Misure di soglie di assorbimento di elementi con basso numero atomico utilizzando raggi X molli

Tutori:

A. Balerna, A. Grilli, V. Sciarra

INFN - Laboratori Nazionali di Frascati 1 - 3 Ottobre 2007

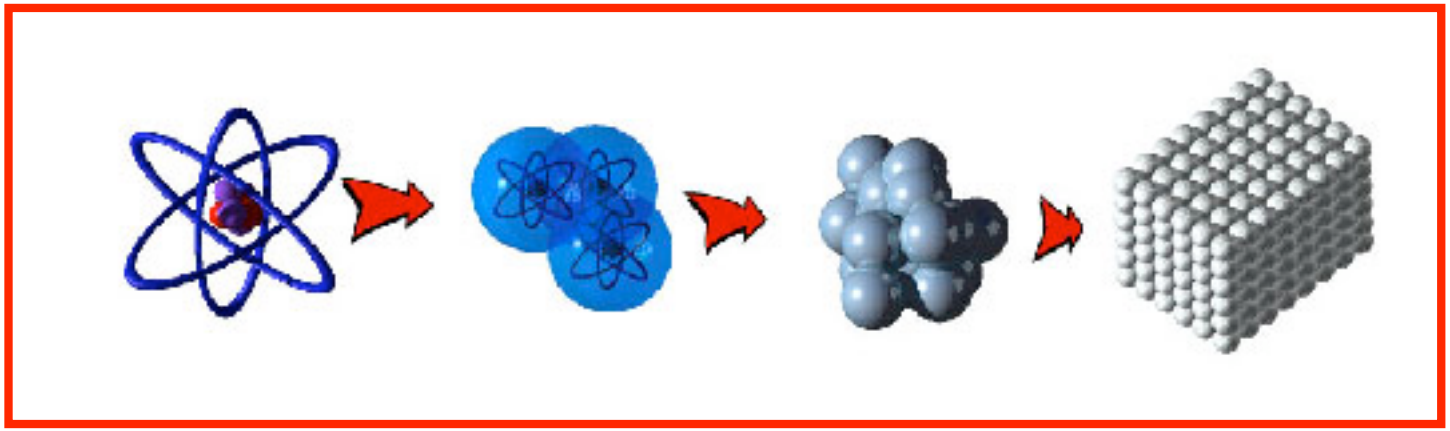
Incontri di fisica

Sommario

- **Introduzione**
- **La luce di sincrotrone**
- **Applicazioni**
- **‘Linee di luce’ o beamlines**
- **‘Linea di luce’ Daϕne-L DXR1**
- **Interazione radiazione-materia**
- **Assorbimento e informazioni strutturali**
- **Cenni di analisi dei dati**

Introduzione

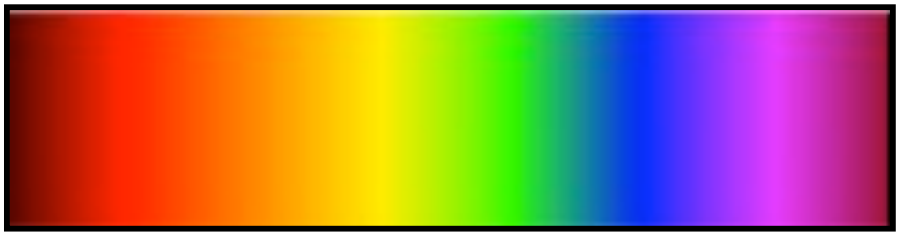
Studiare la **struttura della materia**, composta di atomi di vario tipo, significa **ottenere informazioni** sulle sue **proprieta' elettroniche**, **strutturali** e **magnetiche**.



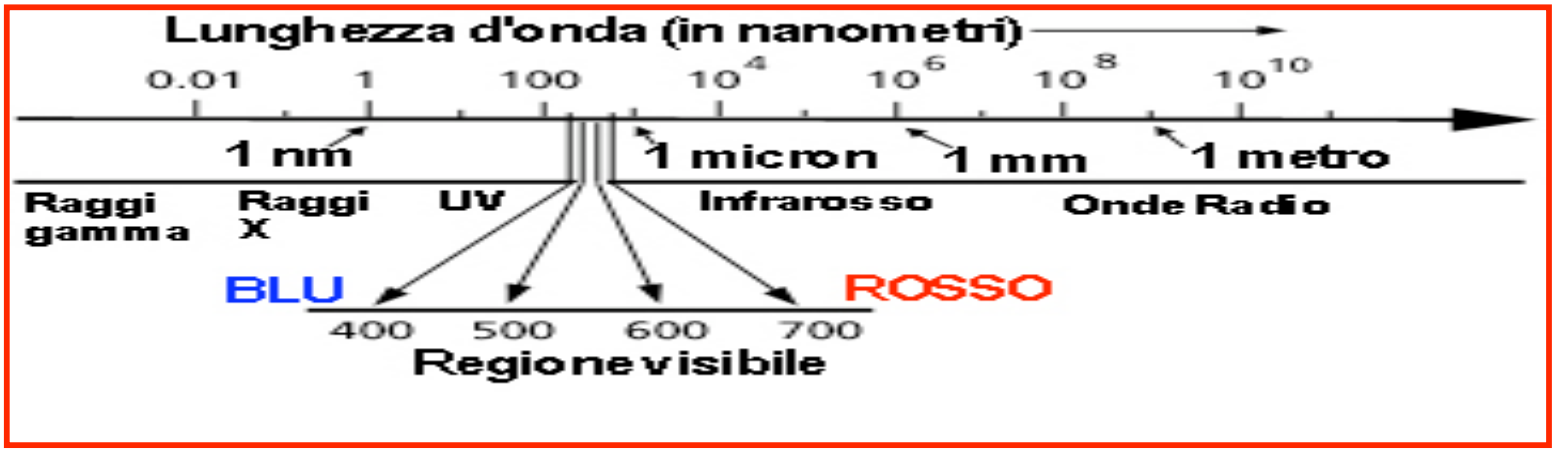
Da sempre la **radiazione elettromagnetica** ha costituito per l'uomo l'elemento piu' importante per la conoscenza dell'universo che lo circonda. Nello studio della struttura della materia, la '**luce di sincrotrone**' e' importante per aiutarci a 'vedere'.

La luce

La luce nella sua normale accezione e' quella parte dello spettro elettromagnetico (insieme di tutti i tipi di radiazione) che e' visibile dall'occhio umano.



