

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Spettroscopia di assorbimento di raggi X:
apparato per misure in condizioni di
illuminazione ottica differenziale come primo
passo verso una misura risolta in tempo della
struttura locale di molecole metallo-organiche

Relatore:

Prof. Federico Boscherini

Presentata da:

Giacomo Rossi

Correlatore:

Dott. Francesco d'Acapito

Sessione II

Anno Accademico 2013/2014

*Spettroscopia di assorbimento di raggi X:
appareato per misure in condizioni di
illuminazione ottica differenziale come primo
passo verso una misura risolta in tempo della
struttura locale di molecole metallo-organiche*

Alla mia famiglia

“Per aspera ad astra”

Ringraziamenti

La scrittura di questa tesi non sarebbe mai stata possibile senza tutte le persone che in un modo o nell'altro mi sono state vicine. Per primi ringrazio il Professor Federico Boscherini ed il Dottor Francesco d'Acapito per la pazienza avuta e per il tempo che mi hanno dedicato. Un ringraziamento sentito va a tutto lo staff della linea GILDA di ESRF, ad Angela, Ivan, Fabrizio, Simona, Andrea con i quali ho vissuto delle splendide esperienze a Grenoble. Ringrazio i miei genitori, i miei nonni e tutti coloro che nella mia famiglia non hanno mai dubitato delle mie capacità incitandomi e credendo in me ogni istante, anno dopo anno fino ad oggi. Senza il loro appoggio ed i loro sacrifici non sarei mai potuto arrivare qui. Se sono diventato la persona di cui oggi vanno fieri è merito loro. Non posso dimenticarmi di coloro con cui ho condiviso la mia vita in questi anni, partendo da chi come Andrea e Giovanni ormai mi conosce fin dai tempi della triennale. Difficilmente avrei potuto trovare un coinquilino migliore. Mi sembra ieri la nostra prima visita a Bologna, quando sotto una leggera pioggia non siamo riusciti a ritrovare Piazza Maggiore. Da quel giorno ne abbiamo passate così tante insieme che non basterebbe un intero libro per poterle descrivere tutte. Un grazie particolare va a Claudio. Anche se in futuro saremo lontani non potrò mai dimenticare il tempo passato a preparare questi dodici esami. Un'amicizia nata sui libri, ma che va molto oltre e spero possa durare per sempre aldilà dei chilometri, perché un sorriso solo può migliorare anche la peggiore delle giornate. Devo obbligatoriamente ringraziare Sara e Gloria per i bellissimi momenti passati insieme e per essere un pezzo di casa nel cuore di Bologna. Un grazie immenso ed un grande abbraccio va ai miei compagni di corso e ad ogni persona che ho avuto il piacere di conoscere al dipartimento di fisica. Potrei fare una lunga lista di nomi, ma sarebbe superfluo. Con ognuno di loro ho vissuto una vita diversa e se ho amato Bologna è stato soprattutto merito loro.

Sommario

Il continuo sviluppo negli ultimi anni di diverse declinazioni della spettroscopia d'assorbimento a raggi X (XAS) con radiazione di sincrotrone ha permesso la determinazione della struttura locale di campioni di ogni tipo, dagli elementi puri, ai più moderni materiali, indagando e approfondendo la conoscenza di quei meccanismi che conferiscono a questi ultimi delle proprietà innovative e, a volte, rivoluzionarie. Il vantaggio di questa tecnica è quello di poter ottenere informazioni sulla struttura del campione soprattutto a livello locale, rendendo relativamente agevole l'analisi di sistemi senza ordine a lungo raggio, quali per esempio i film molecolari. Nell'elaborato verrà preliminarmente illustrata la fenomenologia della XAS e l'interpretazione teorica dell'origine della struttura fine. Saranno successivamente descritte le innovative tecniche di misura che permettono di studiare i cambiamenti della struttura locale indotti dall'illuminazione con luce visibile, inclusi gli esperimenti di tipo pump probe. Un capitolo della tesi è interamente dedicato alla descrizione dei campioni studiati, di cui sono stati analizzati alcuni dati acquisiti in condizioni statiche. Quest'analisi è stata compiuta sfruttando anche dei cammini di multiplo scattering dedicando particolare attenzione alla trattazione del fattore di Debye Waller. Nella parte principale della tesi verranno descritti la progettazione ed il test di un apparato sperimentale per l'acquisizione di spettri differenziali da utilizzare alla beamline BM08 dell'European Synchrotron Radiation Facility di Grenoble. Saranno presentate principalmente le modifiche apportate al software d'acquisizione della linea e la progettazione di un sistema ottico d'eccitazione da montare nella camera sperimentale. Nella fase di studio dell'ottica è stato creato in LabView un simulatore basato sul metodo Monte Carlo, capace di prevedere il comportamento del sistema di lenti.

Indice

1	La spettroscopia d'assorbimento a raggi X	1
1.1	Raggi X e Materia, Diffusione e Assorbimento	1
1.2	La Legge di Lambert-Beer e la Trasmissione della Radiazione	3
1.3	Introduzione alla Spettroscopia d'assorbimento a raggi X (XAS)	4
1.4	EXAFS e XANES	5
1.5	Descrizione fenomenologica dell'origine della struttura fine	6
1.6	Trattazione Quantitativa dell'EXAFS	8
1.7	X Ray Absorption con risoluzione temporale	16
2	Apparato Sperimentale per Spettroscopia d'Assorbimento	21
2.1	Tipi di sorgente	21
2.2	La linea GILDA	24
3	Struttura Locale di Film Sottili di ZnOEP	35
3.1	Le metallo-porfirine	35
3.2	La Zinco octo-etil-porfirina	37
3.3	Analisi avanzata della struttura locale	39
4	Progettazione e Test Dell'Apparato per Misure Differenziali	49
4.1	Ottica collimatrice per sistema d'eccitazione	49
4.2	Simulazioni	50
4.3	Software d'acquisizione	60
4.4	Test del software di acquisizione	61
4.5	Test dell'apparato e misure preliminari	64
I	Appendici	73
A	Il simulatore Ottico	75
A.1	Interfaccia Grafica	75
A.2	Descrizione dettagliata del funzionamento	78

B Il software di acquisizione	87
B.1 Il client	87
B.2 Il Server	101
C Ulteriori Analisi dei Campioni di ZnOEP	103
C.1 Campione in Bulk	103
C.2 I Film Sottili	105
Bibliografia	109

Capitolo 1

La spettroscopia d'assorbimento a raggi X

In questo primo capitolo sono riportate le basi teoriche che stanno alla base delle indagini di spettroscopia d'assorbimento a raggi X, con particolare attenzione verso le tecniche basate sulla struttura fine d'assorbimento.

1.1 Raggi X e Materia, Diffusione e Assorbimento

I raggi X scoperti da Röntgen nell'ormai lontano 1895 sono quella porzione dello spettro elettromagnetico caratterizzata da lunghezze d'onda di qualche Angstrom e conseguentemente, da fotoni che trasportano un'energia di qualche KeV. Dal giorno della loro scoperta, i raggi X, hanno ricoperto un ruolo fondamentale in moltissime aree di ricerca, basti pensare semplicemente al progresso medico che ha portato la possibilità di effettuare le radiografie. Tuttavia dal punto di vista fisico fu molto interessante osservare che, facendo incidere questo tipo di radiazioni su un cristallo ordinato, si notava la formazione di un profilo di diffrazione molto simile a quello ottenibile nell'esperimento di Young della doppia fenditura. Questo fenomeno è dovuto al fatto che le distanze tra gli ioni di un reticolo cristallino sono confrontabili con la lunghezza d'onda dei raggi X e si comportano in maniera analoga alle fenditure di Young, producendo un fenomeno di diffrazione ed interferenza. Per la prima volta, grazie alla scoperta di Röntgen, fu possibile analizzare la struttura microscopica della materia. Questa tecnica prende il nome di diffrazione a Raggi X (XRD) ed è tuttora di fondamentale importanza per lo studio di campioni che presentano una struttura cristallina dotata di ordine a lungo raggio. Tuttavia, come sarà mostrato a breve, sfruttando altre peculiarità dei fotoni X è possibile ottenere informazioni anche sulla struttura locale di un campione, quindi analizzare l'ordine a corto raggio della maggior parte dei materiali. A livello microscopico, la diffrazione si basa su fenomeni di diffusione elastica tra i fotoni del fascio X e gli atomi del reticolo. L'interazione

tra radiazione e materia, tuttavia, non avviene solo attraverso processi elastici (scattering Thompson), ma può succedere che parte o tutta l'energia del fotone venga trasferita al materiale attraverso urti anelastici (scattering Compton) o che il fotone venga assorbito per effetto fotoelettrico. Sia sperimentalmente che teoricamente si nota che l'energia di un fotone X è comparabile con l'energia di legame degli elettroni delle shell più interne della maggioranza degli elementi della tavola periodica. Nella tabella (1.1) è possibile osservare l'andamento dell'energia dei livelli di core per gli elementi più leggeri. Fotoni X di qualche migliaio di eV possono interagire ed eccitare gli elettroni della shell K ovvero estrarre gli elettroni più prossimi al nucleo atomico.

Elemento	K 1s (eV)	L_1 2s (eV)	L_2 2p $_{\frac{1}{2}}$ (eV)	L_3 2p $_{\frac{3}{2}}$ (eV)	M_1 3s (eV)	M_2 3p $_{\frac{1}{2}}$ (eV)	M_3 3p $_{\frac{3}{2}}$ (eV)
1 H	13.6						
2 He	24.6*						
3 Li	54.7*						
4 Be	115.5*						
5 B	188*						
6 C	284.2*						
7 N	409.9*	37.3*					
8 O	543.1*	41.6*					
9 F	696.7*						
10 Ne	870.2*	48.5*	21.7*	21.6*			
11 Na	1070.8†	63.5†	30.65	30.81			
12 Mg	1303.0†	88.7	49.78	49.50			
13 Al	1559.6	117.8	72.95	72.55			
14 Si	1839	149.7*b	99.82	99.42			
15 P	2145.5	189*	136*	135*			
16 S	2472	230.9	163.6*	162.5*			
17 Cl	2822.4	270*	202*	200*			
18 Ar	3205.9*	326.3*	250.6†	248.4*	29.3*	15.9*	15.7*
19 K	3608.4*	378.6*	297.3*	294.6*	34.8*	18.3*	18.3*
20 Ca	4038.5*	438.4†	349.7†	346.2†	44.3†	25.4†	25.4†
21 Sc	4492	498.0*	403.6*	398.7*	51.1*	28.3*	28.3*
22 Ti	4966	560.9†	460.2†	453.8†	58.7†	32.6†	32.6†

* Valori presi da [3] † Valori presi da [8] b Valori presi da [2]

Tabella 1.1: Energie delle shell degli elementi dall'Idrogeno al Titanio

L'energia di legame delle varie shell elettroniche, tende ad aumentare proporzionalmente al quadrato del numero di protoni dell'elemento considerato.

Nel dettaglio, il processo di assorbimento comporta l'annichilazione del fotone incidente ed il trasferimento di tutta la sua energia agli atomi del solido. Se si considera un'approssimazione di elettrone singolo, si può pensare che il fotone venga assorbito da uno solo degli elettroni della nube atomica senza interagire con gli altri. Quest'ultimo, può quindi transire da un livello energetico ad uno eccitato o, nel caso più estremo, fuoriuscire

dall'atomo con un'energia cinetica pari alla differenza fra l'energia del fotone e quella di legame. La radiazione ionizzante crea dunque una coppia elettrone lacuna, ma la vita media di questo stato eccitato è molto breve, dell'ordine di 10^{-15} secondi e ben presto un elettrone dei livelli superiori decade a colmare il vuoto lasciato da quello fuoriuscito. Quest'ultima transizione comporta l'emissione di un fotone di energia pari a quella che separa la lacuna dal livello precedentemente occupato dall'elettrone. Questi fotoni costituiscono la radiazione di fluorescenza. A seguito del decadimento della lacuna nel livello ionizzato vengono espulsi degli elettroni detti di Auger, che fuoriescono dall'atomo con energie di qualche eV. Dato che l'energia con cui gli elettroni Auger e la radiazione di fluorescenza fuoriescono dal campione è fortemente dipendente dall'elemento bersaglio, possono entrambi costituire un metodo per ottenere, tramite opportuni detector, informazioni sulla composizione chimica del campione.

1.2 La Legge di Lambert-Beer e la Trasmissione della Radiazione

Un fotone come visto in precedenza può interagire in diverse maniere con un mezzo materiale. Queste interazioni fanno sì che molti dei fotoni incidenti non riescano ad attraversare il campione e la relazione che lega l'intensità della radiazione incidente con quella trasmessa viene comunemente chiamata legge di Lambert-Beer ed è abbastanza facile da ricavare.

La probabilità che un determinato processo elastico o anelastico avvenga è quantificato dalla sezione d'urto σ , ricavabile dal rapporto tra numero di eventi per unità di tempo ed il flusso dei fotoni incidenti. Se la densità delle particelle bersaglio è ρ , il decremento dell'intensità incidente quando il fascio attraversa uno spessore δx vale:

$$I_0 \rho \sigma \delta x = I_0 \mu \delta x \quad (1.2.1)$$

La quantità μ nell'equazione (1.2.1) prende il nome di coefficiente di attenuazione lineare e rappresenta una misura di come viene attenuata la radiazione in funzione dello spessore del campione. Questo coefficiente presenta contributi legati sia a fenomeni di scattering elastico che di assorbimento. Se la probabilità che il fotone sia assorbito da uno strato di materiale di spessore δx è pari a $\mu \delta x$ allora, quella che questo layer venga superato è pari a $1 - \mu \delta x$. Se si considera di dover superare n layer di spessore infinitesimo δx allora la probabilità diventa pari a $(1 - \mu \delta x)^n$, che nel limite del continuo può essere espresso come un esponenziale della forma $e^{-\mu x}$. Ragionando adesso in termini di intensità della radiazione incidente, ovvero, del numero fotoni incidenti per unità di superficie, si può ottenere la legge di Beer:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.2.2)$$

dove I_0 rappresenta l'intensità della radiazione incidente. Questa legge, implicitamente, pone dei limiti sui campioni utilizzabili. Se sono presenti delle marcate discontinuità o se in generale la superficie non è piana, la dipendenza esponenziale dallo spessore del campione può portare a misure fallaci.

1.3 Introduzione alla Spettroscopia d'assorbimento a raggi X (XAS)

Lo studio delle variazioni del coefficiente d'assorbimento lineare μ in funzione dell'energia dei fotoni incidenti rappresenta il cuore delle tecniche sperimentali che vanno sotto il nome generale di spettroscopia d'assorbimento. Nel caso particolare in cui si utilizzino come radiazione i raggi X si parla di XAS acronimo di spettroscopia d'assorbimento a raggi X. Generalmente il coefficiente d'attenuazione lineare dipende sia dai fenomeni di scattering (elastico o anelastico), che dall'assorbimento fotoelettrico. Nel range di energie utilizzate per compiere XAS (1 - 40 KeV) la componente dovuta all'assorbimento domina nettamente su quella dovuta alla diffusione, pertanto, il coefficiente d'attenuazione può essere approssimato con il coefficiente d'assorbimento fotoelettrico. Su grandi intervalli energetici il coefficiente d'assorbimento varia con una legge del tipo riportato in equazione (1.3.1), dove Z rappresenta il numero atomico dell'atomo bersaglio, m la sua massa, d la densità del campione ed E l'energia del fotone.

$$\mu \approx \frac{dZ^4}{mE^3} \quad (1.3.1)$$

Il tipico andamento del coefficiente è visibile nell'immagine (1.3.1) dove è mostrato l'esempio del piombo. Osservando la figura è immediatamente possibile notare la presen-

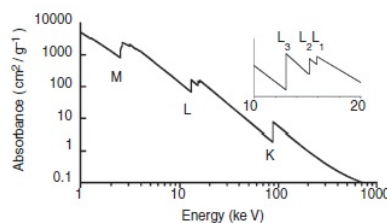


Figura 1.3.1: Grafico dell'andamento del coefficiente di assorbimento del piombo in funzione dell'energia dei fotoni del fascio

za di alcune discontinuità in corrispondenza di particolari energie. Queste sono dovute all'assorbimento fotoelettrico da parte degli elettroni atomici che posseggono solo alcuni valori energetici discreti e quantizzati. Quando l'energia del fascio è sufficiente ad estrarre o far transire questi elettroni, un gran numero di fotoni viene assorbito dal campione

diminuendo drasticamente il numero di particelle trasmesse. Questo, di conseguenza, provoca la comparsa nei pressi di quel determinato valore dell'energia di una discontinuità nello spettro d'assorbimento. Queste strutture apparentemente irregolari furono scoperte già nel 1913 da Louis De Broglie e dalla loro distribuzione energetica è possibile ricavare quella delle shell elettroniche più interne dei vari elementi della tavola periodica.

Le potenzialità della XAS, tuttavia, non si fermano qui, infatti, nel 1920 Hugo Fricke si rese conto della presenza di oscillazioni sinusoidali del coefficiente di assorbimento attorno al valore assunto nel picco, ovvero della presenza di una struttura fine, come visibile in figura (1.3.2), dove è riportato l'andamento del coefficiente di assorbimento in prossimità della soglia K del ferro. Questa scoperta ha scatenato immediatamente la curiosità di

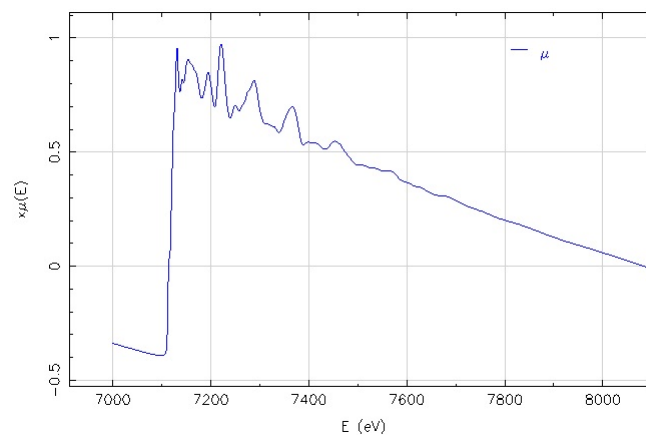


Figura 1.3.2: Coefficiente d'assorbimento in in prossimità della soglia k del ferro

molti fisici, ma per molti anni l'origine di quella che oggi viene chiamata struttura fine della spettroscopia d'assorbimento a raggi X (XAFS) è stata argomento di dibattito, fino a quando nel 1971 Stern, Sayers, and Lytle [15] elaborarono una teoria abbastanza semplice che lega le oscillazioni alla struttura locale del campione. Da quel momento si sono iniziati a sviluppare e migliorare apparati sperimentali e modelli teorici per estrarre queste informazioni in maniera sempre più precisa ed accurata.

1.4 EXAFS e XANES

Quando si analizza uno spettro XAFS si possono ottenere informazioni diverse a seconda dell'intervallo energetico considerato. È conveniente per questo suddividere lo spettro in tre regioni distinte

- **Regione di pre-edge:** L'intervallo energetico limitato a qualche eV prima della soglia d'assorbimento. Si nota la presenza di deboli discontinuità dovute alle transizioni dell'elettrone di core verso altri stati legati.

- **XANES (X Ray Absorption Near Edge Structure):** Si intende la parte dello spettro che si estende da 0 a 50 eV sopra la soglia d'assorbimento. Lo studio della XANES, unito con quello della zona di pre-edge, fornisce informazioni sulla configurazione geometrica ed elettronica locale. In altre parole è particolarmente utile per ricavare informazioni sullo stato di legame chimico tra i diversi atomi del campione e risente fortemente dallo stato di ossidazione dell'atomo che assorbe il fotone.
- **EXAFS (Extended X Ray Absorption Spectroscopy Fine Structure):** Viene chiamata così la regione dello spettro che si trova dai 100 eV ai 1000 eV al di là della soglia d'assorbimento. Dall'analisi dell'EXAFS è possibile determinare la struttura geometrica del campione nelle immediate vicinanze dell'atomo assorbente (si parla di una decina di Angstrom circa).

Nell'immagine (1.4.1) è possibile notare questa suddivisione

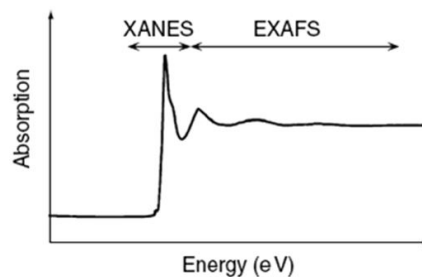


Figura 1.4.1: Suddivisione convenzionale XANES EXAFS

1.5 Descrizione fenomenologica dell'origine della struttura fine

L'interpretazione più semplice ed intuitiva per descrivere l'origine della struttura fine fu fornita già negli anni settanta da Stern Sayers e Lytle. Considerarono un sistema composto da un atomo che funge da assorbente all'interno di una struttura che può essere o meno ordinata a lungo raggio. Per semplificare la dinamica del processo si assume che il fotone interagisca con un solo elettrone di core e che la posizione di quest'ultimo sia coincidente con il centro dell'atomo di appartenenza. Questa seconda assunzione è ragionevole, in quanto gli elettroni dei livelli energetici più bassi tendono a trovarsi con elevata probabilità in una posizione molto prossima al nucleo atomico. Una volta eccitato, questo elettrone, può fuoriuscire dalla nube atomica. La sua funzione d'onda, soluzione dell'equazione di Schroedinger nel continuo è in generale una funzione di Hankel, ma nel limite di alte energie queste funzioni possono essere approssimate con delle onde piane. Il fotoelettrone,

una volta fuoriuscito dall'atomo assorbitore può essere diffuso dal potenziale atomico degli atomi vicini e tornare verso l'atomo di partenza. Lo stato eccitato è dunque formato da una sovrapposizione lineare dell'onda uscente e di quelle retrodiffuse dagli atomi vicini. Le varie onde in generale presentano una differenza di fase che può portare a fenomeni d'interferenza che modificano la probabilità di trovare l'elettrone nel centro dell'atomo. Queste oscillazioni di probabilità si riflettono sul coefficiente $\mu(E)$, dando origine alla struttura fine della spettroscopia d'assorbimento (XAFS). La frequenza delle oscillazioni dipende da diversi parametri del campione come la distanza interatomica o l'energia del fotoelettrone che ne modifica la lunghezza d'onda. Nell'immagine (1.5.1) è rappresentato in maniera schematica come avviene questo fenomeno.

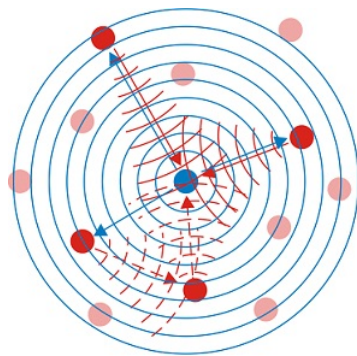


Figura 1.5.1: Schema del meccanismo che origina la struttura fine

Il problema teorico risiede quindi nella ricerca di potenziali atomici adeguati a descrivere il sistema, ma che, allo stesso tempo permettano la simulazione tramite computer dei possibili cammini di scattering compiuti dal fotoelettrone. Una volta calcolati questi parametri è possibile simulare l'interferenza generata dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda degli elettroni che vanno verso l'atomo o ne stanno uscendo e soprattutto lo sfasamento fra le onde che genera l'interferenza. Al momento sono disponibili una serie di programmi capaci di fornire con buona accuratezza gli spettri EXAFS, mentre gli spettri XANES restano ancora piuttosto problematici da prevedere, anche se negli ultimi anni sono stati fatti notevoli passi avanti. La difficoltà maggiore è dovuta al fatto che alle alte energie tipiche dell'EXAFS si può, in buona approssimazione, considerare rilevanti solo gli effetti di diffusione singola con gli atomi circostanti, invece nella zona XANES questa semplificazione non è possibile ed è necessario tener conto dei fenomeni di diffusione multipla. La differenza sostanziale che intercorre tra XANES ed EXAFS è quindi legata all'energia del fotoelettrone che ne determina le interazioni con l'ambiente circostante.

Per poter meglio analizzare la struttura fine si è soliti sottrarre agli spettri misurati quelli che si avrebbero nel caso in cui il campione fosse costituito da un singolo atomo ovvero nel caso in cui il fotoelettrone uscente non sia soggetto ad alcun fenomeno di

scattering. Si definisce dunque spettro XAFS la quantità:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad (1.5.1)$$

dove si divide per l'entità del salto in prossimità dell'energia di soglia $\Delta\mu_0$ al fine di rendere lo spettro indipendente da questa quantità. Ogni soglia di assorbimento è intimamente legata sia al tipo di elemento presente nel campione che al livello energetico che ne viene eccitato. Ogni diverso elemento chimico, infatti, presenta energie diverse per i vari livelli energetici, dunque la distribuzione in energia dei picchi di assorbimento, già di per se, fornisce informazioni importanti riguardo alla composizione del campione.

1.6 Trattazione Quantitativa dell'EXAFS

Dopo aver delineato in maniera qualitativa è opportuno anche descrivere quantitativamente il meccanismo di formazione della struttura fine in modo da giungere grazie ad alcune utili approssimazioni ad una formula che permetta di fare previsioni sensate sulla forma dello spettro d'assorbimento partendo da principi primi o per dirla in altre parole con calcoli ab-initio. Il punto di partenza di questa trattazione è la regola d'oro di Fermi che permette di ricavare la probabilità di transizione per unità di tempo tra lo stato iniziale del sistema identificabile come un'autostato dell'Hamiltoniana imperturbata ed uno stato eccitato. Quest'ultimo può essere un altro stato legato o appartenere al continuo.

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \rho(E_f) \quad (1.6.1)$$

Nell'equazione (1.6.1) la probabilità di transizione per unità di tempo w è direttamente proporzionale al modulo quadro dell'elemento di matrice relativo al passaggio dallo stato iniziale a quello finale M_{fi} e alla densità degli stati finali $\rho(E_f)$. M_{fi} è legato al potenziale perturbativo che induce la transizione dall'equazione (1.6.2).

$$M_{fi} = \int \psi_f^*(x) V_{int} \psi_i(x) d^3x \quad (1.6.2)$$

Per poter calcolare questa quantità è necessario analizzare il potenziale di interazione tra campo elettrico ed elettrone atomico. Per semplificare la trattazione si è imposta l'approssimazione di singolo elettrone, ovvero si considera che il fotone interagisca con uno solo degli elettroni di core.

L'Hamiltoniana di un elettrone atomico sottoposto al potenziale Coulombiano atomico è descritta in equazione (1.6.3).

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.6.3)$$

La funzione d'onda di una particella carica immersa in un campo elettromagnetico, in questo caso la radiazione X, è la soluzione dell'Hamiltoniana che si ottiene dalla (1.6.3) effettuando le sostituzioni (1.6.4) e (1.6.5) meglio conosciute come accoppiamento minimale.

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (1.6.4)$$

$$V(\mathbf{r}) \rightarrow V + q\phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.6.5)$$

Sostituendo la carica generica q con quella dell'elettrone si ottiene l'equazione (1.6.6) che descrive quindi il sistema composto da un elettrone atomico interagente con un campo elettromagnetico.

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + V(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.6.6)$$

Assumendo un gauge di radiazione

$$\phi = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.6.7)$$

ed una radiazione monocromatica

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \quad (1.6.8)$$

A questo punto è possibile compiere un'approssimazione. Dato che la distanza dell'elettrone di core dal nucleo atomico è molto piccola è possibile affermare che

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1 \quad (1.6.9)$$

Questo fa sì che il termine esponenziale dipendente dalla distanza dell'elettrone dal nucleo sia approssimabile con l'unità e che quindi il potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ dipenda in realtà solo dal tempo. Questa viene comunemente chiamata approssimazione di dipolo poiché compiendo un'ulteriore trasformazione di gauge l'hamiltoniana del sistema può essere ricondotta a quella visibile nell'equazione (1.6.10)

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) = H_0 - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1.6.10)$$

Questo permette di affermare che il potenziale perturbativo che genera la transizione tra lo stato iniziale è esprimibile come una quantità proporzionale al prodotto scalare tra il vettore polarizzazione del campo elettrico ed il vettore posizione dell'elettrone atomico. Considerando un simile potenziale, la regola d'oro di Fermi (equazione 1.6.1) ed il fatto che le funzioni d'onda degli stati legati sono collegate alle armoniche sferiche si possono ricavare le regole di selezione che identificano gli stati finali in cui è possibile transire, ovvero quelli per cui l'elemento di matrice non è nullo per questioni di simmetria. Le regole in questione sono legate al momento angolare dei livelli energetici iniziale e finale

ed alla sua proiezione lungo l'asse z ed affermano che:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0 \quad (1.6.11)$$

Il coefficiente d'assorbimento è legato al rate di transizione ad ogni possibile stato finale dalla formula (1.6.12) espressa in unità del sistema internazionale.

$$\mu(\omega) = n\sigma_a(\hbar\omega) = \frac{2\hbar}{\epsilon_0\omega A_0^2 c} n \sum_f w_{fi} \quad (1.6.12)$$

Tenendo conto della regola d'oro di Fermi e dell'approssimazione di singolo elettrone si può affermare che:

$$\mu(\omega) \propto |\langle \Psi_f^{N-1} \psi_f | \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \Psi_i^{N-1} \rangle|^2 \rho(\epsilon_f) \quad (1.6.13)$$

$N-1$ elettroni non interagiscono con la radiazione, dunque, il loro contributo si limita ad essere una costante moltiplicativa

$$S_0^2 = |\langle \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle|^2 \quad (1.6.14)$$

che può variare tra un valore di 0.7 e 0.9. Il coefficiente d'assorbimento svolgendo tutti i calcoli in unità del sistema internazionale è esprimibile tramite l'equazione (1.6.15)

$$\mu(\omega) = n\sigma = n \frac{\pi e^2 \omega}{\epsilon_0 c} |\langle \psi_f | \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 S_0^2 \rho(\epsilon_f) \quad (1.6.15)$$

Da questa equazione si evince che il grosso dell'informazione riguardo la configurazione geometrica del campione dipende essenzialmente dallo stato finale $|\psi_f\rangle$ che è una sovrapposizione di onde entranti ed uscenti dell'atomo. Il variare dello stato finale modifica l'elemento di matrice che determina la transizione ed è la causa della formazione delle oscillazioni periodiche altrimenti inspiegabili. Una delle prime trattazioni teoriche ideata da Kronig nel 1931 asseriva che le oscillazioni fossero generate da variazioni nella densità degli stati, tuttavia, fu lo stesso Kronig ad accorgersi qualche anno dopo che l'aumento della densità degli stati contribuisce solamente ad aumentare l'altezza del picco di assorbimento e che le oscillazioni sono dovute essenzialmente alle interferenze presenti nello stato finale. Un'immagine che rende bene l'idea di quello che può essere lo stato finale si può avere immaginando che il fotoelettrone uscente si comporti come l'onda generata da un sasso lanciato nell'acqua che viene magari riflessa da qualche oggetto nelle vicinanze provocando la formazione di un pattern d'interferenza. La figura che si ottiene è più o meno complicata a seconda della configurazione degli atomi circostanti. Le oscillazioni dovute alle interferenze tendono a modulare il valore dell'elemento di matrice e l'entità della modulazione dipende dall'energia trasferita dai fotoni che genera fotoelettroni più o meno energetici e quindi dotati di lunghezza d'onda variabile. Il fatto che i fotoelettroni

prodotti hanno un'energia abbastanza elevata fa sì che la loro vita media sia relativamente breve e quindi che riescano ad esplorare solo la configurazione del campione nelle immediate vicinanze dell'atomo assorbitore. Questo implica necessariamente che lo studio della struttura fine può portare alla luce solamente informazioni sull'ordine configurazionale locale ed in nessun caso su un eventuale ordine a lungo raggio.

1.6.1 La formula generale dell'EXAFS

Il primo passo per trovare una funzione che descriva le oscillazioni EXAFS è quello di passare dallo spazio delle energie a quello dei vettori d'onda. La conversione è decisamente semplice se si tiene conto dell'approssimazione di elettrone libero ed è visibile nell'equazione (1.6.16) dove E_0 rappresenta l'energia di soglia corrispondente al modulo dell'energia di legame.

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (1.6.16)$$

Per il momento si può approssimare che il valore del fattore dovuto agli elettroni non interagenti S_0^2 sia unitario e che per alti valori di energia del fotoelettrone la densità degli stati sia quasi costante. Queste approssimazioni fanno sì che le oscillazioni dipendano unicamente dalla natura dello stato finale. Ipotizzando un sistema composto da un singolo atomo isolato, lo stato finale sarà costituito semplicemente da un'onda uscente di energia

$$E_f = E + E_i \quad (1.6.17)$$

Il coefficiente d'assorbimento in questo particolare caso assume la forma visibile in equazione (1.6.18) e decresce in maniera monotona con l'inverso del cubo dell'energia.

$$\mu_0(\omega) \propto |\langle \psi_f | \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \quad (1.6.18)$$

Se l'atomo non è isolato lo stato finale presenterà una perturbazione dovuta alla sovrapposizione delle onde diffuse che, tuttavia, sarà di lieve entità. Il coefficiente d'assorbimento in questo caso assume la forma visibile in equazione (1.6.19).

$$\mu(\omega) \propto |\langle \psi_f^0 + \delta\psi_f | \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \quad (1.6.19)$$

A questo punto è possibile definire la funzione EXAFS normalizzata come

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (1.6.20)$$

Sostituendo nell'equazione (1.6.20) le equazioni (1.6.18) e (1.6.19) e trascurando i termini del secondo ordine in $\delta\psi_f$ si ottiene una forma esplicita della funzione EXAFS visibile

nell'equazione (1.6.21).

$$\chi(k) = \frac{2Re \int [\psi_i(\mathbf{r}) \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} \psi_f^{0*}(\mathbf{r})][\psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} \delta\psi_f^0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{\int |\psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} \psi_f^0(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}} \quad (1.6.21)$$

Sebbene questa formula rappresenti bene la formazione della struttura fine è ancora molto complicata e di difficile utilizzo. A questo punto è possibile vedere che succede nell'approssimazione in cui il potenziale è di tipo muffin-tin. Questo modello approssimativo prevede che i potenziali Coulombiani degli atomi vengano considerati a corto raggio e sferici, mentre nello spazio compreso tra questi si assume che vi sia un potenziale costante e nullo. Nella figura (1.6.1) è possibile vedere sia una rappresentazione tridimensionale che bidimensionale di un simile potenziale.

