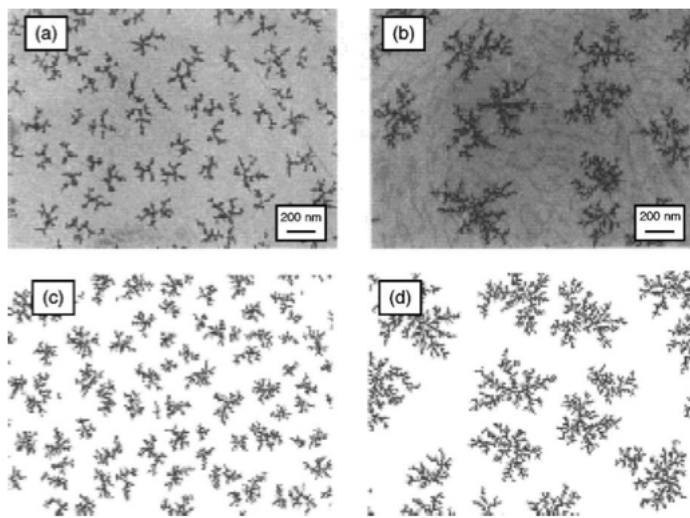


Figura 1.12: Immagini TEM di isole formate dal deposito di cluster di Sbsu HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) a: (a) 298 K; (b) 373 K. Le immagini (c) e (d) contengono le isole con la morfologia predetta dal modello DDA

Il modello predice l'esistenza di una densità di saturazione che dipende solo dal flusso incidente e da τ , tempo medio impiegato da un cluster per muoversi di una distanza d . La crescita iniziale del film è dominata dalla *nucleazione*. In accordo con questo processo, e le approssimazioni fatte, due cluster che s'incrociano si uniscono e diventano immobili, iniziando la formazione di un'isola. Dunque in questa prima fase aumenta il numero d'isole, mentre la loro dimensione media non varia sensibilmente. Nello stadio successivo, l'*accrescimento* e la *nucleazione* procedono di pari passo fintanto che il numero d'isole raggiunge la saturazione; nell'ultimo stadio gli aggregati

crescono solo in dimensione. Nel caso di un sistema Sb/grafite, il modello predice una *densità di saturazione* delle isole pari a:

$$N = 0,41\phi^{0,336} \quad (1.7)$$

dove ϕ rappresenta il flusso normalizzato, definito come il numero di cluster che giungono per tempo di diffusione, per area di cluster proiettata, $\frac{1}{4}\pi d^2$:

$$\phi = \frac{1}{4}F\tau\pi d^2 \quad (1.8)$$

La forma delle isole dipende fortemente da come le particelle interagiscono tra loro e finora abbiamo ipotizzato che le particelle che si uniscono non diano luogo a coalescenza. In realtà, i cluster metallici, al di sotto di una certa dimensione, si comportano come gocce di liquido, piuttosto che come particelle solide. La transizione dal comportamento a "gocce di liquido", a quello di aggregazione è osservabile in **figura 1.13**.

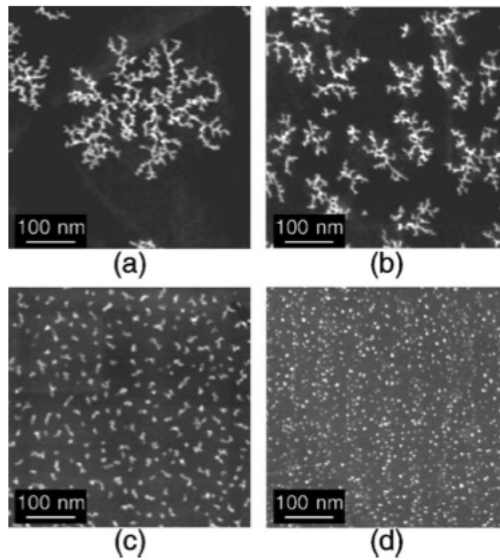


Figura 1.13: Immagini STEM di cluster di Sb_{500} depositati su grafite con diverse densità. Si osserva da (a) a (d) un aumento progressivo della coalescenza tra le particelle

1.5.2 Deposito a energia media

A queste energie è possibile influenzare la morfologia delle particelle depositate e la crescita del film senza distruggere i cluster. L'energia d'impatto, causando difetti di superficie sul sito di atterraggio, modifica anche la diffusione dei cluster.



Figura 1.14: Simulazione del deposito di cluster ad energia media (Mo su Mo)

Negli ultimi anni è stato sviluppato un metodo di "deposizione a gas" che utilizza una sorgente, che può essere considerata a metà strada tra una SSNS e una GAS. Un flusso di He è direzionato sul vapore metallico, e passa poi in un tubo in cui è riscaldato o raffreddato. La miscela di gas inerte e metallo, è poi iniettata in una zona di vuoto attraverso un ugello. Una fase di pre-clusterizzazione avviene nel flusso iniziale, poi continua nell'espansione libera, in cui i cluster possono essere accelerati nel range di energia media. Tramite questa sorgente, si formano film con una struttura granulare nell'ordine dei nanometri con, allo stesso tempo, una *densità* di bulk di $\sim 90\%$.

1.5.3 Deposito ad alta energia

I cluster depositati ad alta energia sono in grado di formare eccellenti rivestimenti. La frammentazione, seguita dalla diffusione e dalla veloce temperatura degli atomi costituenti, rimuove escrescenze e riempie gli affossamenti nel film, producendo un rivestimento molto liscio. L'impiego di cluster altamente energetici trova riscontro nella metallizzazione di micro-buchi, con un'alto rapporto profondità/diametro nel rivestimento dielettrico.

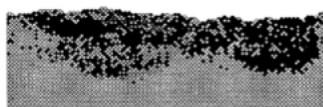


Figura 1.15: Simulazione del deposito di cluster ad alta energia (Mo su Mo)

1.6 Comportamento catalitico dipendente dalla dimensione

I catalizzatori industriali sono realizzati disperdendo piccole particelle in supporto poroso. Oggigiorno, viste le implicazioni tecnologiche cui sono soggetti i catalizzatori, risulta di fondamentale importanza la comprensione profonda dei meccanismi attraverso cui i catalizzatori accelerano o influenzano le reazioni. La tecnologia che si è sviluppata sin dagli anni '60, ha permesso un intenso sviluppo nello studio delle proprietà di superficie e ha dato vita ad una speculazione dettagliata sull'impiego di catalizzatori a singolo cristallo, circa gli attributi elettronici e strutturali che controllano l'assorbimento, l'eluzione e la dissociazione. Si è interessati, in particolare, alla relazione che sussiste tra l'attività di un catalizzatore e la dimensione dei cluster dispersi sul supporto, tenendo presente che l'interazione col supporto stesso è cruciale per comprendere il comportamento di catalizzatori reali, dato che questa modifica sia la morfologia che la struttura elettronica.

1.6.1 Ciclotrimerizzazione dell'acetilene da cluster di Pd_n su MgO

La produzione di benzene dall'acetilene sulle superfici $\text{Pd}(1\ 1\ 1)$, è innescata dall'assorbimento di tre molecole C_2H_2 dai siti trivalenti che accerchiano l'atomo di Pd. Il C_6H_6 che si forma è a configurazione piatta, fortemente legato ed emette a 500K. Si analizza la produzione di benzene dall'acetilene su cluster selezionati in dimensione di Pd_n ($1 \leq n \leq 30$) depositati a bassa energia su un substrato di MgO . In **figura 1.16(a)** sono riportati i dati TPR (Temperature-Programmed Reaction) che mostrano il segnale di ben-

zene monitorato da uno spettrometro di massa. Si osserva che la superficie MgO è inattiva, mentre per cluster di dimensione nel range 1-6 atomi un picco di emissione a 230 K domina lo spettro. A partire da Pd₇, si notano due picchi: uno sempre a 230 K, l'altro a 430 K. Al crescere della dimensione dei cluster, il secondo massimo diventa sempre più importante, fino ad essere dominante per Pd₃₀. Il numero di molecole di benzene prodotte per cluster si può ricavare integrando gli spettri TPR. Il risultato è riportato in **figura 1.16(b)**. Per cluster formati da 1-3 atomi, viene prodotta una molecola per cluster, mentre diventano due se ci spostiamo in Pd₄-Pd₆. Si osserva un salto a tre molecole in Pd₇, che è anche la dimensione in cui si osserva il secondo picco a 430 K.

1.6.2 Ossidazione di CO da cluster di Au_n su MgO

L' Au in piccole particelle si trova in uno stato chimicamente attivo. Al contrario di quanto visto nel Pd, l' Au non agisce da catalizzatore già nel caso di singolo cristallo, ma solo a partire da Au₈. In **Figura 17 (a) e (b)** sono riportati i dati TPR, ottenuti per cluster di otto atomi, su substrati di MgO ricco in difetti e povero in difetti, rispettivamente, prodotti in differenti condizioni di temperatura. Dunque se prendiamo in considerazione (b), si riscontra una debole attività a 200 K, mentre se osserviamo (a), notiamo un marcato picco di emissione a 250 K. Calcoli basati su metodi *ab initio*, mostrano il meccanismo dettagliato dell'ossidazione di CO a basse temperature. Si osserva un trasferimento di carica, pari circa a mezzo elettrone, dal substrato al cluster. Questo fenomeno è in buona parte responsabile per l'attivazione dei cluster di Au. Ciò accade quando un cluster è assorbito da un difetto o dalla superficie intatta, con la sola differenza che nel secondo caso l'energia di legame è ridotta di 2,2 eV rispetto al primo caso. L'agglomerazione tra cluster è prevenuta proprio dalla forte energia di legame nel caso di assorbimento da parte di un difetto.

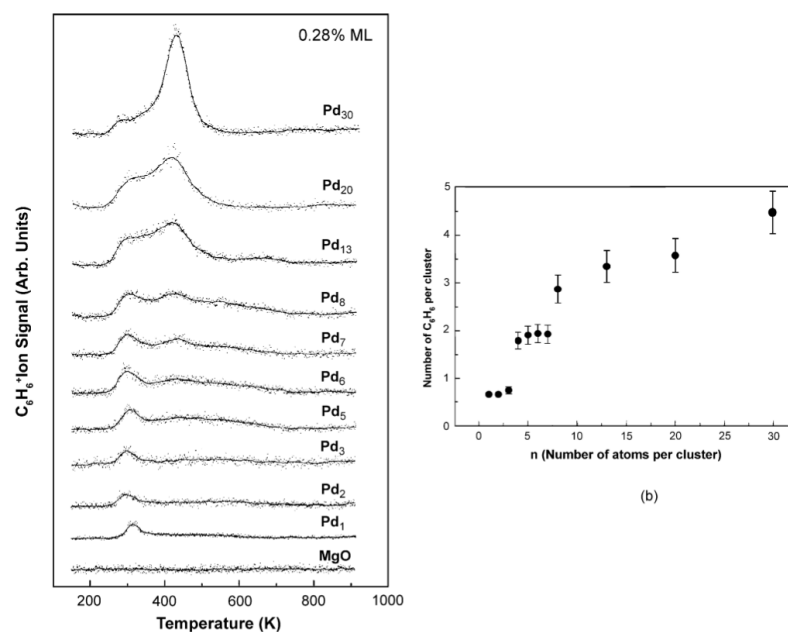
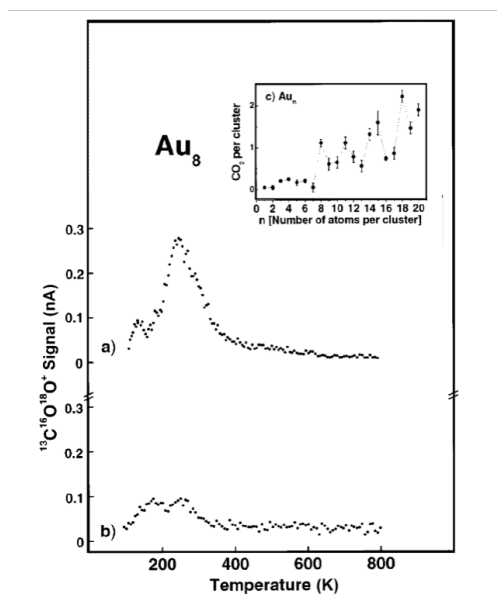


Figura 1.16: (a) Formazione catalitica, tramite TPR, di C₆H₆ per diverse dimensioni dei cluster di Pd. (b) Numero totale di molecole di C₆H₆ ottenute per cluster



Capitolo 2

Sviluppo programma per analisi immagini in Python

In questa sezione si descrive il funzionamento di un programma sviluppato in Python, che ha come scopo analizzare immagini ottenute tramite microscopia elettronica. Il fine dell'analisi è quello di ottenere le dimensioni dei cluster osservati nelle varie immagini, il loro perimetro e la superficie percentuale occupata dalle particelle in un certo range. Si ricavano gli istogrammi relativi alle varie misure e i risultati sono salvati in un documento di testo. Per il riconoscimento delle particelle è stato utilizzato in alcuni casi il programma ImageJ, che possiede una funzione di *thresholding*, che permette di isolare dal fondo gli oggetti che si vogliono osservare.