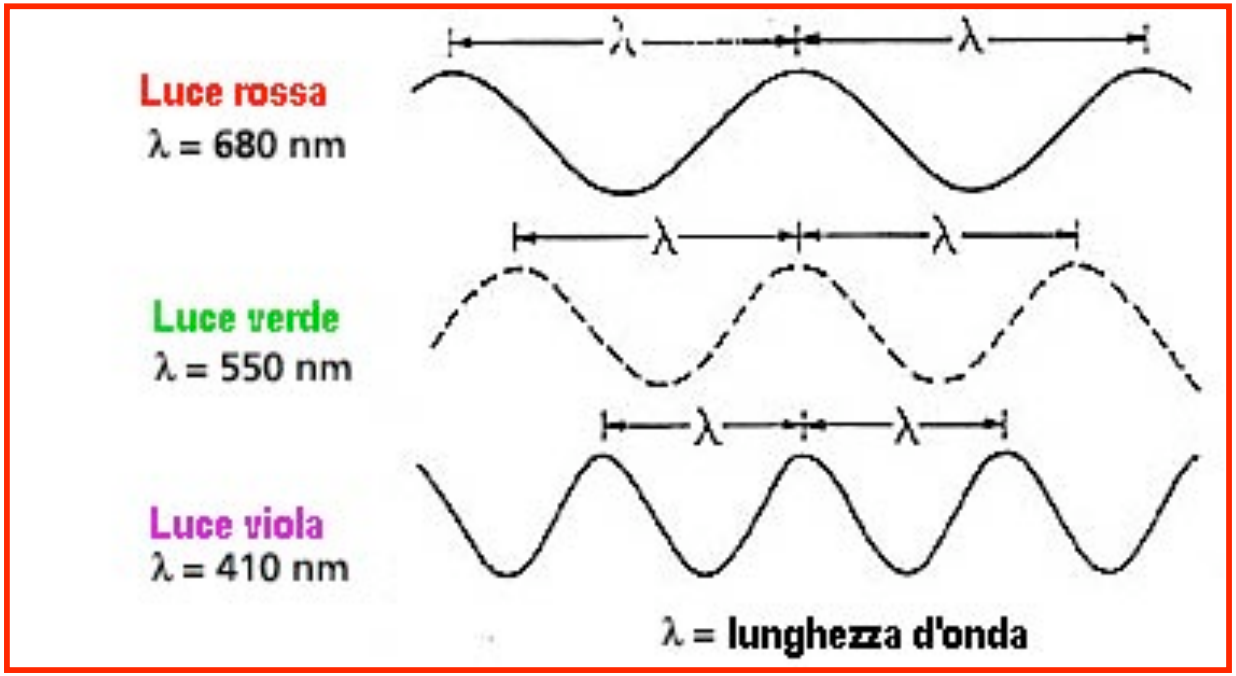
Di fatto la luce visibile e' solo una piccola parte dello spettro elettomagnetico. Le altre parti dello spettro sono note come onde radio, microonde, radiazione ultravioletta, raggi X e raggi gamma.



Radiazione,luce e onde

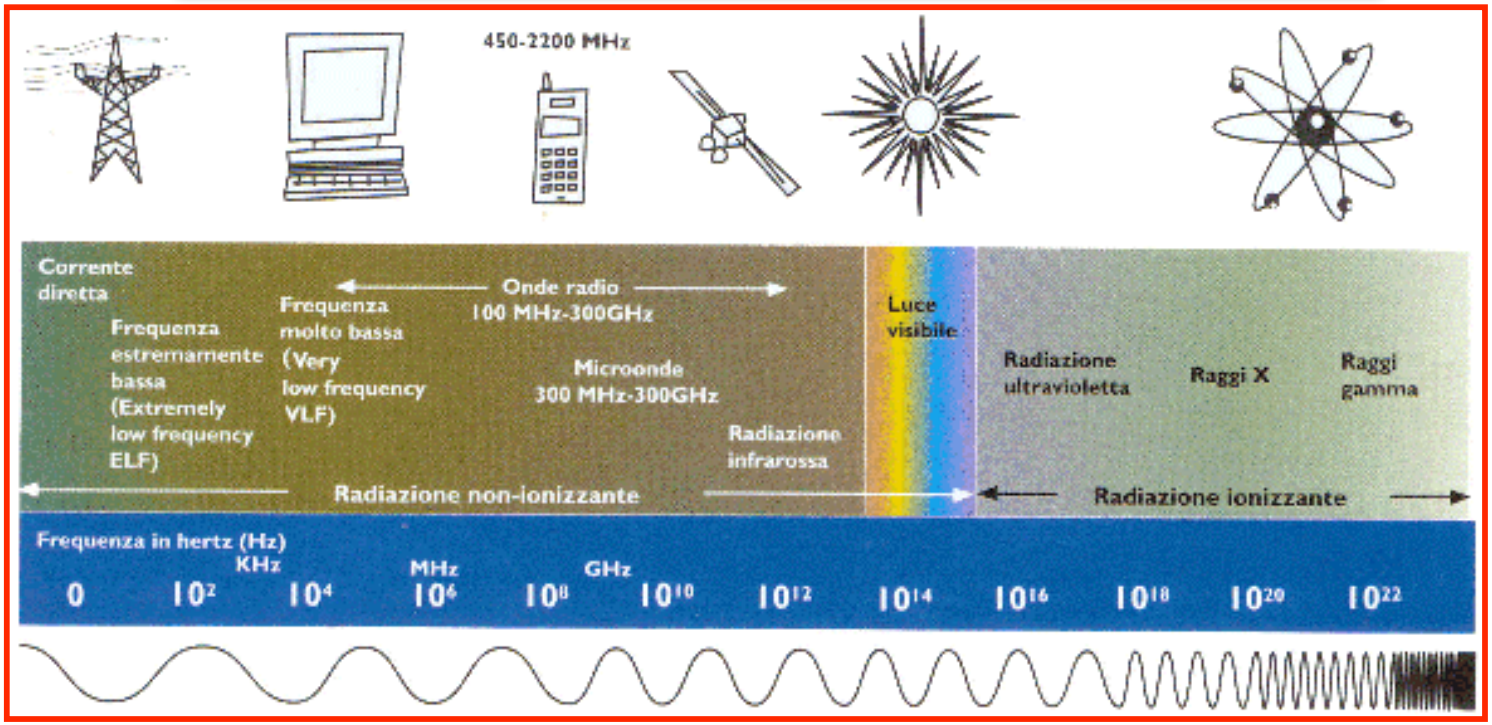
I vari tipi di radiazione rappresentano in senso piu' ampio particolari tipi di luce classificati in base alle loro definite frequenze e lunghezze d'onda associate.