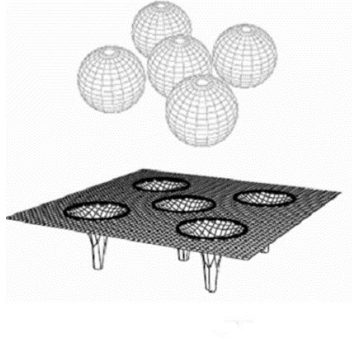


Figura 1.6.1: Raffigurazioni di un potenziale muffin-tin

Per semplicità si suppone che la distanza tra i due potenziali sferici sia nulla come mostrato in figura (1.6.2).

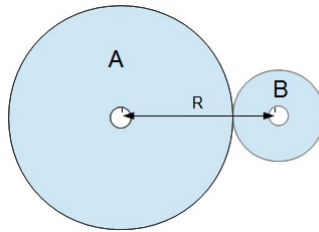


Figura 1.6.2: Approssimazione del potenziale muffin-tin

Appena prodotto al centro dell'atomo A il fotoelettrone è rappresentato da una funzione ψ_f^0 identica a quella che avrebbe fuoriuscendo da un atomo isolato. Uscendo dal potenziale dell'atomo assorbitore questa funzione ne subisce l'effetto e per energie sufficientemente alte ($kr \gg 1$) si può approssimare che diventi:

$$\psi_I = \psi_f^0 \frac{e^{ikr}}{2kr} e^{i\delta_1} \quad (1.6.22)$$

Il fotoelettrone a questo punto penetra nel potenziale atomico del secondo atomo e ne viene retrodiffuso. Questo processo è caratterizzato da un'ampiezza di scattering $f_B(k, \pi)$ esprimibile come combinazione lineare di onde parziali, come visibile in equazione (1.6.23)

$$f_B(k, \pi) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (1.6.23)$$

La funzione retrodiffusa ad una distanza r' dal centro dell'atomo B è esprimibile come:

$$\psi_{II} = \psi_I f_B(k, \pi) \frac{e^{ikr'}}{r'} = \psi_f^0 \frac{e^{ikR}}{2kR} e^{i\delta_1} f_B(k, \pi) \frac{e^{ikr'}}{r'} \quad (1.6.24)$$

Se si considera che la funzione ritorna al centro dell'atomo A ($r' = R$), si ottiene la funzione ψ_f nella particolare approssimazione di due atomi e singolo scattering ovvero:

$$\psi_f = \psi_f^0 \frac{1}{k} \underbrace{e^{i\delta_1}}_{\text{interazione}} \underbrace{\frac{e^{2ikR}}{R}}_{\text{propagatore}} \underbrace{f_B(k, \pi)}_{\text{interazione}} \underbrace{\frac{e^{2ikR}}{R}}_{\text{propagatore}} \underbrace{e^{i\delta_1}}_{\text{interazione}} \quad (1.6.25)$$

Nella formula (1.6.25) è stato aggiunto un ulteriore sfasamento δ_1 perché tornando verso il centro dell'atomo A la particella risente nuovamente del potenziale atomico dell'atomo assorbente. Si può immediatamente notare che la struttura della funzione d'onda finale non è altro che il prodotto di termini di interazione e di propagazione. Questa caratteristica sarà visibile anche nel caso in cui vi siano urti multipli con gli atomi circostanti e rappresenterà una notevole semplificazione nella trattazione del meccanismo alla base della XAFS. Sostituendo questo valore nella formula generale dell'EXAFS (equazione (1.6.21)) e considerando la seguente sostituzione

$$f_B(k, \pi) e^{2i\delta_1} = |f_B(k, \pi)| e^{i\phi} \quad (1.6.26)$$

si ottiene un'espressione per la $\chi(k)$ del tipo:

$$\chi(k) = 3(\hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 \frac{1}{kR^2} |f_B(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \quad (1.6.27)$$

Si nota in questa equazione come il segnale EXAFS sia di fatto sinusoidale, modulato dall'ampiezza $|f_B(k, \pi)|$ e di frequenza proporzionale a due volte la distanza interatomica, nonostante la frequenza presenti una perturbazione $\phi(k)$ dovuta al potenziale dell'atomo assorbente.

La generalizzazione della formula (1.6.27) al caso in cui non vi sia un solo atomo nelle vicinanze dell'assorbente è immediata se si continuano a trascurare gli eventi di scattering multiplo. È sufficiente, infatti, sommare su tutte le possibili distanze interatomiche R_j che separano l'atomo assorbente da quelli circostanti, ottenendo la formula visibile in

equazione (1.6.28).

$$\chi(k) = \sum_j 3(\hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \frac{1}{kR_j^2} |f_B(k, \pi)| \sin(2kR_j + \phi(k)) \quad (1.6.28)$$

La formula per l'EXAFS così come enunciata non tiene conto di alcuni importanti effetti come i contributi anelastici, lo scattering multiplo ed il disordine.

I processi anelastici possono essere di due tipi e comportano l'introduzione nella formula di due coefficienti moltiplicativi

- **Effetti anelastici intrinseci:** Sono dovuti ad eccitazioni multiple all'interno dell'atomo assorbitore che producono una modulazione del segnale EXAFS e sono quantificabili moltiplicando la funzione fin qui considerata per il coefficiente S_0^2
- **Libero cammino medio del fotoelettrone:** Il libero cammino medio è limitato da due fattori in particolari, il tempo di decadenza dello stato eccitato elettrone lacuna e gli urti anelastici con gli altri elettroni del reticolo. Dato che il fotoelettrone può viaggiare prima che avvenga la diseccitazione il cammino libero medio dovuto alla vita media dello stato eccitato è $\lambda_h = v\tau_h$ dove v è la velocità del fotoelettrone e τ_h è il tempo di vita medio dello stato electron-hole. Combinando questo libero cammino medio con quello dovuto agli urti anelastici con gli altri atomi si ottiene un valore di λ dato dalla formula (1.6.29)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_h} + \frac{1}{\lambda_e} \quad (1.6.29)$$

Il fatto che il libero cammino medio sia limitato attorno ai 10 – 15 Angstrom introduce un fattore esponenziale che sopprime i contributi alle oscillazioni dovuti ad atomi troppo distanti per essere raggiunti dal fotoelettrone.

Raggruppando a questo punto in shells di coordinazione gli atomi dello stesso tipo che circondano ad uguale distanza l'atomo che ha assorbito la radiazione la formula dell'EXAFS può essere riscritta come:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j 3(\hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \frac{e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}}{kR_j^2} |f_B(k, \pi)| \sin(2kR_j + \phi(k)) \quad (1.6.30)$$

Dove N_j rappresenta il numero di coordinazione della determinata shell di atomi circostanti.

Molto spesso per avere un buon fitting tra i dati misurati e la funzione EXAFS calcolata è necessario tenere conto dello scattering multiplo ovvero quando il fotoelettrone non viene retrodiffuso una sola volta da un unico potenziale. Può succedere, infatti, che venga diffuso da diversi potenziali atomici o che interagisca più di una volta con lo stesso potenziale.

Per questo il coefficiente d'assorbimento viene espresso tramite la seguente serie:

$$\mu(k) = \mu_0[1 + \chi_2(k) + \chi_3(k) + \chi_4(k) + \dots] \quad (1.6.31)$$

dove il pedice della funzione χ sta ad indicare il numero di percorsi atomo-atomo compiuti dal fotoelettrone per tornare al punto di partenza. Per l'EXAFS questa serie è fortemente convergente e spesso per ottenere un buon fit con i dati sperimentali è sufficiente ipotizzare scattering singoli, ovvero fermarsi al secondo step. La generica funzione χ_p può essere espressa come:

$$\chi_p(k) = A_p(k, \mathbf{r}_p) \sin kR_p + \phi_p(k, \mathbf{r}_p) \quad (1.6.32)$$

Dove i parametri A e ϕ dipendono dai potenziali incontrati dal fotoelettrone nel percorrere le distanze parziali \mathbf{r} , mentre R_b rappresenta la lunghezza dell'intero path. Se si considerano anche gli effetti dovuti all'agitazione termica o ai difetti strutturali bisogna inserire un ulteriore fattore moltiplicativo di forma esponenziale che smorza il segnale EXAFS in funzione di queste variabili.

Tenendo conto di tutto questo è possibile arrivare alla formula approssimata dell'EXAFS visibile in equazione (1.6.33)

$$\chi(k) = \sum_R S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{kR^2} \times \sin(2kR + 2\delta_c + \Phi) e^{-\frac{2R}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (1.6.33)$$

La quantità σ^2 rappresenta la fluttuazione quadratica media delle distanze interatomiche e cresce all'aumentare della temperatura o del grado di disordine configurazionale del sistema ed in analogia con le tecniche diffrattive viene chiamato fattore di Debye Waller. Il termine esponenziale $e^{-k^2\sigma^2}$ produce dunque uno smorzamento più o meno elevato delle oscillazioni della struttura fine in funzione della temperatura ma, dipendendo anche dal quadrato di k , all'aumentare dell'energia del fotoelettrone questo termine abbatte fortemente le oscillazioni, perciò, è di particolare importanza quando si compiono analisi nella regione EXAFS più lontana dalla soglia. Alla luce del modello fin qui elaborato, osservando la formula (1.6.33) Sayers e colleghi si accorsero che fare la trasformata di Fourier rispetto a k della $\chi(k)$ corrisponde a trovare una funzione di distribuzione radiale con picchi presso le distanze interatomiche con gli atomi primi vicini, confermando che lo studio della struttura fine è un potente metodo d'indagine per ricavare la struttura locale del campione in esame. Data la località dell'analisi, l'insieme di tecniche relative allo studio della struttura fine sono perfette per lo studio di tutto quell'insieme di materiali che non presentano un ordine configurazionale a lungo raggio.

1.7 X Ray Absorption con risoluzione temporale

Grazie alle tecniche di spettroscopia d'assorbimento e di diffrazione è stato possibile ottenere dati importanti riguardo la struttura della materia ma, sebbene questo sia di fondamentale importanza, sarebbe veramente interessante studiare anche l'evoluzione temporale di alcuni importanti fenomeni a queste scale di grandezza. Il sogno di molti scienziati per anni, è stato quello di riuscire in un certo senso a filmare la formazione di un legame chimico in una molecola o semplicemente lo spostamento di un atomo in una cella unitaria. Se si volesse investigare il moto di un elettrone atomico ad esempio bisognerebbe tenere conto del fatto che questo avviene in scale temporali di ordine inferiore al femtosecondo ($10^{-15}s$). Anche la formazione o la distruzione di legami chimici in una molecola avvengono su queste scale temporali, mentre i processi legati ai fononi nei solidi possono avvenire anche a scale prossime al picosecondo. In figura 1.7.1 sono riportati alcuni processi fisici in relazione alla scala temporale a cui avvengono.

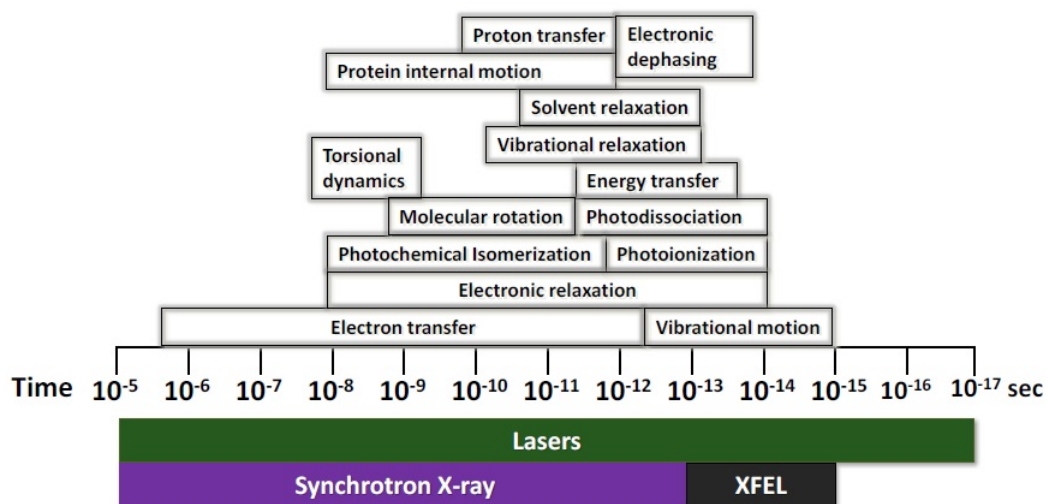


Figura 1.7.1: Scale temporali di diversi processi dinamici paragonati con le prestazioni ottenibili da Lasers Sincrotroni e XFEL

Negli ultimi anni gruppi come quello di Losanna di Majed Chergui hanno pensato di compiere delle analisi XAS risolte nel tempo. Studiando l'evoluzione della XAFS nel tempo è possibile infatti ricostruire la dinamica elettronica di una molecola. Per poter compiere queste indagini è necessario utilizzare una sorgente impulsata, come ad esempio un sincrotrone o un free electron laser (XFEL), anche se il secondo permette di ottenere impulsi di durata qualche ordine di grandezza più brevi del primo, che comunque può arrivare tranquillamente alla scala dei pico secondi. Date le elevate frequenze raggiungibili, l'XFEL, potrebbe essere utilizzato per visualizzare in tempo reale le oscillazioni reticolari che danno origine ai fononi.

1.7.1 Esperimenti pump and probe

La metodologia per compiere analisi XAS time resolved a volte indicata con la sigla XAT (Assorbimento a raggi X transiente) si basa su degli esperimenti chiamati Pump and Probe, che, come dice la parola stessa sono composti da una fase di eccitazione (Pump) ed una di lettura (Probe). Per osservare dei fenomeni che avvengono in intervalli temporali molto brevi tramite analisi dello spettro XANES è necessario avere a disposizione una sorgente con le seguenti caratteristiche:

- Emissione continua su un range di frequenze che va da raggi X soffici a quelli duri
- Un gran flusso di fotoni
- Un'alta stabilità shot-to-shot
- Un sistema di sincronizzazione con una sorgente luminosa esterna che serve ad eccitare il campione (pump)

Come detto in precedenza un sincrotrone di terza generazione può assolvere questo ruolo a patto di non essere interessati a fenomeni che avvengono su scale inferiori alla decina di picosecondi, anche se, negli ultimi anni negli Stati Uniti, Zholents e Zolotarev con il così detto slicing scheme sono riusciti ad ottenere impulsi più brevi del picosecondo. L'approccio sperimentale è stato implementato per la prima volta dal gruppo di Losanna ed è abbastanza semplice da comprendere, ma molto più difficile da realizzare, soprattutto alle scale temporali da loro studiate. La configurazione più utilizzata per questo tipo di esperimenti è mostrata in figura 1.7.2.

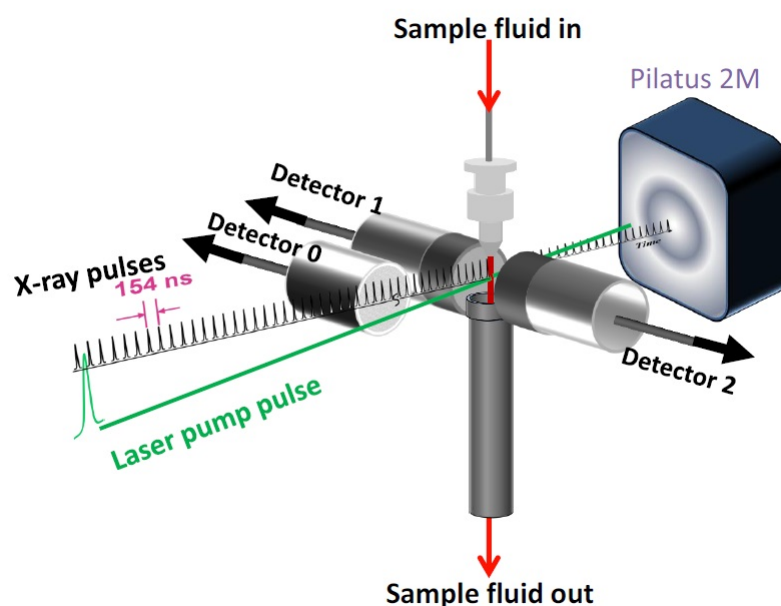


Figura 1.7.2: Apparato standard per misure risolte in tempo

Per prima cosa deve essere sincronizzato a dovere il sistema d'eccitazione in maniera tale da avere un ritardo costante tra la fine dell'impulso eccitante e l'arrivo del fascio X che funge da probe. Questo passo è di fondamentale importanza perché conoscendo la distanza temporale tra l'eccitazione e gli impulsi X è possibile seguire il transiente di rilassamento del campione (Fig.1.7.3). Prima di eccitare nuovamente il campione si

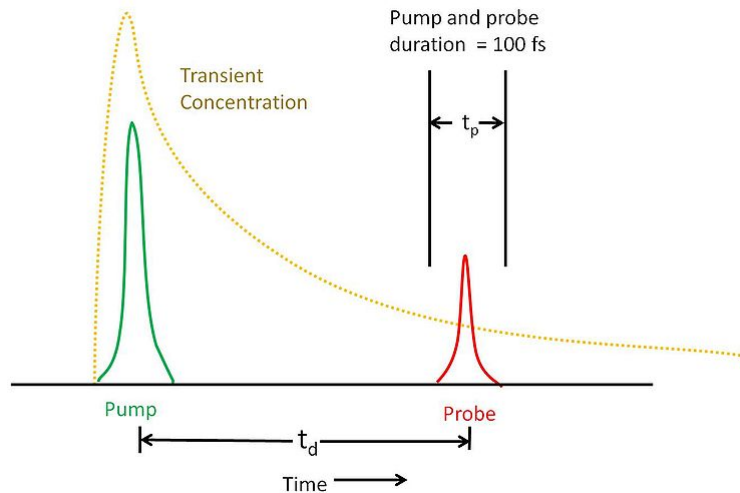


Figura 1.7.3: Schema di una tipica misura pump and probe. L'impulso pump eccita il campione che poi torna allo stato fondamentale attraverso il transiente evidenziato in figura. A causa del delay fisso tra pump e probe si legge sempre la stessa porzione della curva di diseccitazione.

compie una misura XAS corrispondente allo stato fondamentale del sistema. Definendo I_{pump} come l'intensità della corrente trasmessa dal campione nello stato eccitato ed I_{ump} nello stato fondamentale si può ottenere una misura differenziale

$$T = \frac{I_{pump} - I_{ump}}{I_0}$$

che se diversa da zero indica la presenza di differenze strutturali indotte dalla radiazione eccitante. La risoluzione temporale di questo tipo di esperimenti permette di osservare in tempo reale fenomeni di rilassamento altrimenti invisibili su scale temporali più lunghe. Il lavoro svolto presso ESRF è stato soprattutto mirato a compiere delle misure luce-buio per evidenziare eventuali differenze strutturali che si manifestino a seguito dell'eccitazione ottica. Queste misure possono essere viste come una fase preliminare per poter compiere analisi XTA, perché permettono di evidenziare le porzioni dello spettro che vengono maggiormente alterate dall'eccitazione permettendo di restringere l'intervallo da studiare.

1.7.2 Fenomeni rilevabili con misure risolte in tempo

Cambiamento nello stato d'ossidazione dei centri metallici: Molte molecole, specialmente quelle metallo-organiche come le metallo-porfirine studiate o le metallo-proteine sono caratterizzate dalla presenza di un metallo di transizione a cui sono legati dei componenti organici. Se sottoposte ad eccitazione luminosa queste molecole possono mutare la loro distribuzione di carica e a volte la loro struttura. Molto spesso il passaggio di carica avviene tra l'atomo metallico ed i leganti. Questo dal punto di vista della XAS può portare a delle sensibili variazioni nella zona di pre-edge e XANES, che risentono dello stato d'ossidazione dell'atomo assorbitore. Riuscire a compiere delle misure XTA può permettere di osservare in tempo reale il processo di spostamento di carica.

Cambiamento nell'occupazione dei livelli energetici del centro metallico In maniera del tutto analoga al paragrafo precedente, è possibile, studiando le variazioni a bassa energia della XAFS, risalire a cambiamenti nell'occupazione dei livelli energetici dell'atomo bersaglio.

Cambiamento nella geometria locale attorno all'atomo bersaglio Molto spesso, quando si induce una reazione eccitando il campione, si modifica temporaneamente la geometria di coordinazione attorno a determinati atomi. Studiando l'evoluzione temporale della zona EXAFS è possibile seguire passo dopo passo le modifiche della struttura locale attorno al sito interessato.

Capitolo 2

Apparato Sperimentale per Spettroscopia d'Assorbimento

Mentre nel precedente capitolo sono stati esposti i fondamenti teorici alla base della XAS, in questo, sono descritti alcuni degli strumenti fondamentali per compiere questo tipo di analisi, partendo dalle sorgenti e soffermandosi in particolare sulle peculiarità della linea GILDA.

2.1 Tipi di sorgente

Per poter compiere delle buone analisi XAFS è bene utilizzare una sorgente che emetta su un largo range di energie e soprattutto con un elevato flusso di fotoni. Agli esordi la metodologia sperimentale consisteva nell'effettuare analisi in trasmissione sfruttando, come sorgenti, convenzionali tubi a raggi X, ma la limitata intensità del fascio da questi prodotto rendeva l'interpretazione dei dati abbastanza difficile, tanto che la tecnica ha iniziato ad essere presa in considerazione solo con l'avvento dei primi sincrotroni attorno agli anni sessanta. Al giorno d'oggi, grazie agli avanzamenti tecnologici compiuti nella fisica degli acceleratori, lo studio della struttura fine della spettroscopia d'assorbimento è diventata un'analisi piuttosto semplice e quasi di routine. Normalmente il fascio di raggi X generato da un sincrotrone possiede una brillantezza (definita come il flusso di energia per angolo solido per unità di frequenza per unità di superficie della sorgente e in 10^{-3} di banda passante) circa un milione di volte più grande di quello generato da un tubo a raggi X. Va però detto, che la sorgente, in un sincrotrone non è situata nelle immediate vicinanze del campione ed un po' del flusso emesso viene disperso, ma resta sempre più brillante di un qualsiasi tubo a raggi X. Nell'immagine (2.1.1) è possibile vedere un confronto fra la brillantezza di vari dispositivi tra cui i tubi a raggi X i bending magnets ed altri dispositivi di inserzione.

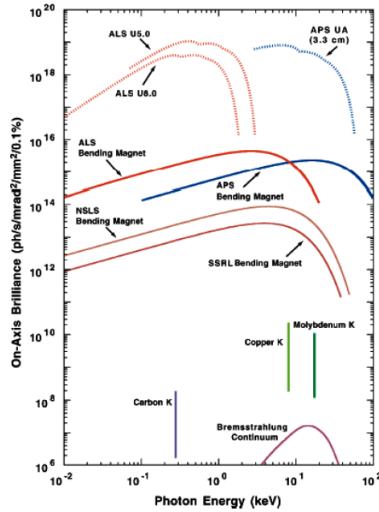


Figura 2.1.1: Brillanza di varie sorgenti a confronto

2.1.1 European Synchrotron Radiation Facility

L'European Synchrotron Radiation Facility abbreviato ESRF è attualmente uno dei sincrotroni più importanti a livello mondiale. È situato a Grenoble ed è finanziato da venti nazioni tra cui l'Italia che contribuisce al 15%. L'anello in cui circola il fascio ha una lunghezza di 844 metri ed è capace di mantenere in circolo elettroni di energia pari a 6 GeV. Ad ESRF sono al momento attive 42 beamlines, letteralmente linee di fascio, che sono delle postazioni in cui si svolgono esperimenti diversi che riguardano una vastissima gamma di ambiti scientifici, dalla fisica di base alla chimica fino alla geologia ed alla biologia. Nell'immagine (2.1.2) è possibile osservare una pianta di ESRF dove sono indicate le varie beamlines presenti.

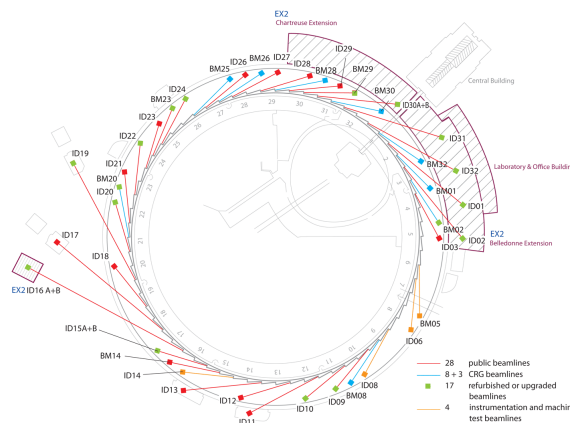


Figura 2.1.2: Pianta delle Beamline presenti ad ESRF

Le beamlines indicate con le lettere BM sfruttano la radiazione di sincrotrone prodotta da un bending magnet mentre quelle indicate con la sigla ID, sfruttano un dispositivo di

inserzione che potrebbe essere un wiggler o un onduttore. Una lista delle caratteristiche riguardanti l'anello è raccolta nella tabella (2.1).

Parametro	Unità	Valore
Energia del Fascio Elettronico	GeV	6
Corrente Elettronica Max	mA	200
Emittanza Orizzontale	$10^{-9}mrad$	4
Emittanza Verticale	$10^{-12}mrad$	30
Divergenza del Fascio all'energia critica	μrad	50
Brillanza a 10 KeV	ph/s/mm ² /mrad ² /0.1%BW	10^{20}
Brillanza a 60 KeV	ph/s/mm ² /mrad ² /0.1%BW	10^{19}

Tabella 2.1: Parametri caratteristici di ESRF

2.1.2 Struttura temporale del fascio prodotto da ESRF

Dato che lo scopo finale dell'esperimento è compiere un'analisi risolta in tempo è bene analizzare la struttura del fascio del sincrotrone. All'interno dell'anello, infatti, gli elettroni circolano in pacchetti discreti chiamati bunch che emettono radiazione non appena vengono curvati da un magnete o da un insertion device. Questo implica che la radiazione prodotta è impulsata, con una frequenza che dipende dal numero di pacchetti che circolano. Maggiore è il numero di pacchetti e maggiore è la frequenza di pulsazione. La frequenza nei punti seguenti è calcolata considerando l'energia degli elettroni costante e pari a 6 GeV, che porta ad una velocità data dalla formula:

$$v = c \sqrt{1 - \frac{m^2 c^4}{E^2}} \approx 0.996 c \quad (2.1.1)$$

I regimi tipici a cui ESRF lavora sono:

- **Riempimento uniforme:** 992 bunch uniformemente distribuiti su tutto l'anello. La distanza temporale tra un impulso ed il successivo è data da

$$\tau = \frac{2\pi R}{n_{bunchs} v} \approx 17 ns \quad (2.1.2)$$

- **Riempimento 2×1/3:** L'anello viene riempito come mostrato nella figura (2.1.3).

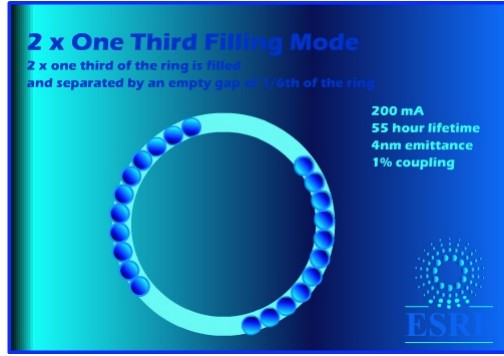


Figura 2.1.3: Riempimento dell'anello nel filling mode $2 \times 1/3$

Vengono riempiti due terzi dell'anello distanziati l'uno dall'altro $1/6$ dello stesso. In ogni treno da $1/3$ di anello vi sono 330 bunch. L'intervallo tra una pulsazione e l'altra una volta uno dei treni di bunch arriva al magnete è identico a quello del riempimento uniforme, ma fra un treno e l'altro c'è un intervallo vuoto dato da:

$$\tau_{delay} = \frac{2\pi R}{6v} \approx 3 \mu s \quad (2.1.3)$$

- **Riempimento $7/8 + 1$:** I $7/8$ dell'anello sono riempiti con 868 bunches, mentre a metà del rimanente ottavo è posto un'ulteriore bunch. I bunch del treno producono anche in questo caso impulsi con la stessa frequenza del riempimento uniforme. Tra la coda del treno ed il singolo bunch c'è un delay dato da:

$$\tau_{delay} = \frac{2\pi R}{16v} \approx 1 \mu s \quad (2.1.4)$$

- **Modo a 16 bunches:** 16 bunches equidistanti circolano nell'anello. Questo implica che l'intervallo tra le pulsazioni del fascio X è dato dalla formula (2.1.2) con $n_{bunches}$ pari a 16, che calcolato porta ad un $\tau \approx 1 \mu s$
- **Modo a 4 bunches:** In questo caso circolano solamente 4 bunches equispaziati all'interno dell'anello, il che porta ad un ritardo tra una pulsazione e l'altra $\tau \approx 4 \mu s$

2.2 La linea GILDA

La beamline presso cui è stato svolto il lavoro di preparazione dell'esperimento è la BM08 comunemente chiamata linea GILDA (General purpose Italian beam Line for X-ray Diffraction and Absorption) visibile nell'immagine (2.2.1). La sorgente sfruttata dalla BM08 è uno dei bending magnet da 0.8 T di ESRF, il cui spettro di emissione è riportato in figura (2.2.2).



Figura 2.2.1: Immagine del corridoio della BM08

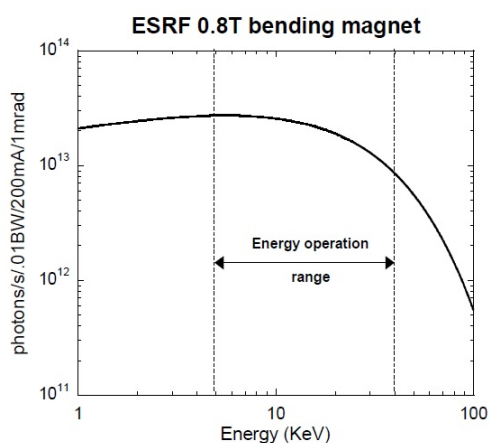


Figura 2.2.2: Spettro di emissione di un magnete da 0.8 T di ESRF

Il particolare design della linea permette di ottenere un flusso molto elevato di fotoni sul campione dell'ordine di $10^{11} ph/s$ e di compiere analisi con un'elevata risoluzione energetica ($\Delta E/E \approx 10^{-4}$) in un intervallo di energie che va dai 5keV ai 50 keV. Il fascio incidente sul campione è focalizzato in uno spot di circa un millimetro quadrato. I parametri riguardanti la linea sono elencati nella tabella 2.2.

Parametro	Unità	Valore
Intensità del campo magnetico del bending magnet	T	0.8
Dimensioni della sorgente ($H \times V$)	mm^2	0.187×0.128
Divergenza della sorgente ($H \times V$)	μrad^2	115×5
Potenza emessa al front end	W	225
Densità di potenza a 25m	W/mm^2	0.83
Dimensione del fascio a 25m ($H \times V$)	mm	90×3
Accettanza Orizzontale	mrad	3.6
Dimensione dello spot ($H \times V$)	mm	2×1
Range Spettrale	KeV	5-85
Risoluzione Energetica	-	$10^{-4} - 10^{-5}$
Picco di Brillanza	$ph/s/mm^2/mrad^2/0.1\%BW$	$7 \cdot 10^{13}$
Flusso sul campione	$ph/s/mm^2/mrad^2/0.1\%BW$	$10^8 - 10^{11}$
Energia Critica	KeV	19.8

Tabella 2.2: Statistiche BM08

La beamline è suddivisa in quattro hutch piombate ed una control room visibile nell'immagine 2.2.3. Nella prima hutch si trovano i dispositivi ottici per selezionare il fascio



Figura 2.2.3: Control Room di BM08

in energia e collimarlo in maniera da renderlo sfruttabile per le altre tre hutch dove si trovano le postazioni sperimentali. Al momento solo la prima delle tre è in uso e serve a compiere analisi di spettroscopia d'assorbimento.

2.2.1 Hutch Ottica

La prima hutch contiene tutto il necessario per collimare e selezionare in energia il fascio proveniente dal bending magnet. Lo schema dei dispositivi presenti è visibile nell'immagine 2.2.4.