2.1 Python

Python è un linguaggio di programmazione Open Source che si sta diffondendo rapidamente in numerosi ambiti tra cui quello scientifico. Le sue peculiarità sono la semplicità della sintassi del linguaggio e l'elevato livello di integrabilità. Inoltre un linguaggio *high-level*, *trasportabile*, *interpretato*, *object oriented* [2]. Sono disponibili numerose librerie per il calcolo scientifico, la gestione delle immagini e la grafica. In particolare:

- *Numpy*: è la libreria fondamentale per la computazione scientifica in Python. Questa libreria provvede, tra le altre cose, array multidimensionali, masked array, matrici, e un vasto assortimento di veloci operazioni per la gestione di tali oggetti [8].
- *PIL (Python Imaging Library)*: permette all'interprete del Python di processare le immagini. Tale libreria è compatibile con numerose estensioni dei file immagine e offre potenti funzioni di analisi. Il modulo Image, nella fattispecie, è provvisto di funzioni per caricare le immagini da file, creare nuove immagini e modificarle [9].
- *matplotlib*: è una libreria per creare plot 2-dimensionali di array. Risulta particolarmente efficiente se abbinato alla libreria Numpy. Matplotlib è coerente con la filosofia del Python di ottenere ciò che ti serve con pochi comandi[10].

Le librerie precedentemente elencate sono le principali usate nel programma di cui si riporta ora il funzionamento.

2.2 Caratteristiche e funzionamento del programma sviluppato

Le immagini analizzate, prima di essere processate, devono essere convertite in RGB in scale di grigio, nel caso già non lo fossero. Questo può essere realizzato attraverso diversi programmi, molti dei quali Open Source. Nel presente caso è stato utilizzato GIMP, che, tra le altre caratteristiche, può essere interfacciato con Python. Il programma prende in input un'immagine e un documento, il cui modello è contenuto nel codice, in cui si forniscono alcuni dettagli operativi per l'analisi:

- *fattore di conversione delle lunghezze*: ottenibile solitamente tramite un marker nell'immagine, esprime a che distanza corrisponde un pixel. Da questo poi il programma si ricava automaticamente anche la conversione per le aree.

- *altezza e larghezza dell'immagine*: si intendono quelle effettive, eliminando eventuali cornici. Questi parametri vengono utilizzati nel calcolo delle superfici percentuali occupate.
- *dimensione massima di cluster o sovrapposizione*: in alcune immagini può capitare che alcuni cluster si sovrappongano gli uni agli altri. Questo dato esprime, indicativamente, la dimensione massima di questi aggregati.
- *cut-off superiore ed inferiore dell'area*: la dimensione massima e minima delle particelle che si vuole analizzare.
- *numero dei bin*: quanti bin si vogliono negli istogrammi di aree, raggi efficaci, perimetri e dei rapporti area/perimetro.

Si analizzano ora le varie parti del programma.

2.2.1 Riconoscimento e "filling" delle particelle

Il primo problema che si incontra è quello di riuscire ad identificare le particelle e delinearne i contorni, nel modo più preciso possibile. Si è osservato che lo sfondo nelle immagini da analizzare è abbastanza omogeneo e distinto dal "bordo" dei cluster. Dunque la prima operazione che compie il programma è quella di campionare lo sfondo. È richiesto all'utente, prima di processare l'immagine, di colorare di rosso due pixel della micrografia in analisi. Questi pixel rappresentano l'angolo in alto a destra e in basso a sinistra di un rettangolo, il quale deve contenere una porzione d'immagine, il più grande possibile, nella quale si vuole fare il campionamento dello sfondo. In termini pratici, le componenti R dei pixel analizzati sono posti in un array. Specifichiamo che avendo l'immagine in scale di grigio, ogni pixel, a parte i due rossi posti dall'utente, hanno stessa componente R, G e B. In seguito, il programma analizza l'intera immagine e ne crea una nuova, in cui, ogni pixel che abbia una delle componenti R contenute nell'array di campionamento, è sostituito da un pixel bianco. Tutti gli altri pixel, quelli dunque relativi alle particelle, sono sostituiti da pixel neri. Si ottiene così un'immagine in cui

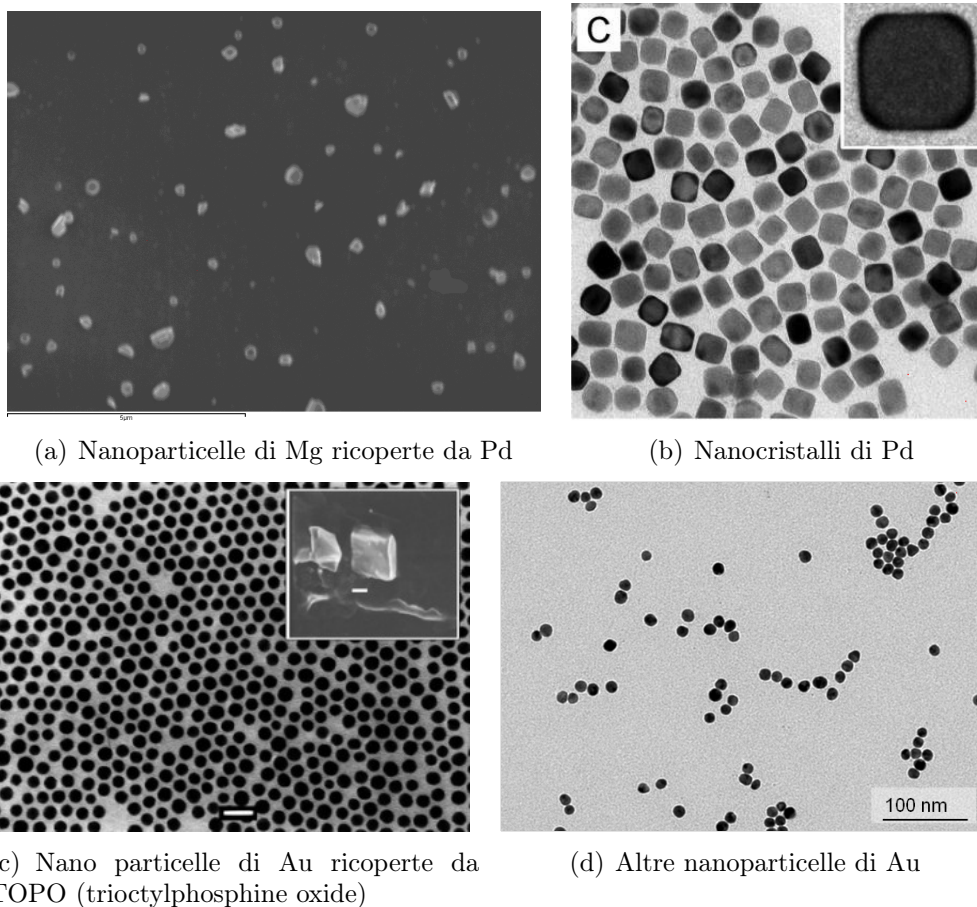


Figura 2.1: Esempi di immagini analizzate

compaiono le particelle nere su sfondo bianco. In seguito a questa operazione sorgono tre problemi: rimangono pixel di sfondo non campionati, sufficientemente isolati, o per lo meno significativamente più piccoli delle particelle da analizzare; alcune particelle sono "cave", ovvero hanno il bordo nero e l'interno bianco; infine, il caso peggiore, in cui rimane solo una parte del contorno del cluster iniziale. Per quanto riguarda i primi due inconvenienti, si è riuscito a risolverli sfruttando il codice, mentre per far fronte al terzo, l'unico rimedio consiste nell'eliminare forzatamente i dati relativi alle particelle che si vogliono ignorare. Per eliminare i pixel isolati dal campionamento, si effettua una ripulitura grezza dell'immagine, semplicemente controllando per ogni punto, tutti i pixel confinanti e, se risultano bianchi, si rende bianco

anche quello in esame.

Il problema delle particelle "cave" è stato risolto tramite un processo che riempie queste lacune. La funzione *filling*, applicata in un certo pixel bianco, controlla radialmente se ci sono pixel neri. Il controllo è effettuato sino ad una certa distanza, su un certo numero di angoli equidistanziati che coprono l'intero angolo giro. Se controllando su ogni angolo, entro una distanza inferiore alla profondità impostata, la funzione trova un pixel nero, allora vuol dire che il pixel bianco che si sta analizzando fa parte di una lacuna chiusa quindi viene colorato di nero; in caso contrario il pixel viene lasciato inalterato. Applicando la funzione su ogni punto dell'immagine, tutte le particelle cave sono riempite. Ovviamente questa funzione può essere applicata solo nell'approssimazione che la distanza tra le particelle sia maggiore del diametro delle particelle stesse, altrimenti si rischia di riempire lo spazio tra le particelle. I processi precedentemente descritti possono essere osservati nella nelle **figura 2.2 (a)-(c)**. Nel caso di alcune immagini è stata utilizzata l'operazione di *thresholding* di ImageJ. Tale funzione permette di alzare gradualmente la soglia dell'intensità dei pixel che si vogliono visualizzare. Benchè in qualche caso questa operazione non risultasse adatta per isolare le particelle, in alcune immagini, dove per esempio le particelle erano molto attaccate, si è rivelata molto utile.

2.2.2 Funzioni per area e perimetro

Una volta ottenuta l'immagine con le particelle nere su sfondo bianco, sono stati ideati due algoritmi per ottenere le aree e i perimetri delle particelle. I due procedimenti sono molto simili. Entrambi innanzitutto utilizzano il dato della dimensione massima approssimativa (in pixel) dei cluster, fornita in input dall'utente. La funzione area agisce non appena incontra un pixel nero. Tale pixel viene colorato di rosso e l'area è incrementata di un'unità. Dopodichè, la funzione scannerizza un riquadro di dimensione pari a quella inserita dall'utente. Se viene trovato un pixel nero che confina con uno rosso, anche questo viene colorato e viene aggiunta un'altra unità all'area. Il processo di scanning continua fintanto che, in un certo ciclo, nessun pixel è colorato. La

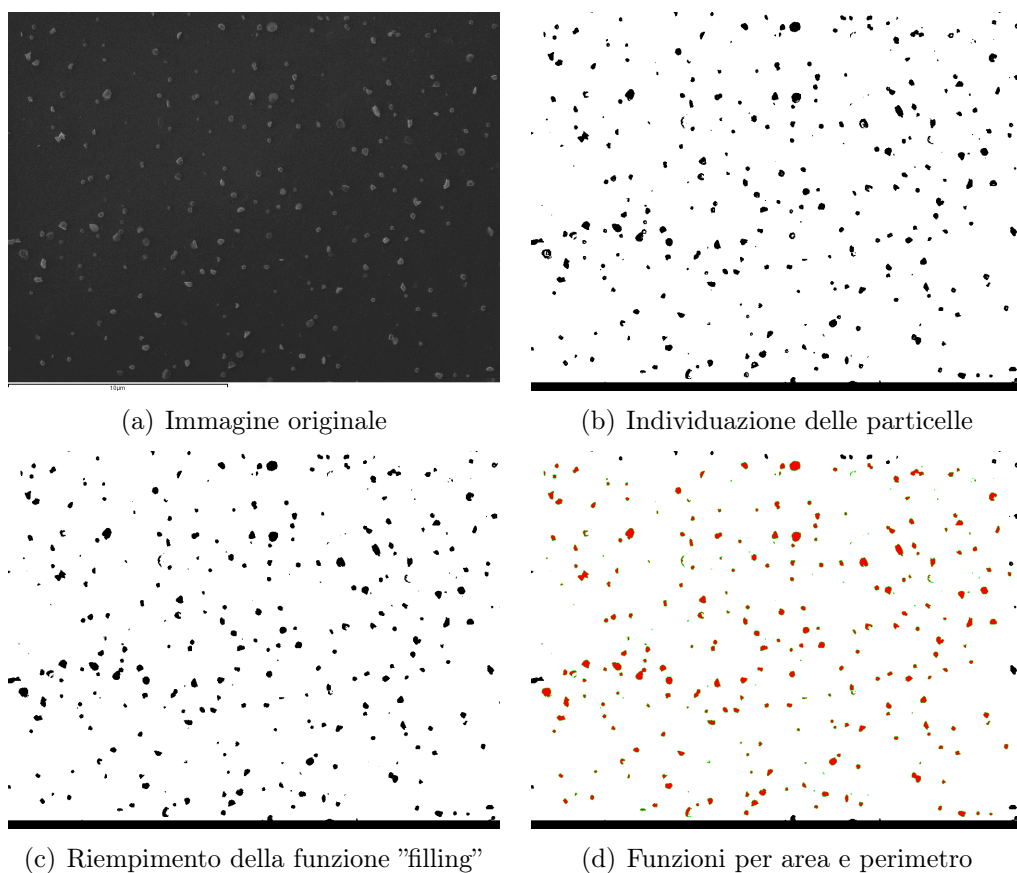


Figura 2.2: Esempio di applicazione dei vari step dell'analisi immagine fornita dal programma