La lunghezza d'onda è la distanza tra due creste consecutive di un'onda sinusoidale, essa viene rappresentata con la lettera greca *lambda* (λ) e la sua unità di misura è il nanometro (unità di lunghezza ed è pari a 10^{-9} m ossia un miliardesimo di metro).



I nostri occhi percepiscono i cambiamenti di frequenza della luce visibile, attivando la percezione cerebrale, sotto forma di cambiamenti di colore

Spettro elettromagnetico



Lo spettro elettromagnetico è costituito da un insieme *continuo* di ***frequenze (ν)***.
La **frequenza** o numero di oscillazioni effettuate dall'onda nell'unità di tempo, si misura in Hertz (Hz). Connessa con la frequenza è la ***lunghezza d'onda (λ)***:

$\lambda\nu = c$ dove ***c*** e' la ***velocita' della luce.***

Queste due grandezze sono connesse con l'**energia** trasportata dall'onda: l'**energia** associata alla radiazione elettromagnetica è infatti **direttamente proporzionale alla frequenza**.

Energia

La radiazione e' quindi un'onda elettromagnetica, ossia un campo elettromagnetico oscillante, che si propaga trasportando energia.

L' energia si misura in **eV** - electron volt definito come l'energia cinetica guadagnata da un elettrone passando in una differenza di potenziale di un Volt.

$1\ eV = 1.602 \times 10^{-19}$ Joules

Il successo di un lavoro di ricerca dipende in molti casi dall'uso della corretta energia o lunghezza d'onda per il particolare studio che si vuole attuare.

Sorgente ideale

Una sorgente ideale per molti studi legati alla struttura della materia dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

alta intensita' luminosa

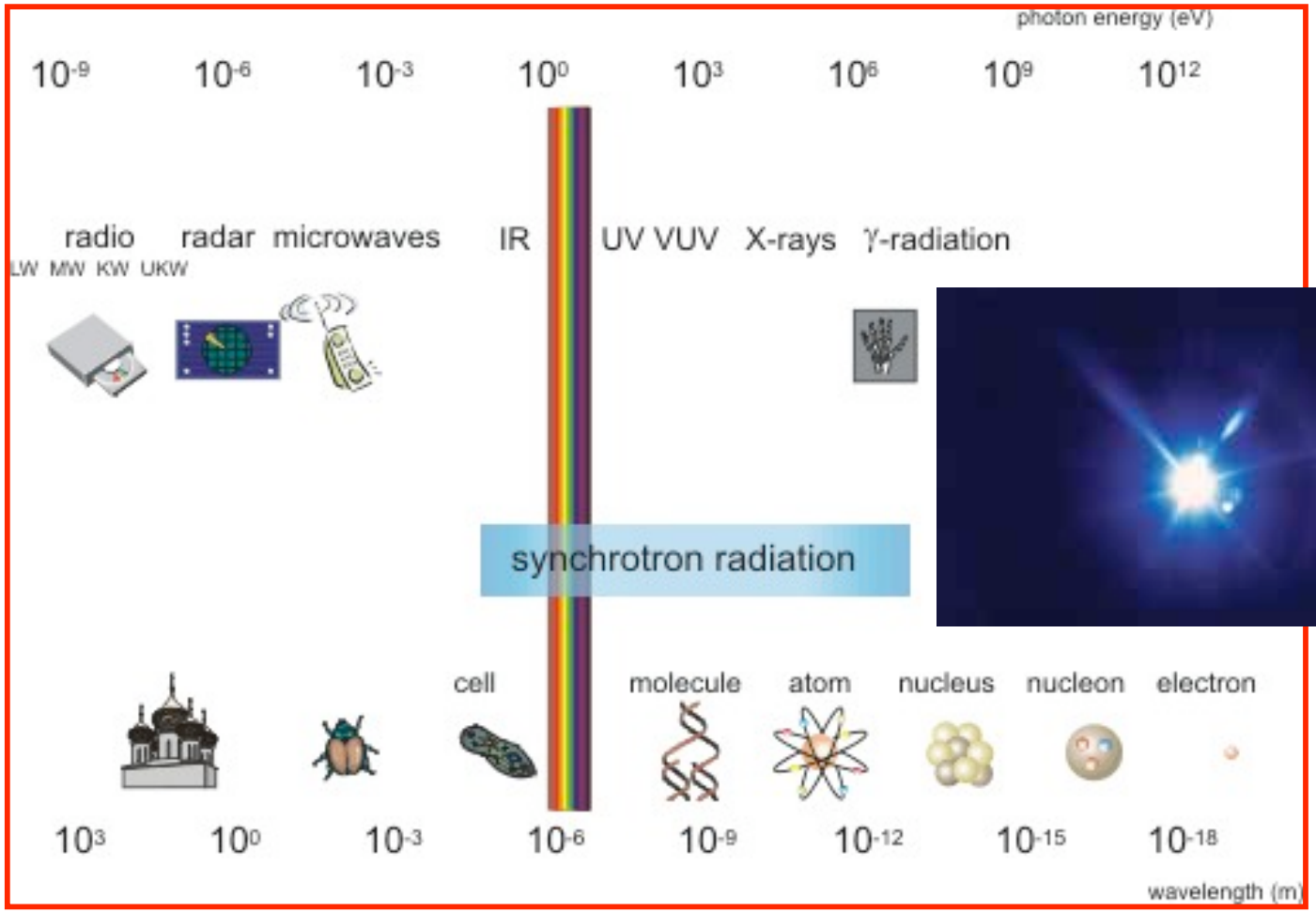
larghissimo spettro di frequenze con possibilita' di selezionare tra queste la frequenza desiderata mantenendo perlomeno una ragionevole intensita'