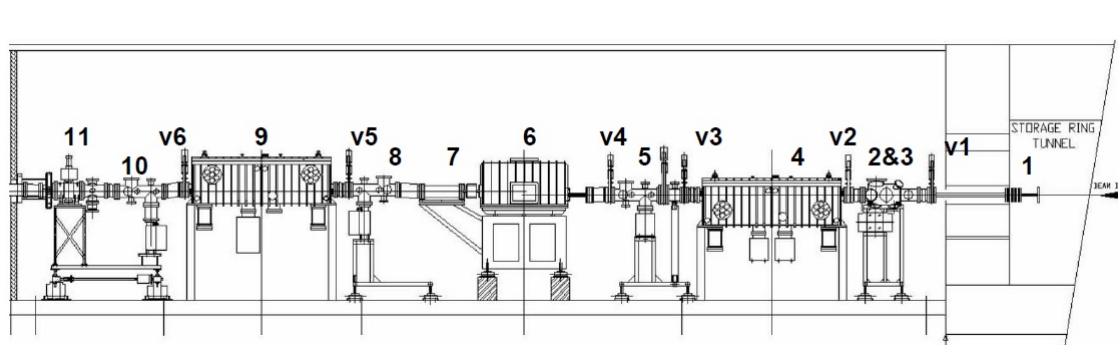


Figura 2.2.4: struttura hutch ottica

I numeri nell'immagine stanno ad indicare rispettivamente:

1. Front end
2. Fenditure principali
3. Attenuatori e beam monitor 0
4. Primo specchio Pt/Pd
5. Beam monitor 1
6. Monocromatore
7. Camera a ionizzazione
8. Beam monitor 2
9. Secondo specchio Pt/Pd
10. Beam monitor 3
11. Shutter

I punti indicati con vX stanno ad indicare delle valvole da vuoto.

È interessante capire il funzionamento di alcuni di questi elementi che sono fondamentali per ottenere un fascio monocromatico e collimato. Per questo vale la pena descrivere il funzionamento sia degli specchi che del monocromatore.

Gli specchi:

Focalizzare un fascio di raggi X non è un'operazione semplice perché l'indice di rifrazione per questo tipo di radiazione è molto prossimo ad uno e non possono essere deviati con lenti convenzionali. Benché un tipo di lente per focalizzarli sia stata progettata, il metodo classico per ottenere un fascio collimato consiste nell'utilizzare degli specchi sfruttando il

principio della riflessione totale. La parte reale dell'indice di rifrazione alle frequenze dei raggi X è esprimibile come

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{\lambda^2 e^2}{\pi m c^2} \sum_a N_a Z_a = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.2.1)$$

dove Z_a è il numero atomico dell'elemento su cui incide la radiazione a ed N_a è il numero di atomi di questo tipo per unità di volume. A questo punto applicando la legge di Snell è possibile ricavare l'angolo critico oltre il quale la radiazione non viene più trasmessa all'interno del materiale, ovvero l'inclinazione per cui avviene il fenomeno della riflessione totale. Questo angolo è solitamente indicato con θ_c e si può stimare che

$$\cos\theta_c \approx 1 - \delta \Rightarrow \theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.2.2)$$

il fatto che $\delta \approx 10^{-6}$ implica che $\theta_c \approx 10^{-3} rad$. L'angolo critico è molto piccolo e questo comporta la necessità di avere specchi fabbricati in maniera molto precisa, perché anche piccole deformazioni possono comportare cambiamenti drammatici nella qualità del fascio uscente. Il fatto che vi sia un angolo critico fa sì che lo specchio funga da filtro passa basso. Considerando che all'aumentare della frequenza l'angolo critico diminuisce, se questo è fissato tutti i raggi di energia maggiore di quella corrispondente al θ_c non saranno riflessi ed andranno persi. Sfruttando le 2.2.1 e 2.2.2, per angoli più piccoli di θ_c è possibile ricavare la frequenza di cut-off come

$$\hbar\omega_{cut-off} = \frac{\hbar\omega_p}{\theta} \quad (2.2.3)$$

Gli specchi utilizzati a Gilda presentano un doppio rivestimento di platino e palladio. Lo specchio può essere mosso orizzontalmente in maniera tale da cambiare il rivestimento su cui far incidere la radiazione e modificare dunque la frequenza di cut-off. Nell'immagine 2.2.5 è riportato l'andamento della riflettività in funzione dell'energia per i due elementi, mentre nell'immagine 2.2.6 è visibile il rivestimento esterno di uno degli specchi della beamline BM08.

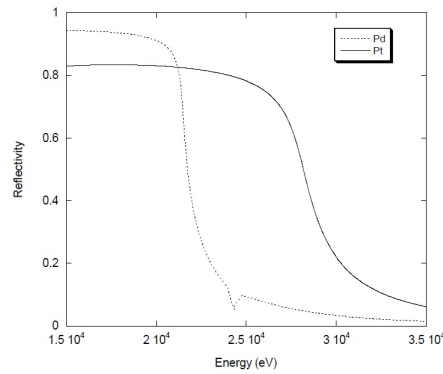


Figura 2.2.5: Riflettività in funzione dell'energia di Pt e Pd

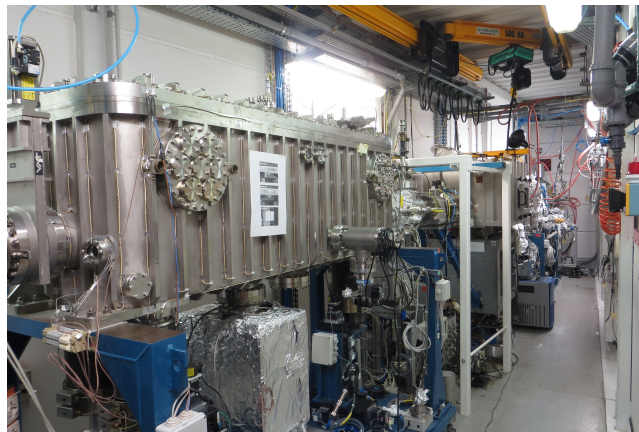


Figura 2.2.6: Involucro di uno degli specchi di Gilda e vista della hutch ottica

Il monocromatore

Lo scopo del monocromatore è quello di selezionare una sola lunghezza d'onda fra quelle presenti nel fascio uscente dalla sorgente. L'idea di base è quella di utilizzare un reticolo di diffrazione per separare le varie lunghezze d'onda, ma alle energie dei fotoni X queste hanno dei valori che si aggirano attorno all'Angstrom. Un reticolo con passo così breve non si può costruire, ma non vi è nemmeno alcun motivo per compiere questa titanica impresa. Si può utilizzare infatti un cristallo perfetto e sfruttare la legge di Bragg (equazione 2.2.4), visto che le distanze interatomiche sono circa di questo ordine di grandezza.

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (2.2.4)$$

Solitamente nella maggior parte dei sincrotroni si utilizza uno spettrometro a doppio cristallo. Il principio di funzionamento di questo tipo di monocromatore è visibile nell'immagine 2.2.7.

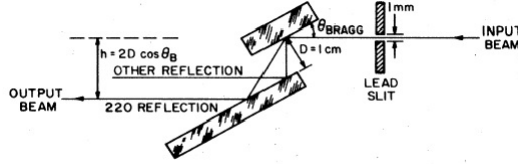


Figura 2.2.7: Schema di un monocromatore a doppio cristallo

Esistono due diverse famiglie di monocromatori, quelle a cristallo perfetto e quelle a mosaico, ma per il momento è sufficiente soffermarsi su quelli del primo tipo, anche se i secondi presentano una minore attenuazione del fascio. Un cristallo, anche se perfetto presenta comunque una larghezza di riflessione di Darwin $\delta\theta_\omega$ non nulla, ovvero, l'angolo a cui avviene la riflessione presenta una dispersione che viene rappresentata proprio da questo parametro. Un altro parametro da tenere in considerazione è l'efficienza del cristallo, indicata con la lettera ϵ . Il fascio X utilizzato per compiere analisi nella regione EXAFS, tuttavia, presenta solitamente una dispersione angolare δ_r più grande di quella prodotta dal cristallo. In queste condizioni le equazioni che forniscono i parametri della radiazione uscente dal monocromatore sono le seguenti:

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (2.2.5)$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \cot \theta_B \delta\theta_r \quad \text{se} \quad \delta\theta_r > \delta\theta_\omega \quad (2.2.6)$$

$$\delta\theta_\omega = \frac{2n\lambda^2 F e^2}{\pi \sin 2\theta_B m c^2} \quad (2.2.7)$$

$$\frac{I_r}{I_0} = \epsilon \frac{\delta\theta_{\omega}}{\delta\theta_r} \quad (2.2.8)$$

Il fattore F nell'equazione 2.2.7 rappresenta il potere di scattering del cristallo mentre θ_B è l'angolo di Bragg. L'equazione 2.2.8, invece asserisce che l'intensità riflessa è massima quando la collimazione del fascio è simile alla dispersione angolare di Darwin, ma generalmente per un cristallo perfetto fra le due quantità vi è circa un'ordine di grandezza di differenza, provocando un forte smorzamento del raggio riflesso. I cristalli a mosaico sono stati creati appositamente per cercare di limitare questo effetto di attenuazione e rendendo i due valori simili. La presenza del secondo cristallo serve per due motivi. Il primo e più semplice è quello di riportare il raggio riflesso in posizione parallela a quello incidente. L'altro motivo è quello di poter sfasare leggermente i due cristalli in maniera da far sì che le armoniche superiori, che per la legge di Bragg passerebbero insieme alla fondamentale, vengano tagliate. Il monocromatore della BM08 sfrutta due cristalli uno piatto ed uno cilindricamente pieghevole. I cristalli utilizzabili sono: Silicio (111), Silicio (311) e Silicio(511). L'angolo del primo cristallo è finemente controllato da un attuatore piezoelettrico con una precisione dell'ordine del μrad e la posizione viene costantemente

monitorata da un sistema analogico di feedback di tipo PID ovvero proporzionale integrato derivato. Un'immagine del secondo specchio del monocromatore è visibile nell'immagine 2.2.8. .

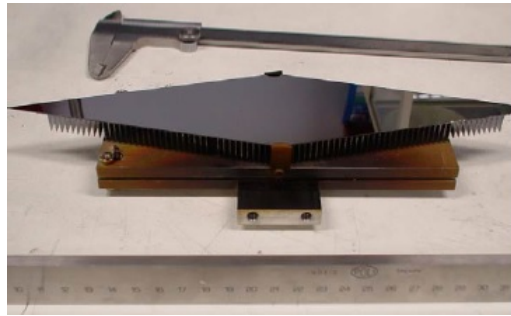


Figura 2.2.8: Secondo cristallo del monocromatore di GILDA

2.2.2 Hutch Sperimentale per Misure di Spettroscopia d'Assorbimento

La seconda delle Hutch di GILDA contiene al suo interno un apparato per compiere analisi XAS. Lo schema dei dispositivi presenti è mostrato nelle figura 2.2.9.

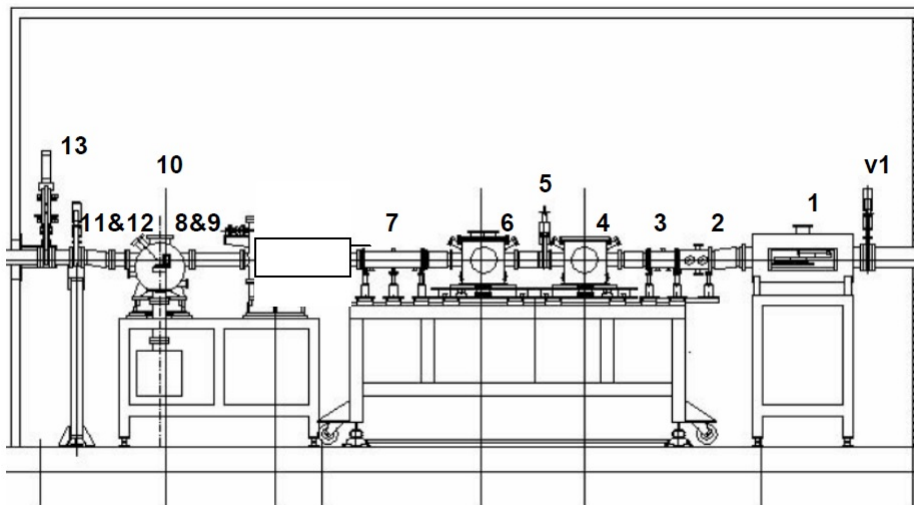


Figura 2.2.9: Schema della prima hutch sperimentale

L'apparato di base per ottenere gli spettri d'assorbimento è essenzialmente rappresentato dai dispositivi 1-7 che sono:

1. Specchio per la Rimozione delle Armoniche a Bassa Energia
2. Fenditure per Compire EXAFS
3. Camera a Ionizzazione

4. Prima Camera Sperimentale
5. Valvola a Ghigliottina
6. Seconda Camera Sperimentale
7. Camera a Ionizzazione

Il funzionamento di un simile dispositivo è abbastanza semplice. La prima camera a ionizzazione fornisce una misura dell'intensità del fascio incidente, assorbendo tuttavia circa il 20% dell'intensità della radiazione che vi passa attraverso. La seconda, invece, posta dietro al campione rileva l'intensità della radiazione trasmessa il valore del coefficiente d'assorbimento lineare tramite la formula 2.2.9 ,ottenuta direttamente dalla legge di Beer, dove I_0 ed I_T sono le intensità incidente e trasmessa ed x lo spessore del campione.

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I_T} \quad (2.2.9)$$

La seconda camera a ionizzazione è riempita di un gas che assorbe circa l'80% dell'intensità del fascio attraversante. Le percentuali d'assorbimento delle due camere sono scelte in maniera da massimizzare il rapporto segnale rumore e sono ottenute variando il tipo di gas presente e la relativa pressione. I gas comunemente utilizzati a GILDA sono: Azoto, Argon e Krypton.

Le analisi di spettroscopia d'assorbimento, tuttavia, non possono essere sempre compiute in trasmissione. Se il campione in esame è troppo spesso può succedere che l'intensità trasmessa sia troppo piccola per fornire dati trattabili. Si ricorre in questo caso all'utilizzo di rilevatori di fluorescenza, ovvero si misura l'intensità dei fotoni emessi dal campione in seguito al decadimento dello stato elettrone lacuna. Quanto più grande è l'intensità del segnale raccolto, tanto maggiore è il numero di fotoni assorbiti dal campione. Attraverso misure di fluorescenza è quindi possibile ottenere una stima indiretta del coefficiente d'assorbimento. Il campione sottoposto al fascio X incidente può emettere anche elettroni Auger e la misura della loro intensità di emissione può come nel caso dei fotoni di fluorescenza portare alla determinazione del coefficiente d'assorbimento. I due meccanismi di rilassamento (Auger e fluorescenza) sono in competizione e la loro intensità relativa è data dalla formula 2.2.10, dove X rappresenta l'intensità della fluorescenza ed A quella degli elettroni Auger.

$$\eta = \frac{X}{X + A} \quad (2.2.10)$$

Le intensità relative emesse variano dal tipo di elemento e l'andamento in funzione del numero atomico Z è mostrato nell'immagine 2.2.10 .

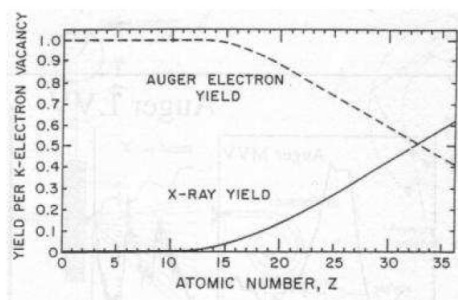


Figura 2.2.10: Andamento del rate di produzione di fotoni X ed elettroni Auger in funzione del numero atomico Z

Capitolo 3

Struttura Locale di Film Sottili di ZnOEP

In questo capitolo verrà studiata attentamente la struttura locale della molecola di Zinco octo-etil-porfirina analizzando dei dati relativi sia ad campione policristallino che ad alcuni film sottili ordinati.

3.1 Le metallo-porfirine

Per porfirine si intendono delle molecole organiche costituite da quattro gruppi molecolari di pirrolo legate insieme da ponti metinici. lo schema classico è quello mostrato in figura 3.1.2.

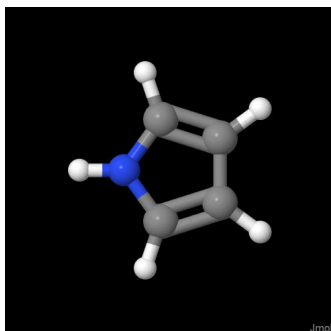


Figura 3.1.1: Pirrolo Legenda: Blu: Azoto, Bianco: Idrogeno, Grigio: Carbonio

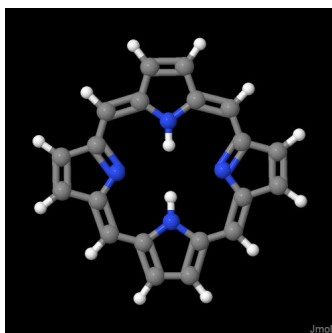


Figura 3.1.2: Porfirina

Se si combina la porfirina con uno ione metallico come ferro, zinco o rame si ottengono le metallo-porfirine. Questi composti sono abbastanza comuni in natura e costituiscono la struttura di alcune importanti metallo-proteine come il gruppo eme dell'emoglobina (Fig. 3.1.3).

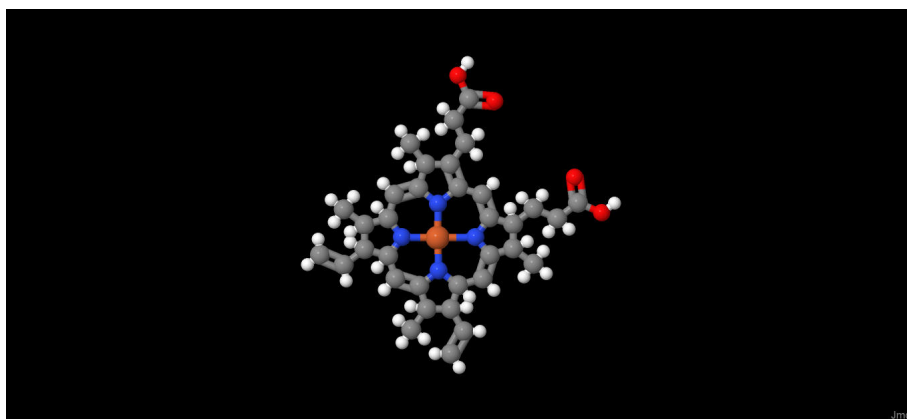


Figura 3.1.3: Gruppo eme (Arancione: Ferro, Grigio: Carbonio, Blu: Azoto, Rosso: Ossigeno, Bianco: Idrogeno)

Una molecola molto importante sia da un punto di vista energetico che biologico basata su una metallo-porfirina del Magnesio è la comune clorofilla (Fig. 3.1.4). Alcune tra queste molecole metallo-organiche sono oggetto di studio per alcune loro importantissime proprietà attivate da un opportuno segnale luminoso. Negli ultimi anni i processi dinamici che avvengono nella struttura elettronica di questi composti sono stati sfruttati per numerose applicazioni tecnologiche come la costruzione di pannelli fotovoltaici o la catalisi. Riuscire a compiere delle misure XTA su queste molecole può permettere di filmare i cambiamenti che avvengono quando il campione viene eccitato. Quest'indagine ha quindi una valenza che spazia dalla fisica di base alla biologia passando per una serie di applicazioni tecnologiche molto interessanti che potrebbero ad esempio portare ad alternative valide al silicio nei pannelli fotovoltaici.

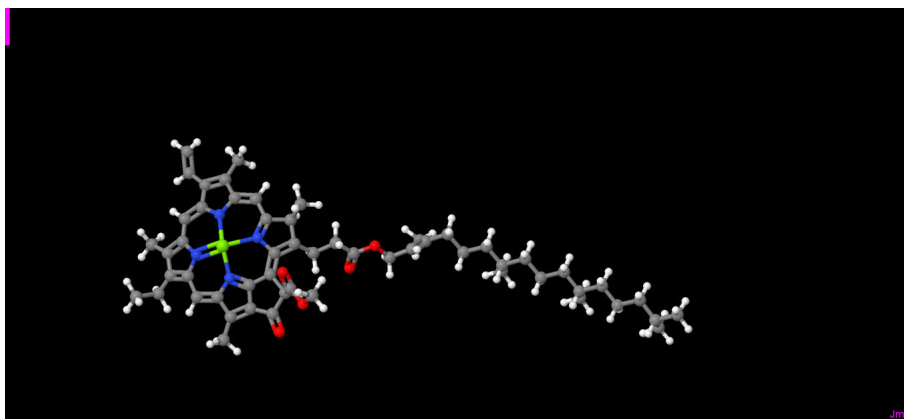


Figura 3.1.4: Struttura della clorofilla. La legenda è identica a quella del gruppo eme con la differenza del Magnesio in verde

3.2 La Zinco octo-etil-porfirina

La molecola che si tenta di analizzare in condizione di illuminazione differenziale è la Zinc octo-etil-porfirina abbreviata con la sigla ZnOEP. La struttura di questa molecola è visibile nell'immagine 3.2.1. Come suggerisce il nome, questa molecola è una metallo-porfirina dello zinco con otto gruppi etile a sostituire gli idrogeni della porfirina

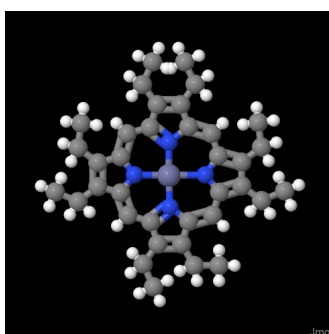


Figura 3.2.1: Struttura della ZnOEP

Lo spettro di assorbimento nel range della luce visibile di questo tipo di molecola è invece visibile nell'immagine 3.2.2 presa dal database del programma PhotochemCAD.

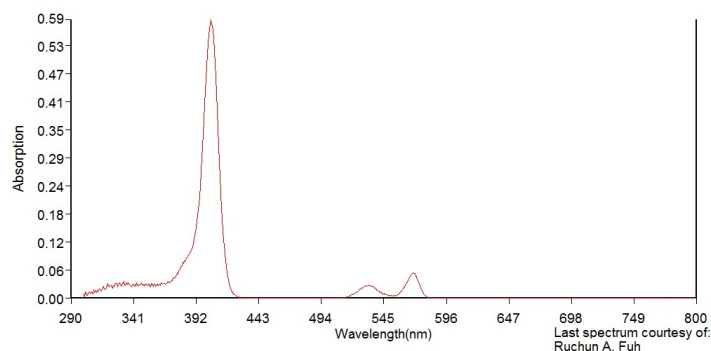


Figura 3.2.2: Spettro d'assorbimento della ZnOEP nel range del visibile

Si nota un grosso picco d'assorbimento attorno ai 400 nm. Lo scopo dell'esperienza consiste nell'indagare tramite analisi XAFS il cambiamento che si ottiene nella struttura molecolare a seguito dell'eccitazione, focalizzando l'attenzione soprattutto nell'intorno dell'atomo di zinco di cui viene eccitata la shell K. Negli anni precedenti sono state compiute delle misure sulle variazioni che avvengono sondando la shell K degli atomi d'azoto. Le piccole differenze osservate (Fig. 3.2.3) hanno incoraggiato la messa a punto di questo esperimento nella speranza di ampliare la nostra conoscenza sulla dinamica elettronica di questa molecola.

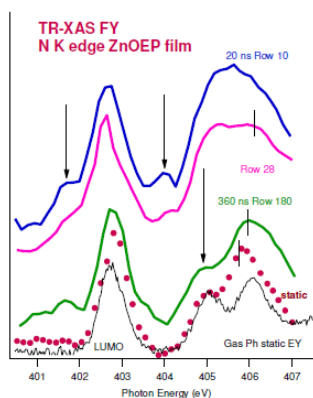


Figura 3.2.3: Variazioni negli spettri XAFS alla soglia K dell'Azoto

La ZnOEP è una delle metallo-porfirine in grado di convertire l'energia luminosa in moto elettronico. Questo fa sì che si presti per la realizzazione di dispositivi di light-harvesting biocompatibili. In generale questa molecola è molto importante in studi di fotonica, nel 2008, per esempio, Heng-Xing Ji e colleghi hanno pubblicato su Chemical Communication un articolo in cui sostengono che sia possibile costruire un fototransistor utilizzando un nanofilo di ZnOEP [9].

3.3 Analisi avanzata della struttura locale

La prima analisi compiuta è quella su uno spettro EXAFS ottenuto su un campione bulk di ZnOEP non eccitato, ovvero un campione policristallino commerciale misurato in trasmissione. Lo studio consiste nel fare il fit del segnale misurato con quello calcolato teoricamente partendo da un modello strutturale basato su una combinazione di misure di diffrazione a raggi X e simulazioni ab initio. Il fit viene effettuato attraverso il programma IFEFFIT, mentre i possibili cammini compiuti dal fotoelettrone vengono calcolati dal programma FEFF entrambi sviluppati da J.Rehr e colleghi dell'università di Washington [10, 12]. Entrambi i programmi sono incorporati nel pacchetto per analisi EXAFS Demetra sviluppato da Bruce Ravel. Il programma può eseguire il fit sia del segnale $\chi(k)$ che del modulo della trasformata di Fourier $\chi(R)$ dal quale però è più semplice ricavare le informazioni sulla struttura locale del campione. Osservando la formula 1.6.33 si nota che il segnale EXAFS è dato dalla sovrapposizione di onde sinusoidali di frequenza proporzionale alle distanze interatomiche R_{ij} . Compiendo la trasformata di Fourier si ottengono dei picchi in corrispondenza dei valori della distanza interatomica R relativa ad una specifica frequenza di $\chi(k)$. Molto spesso i picchi più pronunciati sono associati a dei cammini di singolo scattering del fotoelettrone con le varie shell di atomi che circondano l'atomo di partenza, ma alcuni cammini di diffusione multipla possono dare origine a picchi di discreta intensità di cui è necessario tenere conto in un'analisi avanzata. Lo scopo di IFEFFIT consiste nel far variare alcuni parametri relativi ai vari cammini calcolati da FEFF in maniera tale da ottenere un segnale teorico quanto più simile possibile al segnale misurato. Un buon fit come prima cosa deve riportare dei parametri sensati ed avere un fattore R definito come

$$R = \frac{\sum (\chi(R)_{osservato} - \chi(R)_{fit})^2}{\sum \chi(R)_{osservato}^2} \quad (3.3.1)$$

il più piccolo possibile. Nella formula 3.3.1 le somme sono estese ad ogni punto misurato. Il segnale EXAFS della ZnOEP è visibile in figura 3.3.1.

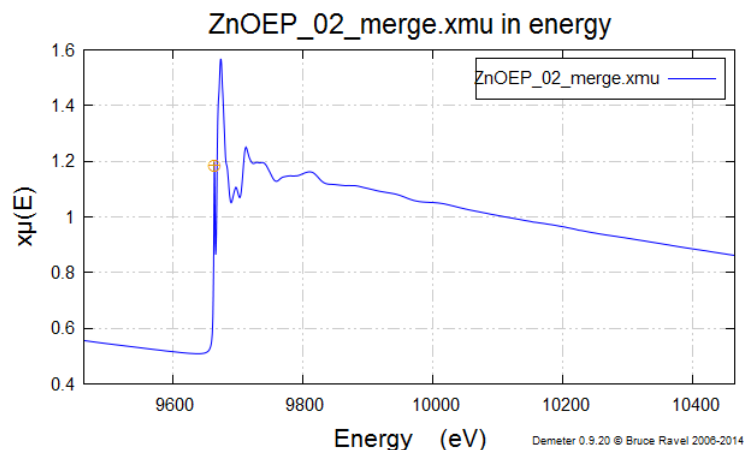


Figura 3.3.1: Segnale EXAFS del campione di ZnOEP in bulk

Si decide di effettuare il fit del segnale $\chi(R)$ limitando l'intervallo R tra 1.1 e 3.2 Å, dato che si vuole un'analisi della geometria del campione nelle immediate vicinanze dello zinco. Nello spazio k è stato necessario limitarsi all'intervallo compreso tra 2 e 15 Å⁻¹ perché al di fuori il segnale diventa eccessivamente rumoroso.

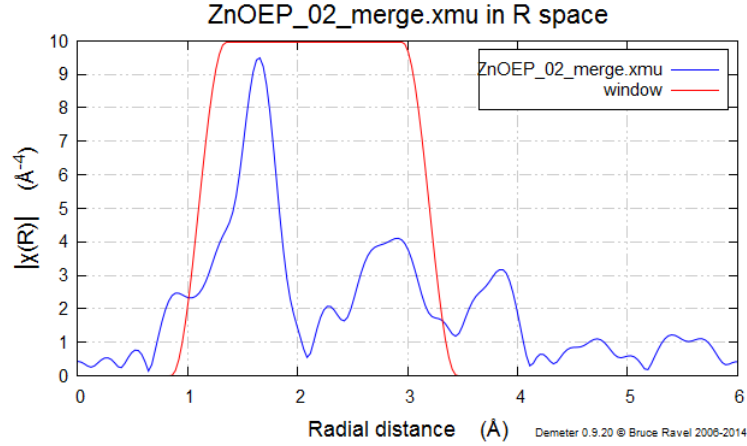


Figura 3.3.2: Grafico di $\chi(R)$ per il campione di ZnOEP

Per comporre il modello teorico vengono sfruttati solo alcuni dei cammini calcolati da FEFF, per l'esattezza i cammini dall'uno all'otto che corrispondono a diverse tipologie di scattering.

3.3.1 Parametri e valori calcolati

L'espressione teorica per lo spettro è data dalla somma dei contributi dei singoli cammini secondo la formula

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (3.3.2)$$

I singoli contributi sono esprimibili tramite la formula standard dell'EXAFS

$$\chi_i(k) = \frac{N_i S_0^2 F_i(k)}{k R_i^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k)) e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} \quad (3.3.3)$$

Con

$$R_i = R_0 + \Delta R_i \quad (3.3.4)$$

$$k^2 = 2m(E - E_0)/\hbar \quad (3.3.5)$$

Nelle formule precedenti le quantità in verde sono calcolate da FEFF, mentre quelli in rosso sono i parametri che bisogna determinare attraverso il fit.

3.3.2 Scelta dei cammini e definizione dei parametri

Parametri comuni:

Alcuni dei parametri precedentemente evidenziati sono comuni per ogni cammino scelto, come ad esempio i parametri dello spostamento in energia E_0 ed il fattore S_0^2 discusso in precedenza . Il parametro ΔR , invece, è definito tenendo conto di una deformazione isotropa della molecola. Ogni cammino avrà dunque

$$\Delta R = reff \cdot \alpha \quad (3.3.6)$$

dove reff è la lunghezza effettiva del cammino del fotoelettrone ed α il coefficiente d'espansione che può essere sia positivo che negativo.

Il fattore di Debye Waller:

Questo parametro a differenza dei precedenti non può essere definito in una maniera comune per tutti i cammini scelti. Per un generico cammino con n gambe questo fattore può essere ricavato dalla formula 3.3.7 enunciata in diversi articoli e ricavata esplicitamente nella tesi Anna Poliarkova [13]

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{4} \langle [\sum_{i=1}^{n_j} (\vec{u}_i - \vec{u}_{i+}) \cdot \hat{R}_{ij}]^2 \rangle \quad (3.3.7)$$

dove u_i ed u_{i+} rappresentano rispettivamente lo spostamento dalla posizione d'equilibrio rispettivamente dell'atomo i-esimo e i+1-esimo. Per un cammino SS come quello di prima e seconda shell questo parametro diventa:

$$\begin{aligned} \sigma_{1^{a}shell}^2 &= \frac{1}{4} \langle [(\vec{u}_0 - \vec{u}_1) \cdot \hat{R}_{01} + (\vec{u}_1 - \vec{u}_0) \cdot \hat{R}_{10}]^2 \rangle = \frac{1}{4} \langle [2 \cdot (\vec{u}_0 - \vec{u}_1) \cdot \hat{R}_{01}]^2 \rangle \\ &= \langle (\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{01})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{01})^2 \rangle - 2 \langle (\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{01})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{01}) \rangle \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{2^{a}shell}^2 &= \frac{1}{4} \langle [(\vec{u}_0 - \vec{u}_2) \cdot \hat{R}_{02} + (\vec{u}_2 - \vec{u}_0) \cdot \hat{R}_{20}]^2 \rangle = \\ &\langle (\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})^2 \rangle - 2 \langle (\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02}) \rangle \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

Sviluppando l'equazione (3.3.7) per un cammino triangolare che coinvolga sia un atomo della prima shell che della seconda si ottiene:

$$\begin{aligned} \sigma_{triangolare}^2 &= \frac{1}{4} \langle [(\vec{u}_0 - \vec{u}_2) \cdot \hat{R}_{02} + (\vec{u}_2 - \vec{u}_1) \cdot \hat{R}_{21} + (\vec{u}_1 - \vec{u}_0) \cdot \hat{R}_{10}]^2 \rangle = \\ &\frac{1}{4} \{ \langle (\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{21})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{21})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{10})^2 \rangle + \langle (\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})^2 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2\langle(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})\rangle + 2\langle(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{21})\rangle - 2\langle(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{21})\rangle + 2\langle(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{10})\rangle \\
& -2\langle(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})\rangle - 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{21})\rangle + 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{21})\rangle - 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{10})\rangle \\
& + 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{02})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})\rangle - 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{21})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{21})\rangle + 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{21})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{10})\rangle - 2\langle(\vec{u}_2 \cdot \hat{R}_{21})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})\rangle \\
& - 2\langle(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{21})(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{10})\rangle + 2\langle(\vec{u}_1 \cdot \hat{R}_{21})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})\rangle - 2\langle(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})(\vec{u}_0 \cdot \hat{R}_{10})\rangle \} = \\
& \frac{1}{4}(\sigma_{1^{a_{shell}}}^2 + \sigma_{2^{a_{shell}}}^2 + C) \tag{3.3.10}
\end{aligned}$$

Dove nel termine C che verrà usato come parametro e rappresenta la somma di tutti i restanti termini di correlazione.