funzione area passa così ad analizzare un altro punto dell'immagine. Tutte le aree sono salvate in un array e l'immagine, ovviamente, ora contiene tutte le particelle rosse. La funzione perimetro procede in maniera quasi del tutto analoga. Appena incontra un pixel rosso che confina con uno bianco, tale pixel viene pitturato di verde. In una cornice analoga a quella definita per la funzione area, viene ripetuto uno scanning, al fine di localizzare tutti i pixel rossi confinanti con uno verde e uno bianco, che sono a loro volta cambiati in punti verdi. Il ciclo si ferma quando alla fine di una iterazione non viene colorato alcun pixel. Alla fine dell'analisi dell'intera immagine, si hanno tutti i perimetri salvati in un array. In **figura 2.2 (d)** è riportato l'esempio di un'immagine dopo l'applicazione delle funzioni area e perimetro. L'utente

può anche dare in input un cut-off superiore ed inferiore per le aree. Questo in generale permette di ignorare gli eventuali punti isolati, che possono essere rimasti dalla pulizia iniziale dell'immagine, e le sovrapposizioni di particelle o le possibili aggregazioni di cluster che potrebbero essere riconosciuti come particelle uniche. Dalle aree si è poi ricavato un raggio efficace, che nell'ipotesi di area sferica è dato da

$$r_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\text{Area}}{\pi}} \quad (2.1)$$

Altre due quantità sono state riportate nel documento di output. Una è il rapporto tra area e perimetro, che risulta interessante per vedere quanto le particelle differiscano per forma o dimensione in un'immagine. L'altra è la superficie percentuale occupata dalle particelle contenute in un certo intervallo, che corrisponderà ad un determinato bin dell'istogramma delle aree.

Capitolo 3

Risultati e commento dell'analisi immagine

In questa ultima sezione si riportano i risultati dell'analisi immagine. Alcuni campioni sono stati scelti tra quelli analizzati tramite il SEM presente nei laboratori di fisica della materia, al Dip.to di Fisica e Astronomia dell'Università di Bologna, mentre altri sono stati presi dalla letteratura scientifica, in modo da avere un confronto con immagini ottenute da altri team di ricerca. Per ogni campione sono presentati gli istogrammi ottenuti, accompagnati da un breve commento.

3.1 Nanoparticelle di Mg con rivestimento in Pd (1) (Università di Bologna) []

Il campione che si osserva è stato prodotto tramite una sorgente GAS e le nanoparticelle sono state depositate a bassa energia. Le particelle inoltre non hanno subito selezione in massa. Si può osservare in **figura 3.1(a)** che in questo caso le particelle del magnesio tendono, in alcuni casi, ad assumere una clusterizzazione esagonale. Per quanto riguarda l'immagine processata vediamo che, in alcuni casi, gran parte della particella è stata cancellata. Non è possibile fare affidamento sul cut-off delle aree dato che, come dimensione, i cluster sono eterogeneamente distribuiti. L'unica soluzione consiste nel

rimuovere manualmente le aree che si vogliono trascurare. Si riportano in **figura 3.2(a)-(d)** gli istogrammi di aree, raggio efficace, perimetri e rapporti area/perimetro.

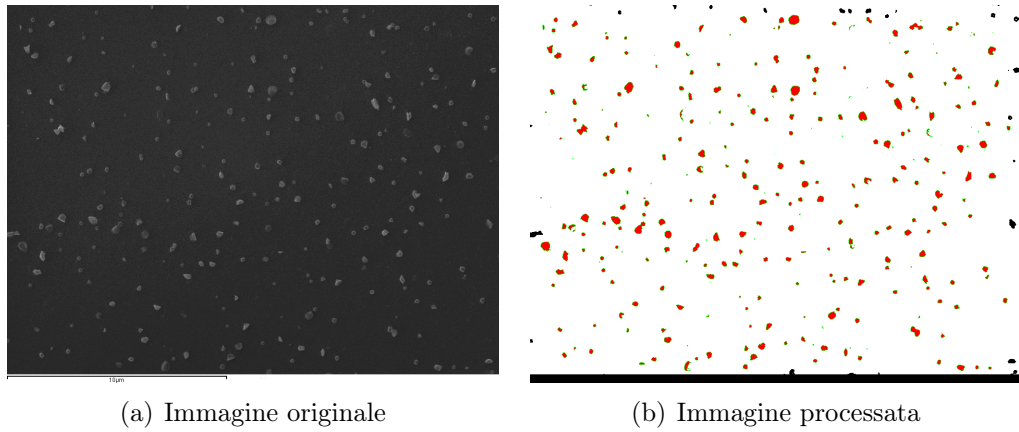


Figura 3.1: Esempi di immagini analizzate

A dominare l'istogramma e le superfici percentuali occupate, riportate in **figura 3.2**, sono le particelle dei primi bin.

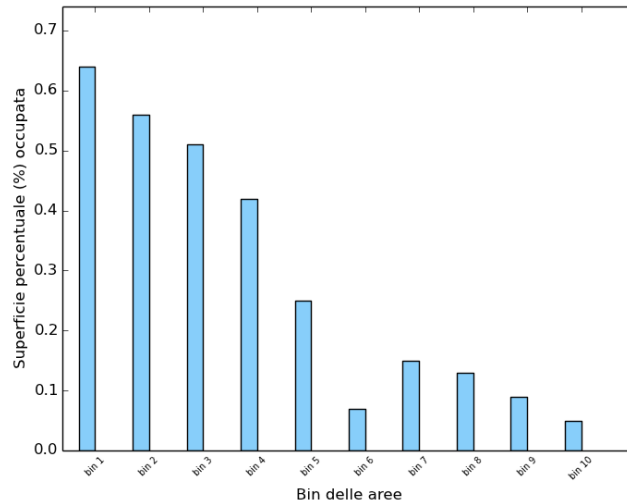
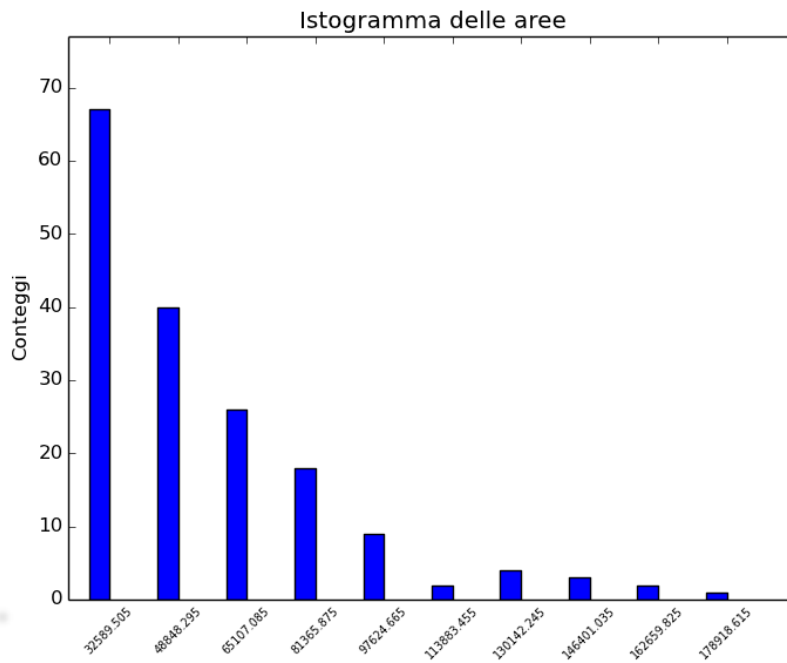
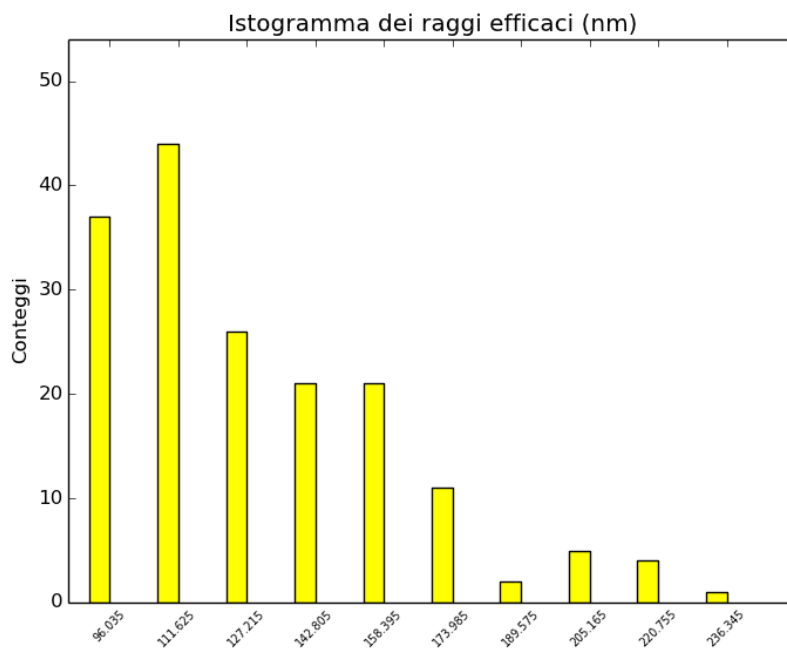


Figura 3.2: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

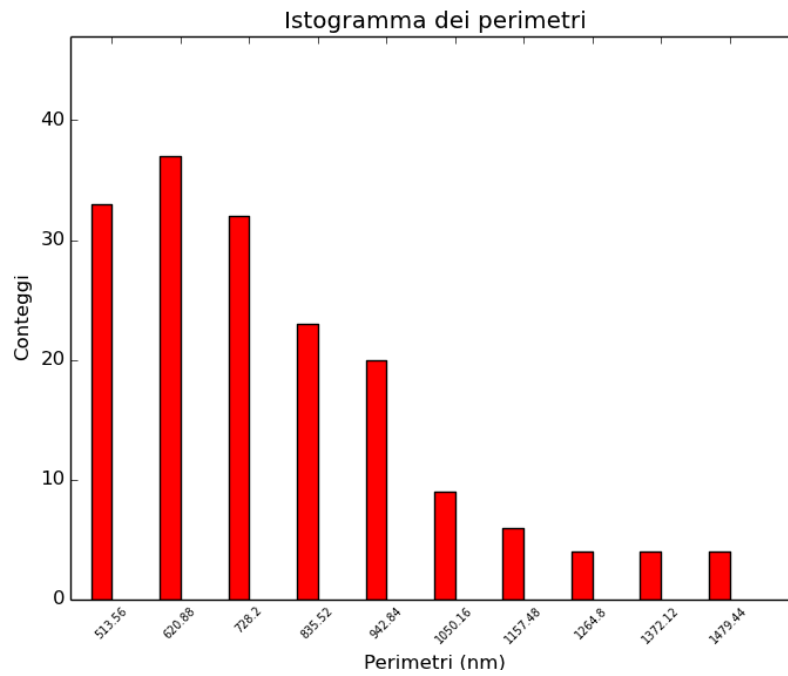


(a) Istogramma aree (nm²)

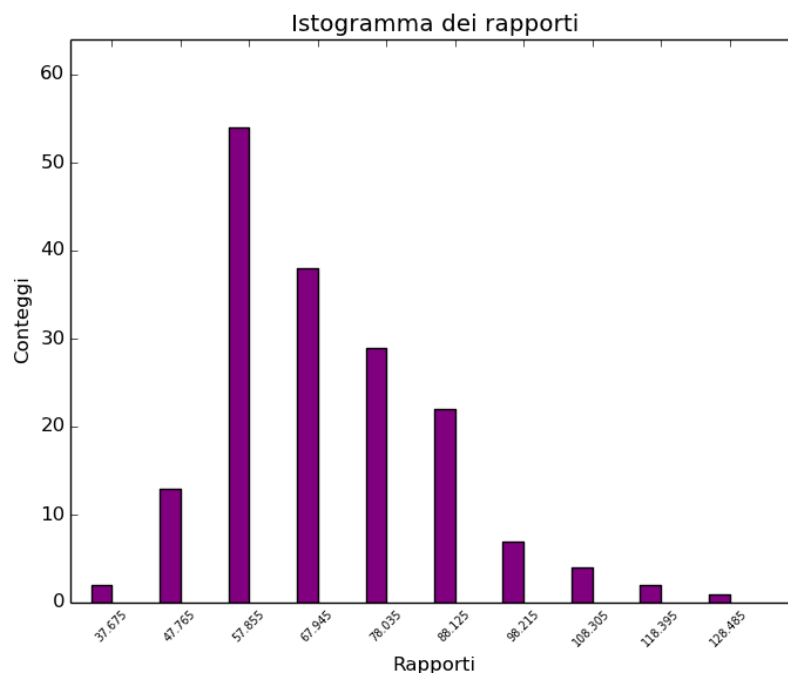


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.3



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm)

Figura 3.4

3.2 Nanoparticelle di Mg con rivestimento in Pd (2) (Università di Bologna)

Si riportano i risultati relativi all'analisi di una seconda immagine di particelle di magnesio ricoperte da palladio. Le particelle sono ben definite e le impurità rimaste possono essere cancellate dal conteggio tramite un'appropriata scelta del cut-off inferiore sull'area.