facile scelta della polarizzazione

un certo grado di coerenza

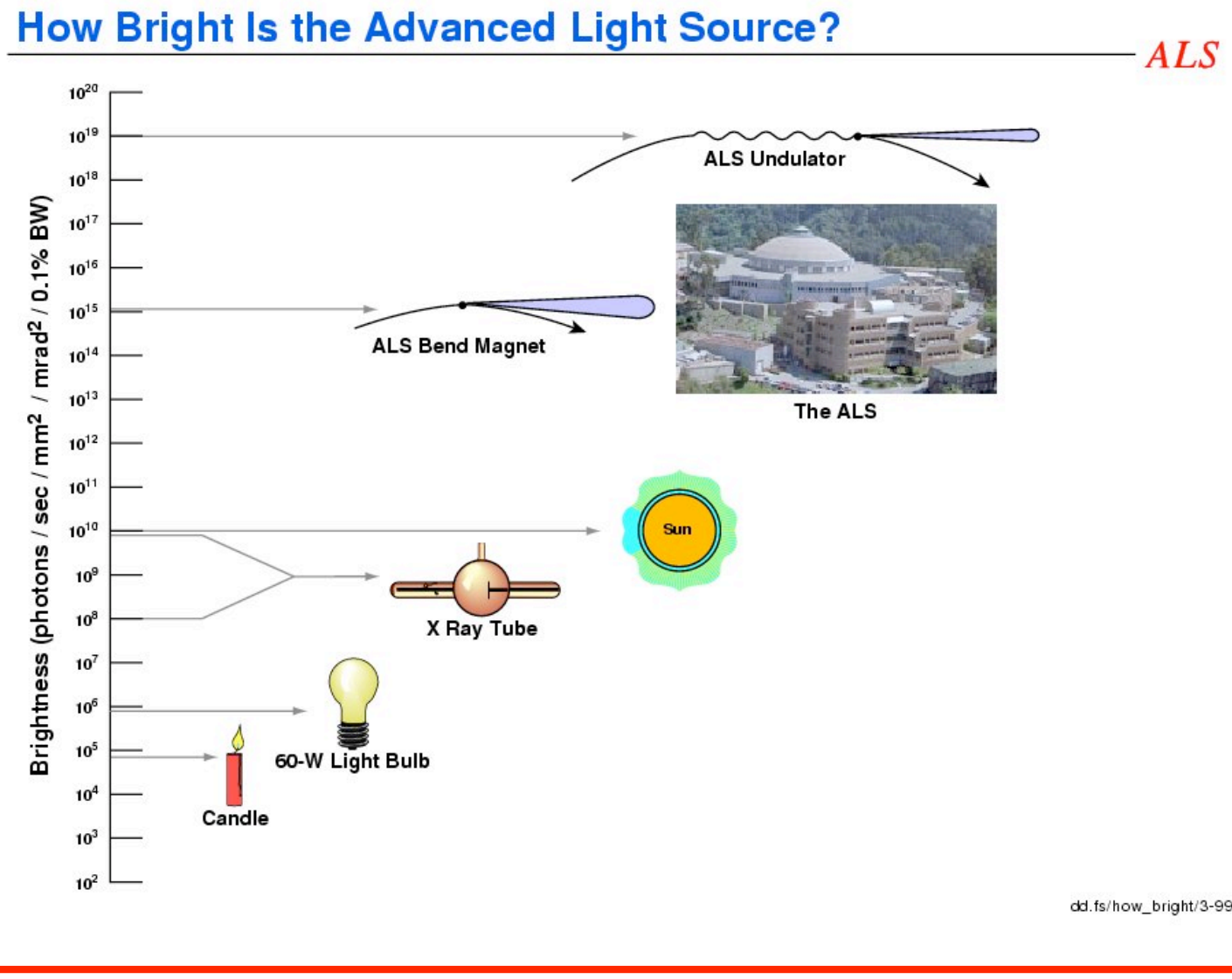
collimazione etc.

Cosa e' la luce di sincrotrone?



La **luce o radiazione di sincrotrone** permette di 'vedere' molte cose perche' di fatto e' una **radiazione molto intensa** con una **banda di emissione larga** che puo' andare **dall'infrarosso ai raggi x** duri.

Brillanze a confronto



Brillanza o **flusso** (numero di fotoni emessi nell'unita' di tempo in una determinata regione spettrale) **per angolo solido e unita' di superficie** della sorgente

Emissione di una particella carica accelerata

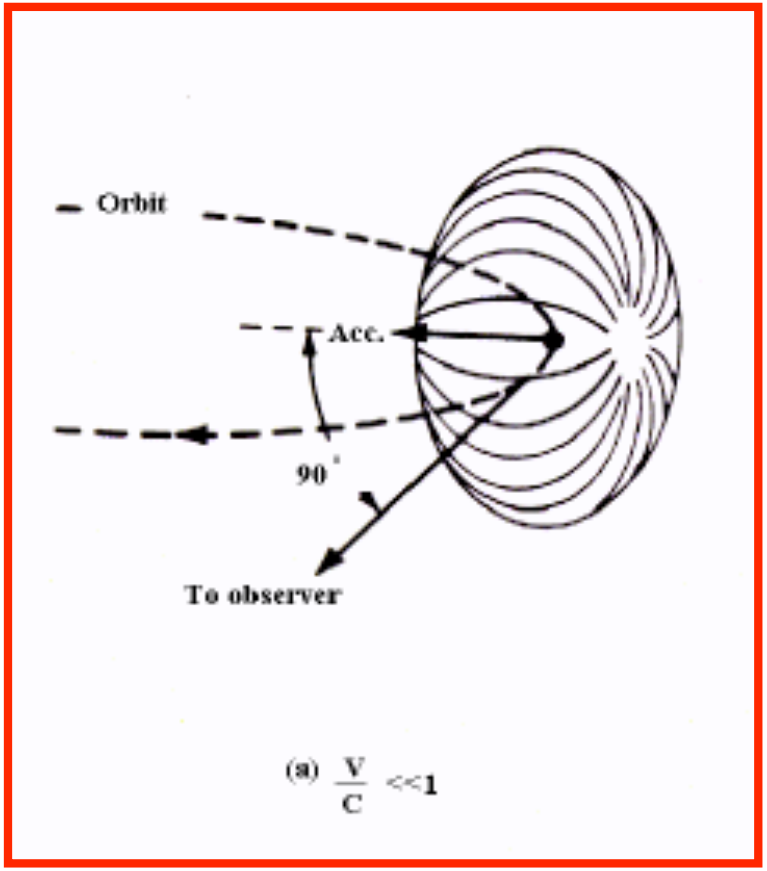
Una **particella carica**, tipo elettrone o protone, **accelerata**, **emette radiazione elettromagnetica**.