3.3.3 Cammini Utilizzati:

Cammini SS di Prima Shell: Rappresentano lo scattering del fotoelettrone con i quattro atomi di azoto che circondano l'atomo assorbitore di zinco. Per l'esattezza sono i cammini 1 e 2 ed il loro contributo a $|\chi(R)|$ è riportato in figura 3.3.3. Per entrambi il fattore di degenerazione N_i vale due.

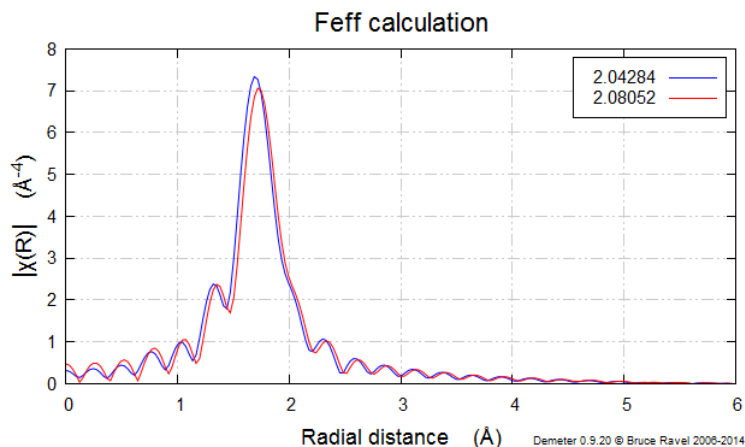


Figura 3.3.3: Contributo dei cammini 1 e 2 a $|\chi(R)|$

Il fattore di Debye Waller è definito tramite il parametro $\sigma_{1^{a_{shell}}}$

Cammini SS di Seconda Shell: Sono i cammini 3 e 4 entrambi con degenerazione 4 che rappresentano l'uro del fotoelettrone con gli atomi di carbonio immediatamente legati agli atomi d'azoto. In figura 3.3.4 è visibile il loro contributo a $|\chi(R)|$.

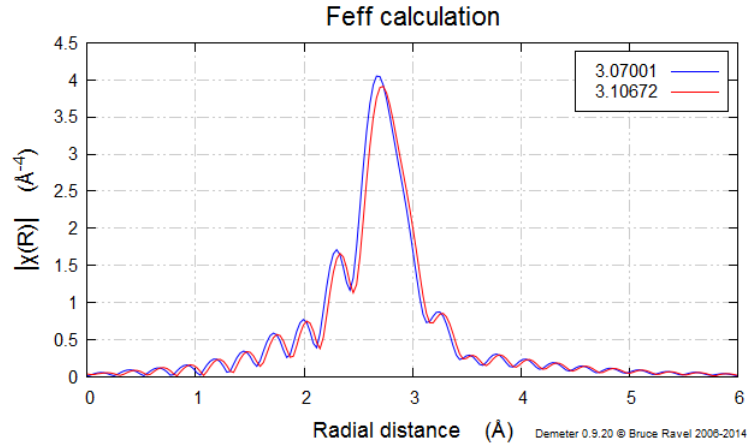


Figura 3.3.4: Contributo dei cammini 3 e 4

Il fattore di Debye Waller è definito tramite il parametro $\sigma_{2^{a}shell}$.

Cammini MS Triangolari Prima-Seconda Shell: I cammini 5 e 6 rispettivamente con degenerazione 6 e 10 rappresentano i cammini triangolari compiuti dal fotoelettrone tra la prima e la seconda shell. Il loro contributo al $|\chi(R)|$ è visibile in figura 3.3.5 .

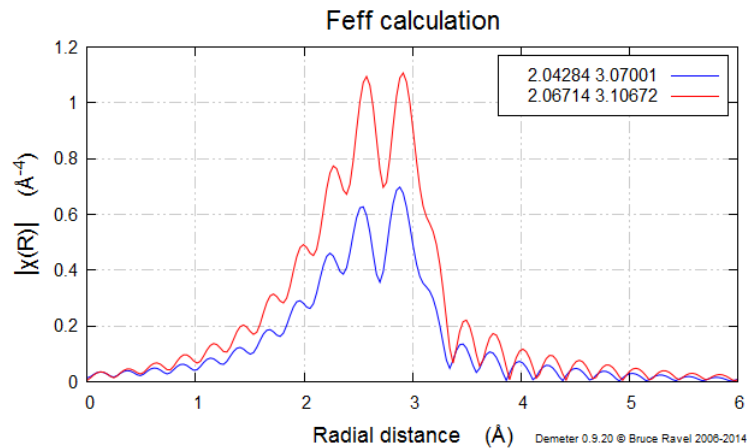


Figura 3.3.5: Contributo cammini 5 e 6

Il fattore di Debye Waller è definito tramite la formula

$$\sigma_{tri}^2 = \frac{1}{4}(\sigma_{1^{a}shell}^2 + \sigma_{2^{a}shell}^2 + C)$$

Dove C è un parametro che tiene conto dei fattori di correlazione.

Cammini SS di Terza Shell: I cammini 7 ed 8 entrambi con degenerazione 2 rappresentano lo scattering singolo del fotoelettrone con gli atomi di carbonio immediatamente legati a quelli della seconda shell. Il contributo della terza shell al $|\chi(R)|$ è visibile in figura 3.3.6 .

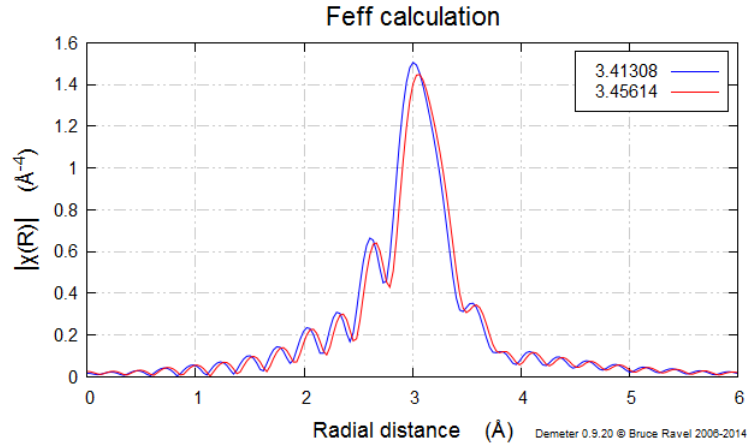


Figura 3.3.6: Contributo cammini 7 ed 8

Il parametro associato al fattore di Debye Waller in questo caso è $\sigma_{3^{a}shell}$.

3.3.4 Fit

Il peso k:

Per evidenziare maggiormente parti dello spettro ad alti o bassi valori di k si usa fare il fit con diversi valori di peso k abbreviato con la sigla KW. Questo consiste nel moltiplicare punto per punto lo spettro $\chi(k)$ per $k^{peso\ k}$. Comunemente i fit vengono effettuati con pesi 1, 2 e 3. Nell'analisi dei vari dati è sono riportati solo i risultati ottenuti con un KW pari a 3. Risultati con un valore di KW di 1 e 2 sono, invece riportati nell'appendice C.

Campione Bulk

Per campione Bulk, come detto in precedenza si intende un campione policristallino commerciale di ZnOEP misurato in trasmissione. I fit migliori negli spazi k ed R sono riportati nelle figure 3.3.7e 3.3.8. Si ottiene un valore valore di fattore R pari a 0.023 che garantisce una buona corrispondenza tra le misure ed il modello teorico.

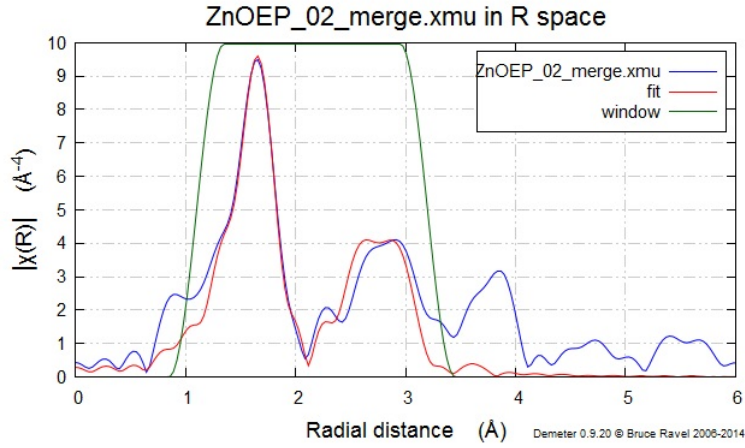


Figura 3.3.7: KW=2 spazio R

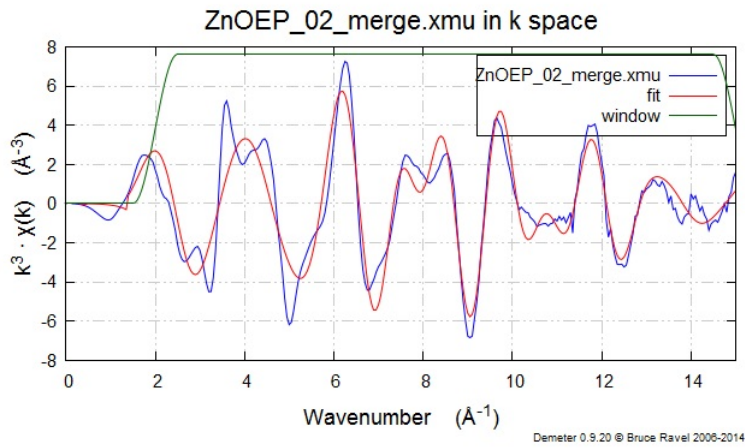


Figura 3.3.8: KW = 2 spazio k

I valori dei parametri ottenuti sono riportati in tabella 3.1

$\sigma_{1^{a_{shell}}}^2$	$\sigma_{2^{a_{shell}}}^2$	σ_{tri1}^2	S_0^2	ΔE_0	α
0.0033 ± 0.0006	0.0035 ± 0.008	0.032 ± 0.015	1.11 ± 0.11	7 ± 1	-0.014 ± 0.002

Tabella 3.1: Parametri del fit del campione bulk

Tenendo conto dei cammini di multiplo scattering e gestendo opportunamente il fattore di Debye Waller è stato possibile ottenere un ottimo fit caratterizzato da parametri di struttura locale del tutto ragionevoli

Film sottili

Sono stati analizzati diversi file di dati raccolti su dei film sottili di ZnOEP. Uno dei campioni è stato preparato in maniera opportuna in modo da essere ordinato. A seguito di un processo termico le molecole, che hanno forma planare tendono a disporsi parallelamente

al substrato. Sono state compiute diverse serie di misure inclinando il porta-campioni rispetto al piano normale alla direzione del fascio X per sfruttare la polarizzazione lineare della radiazione di sincrotrone ed evidenziare un eventuale effetto di dicroismo lineare. Osservando l'equazione 1.6.30 si nota che ruotando il campione lo spettro d'assorbimento subisce delle variazioni dovute al prodotto scalare tra la polarizzazione della radiazione X (che resta costante) e l'orientazione delle distanze interatomiche. Nella tabella 3.2 sono descritte le condizioni nelle quali sono state prese le varie misure mentre nella tabella 3.3 sono riportati gli intervalli sia nello spazio R che in quello k dove è stato compiuto il fit. Gli intervalli in R sono limitati a dei valori di poco superiori a 3 Å perché si è interessati solamente alla geometria locale attorno all'atomo di Zinco. Gli intervalli nello spazio k sono stati scelti in maniera tale da eliminare le zone dello spettro affette da un rumore troppo elevato.

Serie di Misure	Tipo di Campione	Angolo (deg)*	Ordinato
ZnOEP_tf1_FTObuio02	Film sottile con substrato in FTO	20	no
ZnOEP_tf2_ann15_0101	Film sottile con substrato in Silicio	15	sì
ZnOEP_tf2_ann25_0101	Film sottile con substrato in Silicio	25	sì
ZnOEP_tf2_ann35_0101	Film sottile con substrato in Silicio	35	sì
ZnOEP_tf2_ann60_0101	Film sottile con substrato in Silicio	60	sì
ZnOEP_tf2_ann70_0101	Film sottile con substrato in Silicio	70	sì

* Rispetto al piano normale al fascio

Tabella 3.2: Serie di Misure e Condizioni d'Acquisizione

Serie di Misure	Intervallo R (Å)	Intervallo k (Å ⁻¹)	Cammini Utilizzati
ZnOEP_tf1_FTObuio02	1.0 - 3.2	2.0 - 7.5	Prima Shell, Seconda Shell, Triangolari Prima-Seconda Shell
ZnOEP_tf2_ann15_0101	1.0 - 3.0	2.0 - 7.0	Prima Shell, Seconda Shell
ZnOEP_tf2_ann25_0101	1.0 - 3.2	2.0 - 7.5	Prima Shell, Seconda Shell, Triangolari Prima-Seconda Shell
ZnOEP_tf2_ann35_0101	1.0 - 3.2	2.0 - 7.5	Prima Shell, Seconda Shell, Triangolari Prima-Seconda Shell
ZnOEP_tf2_ann60_0101	1.0 - 3.2	2.0 - 7.5	Prima Shell, Seconda Shell, Triangolari Prima-Seconda Shell
ZnOEP_tf2_ann70_0101	1.0 - 3.2	2.0 - 7.5	Prima Shell, Seconda Shell, Triangolari Prima-Seconda Shell

Tabella 3.3: Intervalli del fit e cammini utilizzati

Il risultato grafico dei fit è riportato nelle figure 3.3.9 e 3.3.10, mentre i parametri dei vari fit sono riportati nella tabella 3.4. Osservando i risultati ottenuti si può affermare di aver ottenuto dei fit molto buoni con parametri ragionevoli per ogni orientazione del campione. Si nota un leggero aumento del parametro $\sigma_{1^{a}shell}^2$ con l'aumentare dell'inclinazione, ma l'elevata incertezza non permette di affermare l'esistenza di un vero e proprio andamento. I parametri relativi alla serie di misure acquisita con un angolo di 15° risultano in apparente disaccordo con l'andamento generale, ma questo è dovuto al fatto che la serie in questione era affetta da un rumore molto pronunciato che ha reso molto difficoltosa l'analisi.

Serie di Misure	α	$\sigma_1^2 a_{shell}$	$\sigma_2^2 a_{shell}$	σ_{tril}^2	S_0^2	ΔE_0	Fattore R
ZnOEP_tf1_FTObuio02	-0.022 ± 0.007	0.004 ± 0.004	0.003 ± 0.004	0.005 ± 0.010	1.2 ± 0.4	6 ± 2	0.01
ZnOEP_tf2_ann15_0101	-0.04 ± 0.01	0.004 ± 0.006	0.014 ± 0.02	-	1.3 ± 0.5	3 ± 3	0.01
ZnOEP_tf2_ann25_0101	-0.027 ± 0.007	0.006 ± 0.005	0.004 ± 0.004	0.005 ± 0.013	1.5 ± 0.5	4 ± 2	0.01
ZnOEP_tf2_ann35_0101	-0.028 ± 0.008	0.008 ± 0.006	0.007 ± 0.005	0.01 ± 0.01	1.6 ± 0.6	5 ± 2	0.015
ZnOEP_tf2_ann60_0101	-0.027 ± 0.006	0.011 ± 0.004	0.004 ± 0.003	0.008 ± 0.007	1.4 ± 0.5	3 ± 2	0.009
ZnOEP_tf2_ann70_0101	-0.027 ± 0.007	0.006 ± 0.005	0.002 ± 0.004	0.001 ± 0.009	1.0 ± 0.4	4 ± 2	0.01

Tabella 3.4: Parametri dei fit del campione in film sottile

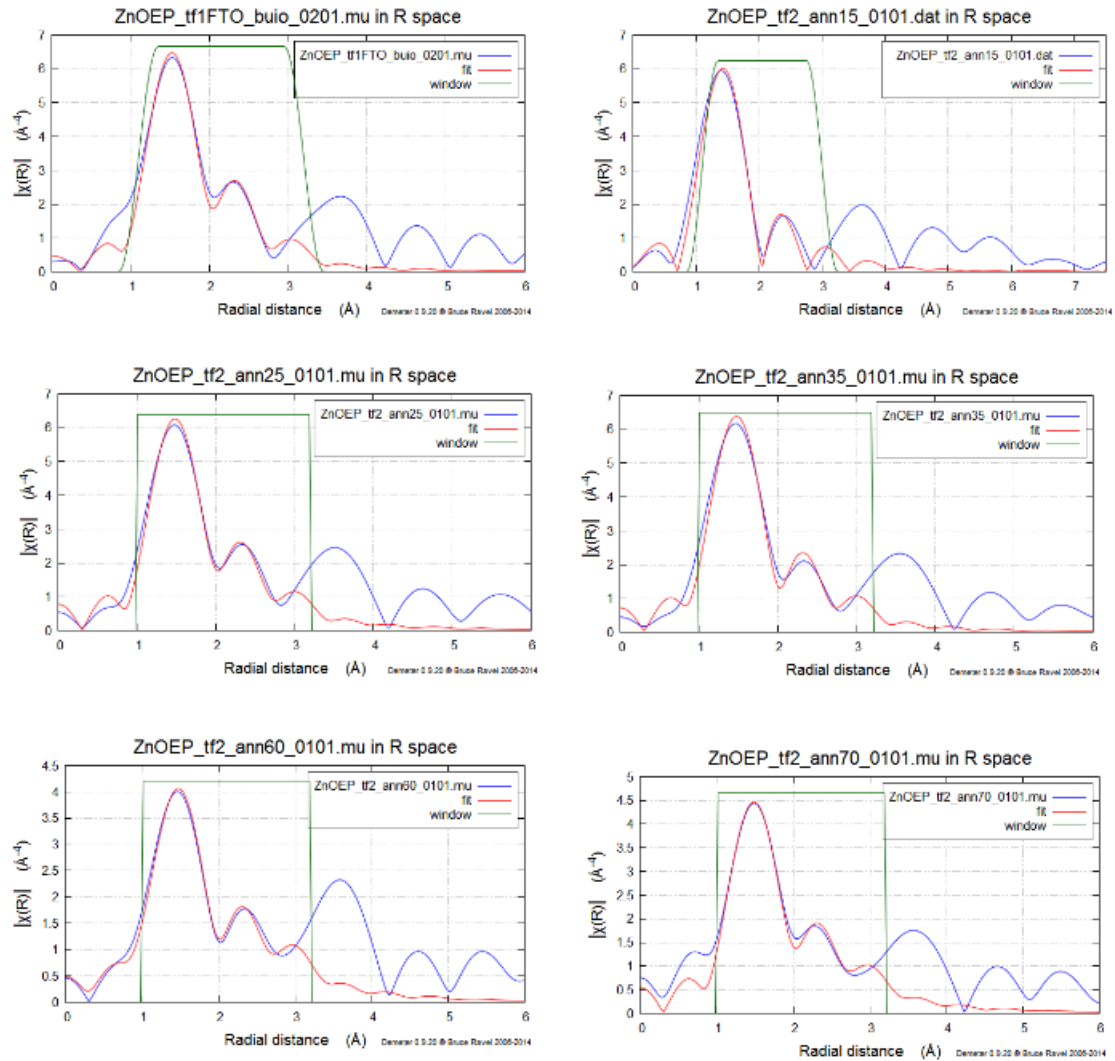


Figura 3.3.9: Risultati Fit nello Spazio R

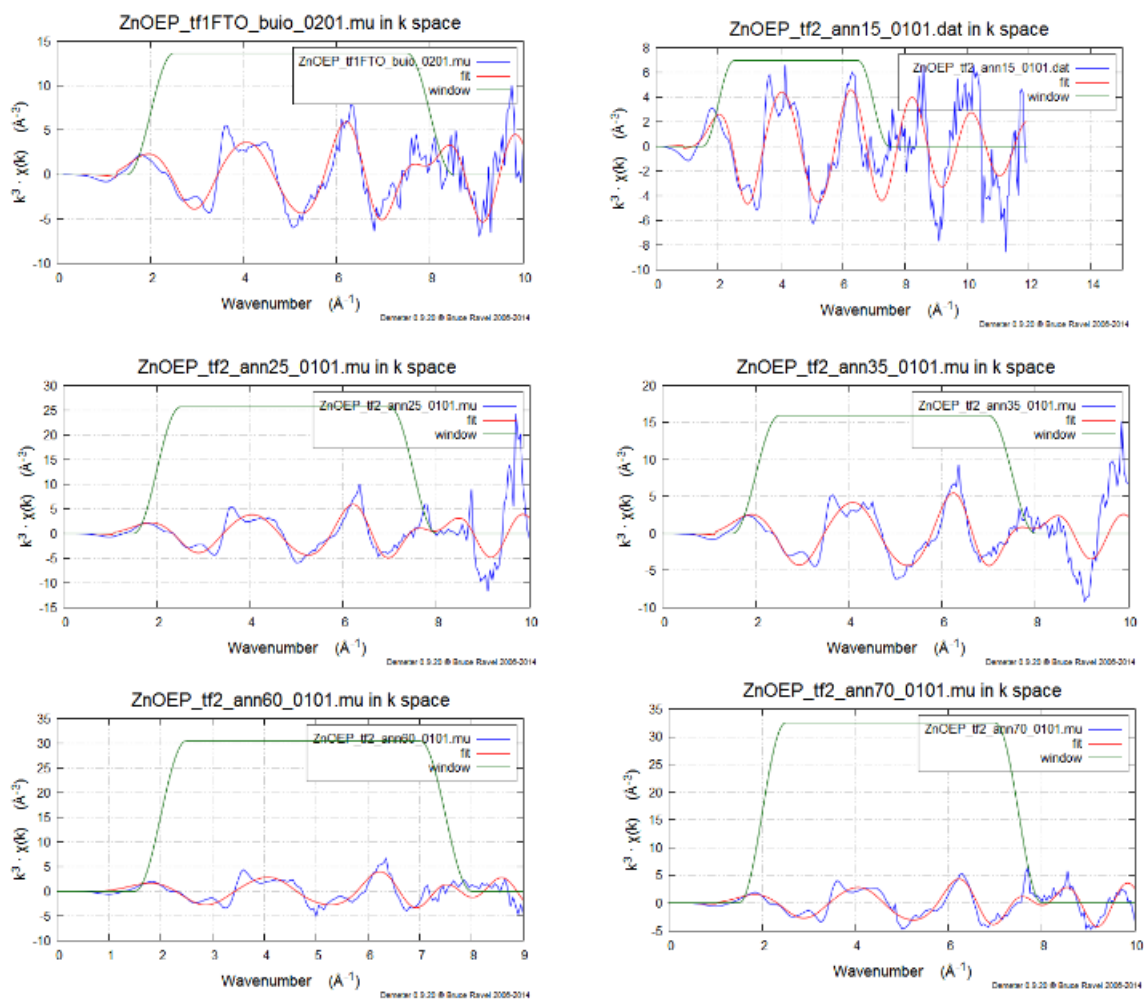


Figura 3.3.10: Risultati dei Fit nello Spazio k

Il dicroismo lineare Confrontando i vari spettri misurati si notano delle deformazioni sensibili in risposta alla variazione dell'angolo di misura come visibile in figura 3.3.11. Come detto in precedenza, queste differenze sono dovute alla diversa orientazione delle distanze interatomiche rispetto alla polarizzazione del fascio X.

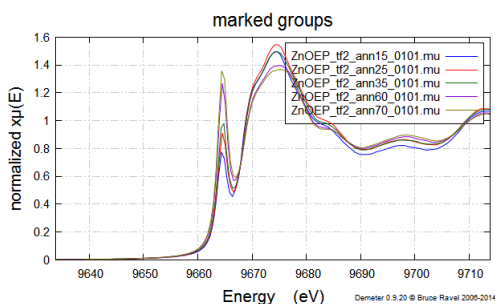


Figura 3.3.11: Cambiamenti nello Spettro d'Assorbimento a Causa del Dicroismo Lineare

Capitolo 4

Progettazione e Test Dell'Apparato per Misure Differenziali

Nei paragrafi seguenti è descritto il lavoro tecnico effettuato per la progettazione e la costruzione dell'apparato sperimentale per misure differenziali. Nella parte finale del capitolo sono riportati anche i dati relativi ad alcune misure preliminari raccolte in fase di test.

4.1 Ottica collimatrice per sistema d'eccitazione

Per poter compiere delle misure in condizioni di illuminazione differenziale è necessario essere in possesso di una sorgente capace di emettere in un range di frequenze tali da eccitare il campione. A questo scopo si è scelto di focalizzare la radiazione prodotta da un LED modello LZ1-00UA00 prodotto dalla LED ENGINE. Questo si può schematizzare come una sorgente quadrata di 2 mm di lato con una divergenza angolare di circa 50 deg, che emette una radiazione di lunghezza d'onda di circa 410 nm. Il costruttore indica che l'intensità emessa in funzione dell'angolo di emissione segue la curva riportata in figura 4.1.1 . Un dispositivo con una simile divergenza è sicuramente difficile da focalizzare,

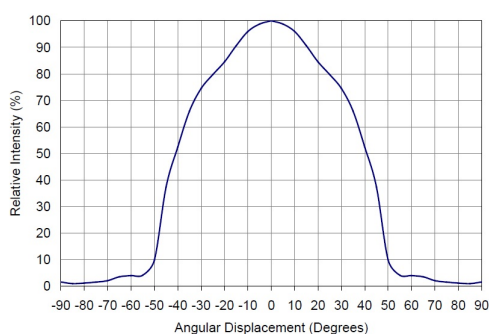


Figura 4.1.1: Intensità in funzione dell'angolo d'emissione per LZ1-00UA00

tuttavia è un tipo di sorgente decisamente economica ed ha il vantaggio di emettere fo-

toni di energia confrontabile con quella necessaria ad eccitare il campione. È necessario, tuttavia che sulla porzione di campione colpita dal fascio di raggi X finisca la percentuale più grande possibile della potenza emessa dal LED. Lo spot del fascio X ha una larghezza di 2 mm ed un'altezza di mezzo millimetro, ovvero un'area minore di quella della sorgente che presenta inoltre una forte divergenza. Vi è dunque la necessità di costruire un sistema ottico che concentri la maggior potenza possibile nello spot. Prima di costruirlo è però necessario compiere delle simulazioni per confrontare il rendimento di diverse configurazioni. Questo serve per evitare di perdere tempo a testare delle configurazioni con prestazioni troppo basse per produrre un cambiamento misurabile nel campione. Per compiere le simulazioni è stato creato un programma di ray tracing ottico che si basa sul metodo Monte Carlo. Questo simulatore è implementato in codice Labview e nell'appendice A è descritto il funzionamento dei blocchi principali di cui è costituito.

4.2 Simulazioni

Grazie al simulatore ottico è stato possibile prevedere il comportamento vari tipi di ottiche focalizzanti, tuttavia, non vi è un'assoluta libertà nella scelta delle lenti da utilizzare poiché il dispositivo ottico deve avere determinate dimensioni per essere compatibile con gli ingombri della camera da vuoto esistente.

4.2.1 Limiti dimensionali dovuti allo spazio presente nella camera sperimentale

Il primo limite imposto dall'alloggiamento in cui è inserita l'ottica riguarda il raggio d'apertura delle lenti. È stato impossibile utilizzare delle lenti d'apertura superiore ad un pollice perché non è possibile farle passare attraverso la cavità in cui l'ottica viene traslata da un apposito dispositivo in grado di avvicinarla o allontanarla dal campione. Questo non è tuttavia l'unico limite imposto, come sarà possibile vedere a breve, nel caso in cui si abbia a che fare con un led fortemente divergente, per ottenere un'intensità abbastanza elevata all'interno di uno spot rettangolare di piccole dimensioni è necessario che la distanza tra il sistema ottico e la sorgente sia la minore possibile. Non si possono inoltre utilizzare lenti di larghezza focale arbitraria, perché nello stesso spot devono arrivare contemporaneamente sia il fascio di raggi X che quello del Led e per non ostruire il passaggio del primo con l'alloggiamento delle lenti, il dispositivo ottico deve essere inclinato di 45° rispetto al piano del porta-campione e questo pone dei vincoli sulla distanza che deve esserci tra il campione e l'ultima delle lenti. La situazione è descritta bene in figura 4.2.1.

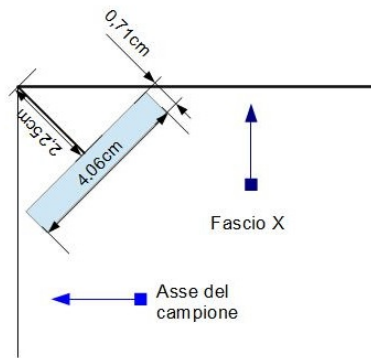


Figura 4.2.1: Descrizione della posizione del sistema ottico all'interno della camera sperimentale

Questo comporta l'utilizzo di lenti con distanza focale necessariamente maggiore di 20 mm e risulta essere un grande problema, perché se si volesse costruire un apparato capace di creare uno spot delle dimensioni di 2mm x 0.5mm ci sarebbe bisogno di un apparato costituito da una lente sferica di lunghezza focale attorno ai 120 mm con il LED posto nel fuoco frontale e due lenti cilindriche una di focale 120mm e l'altra 30mm che garantirebbe un rimpicciolimento dell'immagine solo lungo l'asse y. Posizionare la prima lente oltre 10 cm dalla sorgente però provoca la dispersione di gran parte della potenza emessa dal led come visibile nel grafico in figura 4.2.2.

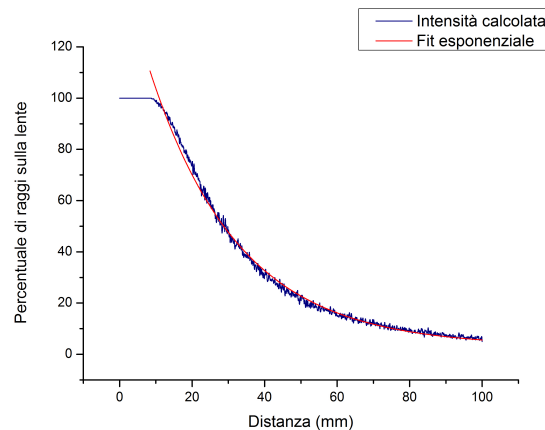


Figura 4.2.2: Grafico Percentuale Raggi nella Lente Distanza con la distanza espressa in mm

Il grafico riporta i dati ottenuti grazie al simulatore rappresentanti la percentuale di raggi che arrivano in uno spot di lato pari alla media tra il quadrato circoscritto ad un cerchio di raggio pari a quello della lente ed il quadrato inscritto. Compiendo un fit esponenziale dei valori simulati partendo dalla distanza di 8.4 mm oltre la quale l'intensità

entrante nella lente non è più del 100% si ottiene un andamento del tipo:

$$I \propto e^{\frac{d}{d_0}}$$

dove d_0 in questo caso vale circa 24.5 mm. Questo implica che per una distanza lente-sorgente di circa 33 mm la percentuale di raggi emessi dalla sorgente si riduce di un fattore $\frac{1}{e}$. I punti sono calcolati attraverso simulazioni Monte Carlo effettuate con il lancio di 50000 raggi per punto.

4.2.2 La vecchia configurazione ottica

A GILDA erano già stati effettuati dei tentativi di ottenere degli spettri differenziali. Per queste misure era stata utilizzata un'ottica per il sistema d'eccitazione costituita da una singola lente Thorlabs sferica piano convessa (LA1805) posta a circa 70mm dalla sorgente come mostrato nella figura 4.2.3. Questa configurazione ha svariati problemi, il primo dei quali è la grande distanza tra la sorgente e la lente, che, a causa della forte divergenza del LED, comporta una notevole perdita della potenza irradiata, anche se ha il pregio di poter considerare la sorgente estesa del led (2mm x 2mm) quasi puntiforme. Si fa compiere una scansione al simulatore per trovare l'intervallo di distanze in cui si ha la maggior percentuale di raggi in uno spot largo 2mm e alto 0.5mm. Il risultato è riportato nel grafico riportato in figura 4.2.4, dove è possibile vedere che la percentuale massima del 2.5% cade nello spot ad una distanza dalla lente che varia attorno ai 40mm.