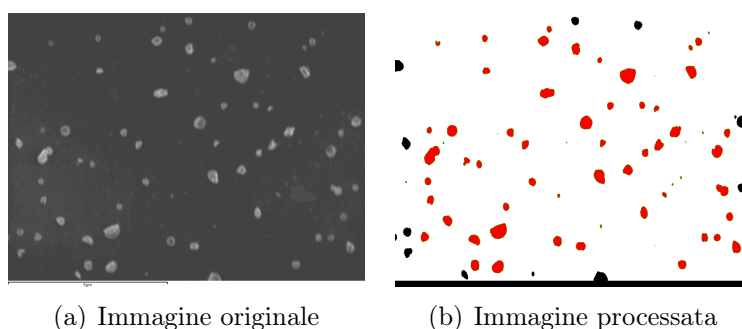


Figura 3.5: Esempi di immagini analizzate

Banalmente si osserva che, nonostante i conteggi predominanti siano quelli dei primi bin, le aree più grandi hanno un peso maggiore nella superficie percentuale occupata.

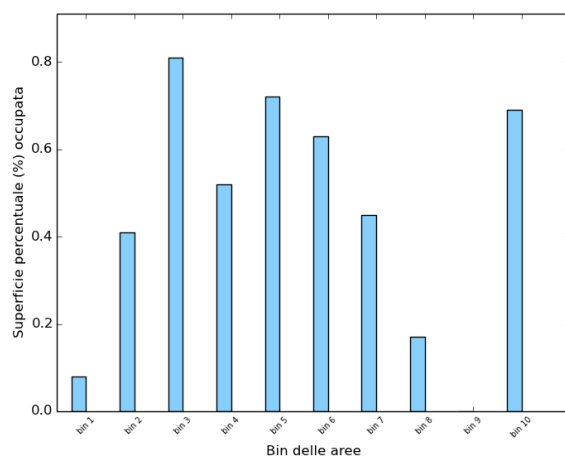
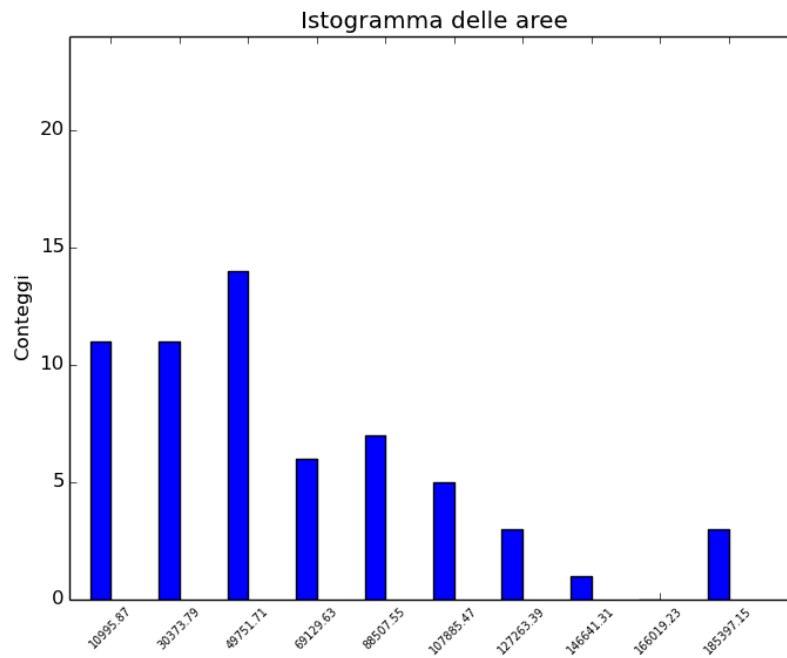
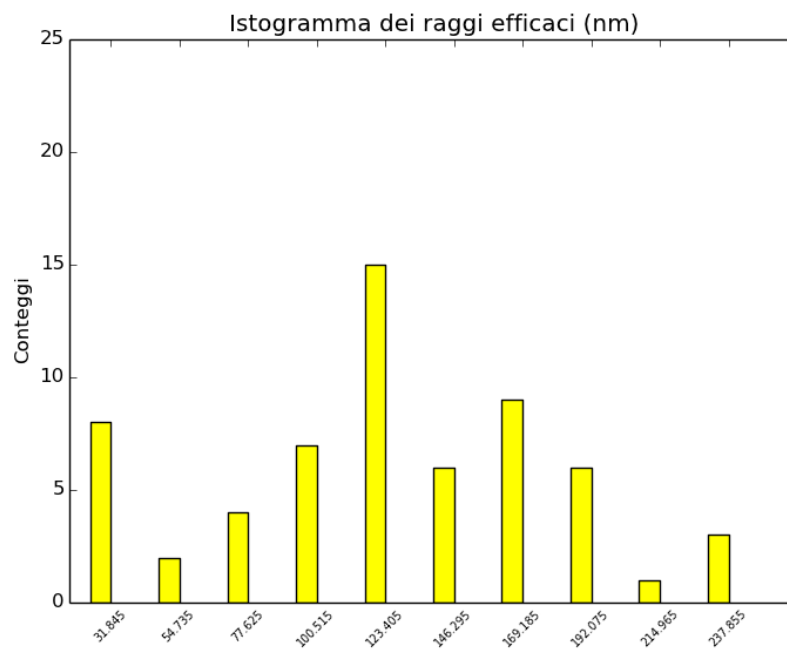


Figura 3.6: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

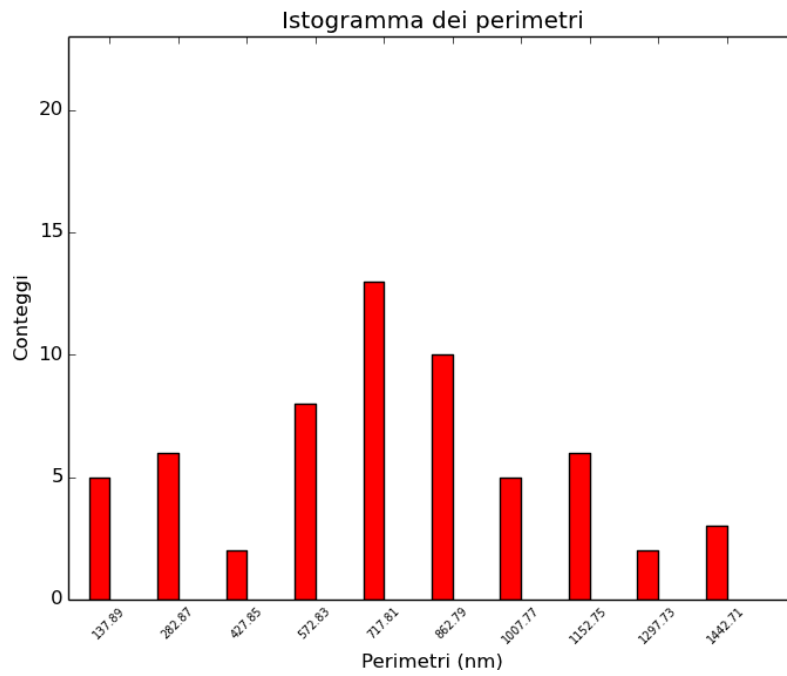


(a) Istogramma aree (nm²)

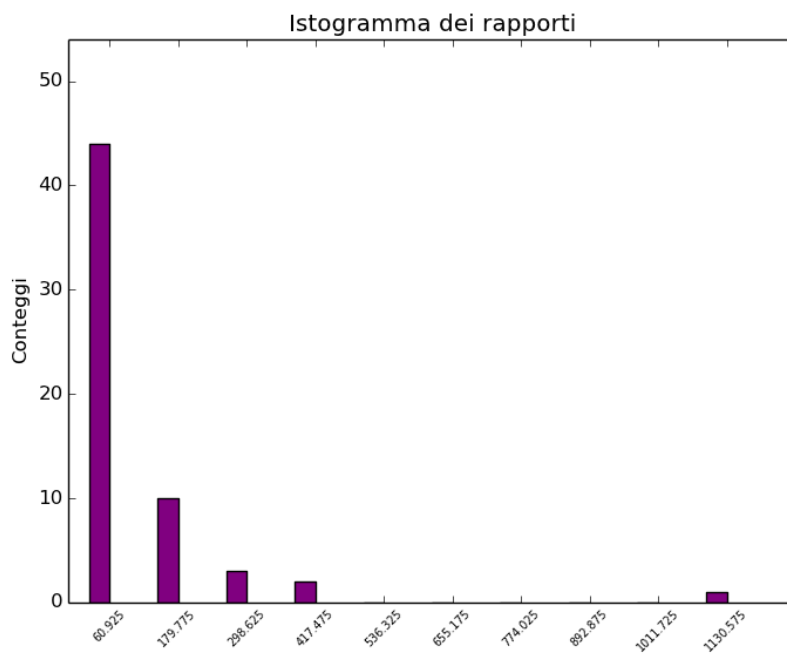


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.7



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm)

Figura 3.8

3.3 Nanoparticelle di Mg con rivestimento in Pd (3) (Università di Bologna)

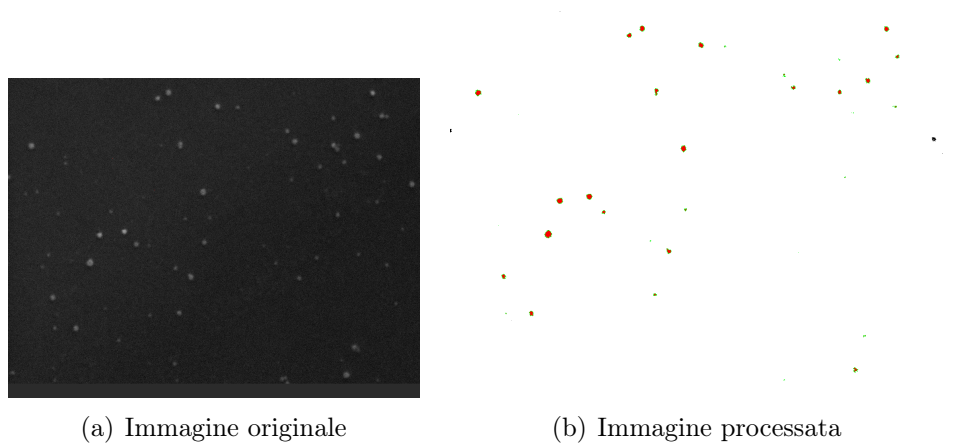


Figura 3.9: Esempi di immagini analizzate

Si riportano ora i dati relativi all'analisi dell'ultima immagine di cluster di Mg. Questa immagine risulta sicuramente meno significativa delle altre, in quanto contiene poche particelle, le quali inoltre risultano poco distinte.