Larmor, nel 1897, aveva ricavato, a partire dall'elettrodinamica classica, la formula che esprime la potenza irradiata da una **particella accelerata non relativistica**

$v << c$ o $v/c << 1$

v = velocita' della particella

c = velocita' della luce



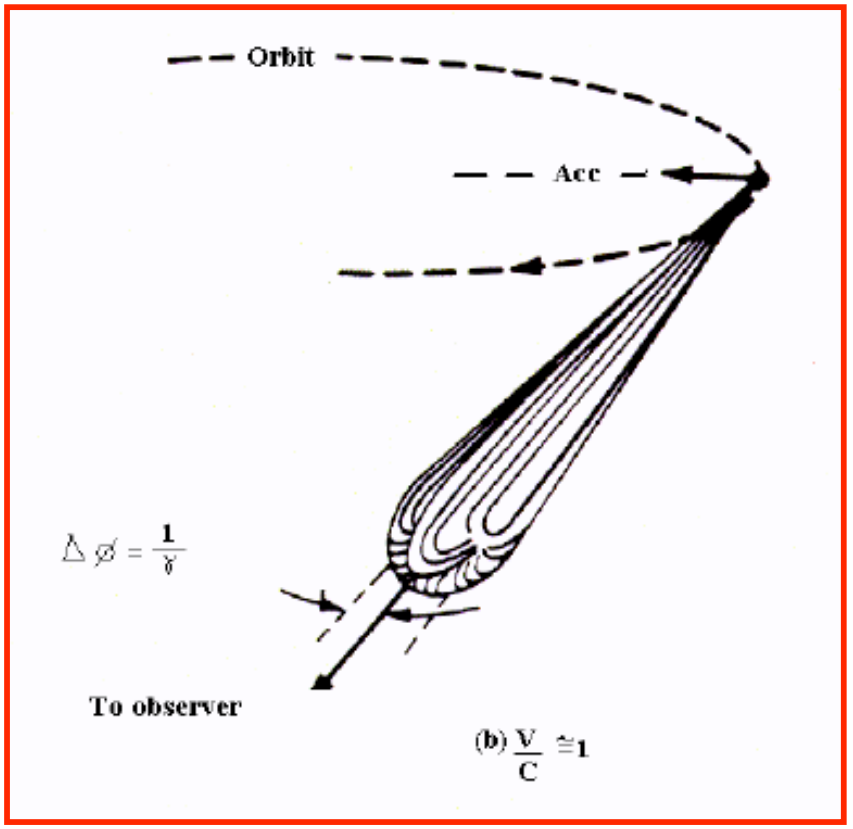
P - potenza integrata su tutto l'angolo solido a - accelerazione e - carica

$$P = 2\, e^2\, a^2/(3c^3) \quad [W]$$

Luce di sincrotrone

Quando **particelle cariche**, si muovono a **velocita' vicine a quelle della luce**, su una traiettoria curva, le particelle emettono radiazione elettromagnetica nota come **luce di sincrotrone**.

La radiazione e' emessa nella direzione del moto, in uno **stretto cono tangente** all'orbita degli elettroni. Piu' **alta e' l'energia cinetica (E) degli elettroni piu' stretto e' il cono** di emissione e lo spettro di radiazioni emesso si sposta verso piu' alte energie.

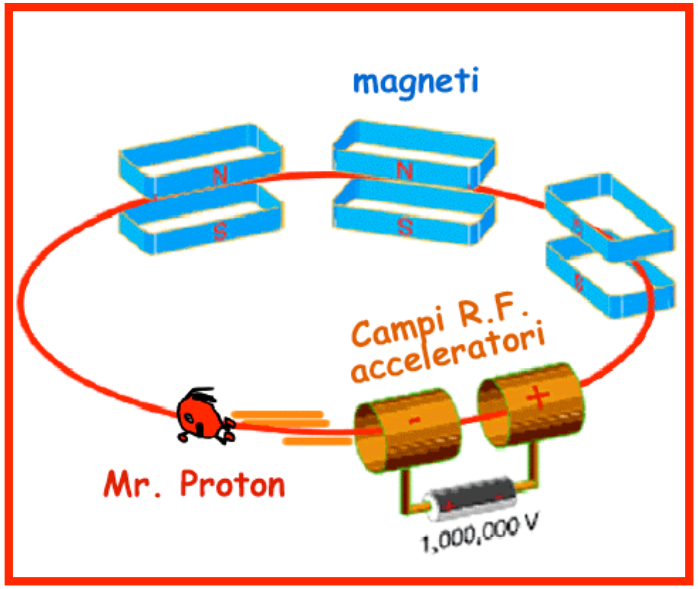


$$P_{rad} = \frac{2}{3}\frac{Q^2 c}{R^2}\left[\frac{E}{mc^2}\right]^4$$

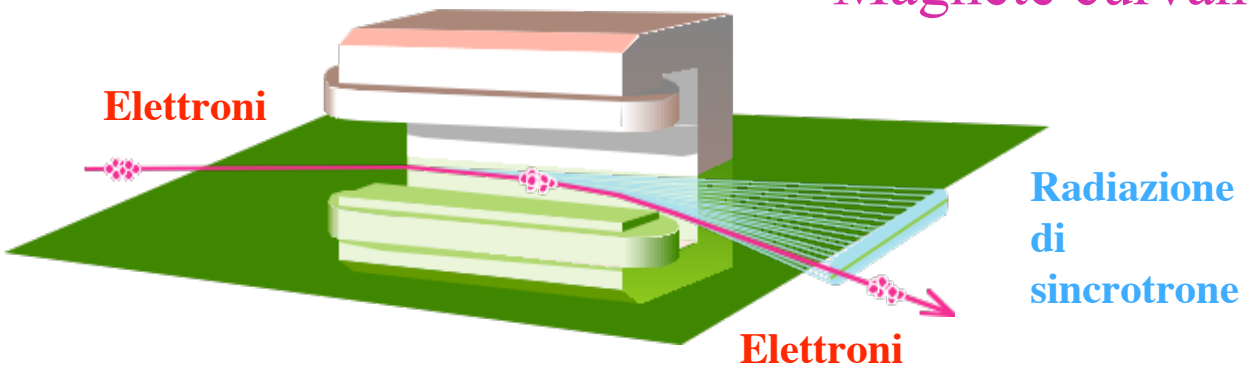
La potenza dipende dalla massa (*m*) e dall'energia della particella(*E*) e dal raggio di curvatura della traiettoria (*R*)