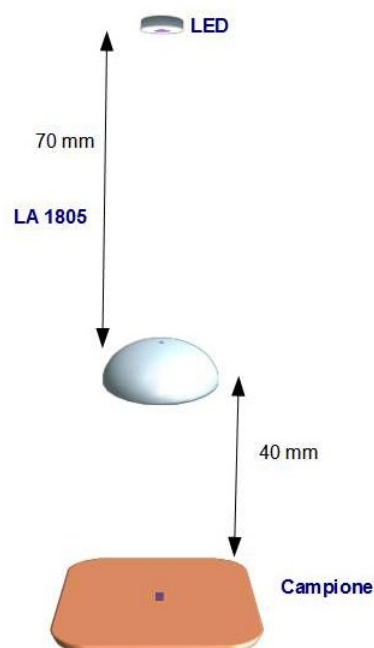


Figura 4.2.3: Apparato utilizzato in precedenza

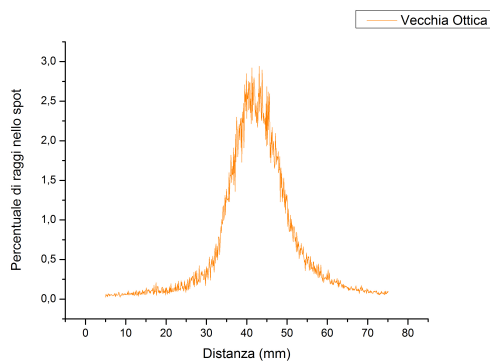


Figura 4.2.4: Grafico della percentuale di raggi nello spot in funzione della distanza per apparato esistente

Nella figura 4.2.5, invece, è riportato il grafico della distribuzione spaziale dei raggi in uno spot di 30mm x 30mm ottenuto con un numero di raggi lanciati pari a cinque milioni ed una distanza dall'ultima lente pari a 43.1mm ovvero quella per cui si era trovato il massimo nella simulazione step by step grossolana

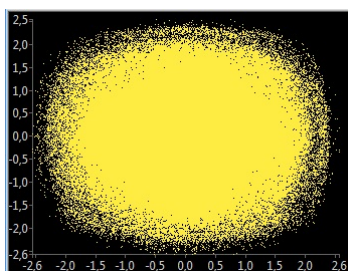


Figura 4.2.5: Forma dello spot. Le dimensioni degli assi sono in millimetri

4.2.3 Possibili alternative

Per poter aumentare la potenza irradiata sul campione sono stati ipotizzati diversi sistemi ottici, simulandone il rendimento in funzione della distanza dall'ultima lente.

Sistema Ottico 1

Questo sistema è costituito da due lenti Thorlabs sferiche piano convesse LA1805 disposte come in figura 4.2.6, con il led posto nel fuoco della prima lente e l'immagine nel fuoco della seconda in maniera tale da ottenere un sistema capace di fornire un ingrandimento unitario, considerando che, la magnificazione è ricavabile dalla formula 4.2.1, dove q è l'ingrandimento, f_1 la distanza focale della prima lente ed f_2 quella della seconda lente.

$$q = \frac{f_2}{f_1} \tag{4.2.1}$$

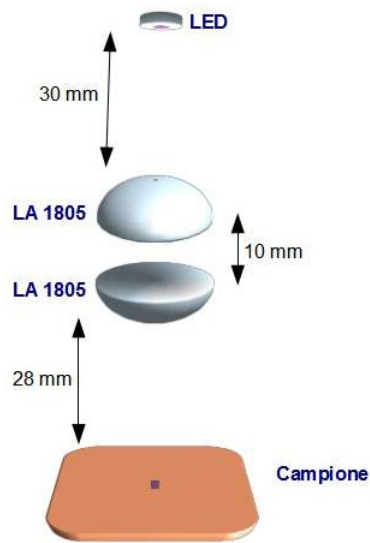


Figura 4.2.6: Schema Sistema Ottico 1

Questa configurazione non è astigmatica, ma presenta il vantaggio che la distanza tra il LED e la prima lente è relativamente ridotta, evitando un'eccessiva dispersione della radiazione prodotta dalla sorgente. L'andamento dell'intensità sul campione in funzione della distanza ottenuta con simulazioni a cinquecentomila raggi è visibile nell'immagine 4.2.7.

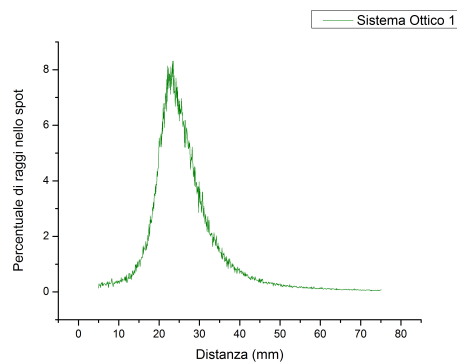


Figura 4.2.7: Andamento dell'intensità in funzione della distanza con simulazioni 500000 raggi

Restringendosi attorno al picco si trova che il valore massimo si ha per una distanza di 23.3mm con una percentuale dell'8%. Una possibile variante di questo sistema che permette di allontanare l'immagine dall'ultima lente, facilitando il montaggio dell'ottica nella camera a vuoto consiste nel disporre la sorgente ad una distanza di 26mm dalla prima lente. Con questo accorgimento si ottiene un andamento molto simile al precedente ma traslato di qualche millimetro e con un ampiezza del picco leggermente più bassa che, con una simulazione a cinque milioni di raggi, si aggira attorno 7.6% attorno alla distanza

di 25.6 mm. Questo apparato aumenta la potenza irradiata sul campione di un fattore 3 rispetto al sistema ottico a singola lente. La forma dello spot ottenuto a questa distanza è visibile in figura (4.2.8) e si nota che l'immagine in forma e dimensioni assomiglia molto alla sorgente.

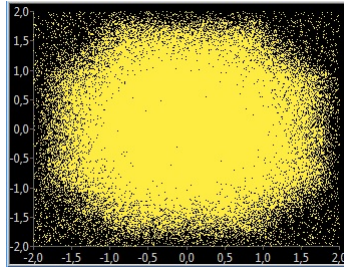


Figura 4.2.8: Risultati della simulazione del sistema ottico 1

Un'immagine del sistema ottico costruito è visibile in figura 4.2.9.

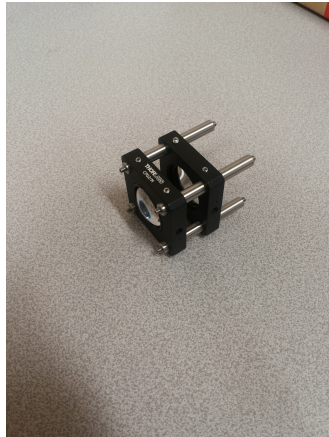


Figura 4.2.9: Sistema Ottico 1 costruito

Sistema ottico astigmatico

Il dispositivo 1 permette una buona raccolta dell'intensità luminosa ma non è capace di produrre un'immagine che abbia la forma e le dimensioni dello spot del fascio X. Per ovviare a questa carenza è stato ideato un sistema astigmatico costituito da una lente sferica con distanza focale di 50mm e due lenti cilindriche. La prima delle cilindriche è posta a 10 mm dalla sferica e dista dalla seconda 15,3mm come visibile nell'immagine 4.2.10.

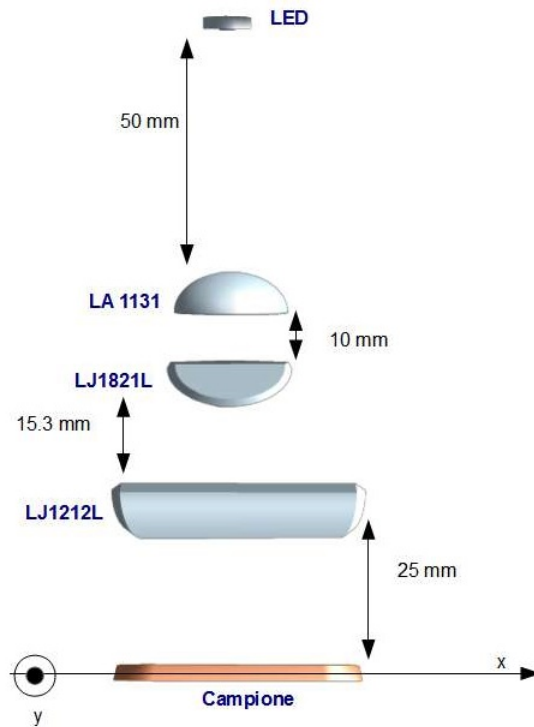


Figura 4.2.10: Schema del sistema ottico 4

Questa configurazione è preferibile alla prima perché garantisce un incremento dell'intensità sul campione rispetto alla vecchia ottica preservando però l'uniformità della distribuzione dei raggi nello spot. Il problema però rimane quello dell'elevata distanza tra LED e prima lente che porta le prestazioni di questo sistema ad essere compatibili con quelle del sistema ottico 1. L'andamento dell'intensità dei raggi nello spot in funzione della distanza tra l'ultima lente ed il campione è mostrato in figura 4.2.11 e si può notare che il picco corrispondente ad una percentuale dell'8% circa si trova per una distanza di 25.6 mm.

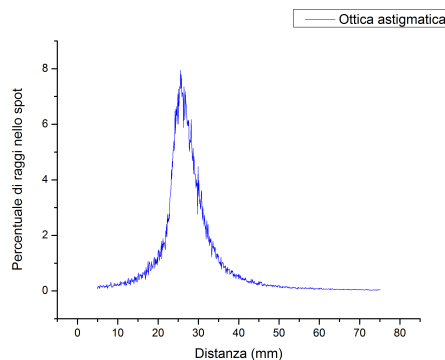


Figura 4.2.11: Grafico dell'Andamento della Percentuale di Raggi nello Spot in Funzione della Distanza Apparato 4

L'immagine ottenuta con questo sistema di lenti è rettangolare e presenta un'altezza pari a circa la metà della larghezza, come visibile in figura 4.2.12.

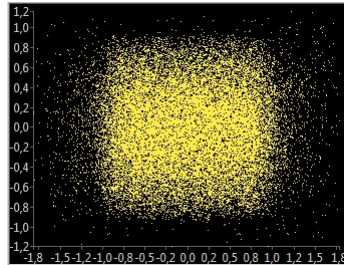


Figura 4.2.12: Risultati del sistema ottico 4

L'ottica montata sul traslatore è visibile in figura 4.2.13.

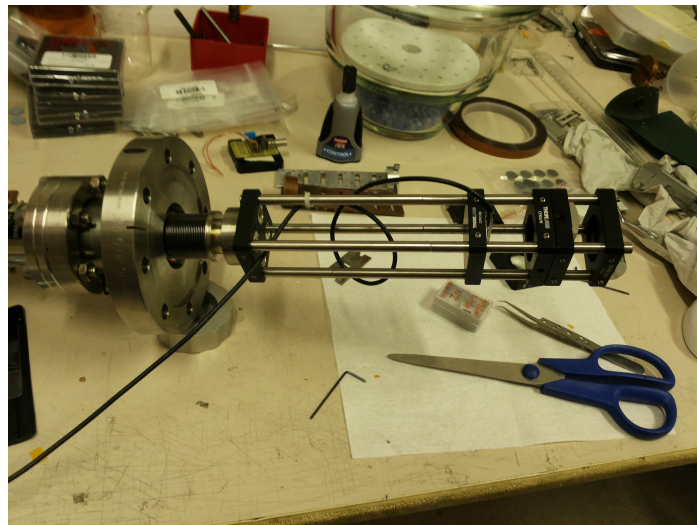


Figura 4.2.13: Ottica astigmatica montata sul traslatore

Dispositivi a confronto

Una volta simulati tutti questi apparati è opportuno confrontarli e trarne delle conseguenze. Le ottiche simulate hanno un rendimento dalle due alle tre volte migliore di quello del dispositivo a singola lente, come visibile nell'immagine 4.2.14. Le differenze in prestazioni fra i vari dispositivi sono minime perché ci sono una serie di fattori che si compensano e portano tutti i rendimenti attorno al 6-7%.

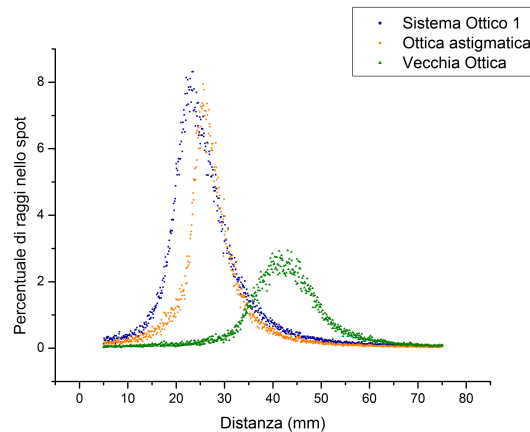


Figura 4.2.14: Grafico dell'Andamento della Percentuale di Raggi nello Spot in Funzione della Distanza dei Vari Dispositivi a Confronto

Un miglioramento importante, la lente di Fresnel

Nonostante i sistemi fin qui ipotizzati presentino notevoli miglioramenti rispetto all'ottica con una sola lente, la percentuale di raggi che cade all'interno dello spot rimane relativamente piccola. Per poter migliorare la situazione avremmo bisogno di un dispositivo che possa essere posizionato nelle immediate vicinanze del led capace di collimare la sorgente. Per cercare di unire la grande capacità di raccolta del sistema 1 e la buona focalizzazione del sistema astigmatico è stata utilizzata una particolare lente asferica detta lente di Fresnel (Fig.4.2.15)



Figura 4.2.15: Lente di Fresnel

. Questa è costituita da una serie di dentature concentriche che collimano la luce verso un punto focale grazie alla particolare forma dei denti. Questo permette di avere delle lenti con una grande apertura ed un fuoco ridotto e soprattutto un piccolo spessore che riduce l'attenuazione della luce in transito all'interno della lente. Il funzionamento di questo tipo di lente è visibile in figura 4.2.16.

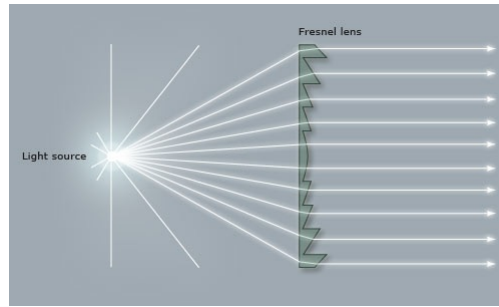


Figura 4.2.16: Funzionamento di una lente Fresnel

Nell'ultimo e migliore dispositivo questa lente è stata posta ad una distanza di circa 2.5 cm dalla sorgente riuscendo quindi a catturare gran parte dell'intensità luminosa. Con l'aiuto di un foglio di carta è stato verificato che la radiazione violetta del LED viene colimata con una divergenza trascurabile per distanze di qualche centimetro. Dopo questa verifica è stato abbastanza semplice posizionare le due lenti cilindriche in maniera tale da ottenere uno spot delle dimensioni volute. L'intensità risultante sul campione non è stata calcolata a causa della difficoltà nel modellizzare in maniera semplice il comportamento della lente Fresnel, ma ad esperimento concluso si è notato che è stata sufficiente a danneggiare il campione, mentre le altre ottiche non hanno prodotto danni evidenti. In figura 4.2.17 è visibile un'immagine del dispositivo montato all'interno della camera a vuoto, mentre nelle figure 4.2.18 e 4.2.19 sono visibili alcuni particolari dell'ottica

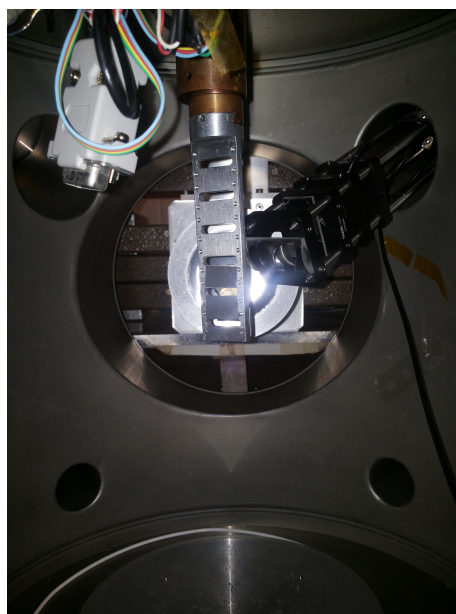


Figura 4.2.17: Dispositivo ottico finale montato sulla camera sperimentale



Figura 4.2.18: Ottica astigmatica con lente Fresnel montata sul traslatore



Figura 4.2.19: Dettaglio dell'ottica

4.3 Software d'acquisizione

Per poter compiere delle misure in condizioni d'illuminazione ottica differenziale è stato necessario compiere delle modifiche al software che gestisce il monocromatore ed il sistema di acquisizione della linea GILDA in maniera tale da compiere due acquisizioni per ogni posizione assunta dai cristalli del monocromatore e conseguentemente per ogni step energetico. Il software è scritto in codice Labview. Per evitare di danneggiare lo strumento è stato necessario ottenere una versione del software quanto più possibile simile a quella attualmente in uso e testarla con un server che imita sia il monocromatore che l'apparato d'acquisizione composto dai rilevatori per la fluorescenza e dalle camere a ionizzazione. Il programma, dunque, funziona come un client che si connette al server del monocromatore, mentre si interfaccia inviando dei comandi Python al sistema di acquisizione. Dopo le modifiche effettuate il sistema compie due diverse scansioni alla stessa energia e visualizza i dati ottenuti sullo schermo, mentre li salva in due file distinti. Con lo scopo di rendere

più realistica la simulazione il test Server è stato programmato in maniera tale da fornire al client dei veri dati sperimentali così da poter controllare il corretto funzionamento del client dopo le modifiche. I dettagli relativi al software d'acquisizione sono esposti nell'appendice B.

4.4 Test del software di acquisizione

Una volta apportate le modifiche sono stati effettuati alcuni test per valutare l'effettivo funzionamento del client. Per prima cosa è necessario controllare che, senza alcun tipo di eccitazione, gli spettri presi dopo un breve intervallo temporale coincidano. Purtroppo il cristallo del monocromatore è soggetto a delle vibrazioni causate dal terreno, ma soprattutto necessita di un certo intervallo temporale per assestarsi all'angolo richiesto dal client. Il campione utilizzato per questo test è un foil di Zirconio di cui è stato misurato solamente lo spettro in trasmissione. Impostando un range di energie per la scansione che va da 17800 eV a 18200 eV con step di circa 3 eV si ottiene una misura dell'andamento del coefficiente d'assorbimento attorno alla soglia K dell'elemento che si posiziona ad un'energia di circa 17799 eV. Lo spettro EXAFS ottenuto è mostrato in figura 4.4.1. Impostando

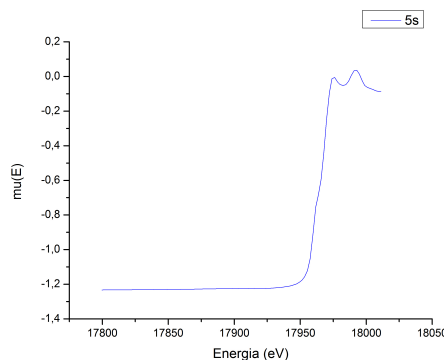


Figura 4.4.1: Spettro EXAFS soglia K dello Zr

un intervallo di mezzo secondo tra le due scansioni ed un wait time (tempo che intercorre tra il comando che posiziona il monocromatore e la scansione) ad un secondo si ottiene quanto visibile nell'immagine 4.4.2.

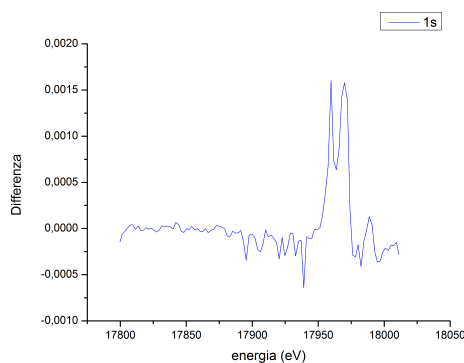


Figura 4.4.2: Differenza tra due spettri con wait time di un secondo

La prima cosa che si nota è che, nei pressi della soglia d'assorbimento, ci sono dei picchi marcati, dovuti al fatto che nell'intervallo tra un'acquisizione e l'altra il cristallo del monocromatore si sposta. Questi piccoli movimenti provocano variazioni sensibili sullo spettro soprattutto nei pressi della soglia dove la derivata del coefficiente d'assorbimento è massima. Per diminuire l'ampiezza di questi picchi si è pensato di aumentare il wait time in maniera tale da fornire al cristallo del monocromatore il tempo di assestarsi. Compiendo delle scansioni con valori del wait time di 5s, 10s, 20s e 40s si ottengono gli spettri differenziali mostrati in figura 4.4.3.

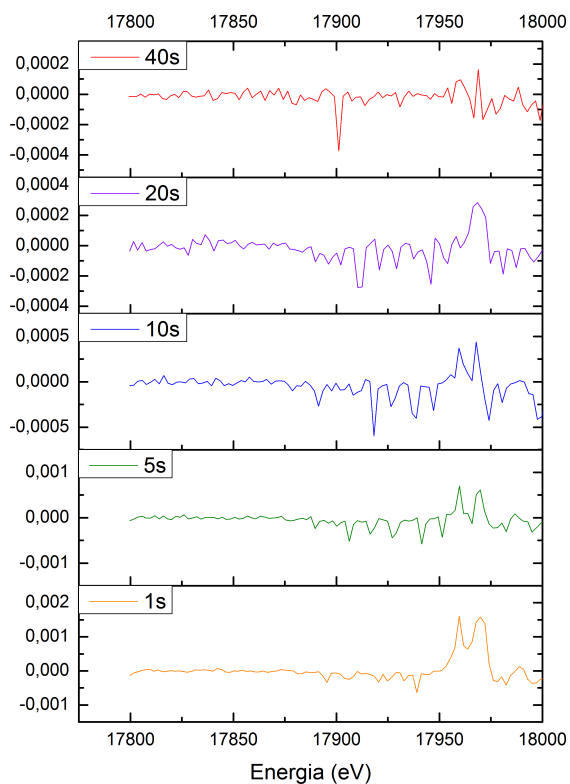


Figura 4.4.3: Spettri differenziali a confronto con valori diversi del wait time

È molto interessante a questo punto studiare il tempo che il monocromatore impiega ad assestarsi e l'entità degli spostamenti del cristallo. Per fare ciò bisogna concentrarsi nel punto con energia corrispondente al massimo della derivata prima dello spettro d'assorbimento $\mu(E)$. Questo punto corrisponde al picco di soglia. Si può legare la differenza tra gli spettri d'assorbimento a quella tra gli angoli assunti nei due istanti successivi dal monocromatore seguendo il seguente ragionamento basato sulla propagazione degli errori.

$$\Delta\mu = \frac{\partial\mu}{\partial E}\Delta E \rightarrow \Delta E = \frac{\partial E}{\partial\mu}\Delta\mu \quad (4.4.1)$$

La quantità $\frac{\partial\mu}{\partial E}$ non è altro che la derivata del coefficiente d'assorbimento in funzione dell'energia ed è nota. L'incertezza sull'energia è intimamente legata a quella sull'angolo. Le due quantità nel caso particolare del monocromatore di GILDA obbediscono all'equazione 4.4.2

$$E = \frac{k}{\sin\theta} \quad (4.4.2)$$

dove k è una costante dipendente dal tipo di cristallo e vale 3785.95 J. Sempre attraverso la propagazione degli errori si può legare la dispersione in energia a quella in angolo tramite la formula

$$\Delta\theta = -\Delta E \frac{\sin\theta}{k \cdot \cot\theta} \quad (4.4.3)$$

A questo punto diventa banale legare la differenza nello spettro μ all'entità del drift del monocromatore che si scopre avere un'ampiezza di qualche decina di nanoradiani. Effettuando diverse misure con wait times differenti si nota che l'entità della variazione diminuisce in maniera esponenziale. Questo andamento è legato al tempo di assestamento del cristallo, ovvero al tempo necessario al piezoelettrico che lo guida per posizionarlo all'angolo richiesto dal client. Il fit di questo transiente con una funzione del tipo $e^{-\frac{t}{\tau}}$ è riportato in figura 4.4.4. Il tempo d'assestamento corrispondente al τ vale $12.1 \pm 0.1s$.

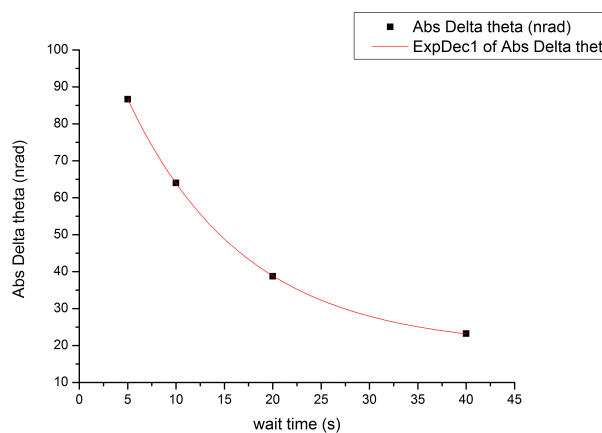


Figura 4.4.4: Fit esponenziale del processo di assestamento del monocromatore

Questo porta a concludere che per poter effettuare un analisi luce-buio non affetta

da questo errore sistematico è necessario, con il monocromatore di GILDA, impostare un wait time alcune volte più grande del tempo di assestamento ovvero alcune decine di secondi.

4.5 Test dell'apparato e misure preliminari

In questa sezione sono riportati i risultati dei test dell'apparato sperimentale per misure differenziali compiuti sui film sottili di ZnOEP.

4.5.1 Il campione orientato

La prima misura effettuata sul film sottile dopo aver apportato tutte le modifiche al sistema d'acquisizione è servita ad ottenere informazioni sull'orientazione delle molecole rispetto al substrato. Un metodo per testare l'anisotropia del campione è quello di compiere delle misure di dicroismo lineare. Il fascio di raggi X che fuoriesce da un sincrotrone ha una polarizzazione lineare nel piano dell'orbita dell'elettrone. Questo, unito al fatto che l'hamiltoniana d'interazione tra la radiazione ed il raggio X dipende dal prodotto scalare tra la polarizzazione della radiazione e l'orientazione del raggio vettore, fa sì che vi siano delle differenze nello spettro d'assorbimento del campione nel momento in cui questo viene ruotato rispetto alla direzione del fascio. Sfruttando i dati relativi al film sottile analizzati nel capitolo 3 è possibile osservare il fenomeno di dicroismo in figura 4.5.1.

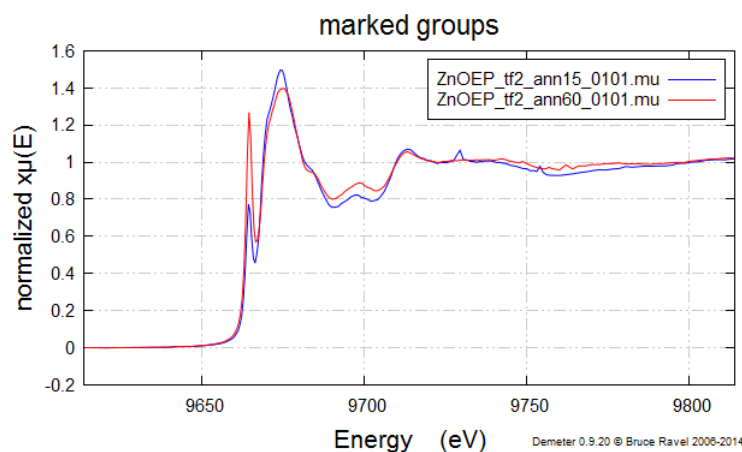


Figura 4.5.1: Differenze tra gli spettri con campione inclinato di 15 e 60 gradi. (Misure analizzate nel capitolo 3)

Analizzando due spettri, raccolti con il nuovo software d'acquisizione, uno con il campione perpendicolare alla direzione del fascio e l'altro con il film sottile ruotato di 60° rispetto alla misura precedente si ottiene quanto visibile in figura 4.5.2. L'andamento dei due spettri è molto simile a quello in figura 4.5.1. Questo ci assicura sia che il campione

è ordinato e che il software d'acquisizione funziona alla perfezione. I grafici relativi ai dati presi con il vecchio software d'acquisizione sono molto più definiti grazie alla maggior densità di misure per intervallo energetico.

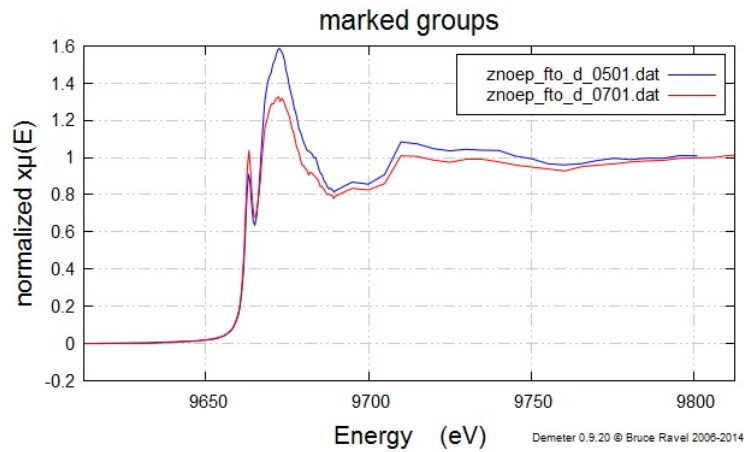


Figura 4.5.2: Spettri ottenuti con il nuovo sistema d'acquisizione ed inclinazioni del campione di 0 e 60 deg

4.5.2 Risultati ottenuti con la vecchia ottica

Prima di procedere all'installazione dell'ottica astigmatica sono state effettuate alcune misure in fluorescenza con il nuovo software di acquisizione, utilizzando l'ottica illustrata nella sezione 4.2.2 con cui erano già stati compiuti in precedenza dei tentativi di eccitazione. Il risultato dei due spettri misurati in condizioni di illuminazione ottica differenziale sono visibili in figura 4.5.3.

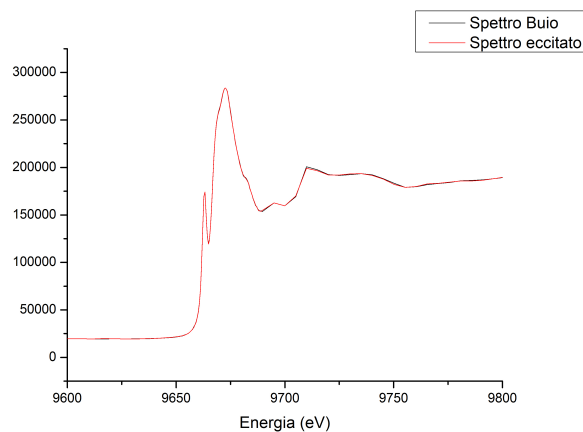


Figura 4.5.3: Spettri differenziali vecchia ottica

Osservando la figura non si notano differenze marcate tra gli spettri acquisiti nelle due condizioni d'illuminazione. Facendo il grafico della loro differenza in funzione dell'energia e confrontandolo con la differenza tra gli spettri che si ha compiendo una doppia

misura senza eccitazione si nota nelle immagini 4.5.4 e 4.5.5 che il segnale differenziale è praticamente indistinguibile dal rumore. In particolare in figura 4.5.5 è riportato il confronto tra le due differenze nella zona di pre-edge che dovrebbe variare maggiormente a seguito dell'eccitazione. Questa misura preliminare ha comunque confermato il corretto funzionamento del software di acquisizione che ha gestito egregiamente anche il sistema d'eccitazione

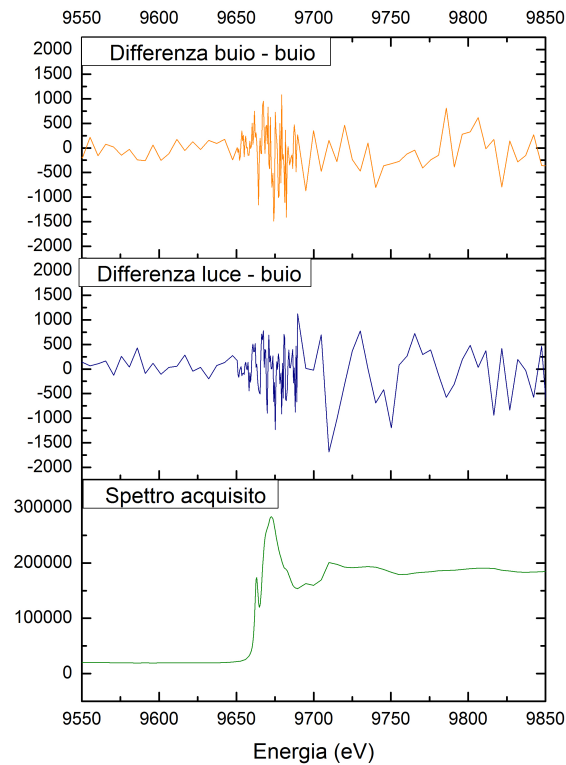


Figura 4.5.4: Confronto tra il segnale differenziale ed il rumore

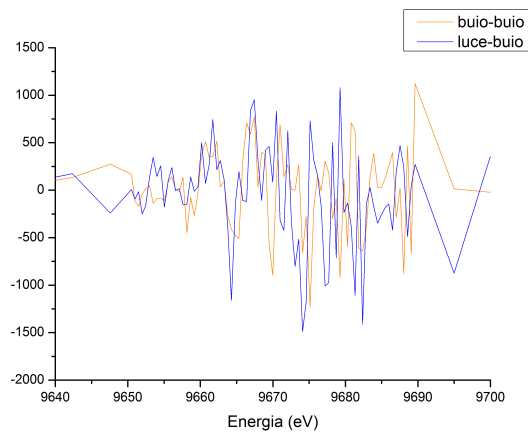


Figura 4.5.5: Dettaglio in prossimità della soglia

4.5.3 Risultati della configurazione astigmatica

Dopo il test preliminare descritto nel paragrafo precedente, è stata assemblato il sistema d'eccitazione illustrato in figura 4.2.10 che stando alle simulazioni effettuate permette di focalizzare una quantità tre volte maggiore di intensità luminosa sul campione rispetto alla configurazione utilizzata per le misure del paragrafo precedente. Anche in questo caso, come visibile nell'immagine 4.5.6 i due spettri sembrano molto simili e la loro differenza è paragonabile al il segnale di rumore che si ottiene facendo la differenza di due scansioni non eccitate.