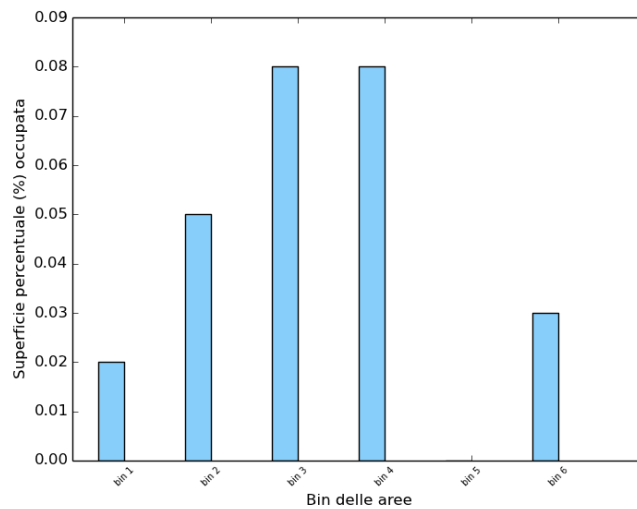
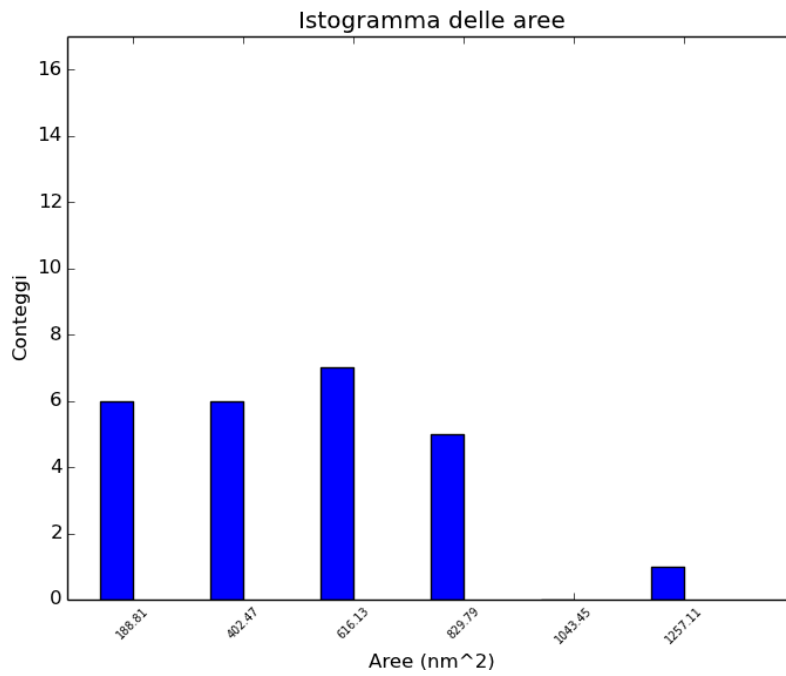
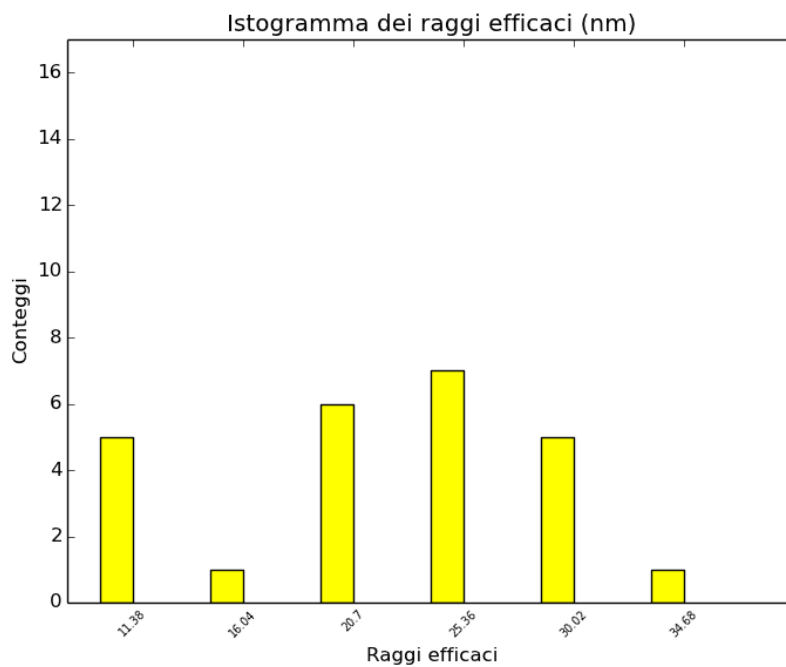


Figura 3.10: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

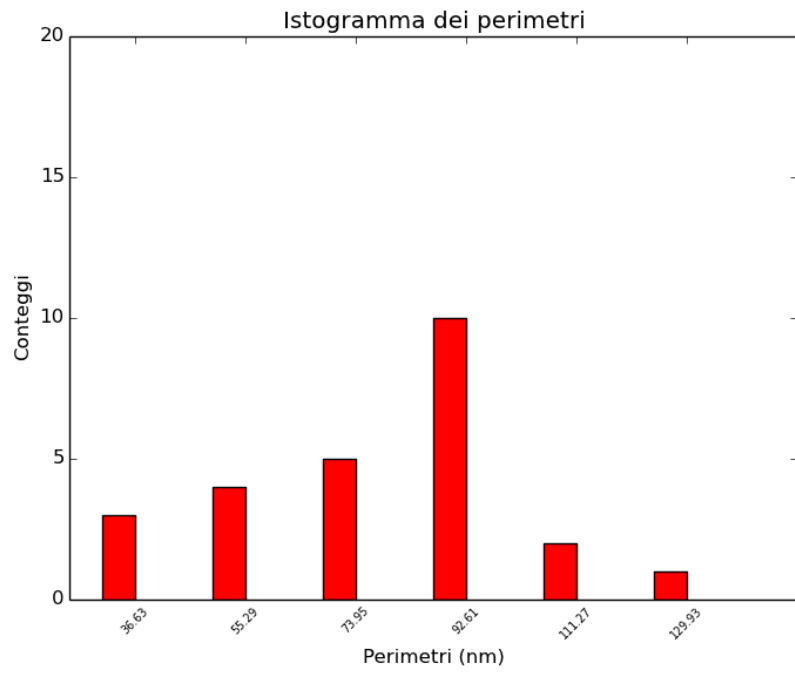


(a) Istogramma aree

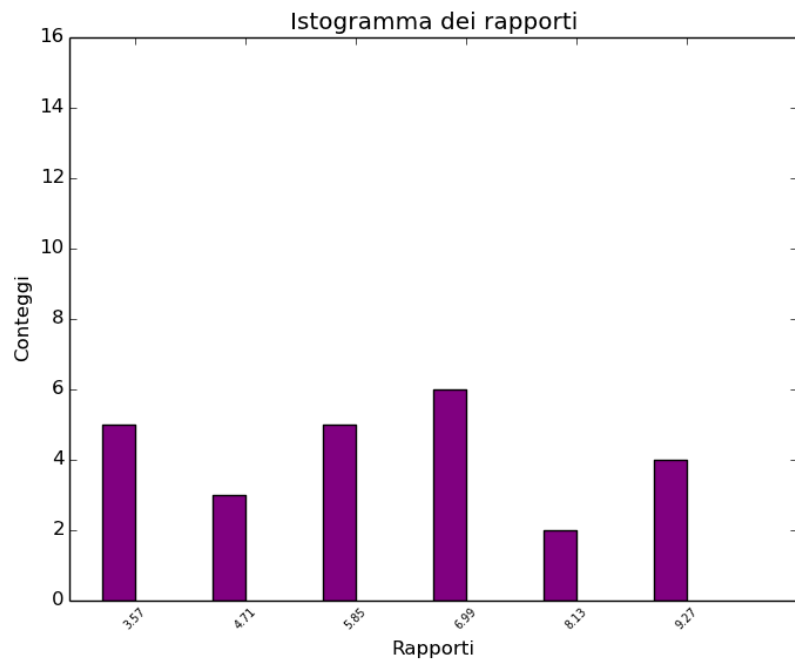


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.11



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm)

Figura 3.12

3.4 Nanoparticelle di Au (1) (TEM) [12]

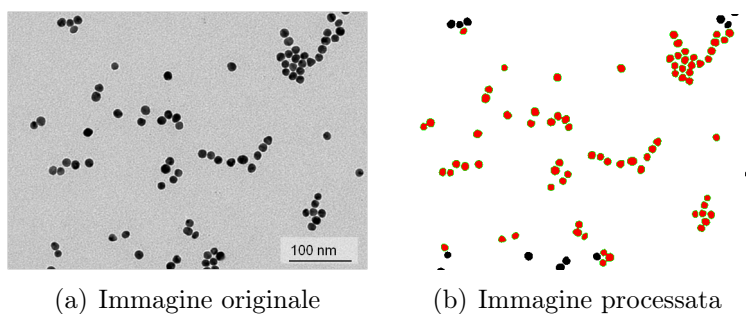


Figura 3.13: Esempi di immagini analizzate

In questa immagine, ottenuta tramite microscopio elettronica a trasmissione, sono rappresentate nanoparticelle d'oro la cui dimensione e forma è circa costante. Queste due caratteristiche sono molto evidenti se si considerano gli istogrammi relativi al raggio efficace e ai rapporti. Per quanto riguarda i raggi efficaci, invece, notiamo che sono tutti circa 4-5 nm, il che sta a significare, come riportato nel **paragrafo 1.1**, la validità della *condizione mesoscopica*.

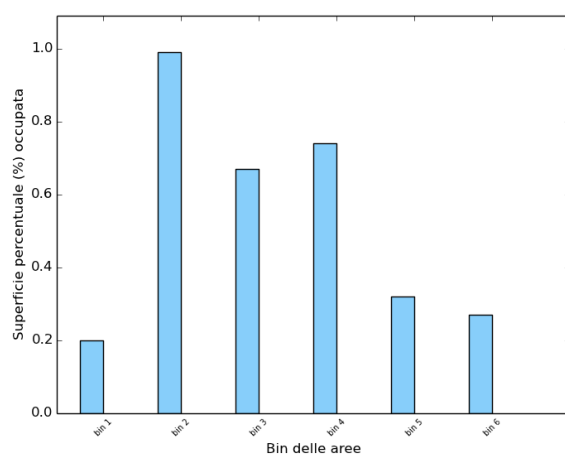
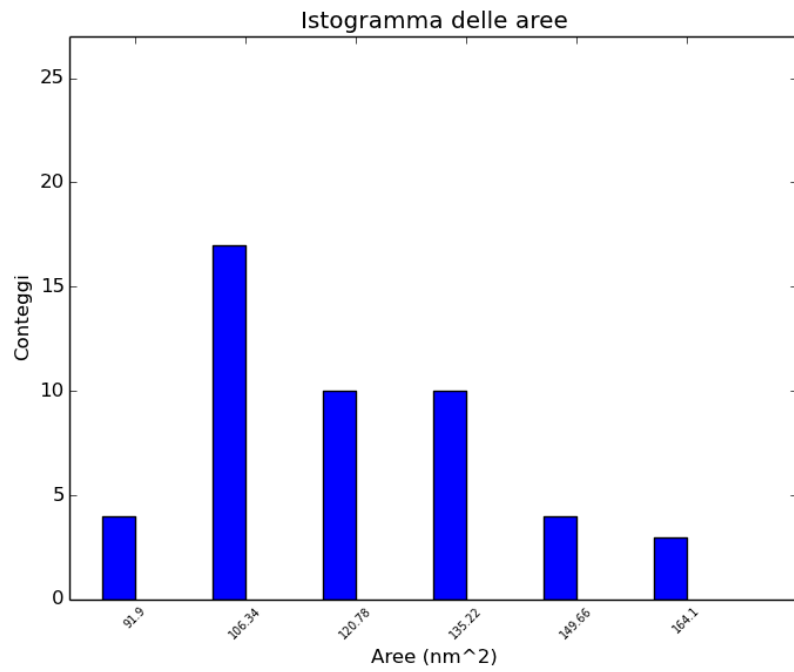
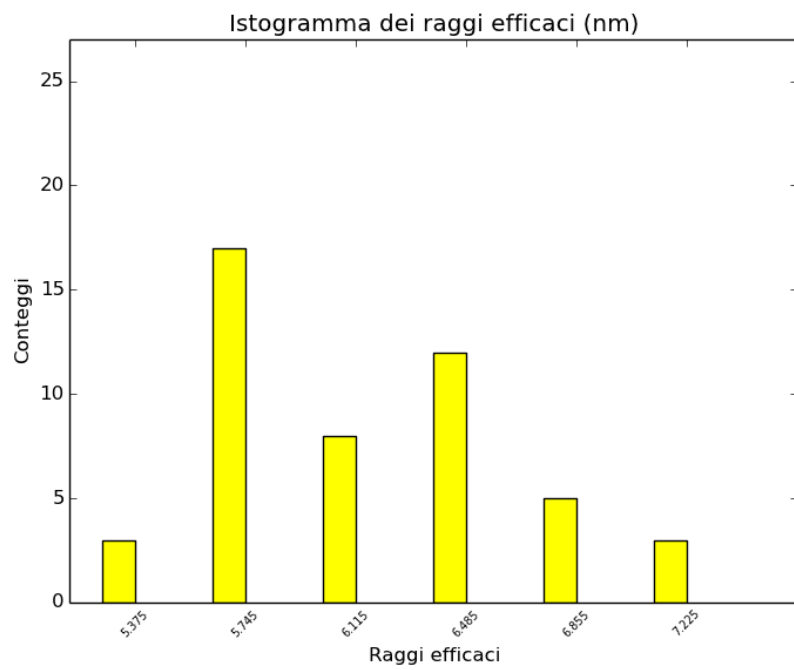