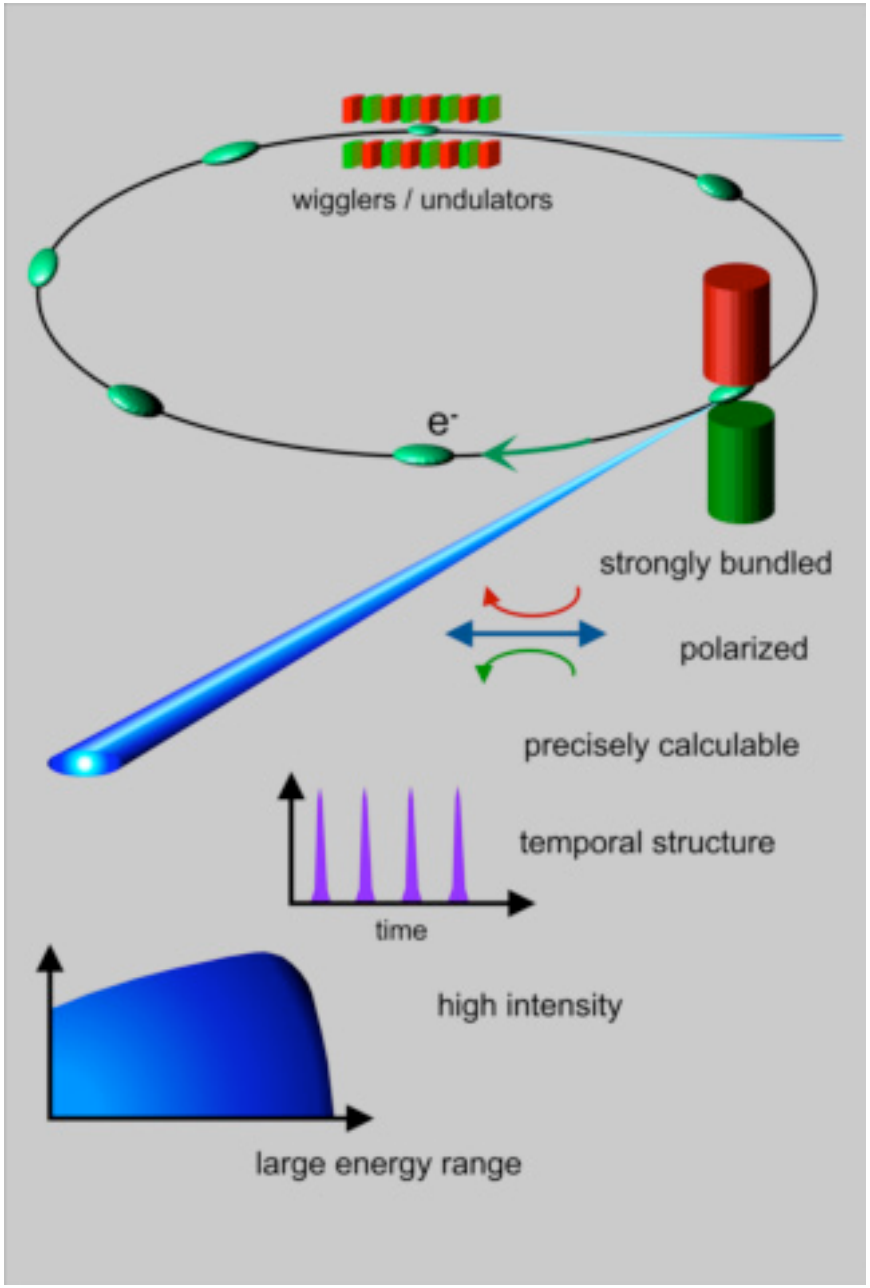
Sincrotroni o acceleratori di particelle

I **sincrotroni** sono degli **acceleratori circolari**. Le particelle cariche vengono **accelerate per mezzo di campi elettrici** e vengono mantenute sulle orbite circolari quindi **deflesse campi magnetici**. Le particelle sono confinate in un anello in cui c'e' ultra alto vuoto.