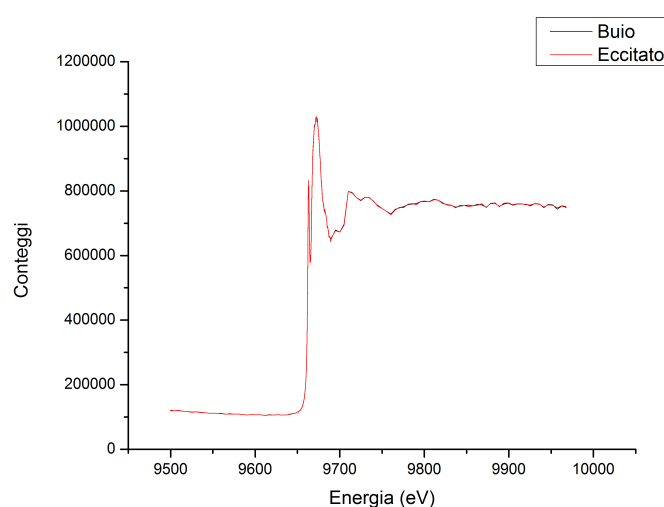


Figura 4.5.6: Confronto tra gli spettri

4.5.4 Risultati della configurazione astigmatica con lente di Fresnel

Il problema principale del sistema d'acquisizione astigmatico appena testato risiede nella distanza tra il LED e la prima lente, che provoca la dispersione di una gran quantità di intensità luminosa. Per ovviare a questo inconveniente è stato testato un sistema ottico ottenuto dal sopracitato sostituendo alla lente piano convessa LA1131 una lente di Fresnel posta a circa due centimetri dalla sorgente. Sono stati effettuati alcuni controlli ed il fascio che fuoriesce dalla lente di Fresnel presenta una divergenza trascurabile per distanze di qualche centimetro. Il raggio così collimato può essere agevolmente focalizzato dalle due lenti cilindriche in modo ottenere uno spot il più simile possibile a quello del fascio X. Gli spettri raccolti sfruttando questo dispositivo d'eccitazione sono visibili in figura 4.5.7.

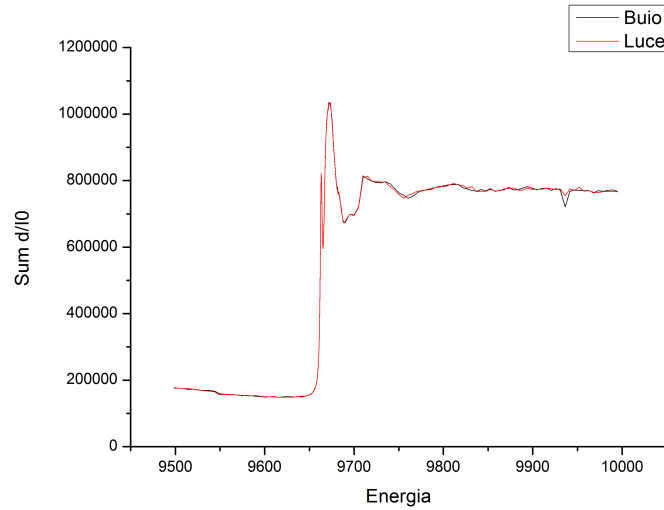


Figura 4.5.7: Spettri Luce e Buio

Confrontando anche in questo caso la differenza tra gli spettri acquisiti in diverse condizioni d'illuminazione con lo spettro del rumore non si notano differenze marcate (Fig.4.5.8 e Fig. 4.5.9).

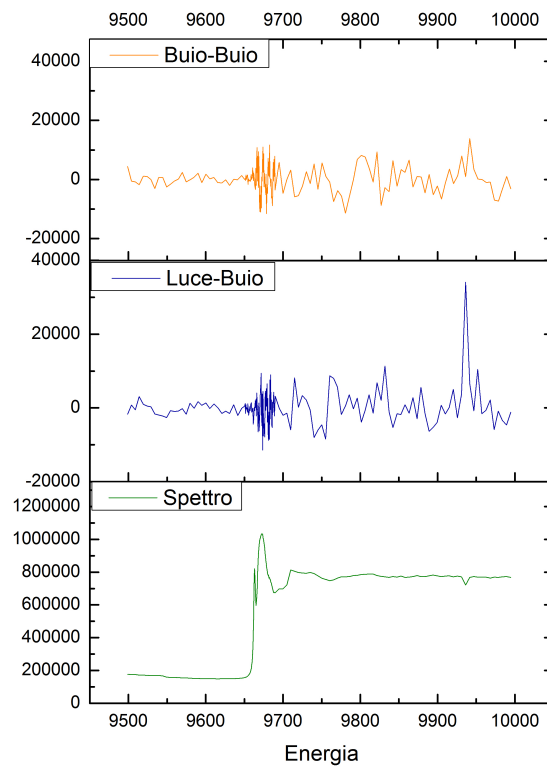


Figura 4.5.8: Confronto differenza rumore

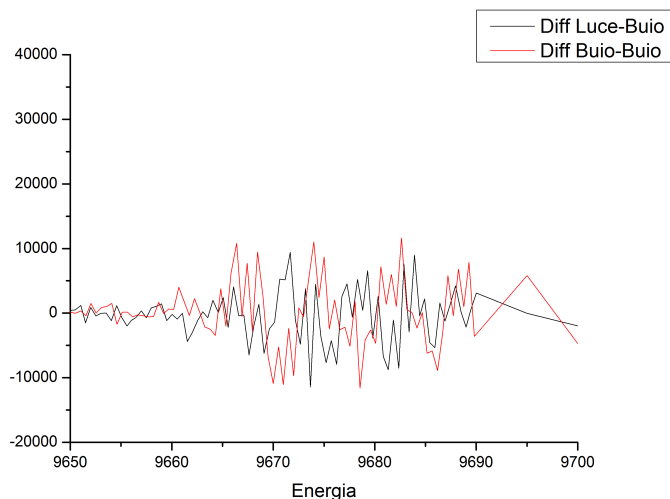


Figura 4.5.9: Dettaglio della zona di pre-edge e XANES

Per poter diminuire l'entità del rumore ed evidenziare eventuali differenze è stato opportuno compiere delle serie di misure sia in condizioni d'illuminazione differenziale che in assenza d'eccitazione. Dopo aver misurato cinque spettri del tipo luce-buio, si è evidenziato un deterioramento del campione come visibile in figura 4.5.10.

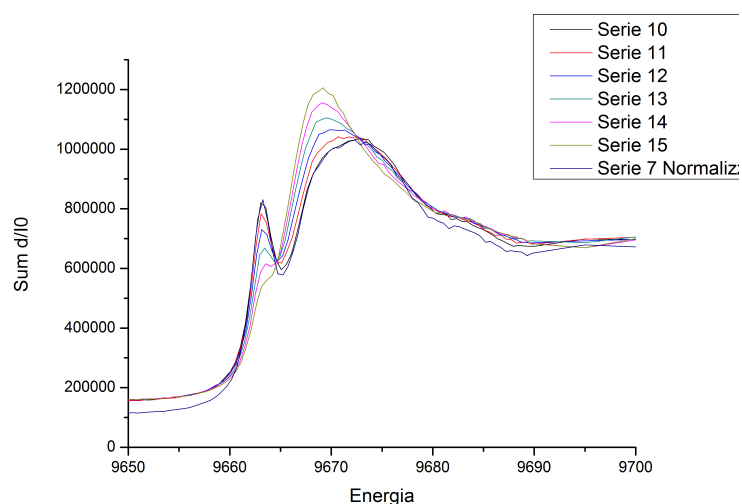


Figura 4.5.10: Deterioramento del campione

È sufficiente osservare la forma della soglia d'assorbimento per vedere che dalla serie di misure 10 alla serie 15 la forma dello spettro viene mutata. Queste variazioni sono assenti nelle precedenti misure effettuate con gli altri sistemi d'eccitazione, pertanto il deterioramento del campione non è dovuto ad una prolungata esposizione alla radiazione X, bensì all'elevata intensità della radiazione UV del sistema d'eccitazione a cui il campione è stato sottoposto per alcune ore. Nonostante in queste misure preliminari non sia stato possibile evidenziare cambiamenti nello spettro d'assorbimento dovuti ad un'eccita-

zione ottica, sono stati comunque compiuti notevoli passi in avanti con la progettazione di un sistema d'acquisizione perfettamente funzionante capace di gestire un buon apparato d'eccitazione. Per evitare il deterioramento del campione in esperimenti successivi sarà necessario ridurre il tempo d'esposizione del campione ai raggi UV. Un simile miglioramento può essere effettuato in diverse maniere, ad esempio rendendo pulsata la sorgente UV o ancora meglio utilizzando un campione in soluzione in circolo in un capillare come visto nella sezione 1.7.

Conclusioni

Durante il periodo trascorso all'ESRF di Grenoble sono stati raggiunti una serie di obiettivi molto importanti. Per prima cosa è stata portata a termine un'analisi avanzata della struttura locale della Zinco Octo-etil-porfirina ottenendo dei buonissimi fit tra valori misurati e modelli teorici. Questo è stato possibile grazie ad un'oculata gestione dei parametri del fit soprattutto per quanto riguarda i fattori di Debye Waller. Dal punto di vista tecnico, invece, è stato messo a punto un sistema d'acquisizione per misure differenziali che ha funzionato in maniera egregia. Le modifiche effettuate alla beamline hanno riguardato soprattutto il software d'acquisizione della linea stessa ed il sistema d'eccitazione ottica. Il primo è stato riprogrammato in maniera da ottenere due misure consecutive con diversa illuminazione per ogni valore dell'energia del fascio X selezionato dal monocromatore. Un primo test effettuato su un campione di Zirconio ha permesso una caratterizzazione delle prestazioni del monocromatore ed evidenziato la presenza di un errore sistematico dovuto al tempo d'assestamento del primo cristallo eliminabile impostando un corretto valore del wait time. Per quanto riguarda il sistema d'eccitazione, invece, è stato messo a punto in LabView un software basato sul metodo Monte Carlo in grado di simulare il comportamento di diversi sistemi di lenti. Le simulazioni sono state di fondamentale importanza nella fase di progettazione stessa del sistema viste le dimensioni e la divergenza della sorgente utilizzata. Alcune delle ottiche progettate sono state testate sui film sottili di ZnOEP. Anche se non sono stati evidenziati cambiamenti tangibili nello spettro otticamente eccitato i sistemi progettati hanno funzionato a dovere evidenziando alcune problematiche relative all'eccessiva esposizione del campione alla radiazione ultravioletta. Prima di compiere ulteriori misure potenziando la sorgente ultravioletta per aumentare la percentuale di molecole eccitate, sarà necessario ricorrere ad alcuni espedienti atti a ridurre il deterioramento del campione. Il passo immediatamente successivo alle acquisizioni del tipo luce-buio è l'XTA descritta nella sezione 1.7. Una misura di quel tipo necessita però di interventi radicali, attualmente in fase di studio, sui detector e sull'elettronica che gestisce l'intero apparato sperimentale.

Parte I
Appendici

Appendice A

Il simulatore Ottico

In questa appendice è descritto in maniera dettagliata il funzionamento di un programma di simulazione ottica scritto durante il periodo trascorso a Grenoble, con lo scopo di ottenere una stima quantitativa dell'intensità del fascio UV focalizzato sul campione. La sorgente utilizzata per la creazione del sistema di eccitazione presenta delle dimensioni ed una divergenza angolare tali da non poter essere trattata con le approssimazioni più semplici dell'ottica geometrica come ad esempio quella di sorgente puntiforme. Per poter simulare il comportamento dei vari sistemi di lenti è stato necessario implementare un programma basato sul metodo Monte Carlo che sfrutta il formalismo delle matrici di Gauss per determinare il percorso di un generico raggio emesso dalla sorgente.

A.1 Interfaccia Grafica

Per prima cosa è opportuno descrivere l'interfaccia del programma ed i dati che è necessario fornire in input per poter compiere la simulazione. Nel pannello frontale sono presenti diversi comandi che servono ad impostare vari parametri del sistema come ad esempio le dimensioni della sorgente, il raggio di curvatura delle lenti ed il loro spessore.

Le lenti sono schematizzate come un insieme di due superfici separate da uno strato di materiale con indice di rifrazione impostabile dall'utente, che nel caso del N-BK7 di cui sono costituite le lenti, per una lunghezza d'onda di 410nm vale

$$n_{N-BK7}(410nm) = 1.52957 \quad (\text{A.1.1})$$

Il simulatore permette di costruire lenti sferiche e cilindriche, di queste ultime è possibile scegliere l'asse su cui focalizzare in un piano perpendicolare all'asse ottico. La prima lente può essere soltanto sferica, poiché per focalizzare una sorgente divergente è solitamente necessario porla nel fuoco di una lente sferica piano-convessa in maniera da ottenere dei raggi paralleli da focalizzare con il resto dell'apparato ottico.

Ovviamente i raggi tendono ad essere maggiormente collimati se la sorgente può essere considerata puntiforme rispetto al sistema ottico. La sorgente, tuttavia, in questo caso è di dimensioni confrontabili con quelle delle lenti ed i raggi deviati dal primo diottro formeranno angoli non trascurabili con l'asse ottico diminuendo la bontà dell'approssimazione precedentemente fatta. Il modello utilizzato per schematizzare la sorgente consiste in una superficie quadrata che emette dei raggi i cui angoli di divergenza rispetto all'asse ottico sono distribuiti in maniera gaussiana attorno allo zero, con una deviazione standard ed un angolo massimi impostabili dall'utente nelle apposite caselle (Immagine A.1.1). Visto che la simulazione avviene col metodo Monte Carlo un parametro fondamentale da impostare è il numero di raggi da simulare da cui dipende anche la durata della simulazione stessa, che può essere quasi istantanea per qualche decina di migliaia di raggi, o impiegare alcune decine di minuti per simulare qualche milione di raggi.

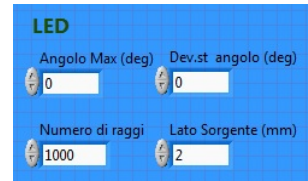


Figura A.1.1: Controlli per modificare i parametri della sorgente

A volte è necessario “spegnere” alcune lenti o tutte e tre, per controllare l'andamento dell'intensità della sorgente in funzione della distanza, oppure, perché semplicemente una lente non è necessaria. Per questo, immediatamente sotto ai comandi per controllare la sorgente si trova un riquadro (Immagine A.1.2) dove è possibile decidere quali lenti attivare e settare l'indice di rifrazione che sarà lo stesso per tutte le lenti.

Nel caso in futuro vi fosse l'esigenza di avere diversi indici per le tre lenti sarebbe necessario un piccolo intervento sul diagramma a blocchi del programma, ma al momento è sufficiente considerarlo uguale. Una volta deciso quali lenti utilizzare è possibile andare a settarne i parametri geometrici. Nella figura A.1.4 sono visibili i controlli che determinano le caratteristiche della lente 3. Per prima cosa viene chiesto se la lente in questione sia cilindrica o sferica e, nel caso sia del primo tipo, è necessario specificare su quale dei due assi focalizzi il fascio incidente. Dato che



Figura A.1.2: Controllo lenti

le ottiche cilindriche prodotte da Thorlabs sono solitamente rettangolari è necessario inserirne le dimensioni, mentre nel caso sferico è necessario fornire solo il diametro della lente. A questo punto vanno fissati i dettagli delle due superfici che compongono la lente. La cosa importante da ricordare su questo punto è il fatto che, se si tratta una lente piano convessa con prima superficie piana, la seconda rispetto al raggio incidente è concava e non convessa. Per ultimi vengono settati i parametri riguardanti lo spot che bisogna controllare fornendone distanza dall'ultima lente attiva e dimensioni (immagine A.1.3). Lo spot è considerato rettangolare e dovendo coincidere con le dimensioni del fascio X

incidente sul campione è settato con altezza di 0,5mm e larghezza 2mm. Il risultato di

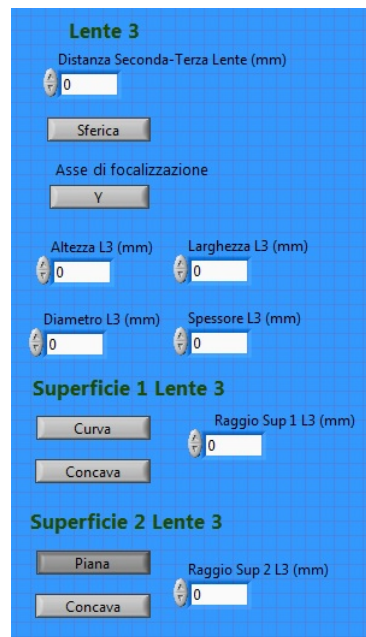


Figura A.1.4: Porzione del front panel in cui è possibile impostare i parametri delle lenti

questo programma (immagine A.1.5) è la percentuale di raggi lanciati che arriva nello spot desiderato, ma è stato inserito anche un grafico che mostra la posizione di questi raggi. I raggi che non passano vengono eliminati e non sono rappresentati, dunque per avere una panoramica d'insieme è sufficiente aumentare le dimensioni dello spot. Può essere molto

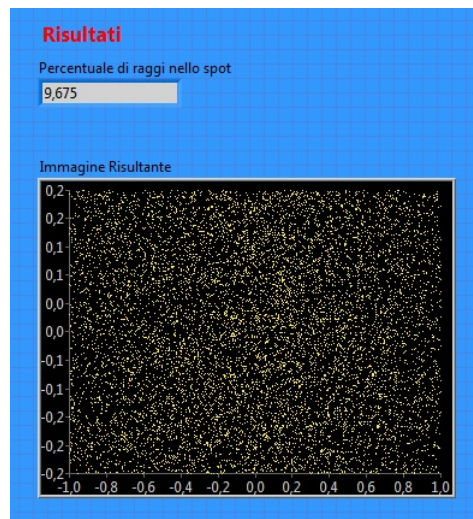


Figura A.1.5: Risultati della simulazione

spesso necessario compiere una scansione per controllare l'andamento della percentuale di raggi nello spot in funzione della distanza tra il campione e l'ultima lente del sistema ottico. Per questo il programma è stato impostato a compiere di default una scansione a step di un decimo di millimetro tra una distanza minima ed una massima e a salvare le

percentuali ottenute su un file scelto dall'utente. Questa funzione spesso non è necessaria e si può disattivare accendendo l'apposito pulsante singola scansione.

A.2 Descrizione dettagliata del funzionamento

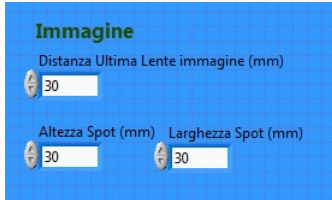


Figura A.1.3: Porzione del Front Panel in cui inserire le dimensioni dello spot

Per prima cosa tutti i dati inseriti riguardo le varie lenti sono assegnati a delle variabili globali in maniera da rendere più facile la comprensione del funzionamento dei vari sub Vi e la programmazione degli stessi.

Il LED La simulazione della sorgente LED avviene direttamente nel Block Diagram del Virtual Instrument (Vi) principale. Viene creato un array di valori casuali, ma normalmente distribuiti in frequenza attorno allo zero con un'apposita funzione di Labview (Figura A.2.1). Questi valori saranno presi come possibili valori dell'angolo di divergenza del singolo raggio emesso dalla sorgente. Le variabili *Lato Sorgente* e *Angolo*

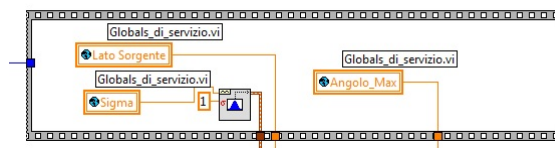


Figura A.2.1: Creazione angoli casuali ma normalmente distribuiti

max, insieme al cluster di possibili angoli creato vengono portate all'interno del ciclo *while* che serve per compiere la simulazione Monte Carlo e passate come argomento a due diversi sub Vi che creano un raggio con un preciso punto di partenza e definiscono gli angoli di propagazione del raggio rispetto all'asse ottico nelle direzioni *x* ed *y*. Il primo sub Vi si chiama *XYgenerator* (immagine A.2.2). Prende in entrata il lato della sorgente e produce le coordinate di un punto casuale della superficie quadrata. Il procedimento è molto semplice e consiste nel moltiplicare il lato della sorgente per un numero casuale compreso tra zero ed uno e sottrarre a questi valori la metà della dimensione della sorgente, in maniera tale da centrarla rispetto all'asse ottico. Il secondo sub Vi, si chiama *Theta Phi generator* e come dice il nome si occupa di generare gli angoli formati dal raggio con l'asse ottico in piani delineati da quest'ultimo e dall'asse *x* o *y*. Il funzionamento non è molto diverso da quello per generare le coordinate di partenza, solo che i generatori casuali in questo frangente vengono utilizzati per selezionare due elementi a caso dal vettore di numeri casuali precedentemente creato. L'angolo massimo viene utilizzato come limite, infatti la generazione degli angoli casuali avviene all'interno di un ciclo *while* che si arresta solo se

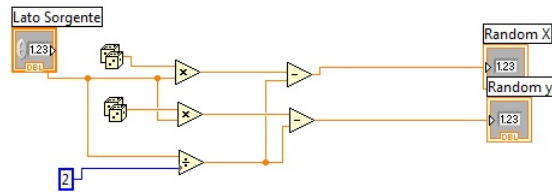


Figura A.2.2: Block Diagram di XYgenerator

entrambi gli angoli generati sono minori dell'angolo massimo di emissione come visibile in figura A.2.3.

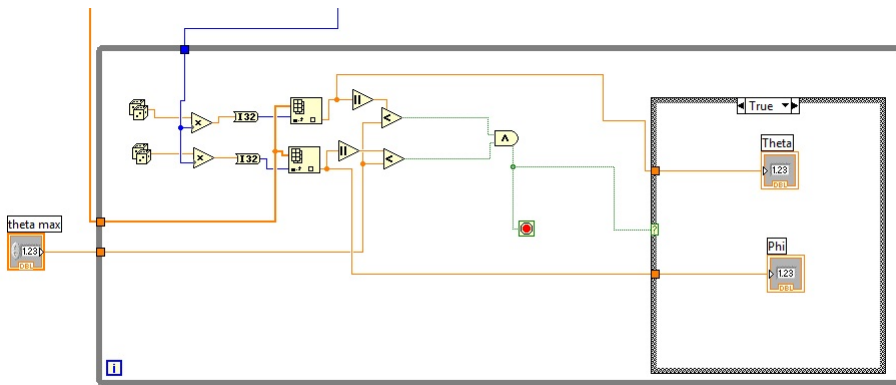


Figura A.2.3: Il cuore del Block Diagram di Theta Phi generator

Formattazione del raggio Una volta generate le quattro coordinate iniziali vengono raccolte in un cluster insieme ad una variabile a virgola mobile che rappresenta quella distanza che, a causa della curvatura dell'ultima superficie attraversata, il raggio ha percorso in più nel mezzo tra le due superfici. In figura A.2.4 è evidenziata in rosso questa distanza ed è fondamentale se si vuole ottenere una simulazione realistica ed ottenere valori plausibili del punto di arrivo di un raggio casuale sulla lente. Questa distanza percorsa in più nel mezzo precedente non viene ovviamente percorsa in quello oltre la superficie. Per quanto riguarda i raggi provenienti da superfici piane questa quantità è nulla.

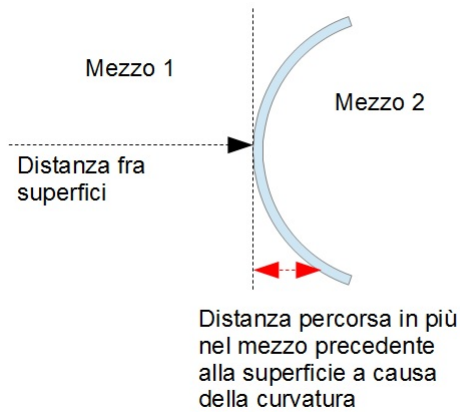


Figura A.2.4: Distanza percorsa in più a causa della curvatura

Le lenti sferiche L'effetto di una lente sferica sul raggio incidente è simulato da un sub Vi chiamato appunto *Lente Sferica*. Questo Vi prende come argomenti tre cluster e due numeri a virgola mobile. Il primo cluster ovviamente è quello con i parametri del raggio incidente ovvero la posizione nel piano xy, le tangenti degli angoli θ e ϕ e la distanza percorsa in più nel mezzo da cui sta uscendo. Negli altri due cluster sono riportate le caratteristiche di curvatura delle varie superfici e la distanza che intercorre tra il centro della superficie precedente e la superficie in questione. I numeri a virgola mobile rappresentano semplicemente gli indici di rifrazione dell'aria e del vetro di cui sono composte le lenti. Il diagramma a blocchi di questa funzione lente come quello di tutte le lenti implementate ha una forma del tipo "propagatore interazione" come visibile nell'immagine A.2.5, dove la propagazione rettilinea tra una superficie e l'altra è simulata dal sub Vi *Traslatore*, mentre l'interazione è rappresentata dal sub Vi *Interfaccia Sferica*. Osservando il diagramma a blocchi si nota inoltre che ci sono due propagazioni e due interazioni. La prima propagazione descrive il percorso dalla sorgente, che può essere anche l'ultima superficie di un'altra lente, alla prima superficie, mentre la seconda riguarda il tragitto tra la prima e la seconda superficie.

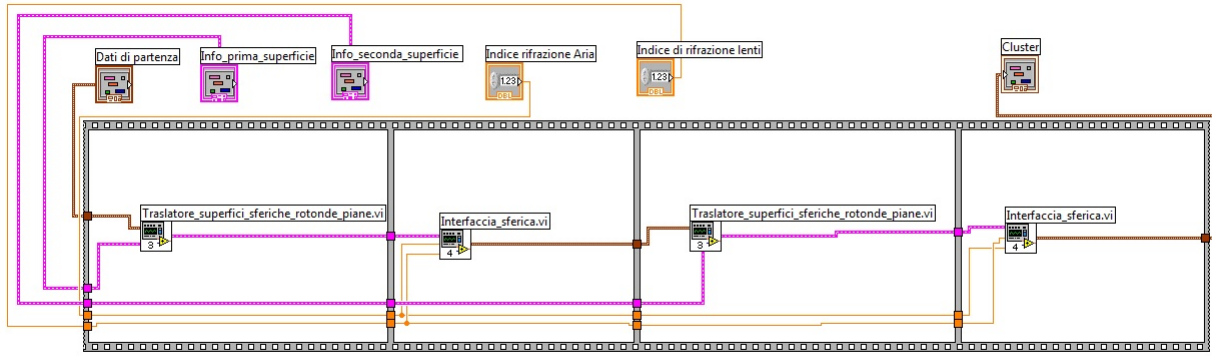


Figura A.2.5: Diagramma a Blocchi della Funzione Lente sferica

Il Traslatore La funzione traslatore prende in ingresso sia il cluster riguardante le condizioni iniziali del raggio che uno di quelli contenenti le informazioni sulla lente. Per prima cosa viene sottratta alla distanza che separa i centri delle due superfici la distanza percorsa in più nel primo mezzo che, nel caso in cui la superficie precedente sia concava, porta ad una distanza percorsa maggiore. Tutti i cluster vengono scomposti e le varie quantità sono passate ad una case structure, dove, se il raggio non è stato già scartato perché fuoriuscito dalla lente precedente viene compiuta l'operazione di propagazione nelle due direzioni affidandosi alle equazioni dell'ottica matriciale, che per la propagazione in un mezzo omogeneo si ricavano dalle equazioni A.2.1 e A.2.2 dove d è la distanza effettiva percorsa e le derivate delle grandezze x ed y rispetto alla distanza percorsa lungo l'asse focale non sono altro che le tangenti degli angoli θ e ϕ a seconda dell'asse considerato.

$$\begin{pmatrix} x_f \\ \frac{dx_f}{dz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ \frac{dx_i}{dz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.1})$$

$$\begin{pmatrix} y_f \\ \frac{dy_f}{dz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_i \\ \frac{dy_i}{dz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.2})$$

Prima di poter applicare queste matrici, però, è necessario conoscere con esattezza la proiezione della distanza percorsa sull'asse ottico d e per far ciò sono state create le funzioni *distanza effettiva convessa* e *distanza effettiva concave*. Nel caso in cui la lente su cui il raggio va ad incidere sia convessa il modello che si prende in considerazione è quello mostrato in figura A.2.6. La sfera di raggio R viene posta nel centro degli assi e si considera il raggio incidente come la retta identificata dalle ultime due equazioni del sistema A.2.3. La distanza percorsa in più nel mezzo che precede l'interfaccia è data semplicemente dal raggio di curvatura della lente meno la z che si trova dall'intersezione positiva della retta con la sfera, ovvero risolvendo il sistema di equazioni A.2.3 e scegliendo

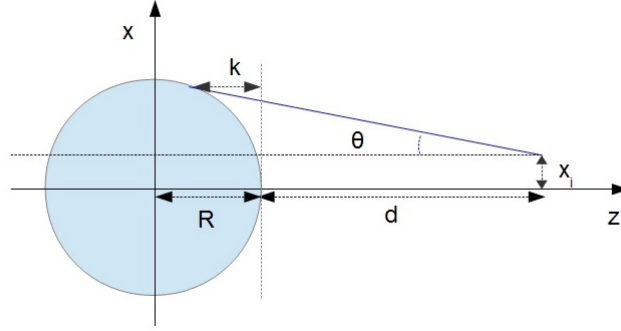


Figura A.2.6: Schema del sistema per lenti convesse

la soluzione maggiore di zero.

$$\begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \\ x = -z \tan \theta + (d + R) \tan \theta + x_0 \\ y = -z \tan \phi + (d + R) \tan \phi + y_0 \end{cases} \quad (\text{A.2.3})$$

Una volta risolto il sistema è possibile trovare la coordinata z del punto d'intersezione in funzione della distanza effettiva percorsa dal raggio prima della lente delle sue coordinate x ed y iniziali e della tangente degli angoli θ e ϕ . Una volta trovato questo valore e averlo sottratto alla lunghezza del raggio di curvatura si somma questa quantità alla proiezione lungo l'asse z del percorso del raggio. Per quanto riguarda le superfici concave si utilizza uno schema molto simile ma con la sfera centrata nel punto $(0,0,R)$ ed invece di prendere la soluzione più grande si sceglie la più piccola.

Una volta calcolata la proiezione d si effettua la propagazione attraverso le matrici A.2.1 e A.2.2. I valori di x ed y trovati dopo aver applicato il propagatore vengono poi sottoposti ad un controllo, ovvero vengono presi solo quei raggi che, cadendo nella superficie della lente rispettano la disequazione A.2.4.

$$\sqrt{x^2 + y^2} \leq R_{\text{apertura}} \quad (\text{A.2.4})$$

Quando un raggio non soddisfa i requisiti necessari per entrare all'interno della lente le sue coordinate x ed y vengono settate ad un valore molto alto di 100000 impossibile da raggiungere in distanze così piccole. Questo valore molto alto serve semplicemente come discriminante per eliminare in maniera semplice i raggi fuoriusciti. Ogni sub Vi prima di eseguire la sua mansione controlla che i valori di x ed y siano entrambi minori di 1000 in maniera tale da scartare tutti i raggi annullati. Il block diagram del sub Vi che effettua il calcolo della distanza effettiva e la propagazione è riportato nella figura A.2.7, mentre in figura A.2.8 è riportato lo schema del propagatore.