Figura 3.14: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

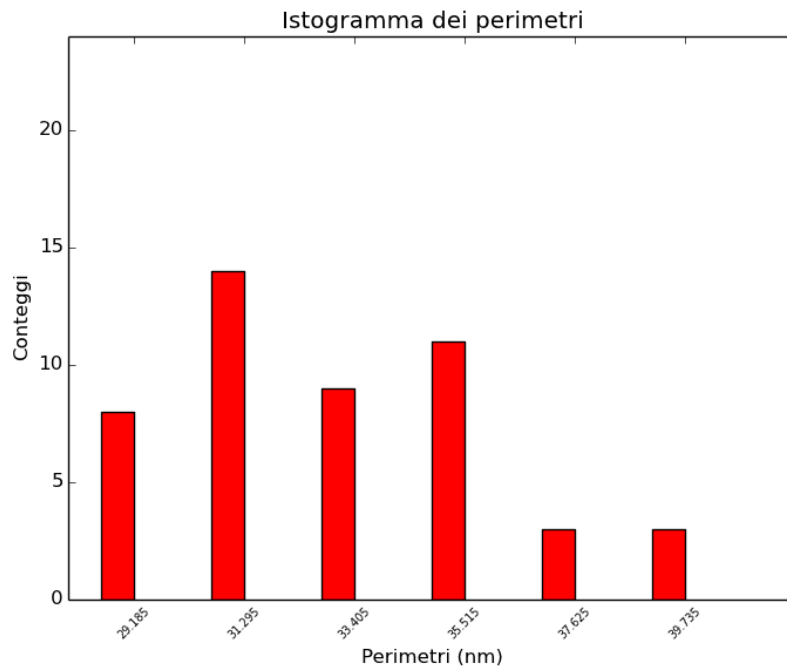


(a) Istogramma aree

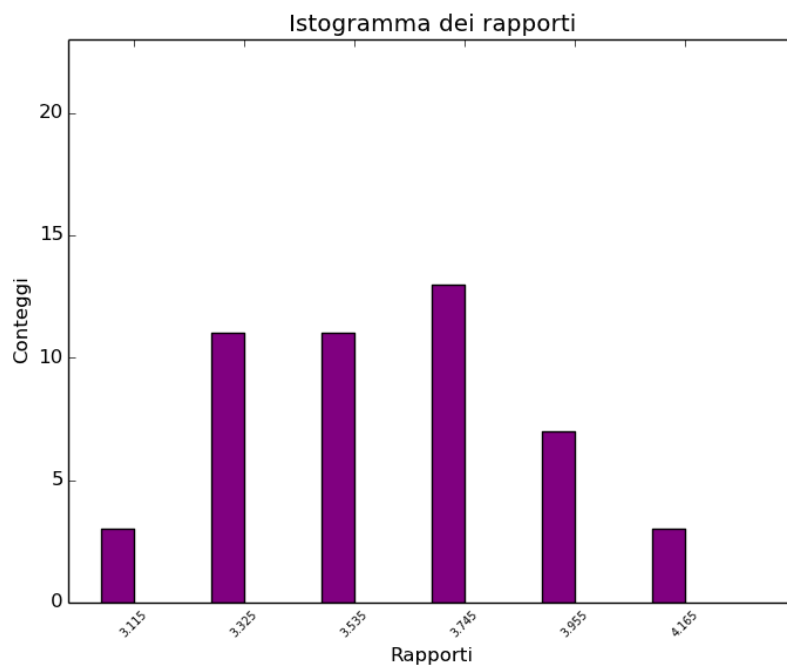


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.15



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm²)

Figura 3.16

3.5 Nanoparticelle di Au (2) (TEM) [11]

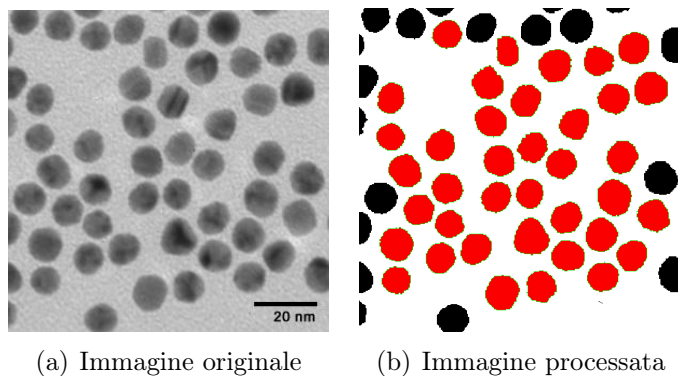


Figura 3.17: Esempi di immagini analizzate

I risultati relativi a questa micrografia sono del tutto simili ai precedenti. L'unica differenza sta nell'ingrandimento dell'immagine analizzata. Osserviamo che anche in questo caso le particelle non differiscono significativamente per dimensione e forma e i raggi sono tali da soddisfare, sotto le condizioni già discusse, la *condizione mesoscopica*.

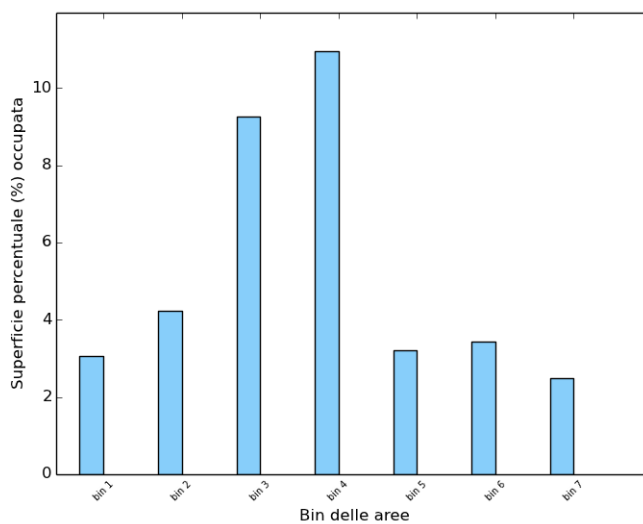
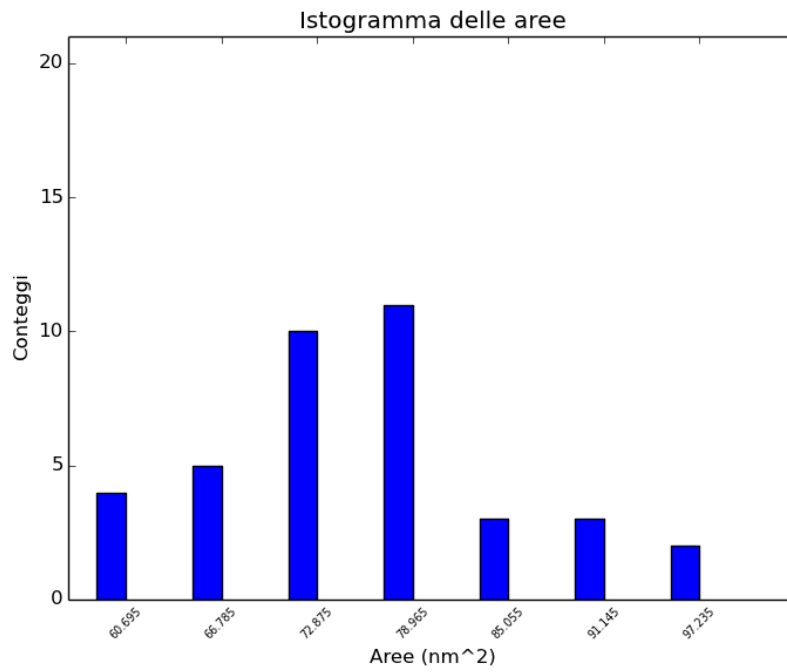
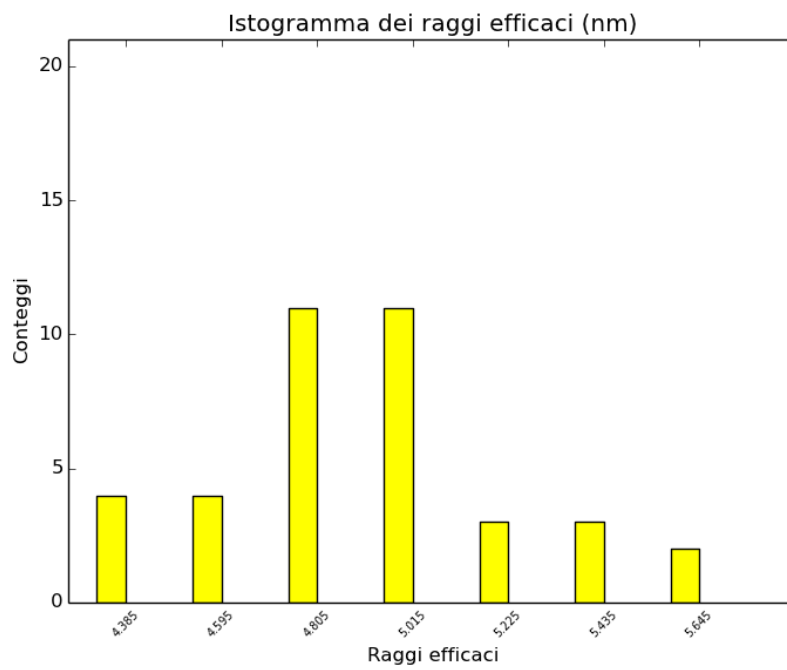


Figura 3.18: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

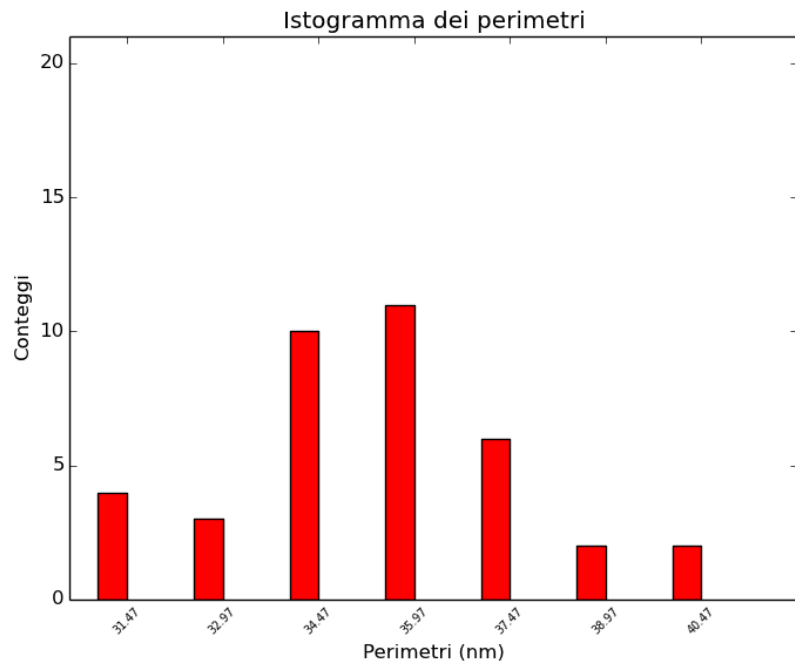


(a) Istogramma aree

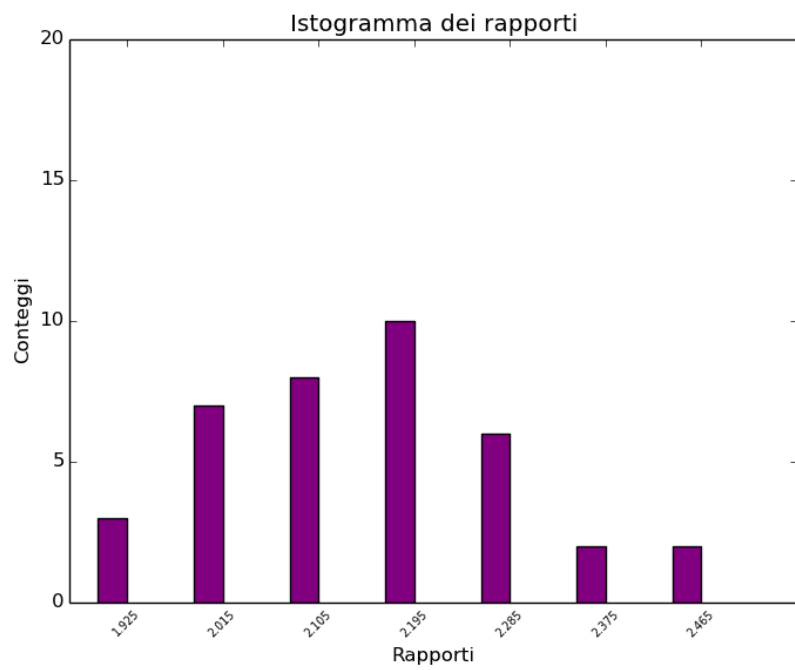


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.19



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm)