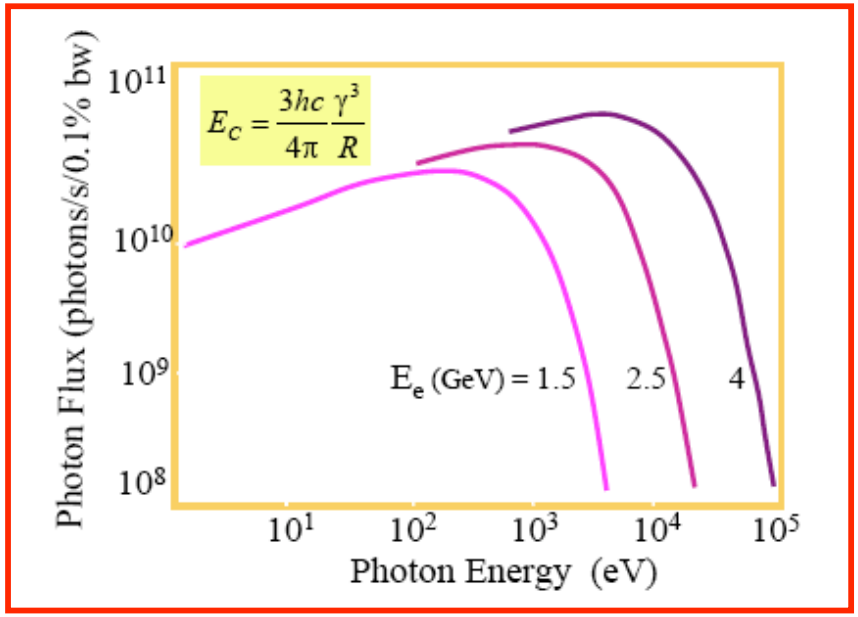


Magnete curvante

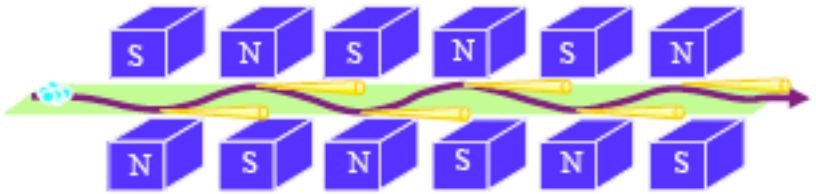


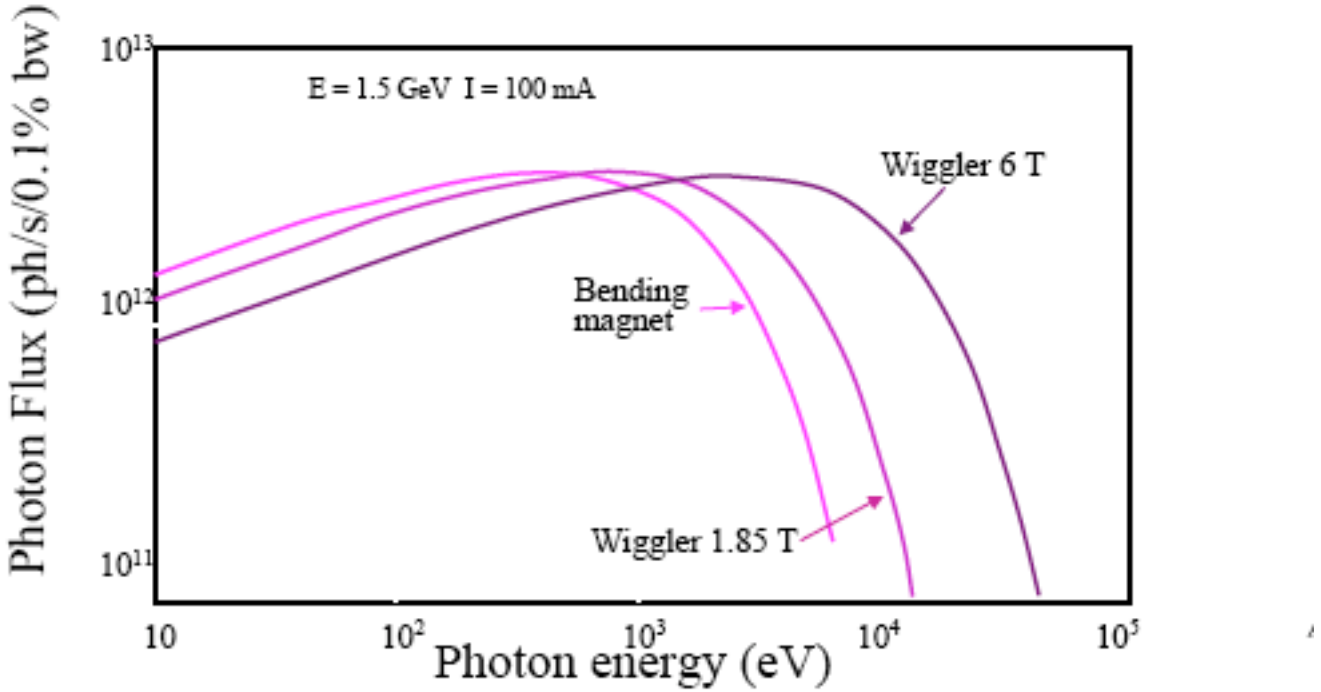


Proprieta' della Luce di Sincrotrone



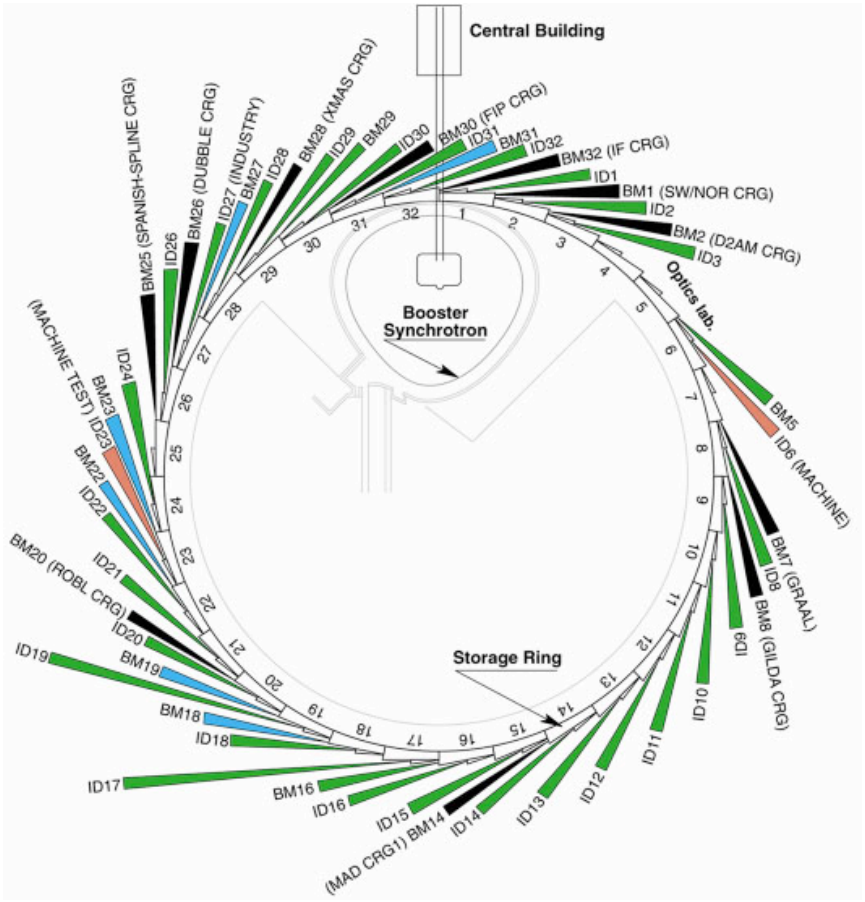
Magneti Wiggler





Il **flusso** e **la brillanza della radiazione emessa possono essere aumentati**, mediante **'insertion devices'** (ID) (tipo **wigglers** o ondulatori multipolari) che vengono installati in tratti rettilinei dell' anello (sezioni diritte) opportunamente ricavate tra i vari magneti curvanti.

Acceleratori dedicati



Synchrotron facility

A partire dagli anni ‘70 la luce di sincrotrone ha **trovato numerose applicazioni** e sono stati anche costruiti **acceleratori dedicati al suo uso**.