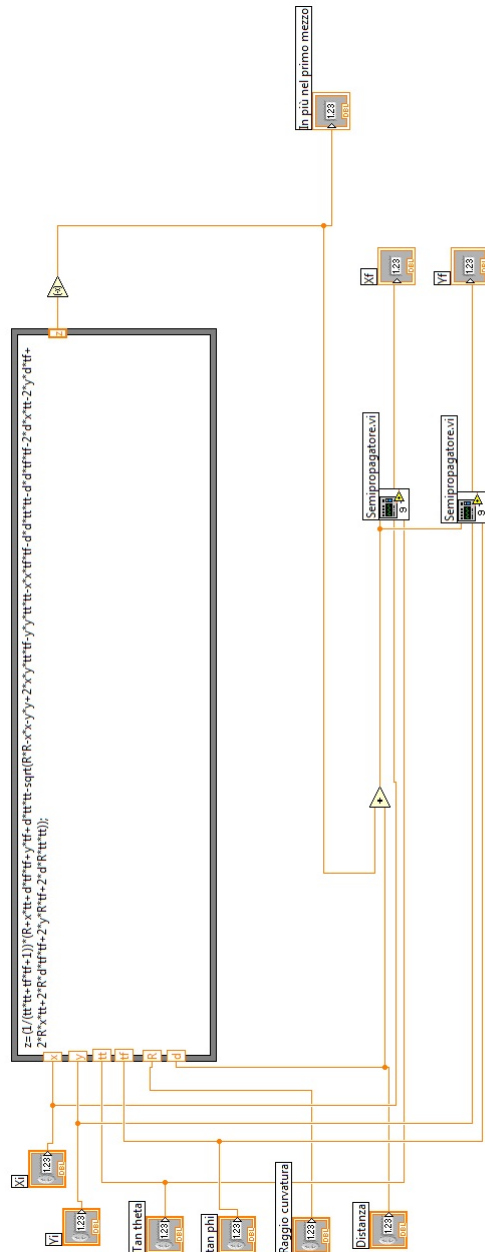


Figura A.2.7: Schema del Vi altezza e larghezza per superfici convesse

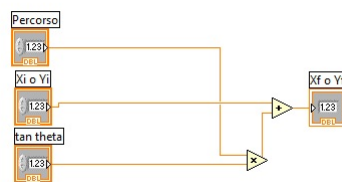


Figura A.2.8: Schema del sub Vi semi-propagatore

Rifrazione del raggio sulle superfici, il sub Vi interazione Una volta effettuata l'operazione di traslazione il raggio arriva alla superficie, che può essere curva o piana. In

generale le modifiche alla direzione del raggio incidente sono rappresentate dalle equazioni A.2.5 e A.2.6, dove n_1 ed n_2 sono gli indici di rifrazione rispettivamente del mezzo che precede la superficie e di quello che la segue ed R il raggio di curvatura della superficie.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{n_1-n_2}{n_2 R} & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ \tan \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.5})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{n_1-n_2}{n_2 R} & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_i \\ \tan \phi \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.6})$$

Nel caso in cui la superficie sia piana è sufficiente prendere il limite delle equazioni A.2.5 e A.2.6 per R che tende ad infinito ottenendo le equazioni A.2.7 e A.2.8.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ \tan \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.7})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_i \\ \tan \phi \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.8})$$

In una configurazione del tipo considerato, però, il raggio di curvatura non è costante al variare del punto di arrivo del raggio luminoso. Questo concetto è più semplice da capire se si considera di fare a fette la sfera con piani x,z o y,z . Quando un raggio arriva sulla superficie sferica di cui la lente è solamente una porzione, lo fa in un determinato punto con coordinate x ed y ben precise. Se il punto arriva con una coordinata y diversa da zero $x(z)$ incontrerà una superficie con raggio di curvatura coincidente con quello del cerchio ottenuto dall'intersezione tra la sfera ed il piano $y = y_f$ dove y_f è il valore di y nel punto d'incontro tra retta e sfera. Una volta fissato il punto d'intersezione si può fare un ragionamento analogo per l'asse y ed in questo caso il raggio di curvatura dipende dalla coordinata x . Mettendo questo discorso in formule otteniamo i due sistemi A.2.9 e A.2.10, che, se risolti, danno l'equazione delle circonferenze d'intersezione tra i piani $x = x_f$ e $y = y_f$ e la sfera i cui raggi sono rispettivamente R_x ed R_y .

$$\begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \\ x = x_f \end{cases} \quad (\text{A.2.9})$$

$$\begin{cases} x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \\ y = y_f \end{cases} \quad (\text{A.2.10})$$

Nelle equazioni A.2.11 e A.2.12, invece sono riportati i valori di questi raggi in funzione di R , x_f ed y_f .

$$R_x = \sqrt{R^2 - y_f^2} \quad (\text{A.2.11})$$

$$R_y = \sqrt{R^2 - x_f^2} \quad (\text{A.2.12})$$

Il sub Vi *Interfaccia sferica* non fa altro che trovare i valori dei due raggi di curvatura ed applicare le equazioni A.2.5 e A.2.6 o, nel caso di superficie piana, le formule A.2.7 e A.2.8. In figura A.2.9 è visibile il diagramma a blocchi della funzione ed è necessario notare che nel caso la superficie sia concava il programma cambia segno ai due raggi di curvatura.

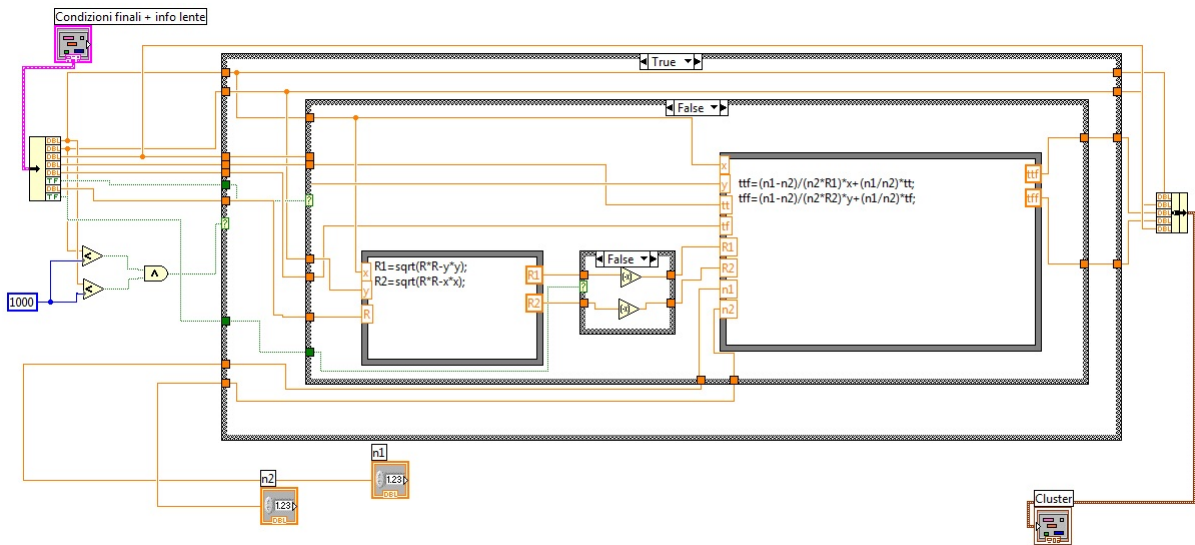


Figura A.2.9: Diagramma a Blocchi della funzione Interfaccia Sferica

Le lenti cilindriche La simulazione di una lente cilindrica avviene in maniera perfettamente analoga a quella di una lente sferica con alcune differenze sia sulla funzione traslatore che sulla funzione che simula l'interfaccia curva. Per quanto riguarda il traslatore, dato che la forma delle lenti cilindriche è solitamente rettangolare, cambia il tipo di test a cui il raggio è sottoposto. Le posizioni x ed y dopo la propagazione devono essere minori in modulo rispettivamente della metà della larghezza e dell'altezza della lente. Il valore della distanza effettiva viene calcolato a partire dall'intersezione tra la retta simboleggiante il raggio ed il cilindro di cui la lente è una porzione. Per quanto riguarda invece l'interfaccia c'è un solo raggio di curvatura e a risentirne è solo la componente perpendicolare all'asse del cilindro, mentre l'altra componente incontra, di fatto, una superficie piana. Il diagramma a blocchi della funzione che descrive l'interazione con l'interfaccia per una lente cilindrica che focalizza lungo l'asse y è mostrato in figura A.2.10.

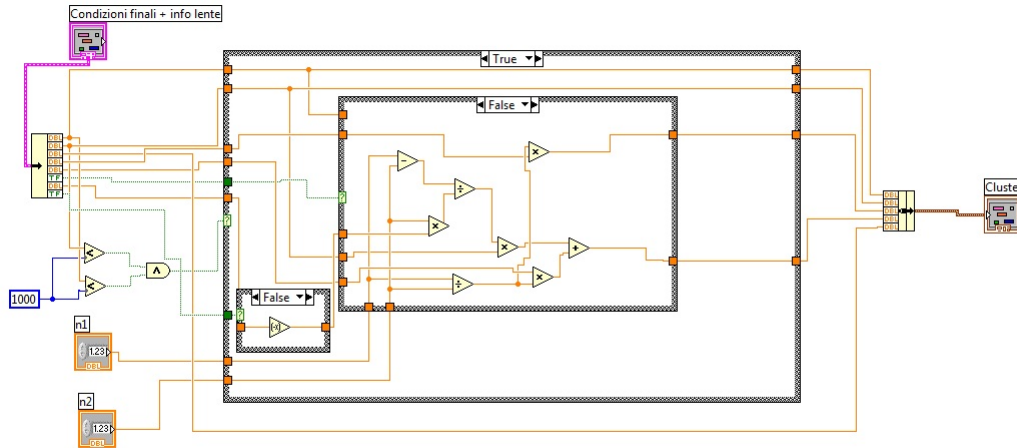


Figura A.2.10: Diagramma a Blocchi della funzione Interfaccia lente cilindrica con focalizzazione sull'asse y

Simulazione del sistema ottico Una volta in possesso delle funzioni capaci di simulare il comportamento di lenti sferiche e cilindriche la costruzione del simulatore è abbastanza semplice. Dopo aver generato il raggio con coordinate iniziali ed inclinazioni casuali è sufficiente passare questi dati sotto forma di cluster alla prima lente il cui output, funge da input per la seconda e così via. Le tre lenti possono essere “accese” o “spente” per poter simulare diverse disposizioni o semplicemente controllare l’output della sorgente ad una certa distanza. Costruito lo schema di lenti voluto la simulazione Monte Carlo non fa altro che generare un raggio casuale, fargli attraversare il sistema ottico fino allo spot. Se il raggio cade all’interno dell’area desiderata un contatore costruito con uno shift register viene incrementato. Dopo aver terminato il ciclo il numero accumulato su questo contatore diviso per il numero di raggi inviati da la frazione della potenza emessa dal LED che cade all’interno dell’area scelta. Per poter trovare la configurazione migliore, o meglio la distanza fra ultima lente ed immagine più opportuna, l’apparato di simulazione è stato inserito in un ciclo while che partendo da una distanza minima compie simulazioni incrementando ogni volta di un decimo di millimetro fino al raggiungimento del valore massimo settabile dall’utente.

Appendice B

Il software di acquisizione

In questa appendice è descritto il funzionamento del software d'acquisizione della linea. Questo programma implementato in LabView funziona come un client che si interfaccia sia con il monocromatore che con il sistema d'acquisizione in maniera tale da sincronizzarne opportunamente il funzionamento.

B.1 Il client

In questa sezione e nelle successive verrà descritto accuratamente il funzionamento del client ovvero del software di acquisizione. Nel front pannello frontale in figura B.1.1 è possibile modificare alcuni parametri della scansione come gli intervalli in energia in cui effettuarla, il numero di passi da compiere in ogni intervallo, la cartella dove vengono salvati i file prodotti ed il loro nome.

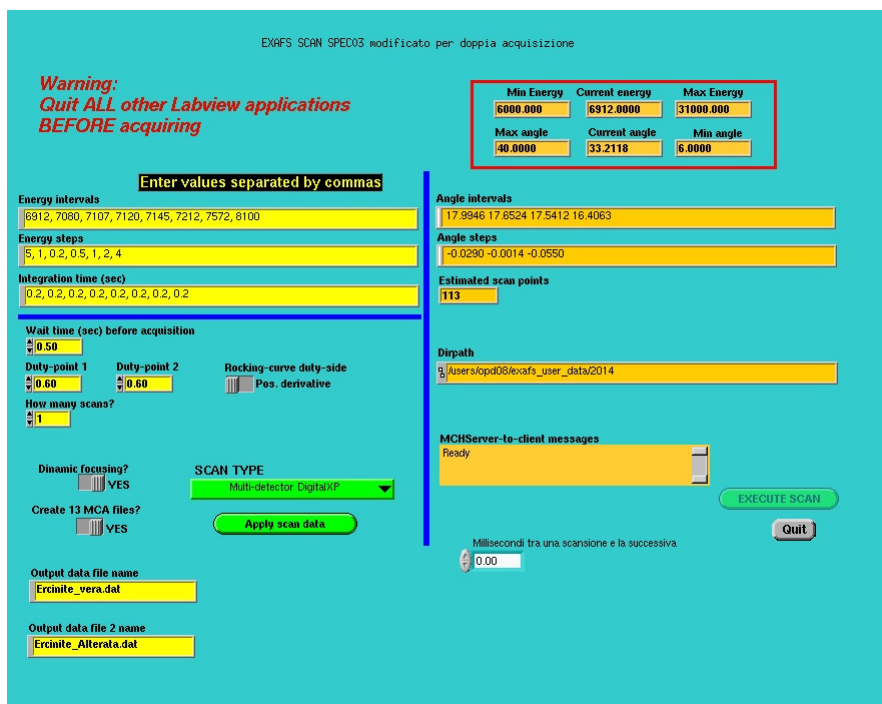


Figura B.1.1: Front Panel del Client d'Acquisizione

Il funzionamento del programma è abbastanza semplice, basta infatti avviarlo, modificare i dati della scansione e premere il pulsante *apply scan data* che procederà ad eseguire un test dei dati immessi. Nel caso in cui l'esito del test sia positivo è possibile procedere con la scansione premendo il pulsante *execute scan* sulla destra e questo farà partire la scansione. Analizzando attentamente il codice è possibile vedere che la procedura d'acquisizione è suddivisa in diversi passi consecutivi, il primo dei quali è una fase di test.

Preparazione del monocromatore Le prime operazioni che il client d'acquisizione fa compiere al sistema riguardano la preparazione del monocromatore. In figura B.1.2 è possibile vedere la maniera con cui il programma si interfaccia con il server del monocromatore per la prima volta.

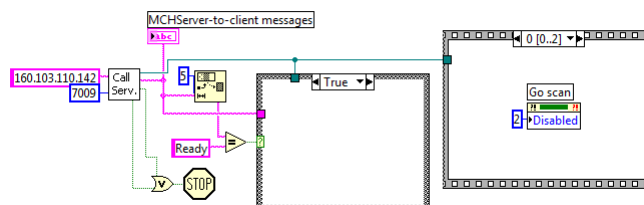


Figura B.1.2: Schema della chiamata del client al server del monocromatore

Per prima cosa si nota il comando *Call Server* al quale sono collegati un indirizzo IP ed un numero intero che rappresenta la porta del server che verrà chiamata e sulla

quale passeranno i dati. Nel caso in questione la porta corrispondente al monocromatore è la 7009. È importante analizzare attentamente il comando *Call Server* perché al suo interno si trovano molti dei subVi che vengono utilizzati in maniera massiccia all'interno dell'intero sistema di acquisizione. Il diagramma a blocchi di questo sub Vi è visibile in figura B.1.3.

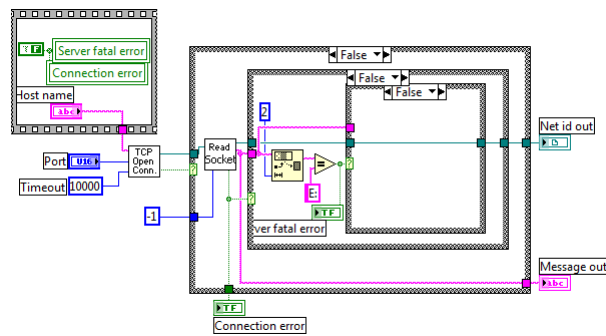


Figura B.1.3: Diagramma a Blocchi della Funzione Call Server

La prima sequenza, se non si verificano errori di connessione passa l'indirizzo IP alla funzione *TCP Open Connection*, alla quale, sono già arrivati gli interi che servono a definire la porta ed il tempo in millisecondi di attesa massima per l'avvio della connessione fissato a dieci secondi. Questa funzione non fa altro che aprire una connessione con il server di cui sono stati forniti porta ed indirizzo IP ed emette un suono ed un messaggio d'errore nel caso in cui ci siano stati problemi nell'instaurare la connessione. Se questo primo comando è stato eseguito con successo il connection ID viene passato alla funzione *Read Socket*, che deve essere analizzata in maniera scrupolosa, poiché dal suo diagramma a blocchi (figura B.1.4) è intuibile la formattazione che devono avere i dati ed i comandi scambiati tra il monocromatore ed il client.

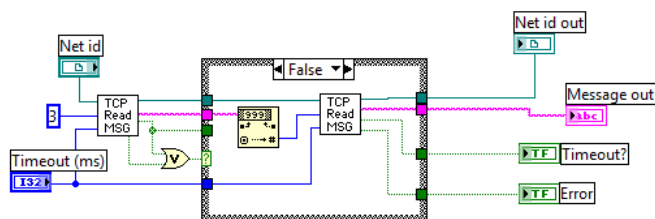


Figura B.1.4: Diagramma a Blocchi della Funzione Read Socket

L'ID di connessione generato dalla funzione *TCP Open Connection* viene inviato ad una funzione *Read Message* che non fa altro che leggere il numero di bit fornito, in questo caso tre. Se non ci riesce perché la connessione è occupata, genera un messaggio di errore timeout, altrimenti genera un messaggio ed un campanello d'errore generico. Il contenuto

dei tre bit viene a questo punto mandato ad una funzione che converte la stringa letta in un numero intero che viene mandato come numero di bit da leggere ad una successiva funzione *Read Message*. Questo, permette di capire come avviene la codifica dei dati prima dell'invio tra monocromatore e client. Per prima cosa vengono inviati tre bit contenenti la dimensione della stringa da leggere e poi viene letta quest'ultima. Una volta letto il primo messaggio proveniente dal monocromatore viene verificato che i primi due caratteri della stringa non siano quelli caratteristici di un messaggio d'errore vale a dire "E:". Se questo non avviene la stringa letta esce dal comando *Call Server* e viene verificato se contiene come primi cinque bit la parola "Ready" ovvero pronto. Se questo controllo va a buon fine l'ID viene inviato sequenza di comandi successiva, composta di tre passi successivi. Il primo disabilita semplicemente il pulsante *execute scan*.

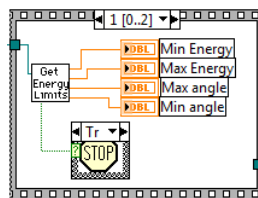


Figura B.1.5: Diagramma a Blocchi del Secondo Passo della Sequenza di Acquisizione

Il secondo step visibile nell'immagine B.1.5 consiste nell'invio del riferimento di connessione al comando *Get Energy Limits*, che non fa altro che ottenere dal monocromatore il valore massimo e minimo dello spettro energetico con cui si può lavorare. Il Block Diagram di questo comando è visibile in figura B.1.6.

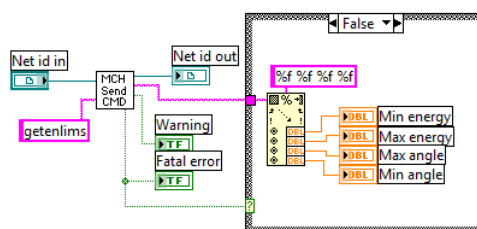


Figura B.1.6: Diagramma a Blocchi della funzione Get Energy Limits

All'interno del comando, l'ID viene mandato ad un comando chiamato *Monochromator Send Command*, che, come dice il nome stesso, serve per inviare dei comandi al monocromatore ed ottenere da quest'ultimo delle risposte. La struttura di questo comando è molto semplice come visibile in figura B.1.7 .

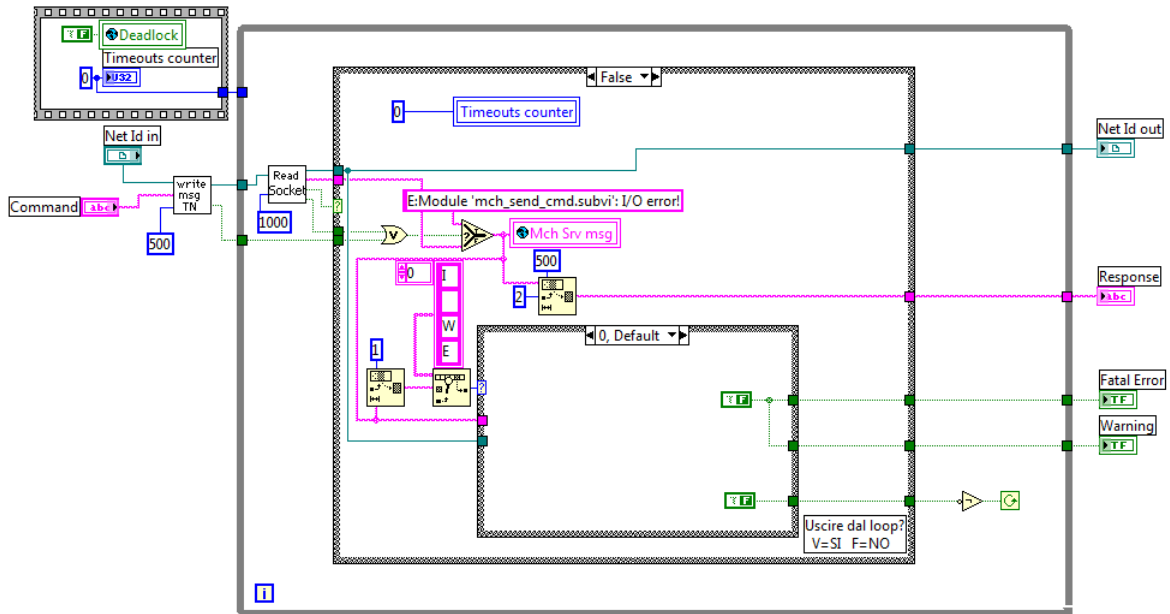


Figura B.1.7: Diagramma a Blocchi della funzione Monochromator Send Command

Il comando viene opportunamente formattato per l'invio dal comando *Write Message* che è l'analogo del comando *Read Socket*, ma per l'invio di dati al server. Una volta inviato il comando viene letta la risposta del server che sarà considerata buona solo se il primo carattere della stringa sarà uno spazio, altrimenti ci sarà un messaggio d'errore. A questo punto inviando al monocromatore il comando "getenlims" si ottiene come risposta una stringa contenente quattro numeri a virgola mobile rappresentanti i limiti in energia ed in angolo del monocromatore. Questa stringa viene scomposta nei quattro numeri che la compongono ed i valori vengono riportati negli appositi indicatori del pannello frontale. L'ultimo step della sequenza, visibile nella figura B.1.8

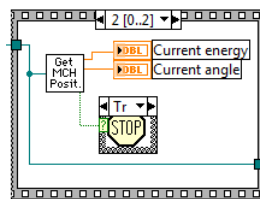


Figura B.1.8: Block diagram dell'ultima fase della Stack Sequence

consiste nell'esecuzione della funzione *Get Monochromator Position* che, attraverso l'invio del comando "getmchpos", ottiene dal server l'inclinazione attuale del monocromatore e la rispettiva energia associata. Dopo quest'ultima verifica per quanto riguarda il monocromatore non rimane che procedere con la fase successiva.

Il comando Get Scan data Contemporaneamente a quanto visto nel paragrafo precedente viene eseguito il comando *Get Scan Data* che serve a caricare da un file di testo le

impostazioni utilizzate per una precedente scansione. Il comando legge il file e ne estrae i dati formattati che vengono poi assegnati a delle variabili globali che verranno utilizzate nel ciclo di scansione.

Analisi dei dati di scansione inseriti Dopo la fase preliminare gli ID di connessione passano ad un ciclo *while* al cui interno si ha tutto il procedimento per l'esecuzione della scansione. Prima di poter iniziare l'acquisizione è necessario verificare che gli step energetici ed i limiti forniti siano sensati e raggiungibili dal monocromatore. La prima cosa che viene eseguita nel ciclo *while* è una struttura costituita da un altro ciclo che non fa nulla, ma non si arresta fino a che non è premuto uno dei tre pulsanti tra *Apply Scan Data*, *Execute Scan* o *Quit*. Dato che l'ultimo serve solo ad arrestare il programma ed il secondo resta bloccato fintanto che non viene eseguito il comando *Apply Scan Data* non rimane che analizzare ciò che succede quando viene attivato questo comando.

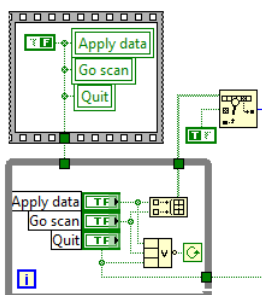


Figura B.1.9: Meccanismo che seleziona il tipo di azione da compiere

Per prima cosa si può notare nella figura B.1.9 che viene creato un vettore di booleani in cui sono riportate le condizioni dei pulsanti *Apply Scan Data* ed *Execute Scan*. Questo vettore viene inviato ad un comando che, cercando tra le varie componenti, identifica quale dei due pulsanti sia acceso e a seconda che sia il primo od il secondo invia alla *case structure* successiva un valore zero o uno. Nel caso in cui sia acceso il pulsante *Apply Scan data* viene mandato il valore zero e si esegue quanto riportato in figura B.1.10.

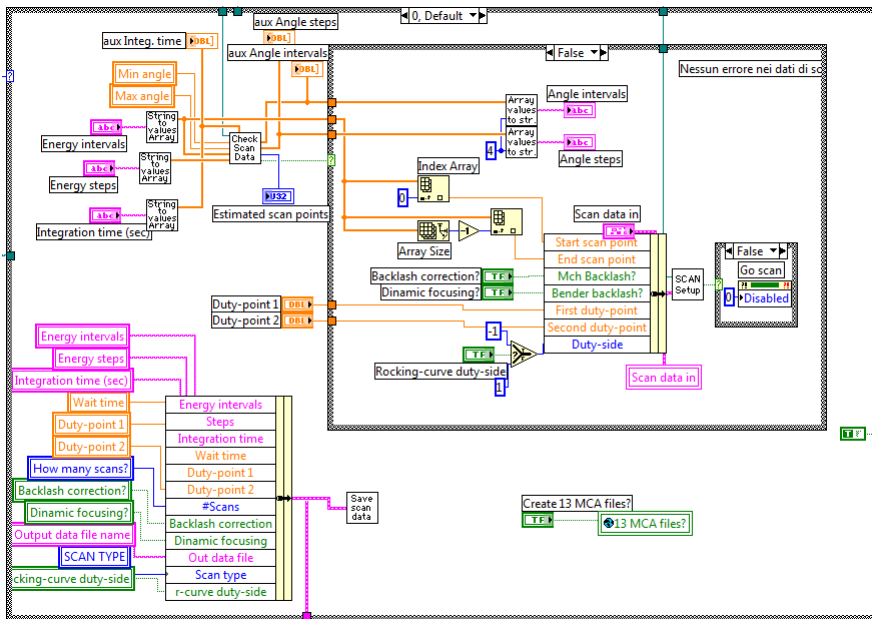


Figura B.1.10: Porzione del diagramma a blocchi dove si effettua il controllo dei dati

Per prima cosa i comandi *String to values array* estraggono dalle stringhe inserite contenenti gli intervalli energetici, il numero di passi ed i tempi di integrazione e li inseriscono in dei vettori che vengono inviati insieme ai limiti energetici alla funzione *Check Scan Data*.

Check Scan Data Per prima cosa nel diagramma a blocchi di questa funzione viene controllato che ci siano almeno due limiti energetici e che il numero di passi sia in giusto numero rispetto a quello di limiti forniti. Una volta effettuato questo controllo i vettori vengono inviati alla funzione *Energy to Angle*. Questa prende in ingresso i vettori contenenti i limiti energetici e gli step. A questo punto il vettore contenente i limiti viene inviato alla funzione *energy to angle* che, inviando al monocromatore il comando “energy2angle” ed un valore di energia, ottiene come risposta l’angolo corrispondente a cui il monocromatore deve posizionarsi. L’invio del comando e del valore energetico avviene sfruttando come sempre la funzione *Monochromator send Command*. Il vettore ottenuto, contenente i limiti angolari in gradi, viene mandato al ciclo for seguente dove vengono ottenuti tutti gli step angolari in cui verrà effettuata la scansione. Il meccanismo di questo ciclo è abbastanza semplice, si prende infatti il limite energetico, si somma lo step energetico rispetto a quell’intervallo e l’energia ottenuta viene convertita in angolo mediante la funzione *Energy to angle*. Questo processo avviene fintanto che, l’angolo ottenuto non è minore del limite angolare successivo. Da notare che a step angolari negativi corrispondono step positivi in energia. La funzione controlla che i passi angolari non siano minori del limite di risoluzione del monocromatore, altrimenti inserisce nel vettore questo valore limite. Adesso dalla funzione fuoriescono il vettore contenente gli step angolari e quello contenente i limiti che vengono poi controllati da una serie di funzioni che,

nei casi in cui i limiti energetici siano al di fuori delle possibilità del monocromatore o lo step angolare sia nullo o maggiore dell'intervallo presente tra i limiti energetici generano un segnale d'errore. Una volta completata questa operazione i limiti angolari vengono inseriti in un cluster insieme ad altre impostazioni di scansione che vengono mandate al monocromatore insieme al comando "scansetup". A questo punto tutto è pronto per procedere con la scansione ed il pulsante *Execute Scan* viene reso utilizzabile.

La scansione Una volta premuto il pulsante *Execute Scan* viene eseguito quanto visibile in figura B.1.11.

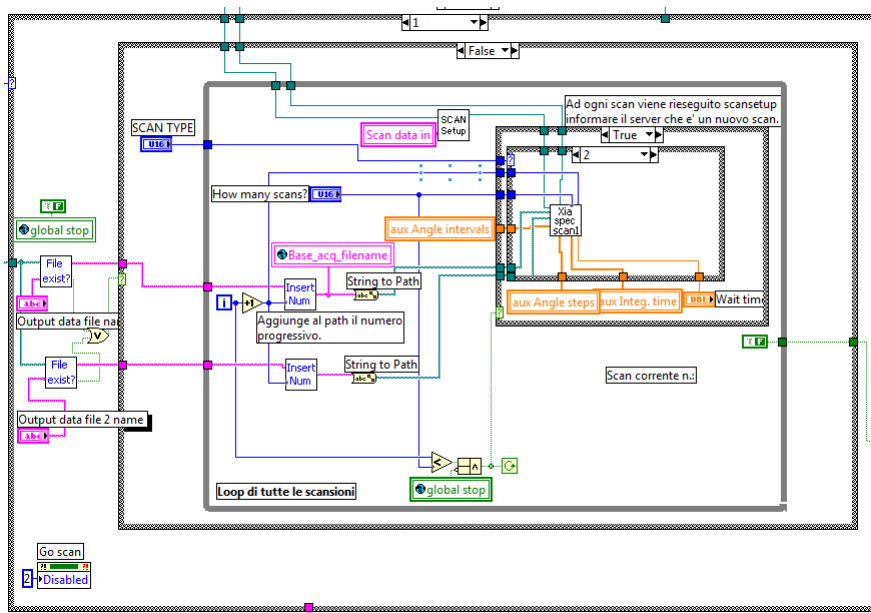


Figura B.1.11: Ciclo di scansione

Per prima cosa si verifica l'esistenza dei file output definiti nel pannello frontale. Se sono esistenti viene aperta una finestra di dialogo in cui è possibile scegliere se sovrascriverli o meno. Nel caso in cui non ci siano stati errori i percorsi riferiti ai due file vengono portati dentro al ciclo di tutte le scansioni. Questo ciclo viene eseguito un numero di volte pari al valore impostato nel pannello frontale dal controllo *How many scans?*. La funzione *Insert Num* non fa altro che aggiungere al nome del file il numero relativo alla scansione effettuata. Contemporaneamente tramite la funzione *Scan Setup* vengono fornite al monocromatore le impostazioni di scansione.

A questo punto è possibile accedere alla funzione che compie la scansione che prende come input gli indirizzi dei file di output, il numero di scansioni ed i connection ID del monocromatore e del sistema d'acquisizione fittizio. La funzione in questione si chiama *XIA spec scan1* e merita una descrizione abbastanza dettagliata costituendo il cuore dell'acquisizione.

XIA spec scan1 Quando è tutto pronto per compiere la scansione si apre il front panel della funzione *XIA spec scan1*, (visibile in funzione nell'immagine B.1.12) dove sono presenti i pulsanti per scegliere quali canali della fluorescenza visualizzare. Sono anche

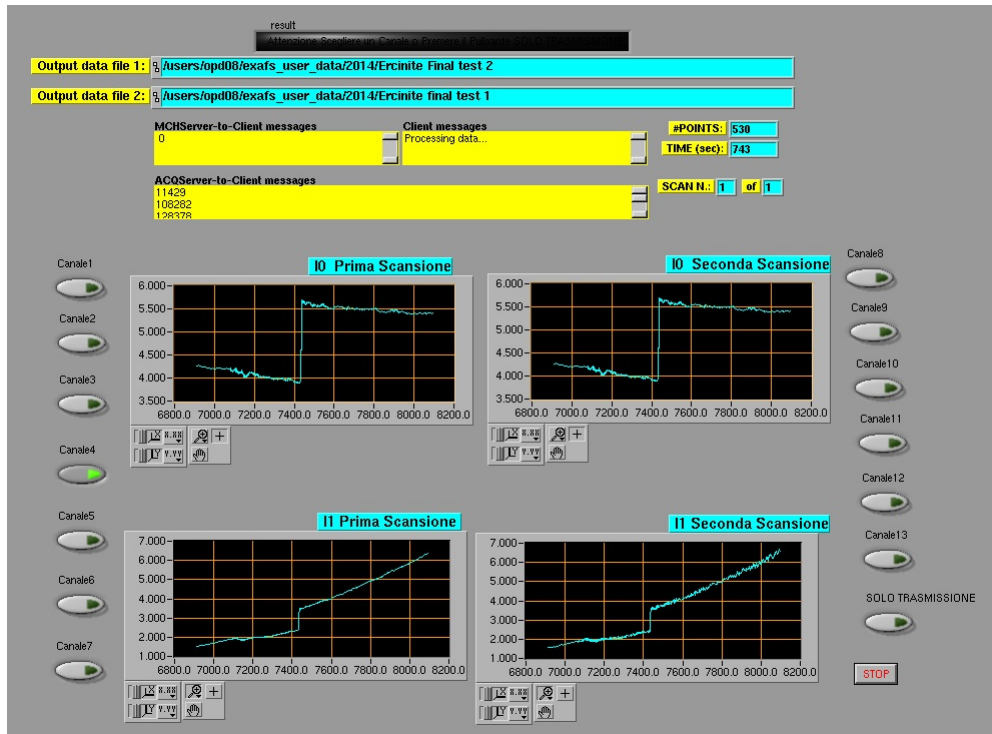


Figura B.1.12: Porzione del front Panel di XIA Scan Spec

presenti i grafici dove vengono riportati l'andamento di I_0, I_1 e della somma dei canali selezionati. Se si apre il diagramma a blocchi la prima operazione che il sistema compie non è altro che prendere il path dei file creati ed estrarne il numero di riferimento. Una volta effettuata questa operazione preliminare può essere avviata la scansione. Il senso della prima parte del loop di tutte le scansioni è quello di estrarre il primo intervallo e far compiere scansioni step dopo step al ciclo while successivo fino al raggiungimento del limite angolare. Il valore di ogni singolo passo nel caso in cui non sia stato dato lo stop o non si sia passati al limite angolare successivo viene mandato insieme al tempo d'attesa fra le due scansioni ed all'ID di connessione del monocromatore alla funzione *Set Position and Acquire*.