Figura 3.20

3.6 Nanocristalli di Pd (TEM) [6]

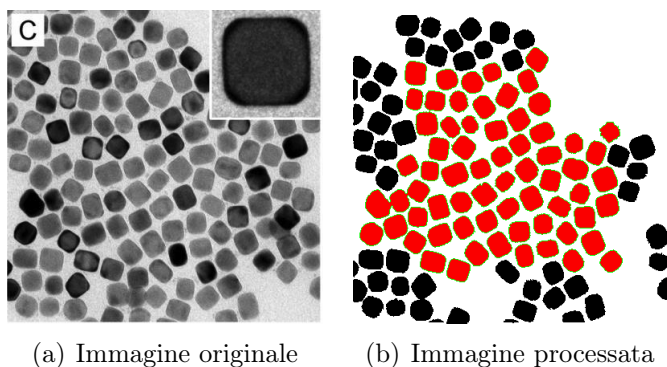


Figura 3.21: Esempi di immagini analizzate

In **figura 3.11(a)** si osservano nanocubi di Pd ottenuti in reazioni a temperatura controllata (50°C). È stato studiato che a seconda della temperatura a cui si creano queste particelle, la forma risultante è cubica più o meno regolare. In particolare la temperatura influenza la diffusione di specie atomiche (Br^-), introdotte ad un rate controllato, che si depositano sulla superficie delle particelle [6].

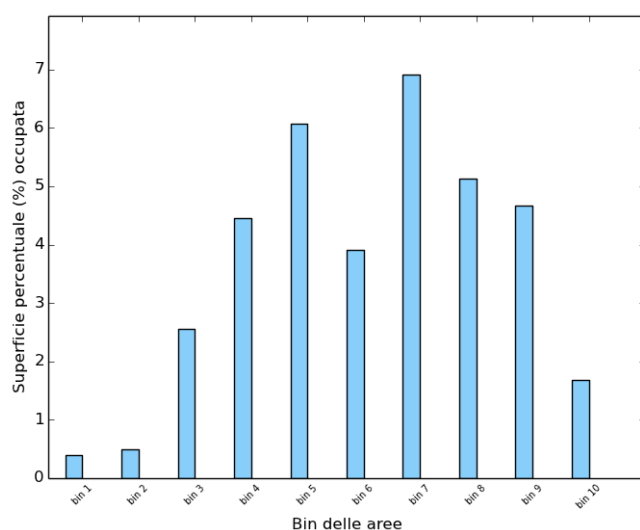
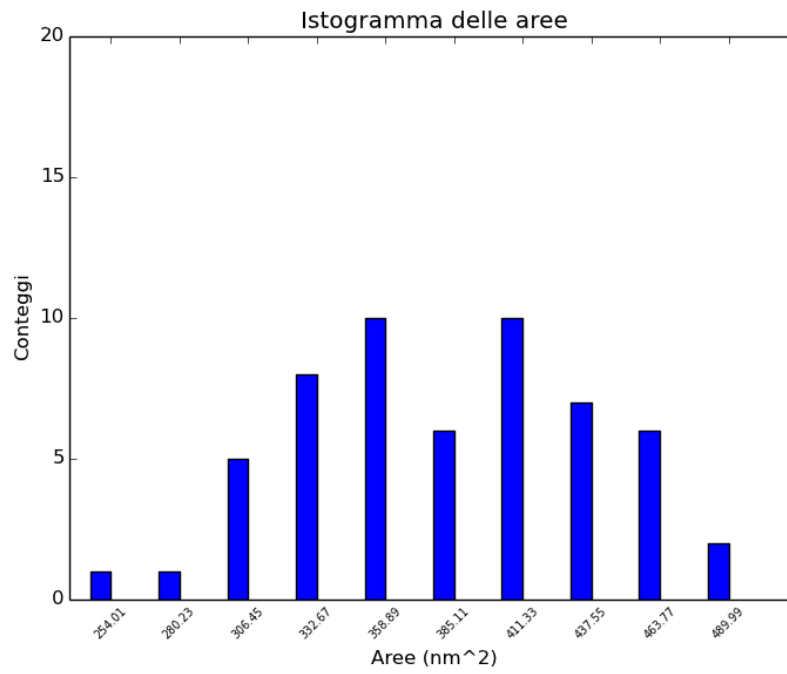
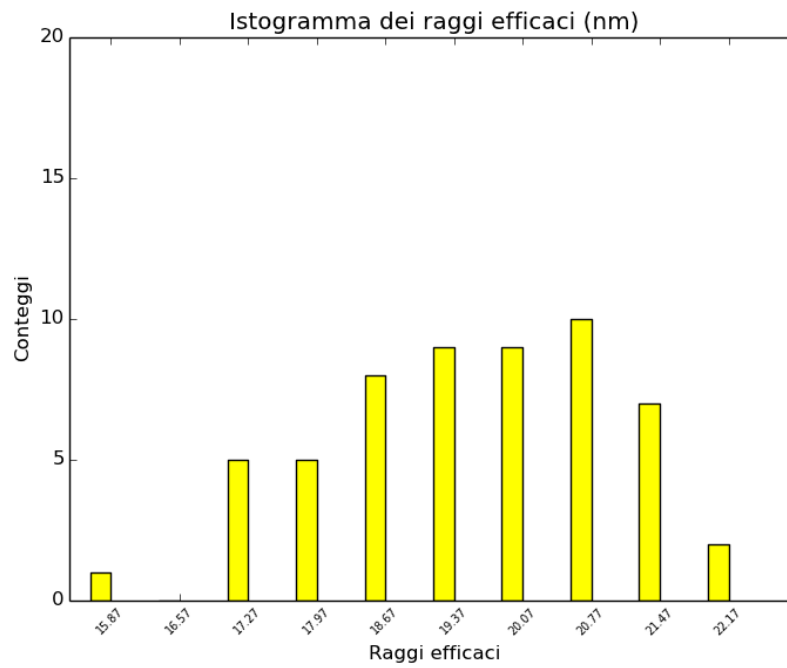


Figura 3.22: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

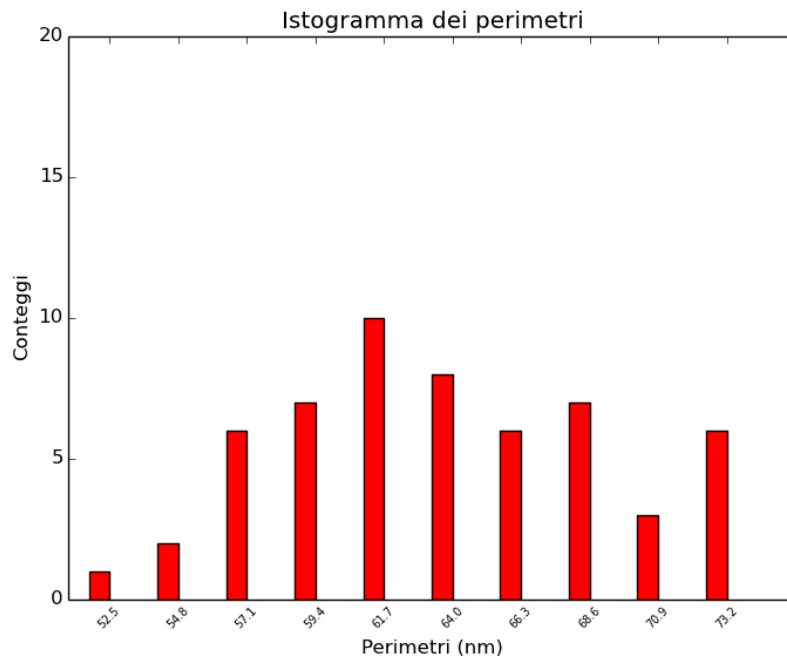


(a) Istogramma aree

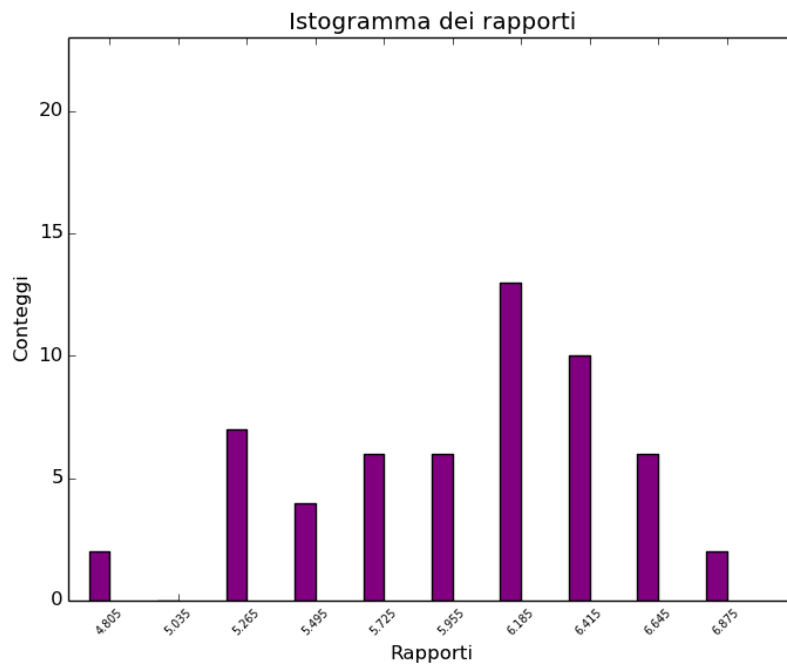


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.23



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm)

Figura 3.24

3.7 Nano particelle di Au ricoperte da TOPO (trioctylphosphine oxide) [13]

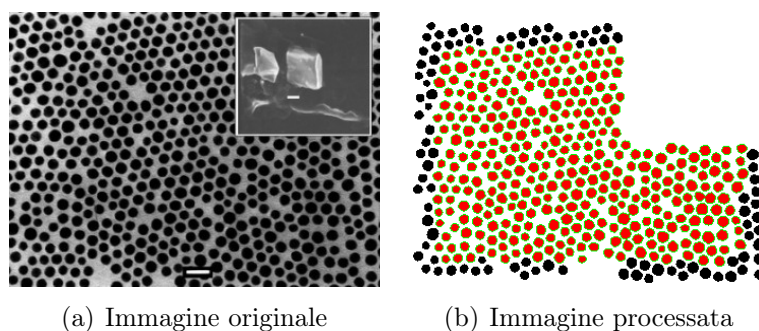


Figura 3.25: Esempi di immagini analizzate

Si osservano in figura delle particelle di Au, il cui raggio efficace è compreso tra 3 e 5 nm. Gli istogrammi assumono una forma ben definita, grazie al grande numero di particelle analizzate nell'immagine. In particolare notiamo una distribuzione che tende a quella *log-normale* per le aree. Nelle **conclusioni** si propone una spiegazione a tale comportamento tramite un modello.