Set Position and Acquire Questa funzione rappresenta il cuore di tutto il sistema di acquisizione, infatti, è in questa parte del programma che avviene la doppia scansione Il diagramma a blocchi è mostrato nella figura B.1.13.

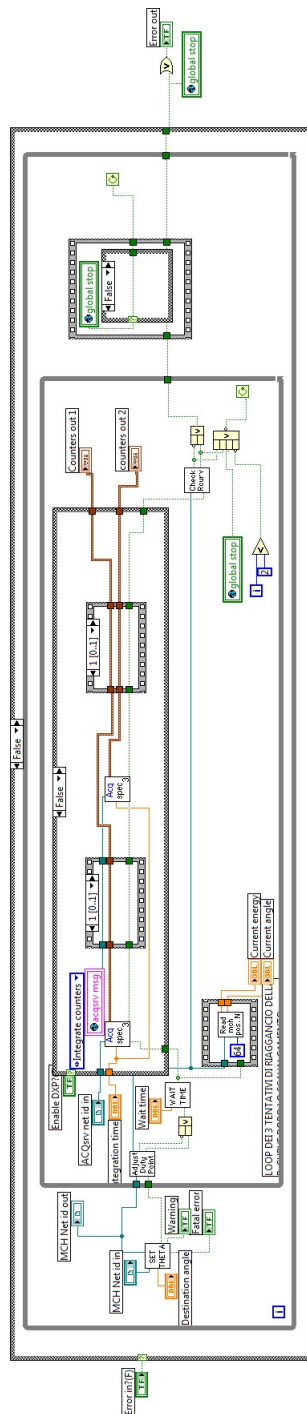


Figura B.1.13: Diagramma a Blocchi della funzione Set Position and Acquire

Per prima cosa viene mandato al monocromatore il comando “Set Theta” con la solita procedura di invio. A seguito di questo comando il monocromatore si posiziona all’angolo inviato dal client e comunica l’angolo raggiunto e la relativa energia del fascio. Se non ci sono stati errori in questa fase si passa al ciclo successivo dove sono presenti due controlli ed i comandi impartiti al sistema di acquisizione. Per prima cosa viene controllato il Duty Point e nel caso in cui non sia trovato viene aspettato il tempo necessario indicato nel comando Wait Time. Se tutto questo è andato bene viene avviata la scansione tramite

la funzione *ACQ SPEC 3* e viene letta per sessantaquattro volte la posizione del monocromatore, in maniera da avere una stima precisa dell'energia a cui si trova. La funzione *ACQ SPEC3* prende in entrata il valore del tempo di integrazione e lo mette in coda ad un comando python che, una volta eseguito, fornisce un cluster contenete le misure di tutti i canali di fluorescenza e delle correnti iniziale e trasmessa. Il file Python in questione, durante la simulazione, è stato sostituito con un comando che simula un client che richiede al test server i dati da acquisire. Non è necessario addentrarsi nei principi di funzionamento del comando Python eseguito dal sistema di acquisizione reale. Il client simulato ha una struttura molto semplice. Questo effettua una serie di chiamate al server e crea un cluster contenete i dati forniti dal server. Parte del codice è riportata nelle righe seguenti

```
# Questo programma serve ad interfacciarsi al server fittizio ed ottenere dati da
raccogliere nel cluster
import socket
import sys
time = sys.argv[1] # tempo di integrazione fornito sulla command line
try:
socket1 = socket.socket(socket.AF_INET, socket.SOCK_STREAM)
except socket.error, msg:
print 'Fallimento creazione socket'
sys.exit()
remoteIP = '160.103.110.142' # Indirizzo fake server
port = 5003
socket1.connect((remoteIP, port))
message0 = 'itime'
message1 = 'getI0'
message2 = 'getI1'
message3 = 'getIn'
message4 = 'getIr'
message5 = 'getf1'
message6 = 'getf2'
...
...
length = len(time)
message00 = 'read %s' %(length)
try:
socket1.sendall(message0) # Manda il tempo di integrazione
```

```

socket1.sendall(message00)
OK = socket1.recv(100)
socket1.sendall(time)
except socket.error:
print 'errore invio'
sys.exit()
try: # Chiede I0
socket1.sendall(message1)
except socket.error:
print 'errore invio'
sys.exit()
risposta1 = socket1.recv(100)
try: #Chiede I1
socket1.sendall(message2)
except socket.error:
print 'errore invio'
sys.exit()
risposta2 = socket1.recv(100)
try: #Chiede I normalizzata
socket1.sendall(message3)
except socket.error:
print 'errore invio'
sys.exit()
risposta3 = socket1.recv(100)
try: #Chiede Ir
socket1.sendall(message4)
except socket.error:
print 'errore invio'
sys.exit()
risposta4 = socket1.recv(100)
try: # Inizia a chiedere gli altri input della fluorescenza
socket1.sendall(message5)
except socket.error:
print 'errore invio'
sys.exit()
risposta5 = socket1.recv(100)
try: # 2
socket1.sendall(message6)
except socket.error:

```



```

print 'errore invio'

sys.exit()

risposta6 = socket1.recv(100)

...

...

counts = risposta5

counts1 = risposta1

counts2 = risposta2

counts3 = risposta3

flcnts01 = risposta5

flcnts02 = risposta6

...

...

print counts ,'\n', counts1,'\n', counts2,'\n', counts3,'\n', flcnts01,'\n', flcnts02,'\n',
flcnts03,'\n', flcnts04,'\n', flcnts05,'\n', flcnts06,'\n', flcnts07,'\n', flcnts08,'\n', flcnts09,'\n',
flcnts10,'\n', flcnts11,'\n', flcnts12,'\n', flcnts13,'\n'

```

Il comando *ACQ Spec 3* viene dunque eseguito due volte per ogni angolo assunto dal monocromatore, ma fra un'esecuzione e l'altra è inserito un comando che permette di accendere il LED del sistema di eccitazione. Dopo aver compiuto la seconda scansione parte un comando che spegne l'eccitazione per evitare di danneggiare oltremodo il campione. Una volta compiuta l'acquisizione viene controllata la Rockin Curve e se non ci sono stati problemi i due vettori relativi alle scansioni possono fuoriuscire ed essere analizzati.

Trattamento dei dati e salva su file Una volta estratti, i due cluster vengono aperti e le misure ottenute sui vari canali di fluorescenza vengono mandate alla funzione *Global Canali* (block diagram figura B.1.14).

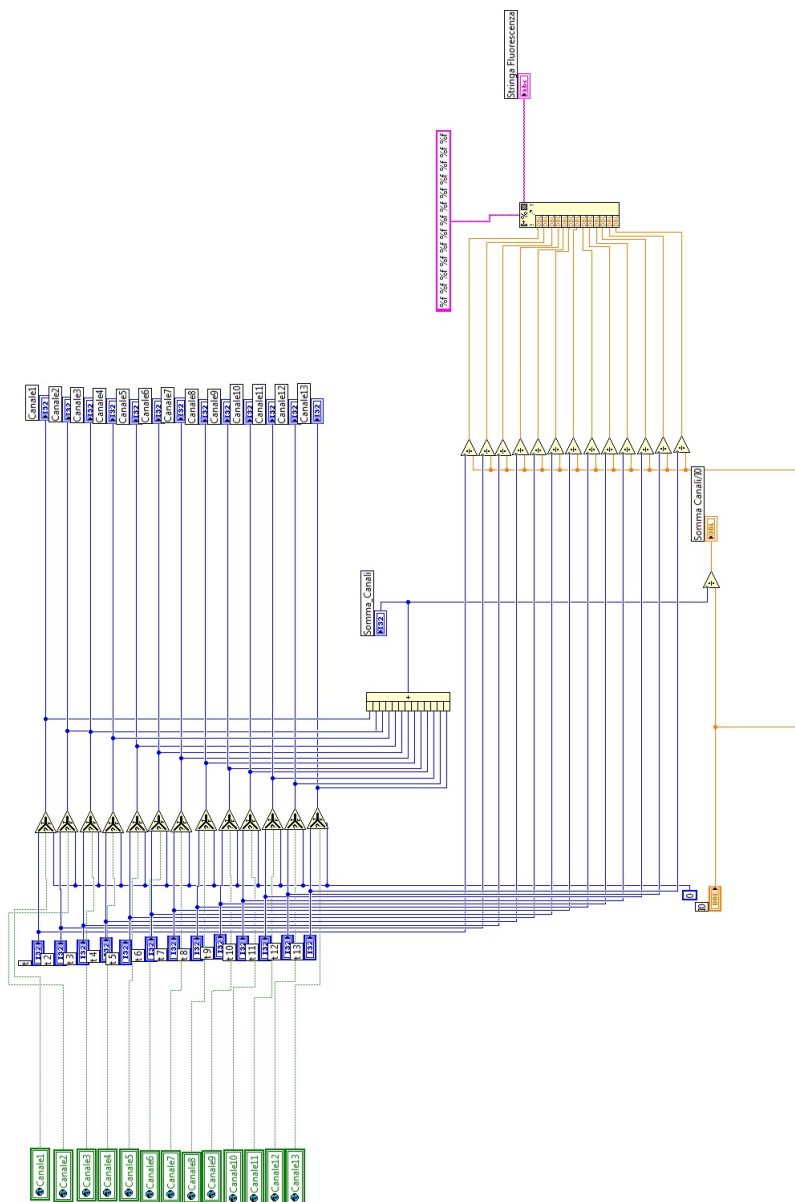


Figura B.1.14: Diagramma a Blocchi della Funzione Global Canali

Questa, somma il valore solo dei canali che si desidera visualizzare divisa per I_0 . Il valore dei singoli canali diviso sempre per l'intensità di corrente incidente viene invece concatenato in una stringa che verrà poi salvata sul file. Da notare il fatto che verranno riportate sul file le misure relative a tutti i canali e non solo quelle dei canali scelti per la visualizzazione. Successivamente nella funzione *XIA Scan Spec*, invece, vengono calcolati il valore del coefficiente di assorbimento per le due scansioni, la differenza tra i due valori ottenuti e la differenza tra le intensità di fluorescenza nelle stesse condizioni di angolo ed energia. Questi valori sono raccolti poi in dei e graficati nei plot del pannello frontale. Per finire avviene il salvataggio su file dei dati relativi alla posizione in questione e nel secondo file creato vengono salvati anche i valori delle differenze sia nello spettro in trasmissione che in quello di fluorescenza. Una volta terminato questo ciclo si può ritenere conclusa la

scansione.

B.2 Il Server

Il server costruito non fa altro che rispondere al client inviandogli dei dati acquisiti in precedenza. I dati in questione sono estratti da un file ottenuto da una scansione su un campione di ercinite. I dati vengono duplicati e inseriti in degli vettori in maniera tale da fornire alla corrispondente energia il valore letto da ogni singolo rilevatore. Visto che l'acquisizione avviene due volte, per poter notare una differenza tra le due scansioni, prima di inserire il dato duplicato, questo viene moltiplicato per uno più un numero casuale pesato tramite un parametro variabile sul pannello frontale. La differenza prodotta sullo spettro da una simile alterazione con un moltiplicatore di un millesimo è visibile nell'immagine B.2.1.

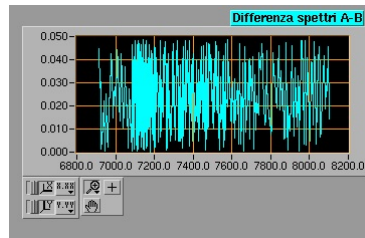


Figura B.2.1: Differenza tra gli spettri d'acquisizione inviati dal simulatore

Appendice C

Ulteriori Analisi dei Campioni di ZnOEP

Nella sezione 3.3.4 è stato definito il concetto di peso k . In questa appendice sono riportati i risultati dei fit con i valori di peso k rispettivamente 1 e 2. Nonostante il risultato migliore si ottenga per un k pari a tre è opportuno riportare quanto ottenuto con gli altri pesi k comuni

C.1 Campione in Bulk

Peso k pari ad 1 Eseguendo il fit con il KW pari ad uno si ottengono dei risultati abbastanza buoni con un fattore R di circa 0.025. Nelle figure C.1.1, C.1.2 e sono mostrati i confronti tra il fit ed i dati osservati nello spazio R ed in quello k .

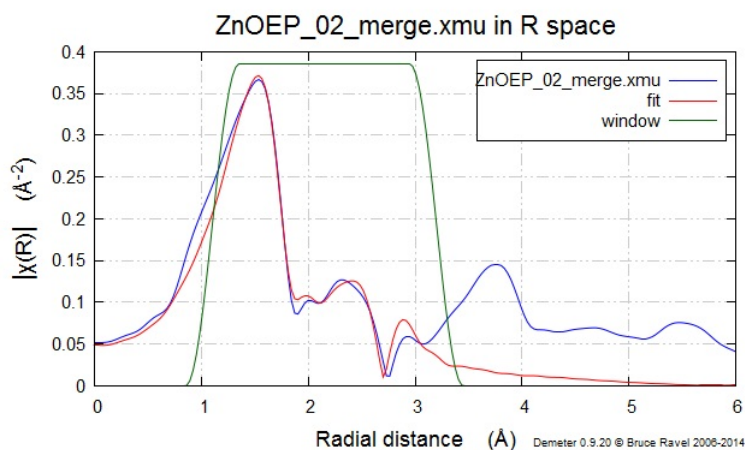


Figura C.1.1: Fit KW1 spazio R

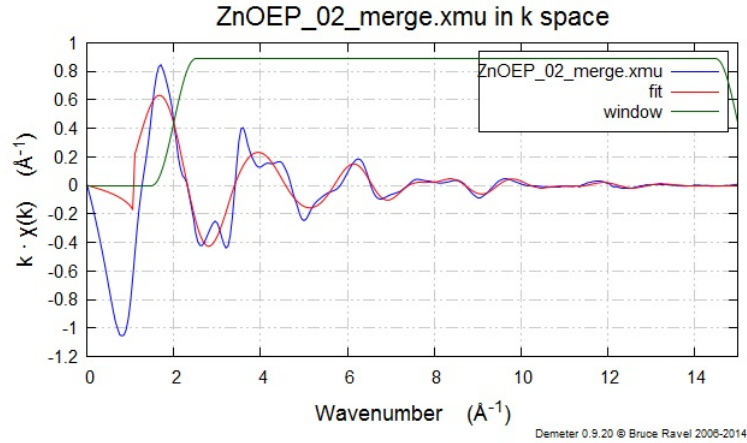


Figura C.1.2: Fit KW=1 spazio k

Da questo fit si ricavano i seguenti valori per i parametri strutturali indicati in tabella C.1.

$\sigma_{1^{a} shell}^2$	$\sigma_{2^{a} shell}^2$	σ_{tri1}^2	$\sigma_{3^{a} shell}^2$	S_0^2	ΔE_0	α
0.004 ± 0.002	0.004 ± 0.003	0.00 ± 0.05	0.08 ± 0.13	1.3 ± 0.2	4 ± 1	-0.023 ± 0.005

Tabella C.1: Parametri del Fit del Campione Bulk con kw pari ad uno

Peso k pari a 2 Aumentando il valore del peso k si ottengono i fit riportati nelle figure C.1.3 e C.1.4.

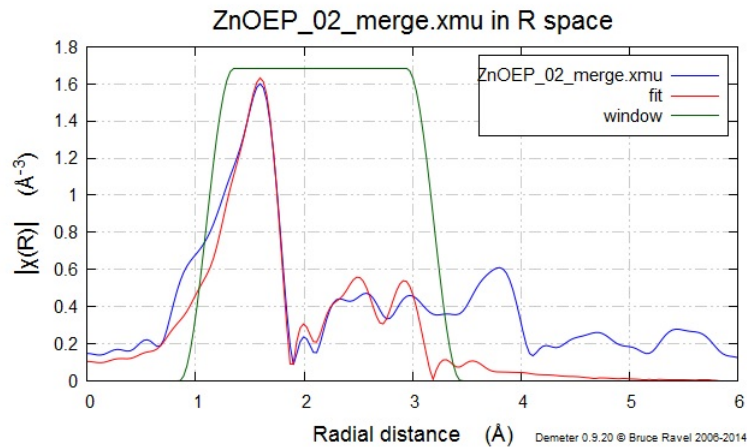


Figura C.1.3: KW=2 spazio R

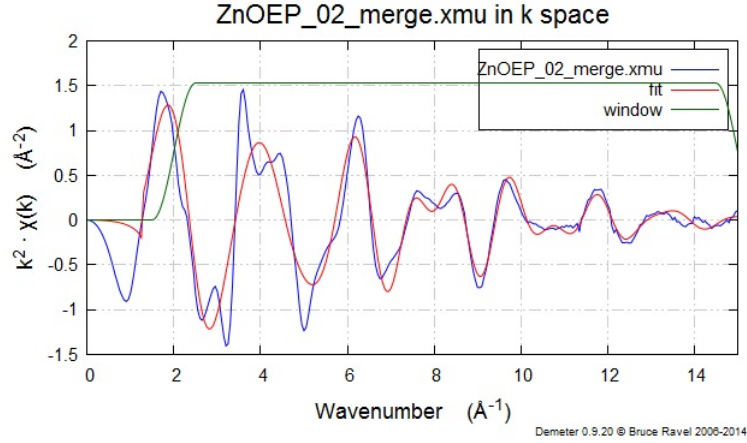


Figura C.1.4: KW = 2 spazio k

In questo caso il fit sembra meno buono con un fattore R di 0.03, tuttavia i valori dei parametri risultano più ragionevoli e affetti da minore incertezza come visibile in tabella C.2 .

$\sigma_{1^{a\ shell}}^2$	$\sigma_{2^{a\ shell}}^2$	σ_{tri1}^2	$\sigma_{3^{a\ shell}}^2$	S_0^2	ΔE_0	α
0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.002	0.032 ± 0.013	0.001 ± 0.002	1.13 ± 0.12	6.0 ± 0.8	-0.018 ± 0.002

Tabella C.2: Parametri del Fit del Campione Bulk con kw pari ad uno

In conclusione si può affermare che i fit ottenuti con peso k diverso da tre presentano in genere un disaccordo maggiore tra misure e modello teorico. I parametri strutturali ricavati sono ragionevoli anche in questi due casi, ma soprattutto per l'analisi con kw pari ad uno presentano un'incertezza molto elevata.

C.2 I Film Sottili

Peso k pari ad 1: Eseguendo il fit con un valore di KW pari ad uno delle varie misure prese sui film sottili si ottengono i fit mostrati nelle figure C.2.1 e C.2.2, mentre i parametri strutturali ed il fattore R per ogni serie di misure sono riportati nella tabella C.3.

Serie di Misure	α	$\sigma_{1^{a\ shell}}^2$	$\sigma_{2^{a\ shell}}^2$	σ_{tri1}^2	S_0^2	ΔE_0	Fattore R
ZnOEP_tf1_FTObuio02:	-0.028 ± 0.013	0.001 ± 0.006	0.004 ± 0.011	0.00 ± 0.02	1.1 ± 0.4	5 ± 2	0.025
ZnOEP_tf2_ann15_0101.dat	-0.05 ± 0.01	0.006 ± 0.011	0.07 ± 0.08	-	1.5 ± 0.9	1 ± 3	0.01
ZnOEP_tf2_ann25_0101	-0.032 ± 0.016	0.000 ± 0.008	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.04	1.0 ± 0.5	4 ± 3	0.02
ZnOEP_tf2_ann35_0101	-0.038 ± 0.016	0.003 ± 0.008	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.04	1.2 ± 0.5	3 ± 3	0.015
ZnOEP_tf2_ann60_0101	-0.031 ± 0.015	0.007 ± 0.008	0.006 ± 0.010	0.003 ± 0.015	1.1 ± 0.5	3 ± 2	0.016
ZnOEP_tf2_ann70_0101	-0.034 ± 0.013	0.006 ± 0.008	0.004 ± 0.009	0.001 ± 0.017	1.1 ± 0.5	2 ± 2	0.016

Tabella C.3: Parametri del fit con campione in film sottile kw 1

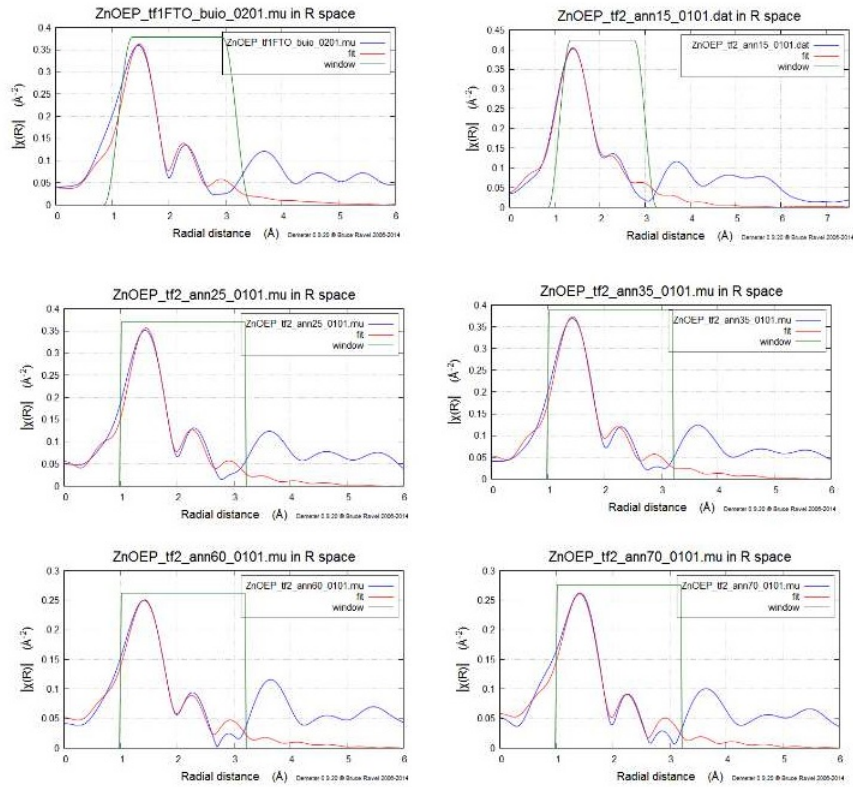


Figura C.2.1: Risultati fit spazio R con kw1

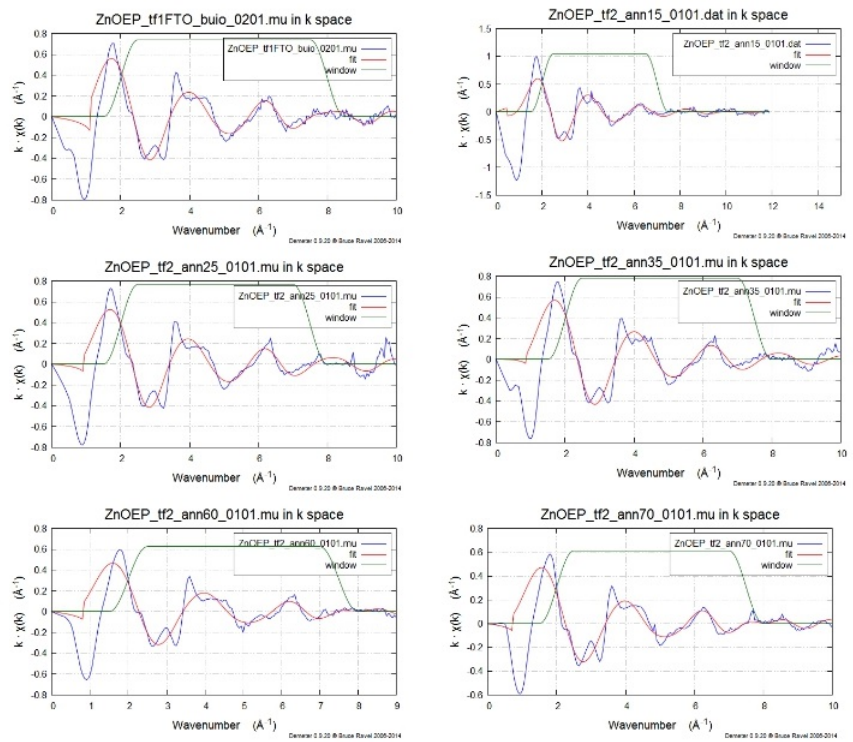


Figura C.2.2: Risultato dei fit nello spazio k con kw pari ad 1

Peso k pari a 2: Impostando a due il valore del peso k si ottengono i fit riportati nelle figure C.2.3 e C.2.4, mentre i parametri strutturali sono visibili nella tabella C.4. Come nel caso del campione in bulk i fit sembrano molto ragionevoli anche per bassi valori del peso k con un fattore R in media minore di 0.02. Facendo un rapido riassunto si può notare che i risultati del fit nel caso dei film sottili sembrano essere migliori che nel caso del campione in bulk. Va comunque ricordato che il fit del bulk è stato esteso ad un intervallo di valori di k decisamente più ampio di quello utilizzato per i film sottili. Questo essenzialmente perché è stato misurato in trasmissione, dunque presenta uno spettro molto meno rumoroso rispetto ai film sottili misurati in fluorescenza.

Serie di Misure	α	$\sigma_{1\alpha_{shell}}^2$	$\sigma_{2\alpha_{shell}}^2$	σ_{tri1}^2	S_0^2	ΔE_0	Fattore R
ZnOEP_tf1_FTObuio02	-0.024 ± 0.008	0.003 ± 0.005	0.003 ± 0.006	0.005 ± 0.010	1.1 ± 0.4	6 ± 2	0.019
ZnOEP_tf2_ann15_0101	-0.04 ± 0.01	0.003 ± 0.007	0.04 ± 0.04	-	1.3 ± 0.6	2 ± 3	0.01
ZnOEP_tf2_ann25_0101	-0.028 ± 0.009	0.003 ± 0.006	0.005 ± 0.008	0.007 ± 0.016	1.2 ± 0.5	4 ± 2	0.02
ZnOEP_tf2_ann35_0101	-0.03 ± 0.01	0.005 ± 0.006	0.008 ± 0.009	0.01 ± 0.02	1.4 ± 0.5	4 ± 2	0.018
ZnOEP_tf2_ann60_0101	-0.029 ± 0.008	0.009 ± 0.006	0.004 ± 0.005	0.002 ± 0.010	1.2 ± 0.4	3 ± 2	0.014
ZnOEP_tf2_ann70_0101	-0.030 ± 0.008	0.006 ± 0.006	0.003 ± 0.005	0.001 ± 0.010	1.0 ± 0.3	3 ± 2	0.014

Tabella C.4: Parametri dei fit del campione in film sottile con kw 2

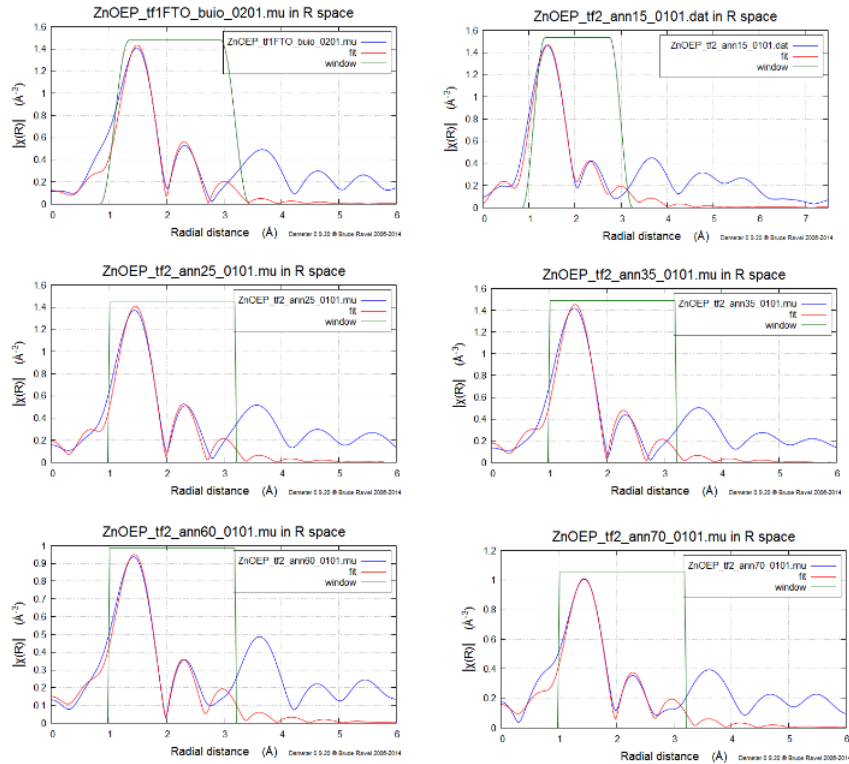


Figura C.2.3: Risultati del fit con kw pari a 2 nello spazio R

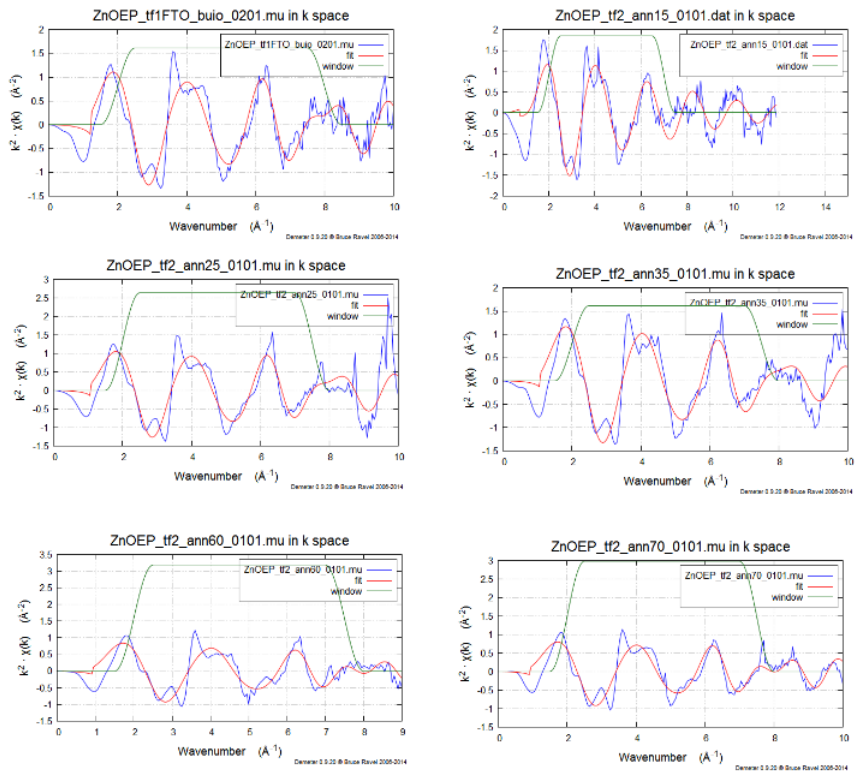


Figura C.2.4: Risultati fit con kw pari a 2 nello spazio k

Bibliografia

- [1] Fabrizio Bardelli. *Local structural properties of magnetoresistive materials*. PhD thesis, University Joseph Fourier - Grenoble, 2006.
- [2] J. A. Bearden and A. F. Burr. Reevaluation of x-ray atomic energy levels. *Rev. Mod. Phys*, 1967.
- [3] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I: General Principles*. 1978.
- [4] L. Chen. *XAS and XES; theory and applications*. John Wiley and Sons, to appear in 2015.
- [5] Majed Chergui. Picosecond and femtosecond x-ray absorption spectroscopy of molecular systems. *Acta Crystallographica Section A*, 66, 2010.
- [6] Majed Chergui and Ahmed H. Zewail. Electron and x-ray methods of ultrafast structural dynamics: Advances and applications. *ChemPhysChem*, 10:28–43, 2009.
- [7] P. Fornasini. *Synchrotron Radiation*. Springer, 2015.
- [8] J. C. Fuggle and N. Martensson. Core-level binding energies in metals,. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 1980.
- [9] Jin-Song Hu Heng-Xing Ji and Li-Jun Wan. ZnO based phototransistor: signal amplification and light-controlled switch. *Chemical Communications*, 2008.
- [10] M.P. Prange A.P. Sorini Y. Takimoto F.D. Vila J.J. Rehr, J.J. Kas. Ab initio theory and calculations of x-ray spectra. *Comptes Rendus Physique*, 2009.
- [11] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, and B.M. Kincaid. Extended x-ray absorption fine structure—its strengths and limitation as a structural tool. *Review of Modern Physics*, 1981.
- [12] D. Haskel J. J. Rehr E. A. Stern M. Newville, B. Ravel and Y. Yacoby. Analysis of multiple-scattering xafs data using theoretical standards. *Physica B*, 1995.
- [13] Anna V. Poiarkova. *X-ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factors*. PhD thesis, University of Washington, 1999.

- [14] Mauro Rovezzi. *Study of the local order around magnetic impurities in semiconductors for spintronics*. PhD thesis, University Joseph Fourier - Grenoble, 2009.

- [15] Dale E. Sayers, Edward A. Stern, and Farrel W. Lytle. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1204–1207, nov. 1971.