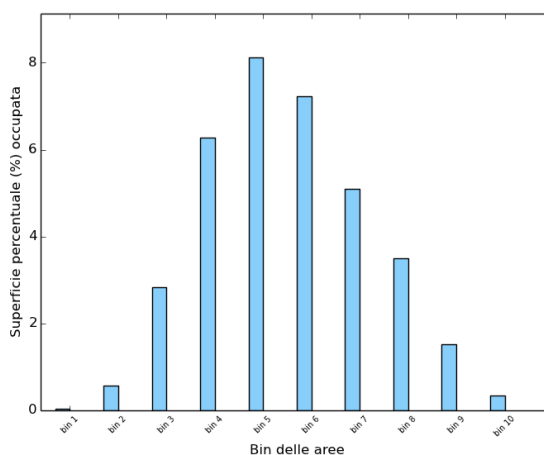
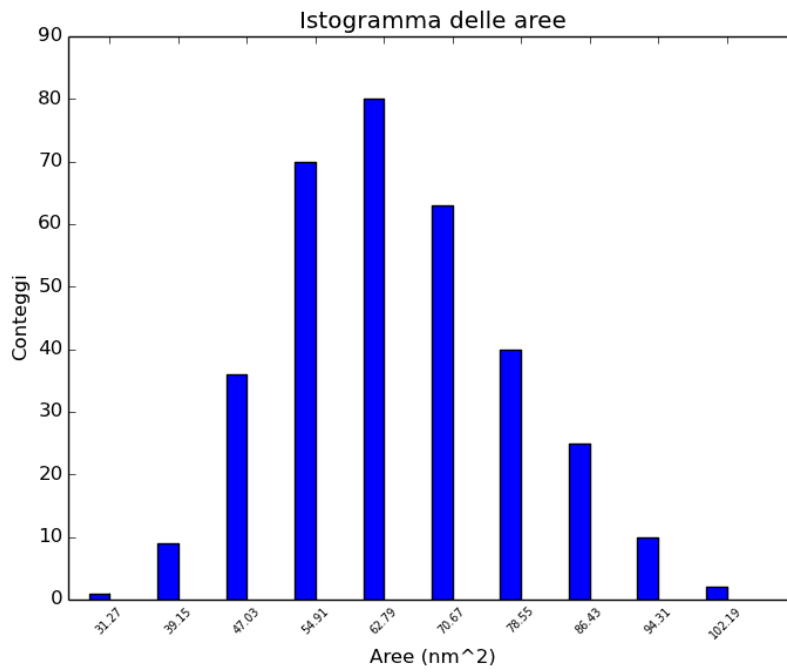
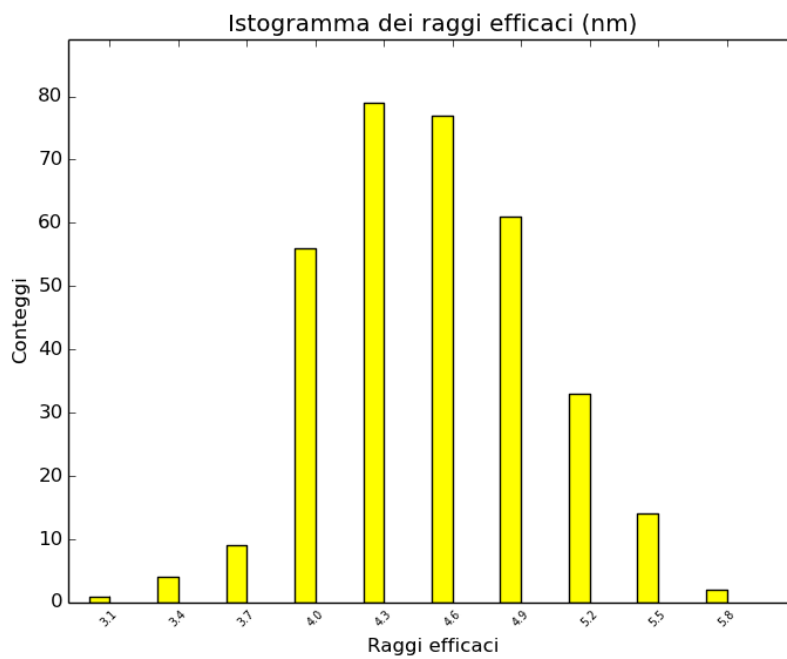


Figura 3.26: Superficie percentuale occupata dalle aree di ciascun bin

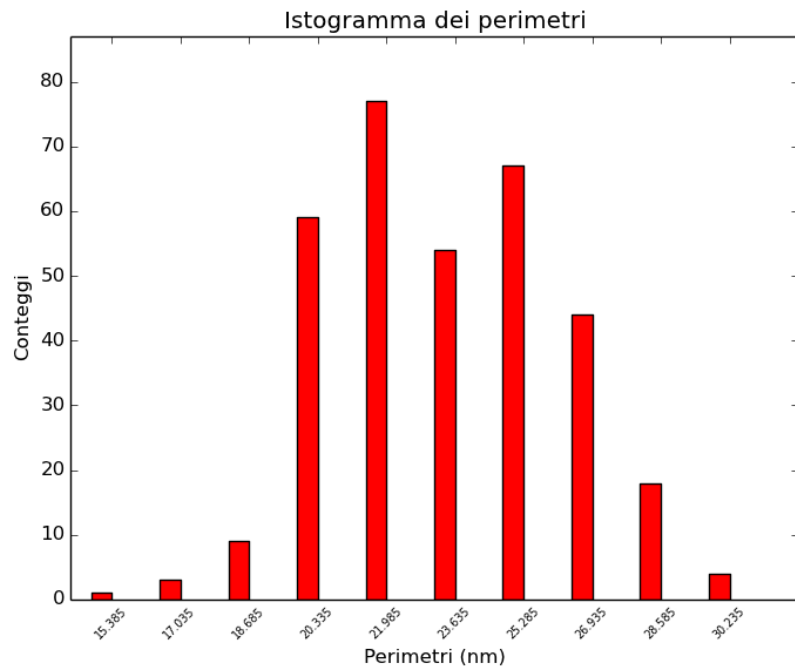


(a) Istogramma aree

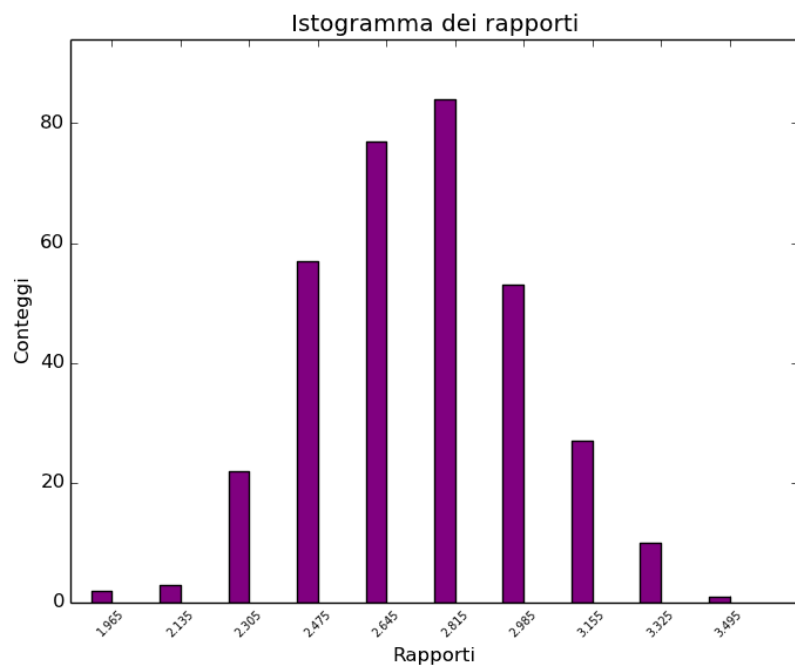


(b) Istogramma raggi efficaci

Figura 3.27



(a) Istogramma perimetri



(b) Istogramma rapporti (nm)

Figura 3.28

Conclusioni

Si riporta un modello statistico, basato sul *Teorema del Limite Centrale*, per l'interpretazione della coalescenza a gocce di liquido delle particelle [5]. In particolare si indagano la distribuzione delle dimensioni, osservando che il logaritmo del diametro (o del raggio) delle particelle ha una distribuzione gaussiana. L'assunzione di base del modello è che solo la coalescenza sia coinvolta nel processo di crescita delle particelle. Tale processo può essere considerato come una serie di eventi discreti, $j=1,2,3,\dots$. Definiamo $F_0(v)$, distribuzione iniziale delle particelle, che rappresenta la porzione di particelle con volume $\leq v$. Se si considera la coalescenza di solo due particelle per evento, allora la distribuzione del volume al j -esimo step è data da:

$$F_j = \int_u G_j(v, u), d[F_{j-1}(u)] \quad (3.1)$$

in cui u denota il volume di una delle particelle che si combina con un'altra per formarne una nuova di volume v . $G_j(v,u)$ è invece una funzione di cui non è necessario conoscere la forma. Un'altra importante ipotesi della teoria è che la variazione di volume ad ogni evento sia una *frazione stocastica* del volume totale dopo la coalescenza. Non si riporta la dimostrazione di tale teoria, ma la si considera un postulato intuitivamente possibile. Possiamo scrivere tale ipotesi come:

$$v - u = \epsilon_j v \quad (3.2)$$

dove $\{\epsilon_j\}$ è un set di variabili casuali indipendenti, che non dipendono dai volumi. Questo implica che tramite un cambio di variabile, possiamo scrivere:

$$G_j(v, u) \equiv G'_j(v/u) \quad (3.3)$$

Inserendo questa relazione nell'equazione (3.1) otteniamo, da un noto teorema sulle funzioni di distribuzione:

$$V_j = T_j V_{j-1} \quad (3.4)$$

dove V_j e T_j sono variabili associate alle distribuzioni F_j e $G_j(v,u) \equiv G'_j(v/u)$. Dunque dopo n eventi di coalescenza

$$V_n = V_0 \prod_{j=1}^n T_j \quad (3.5)$$

in cui V_0 denota il volume iniziale. Riscrivendo l'eq (3.5) in forma logaritmica:

$$\log n \frac{V_n}{V_0} = \sum_{j=1}^n T_j \quad (3.6)$$

L'equazione (3.2) implica che T_j è un set di variabili indipendenti, ognuna delle quali caratterizzata dalla stessa distribuzione di probabilità. Segue dal *Teorema del Limite Centrale*, che l'andamento di $\log(V_n/V_0)$ è asintoticamente gaussiano. Se le particelle che stiamo considerando sono sferiche, come nel nostro caso, si scrive:

$$f_{LN}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma} \exp\left(-\frac{(\log x - \log \bar{x})^2}{2 \log^2 \sigma}\right) \quad (3.7)$$

con $f_{LN}(x)$ è la distribuzione log-normale (LNDF) normalizzata e x è il diametro della particella. La relazione (3.7) regge in quanto il prodotto di LNDF è ancora una LNDF, ed in generale tale relazione è valida per volumi che possono essere espressi come:

$$v = ax^b \quad (3.8)$$

dove a e b sono costanti specificate dalla forma delle particelle. D'altronde, \bar{x} e σ , che definiscono direttamente la distribuzione, rappresentano la *mediana* e la *deviazione standard*, definite come segue:

$$\log \bar{x} = \sum_i n_i \log x_i \left(\sum_i n_i\right)^{-1} \quad (3.9)$$

e

$$\log \sigma = \left[\sum_i n_i (\log x - \log \bar{x})^2 (\sum_i n_i)^{-1} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

n_i è la frazione di particelle in un intervallo dell'istogramma centrato attorno a x_i . Nel limite $\log \sigma \rightarrow 0$ la LNDF tende alla distribuzione gaussiana. Si riamanda alla **figura 3.27** in cui si nota lo spostamento del picco verso sinistra, caratteristica di una distribuzione log-normale. La coda della curva è tagliata a causa del cut-off operato per escludere gli agglomerati di particelle.

Bibliografia

- [1] C. Binns, *Nanoclusters deposited on surfaces*, Applied Surface Science, 2001
- [2] Philip Moriarty, *Nanostructured materials*, Institute of Physics Publishing, 2001
- [3] Helmut Dosch, *Some general aspects of confinement in nanomaterials*, Applied Surface Science, 2001
- [4] Pablo Jensen, Albert-László Barabási, Hernán Larralde, Shlomo Havlin, H. E. Stanley, *Deposition, diffusion, and aggregation of atoms on surfaces: A model for nanostructure growth*, Phys. Rev. B, 1994
- [5] C. G. Granqvist and R. A. Burhman, *Ultrafine metal particles*, Journal of Applied Physics, 1976
- [6] Xiaohu Xia, Shuifen Xie, Maochang Liu, Hsin-Chieh Peng, Ning Lu, Jinguo Wang, Moon J. Kim, and Younan Xia, *On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013
- [7] <http://www.tutorialspoint.com/python>
- [8] <http://docs.scipy.org/doc/numpy/index.html>
- [9] <http://effbot.org/imagingbook/pil-index.htm>
- [10] <http://matplotlib.org/users/intro.html>

- [11] <http://mathematica.stackexchange.com/questions/32830/size-distribution-of-nanoparticles-from-a-transmission-electron-microscopic-imag>
- [12] <http://www.hiqnano.com/products/gold-nanoparticles/>
- [13] <http://www.pob.manchester.ac.uk/research.html>