DAΦNE Frascati

DAΦNE

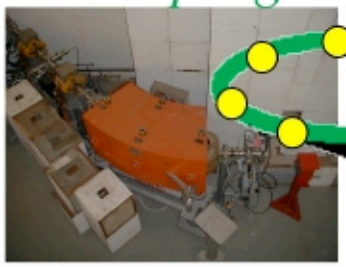
e^+e^-

C = 97 m

E = 0.51 GeV

(Φ)

Damping ring



Test beam

Main rings

DAFNE-Light

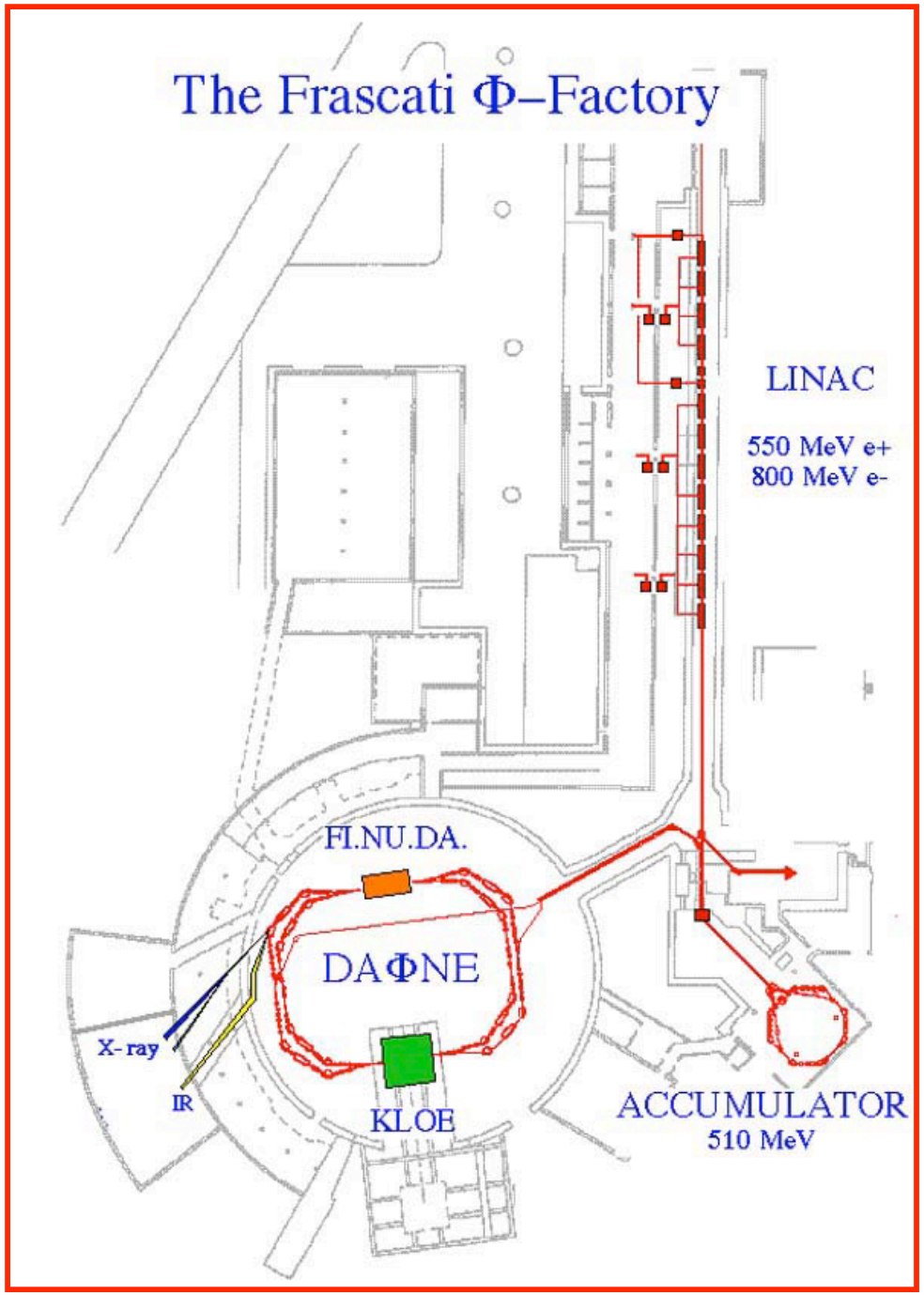
Linac

DEAR

&

FINUDA

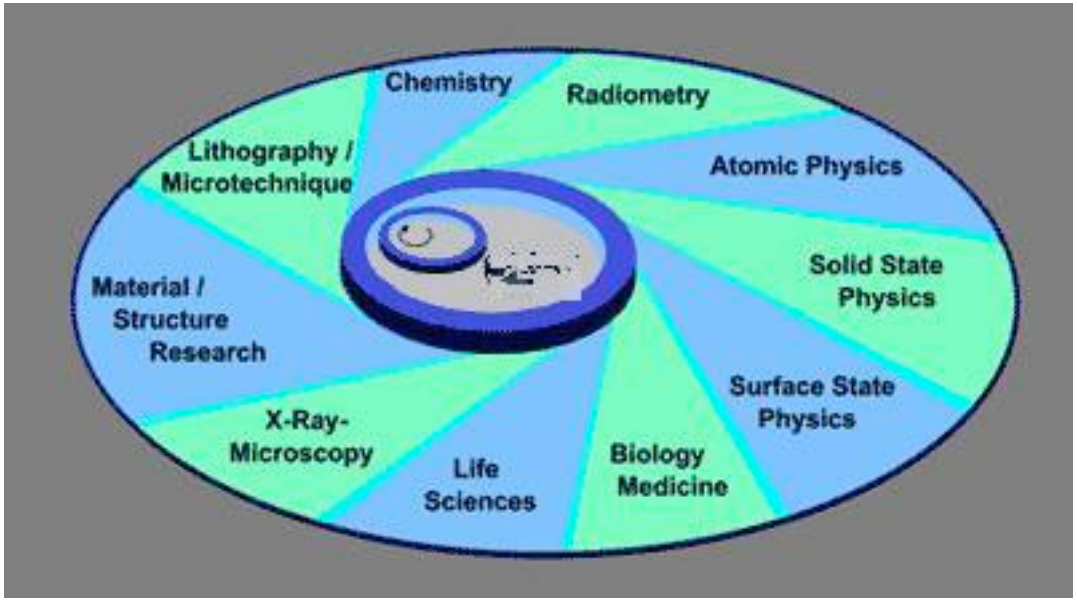
Visione schematica del laboratorio DAΦNE - Luce



Applicazioni

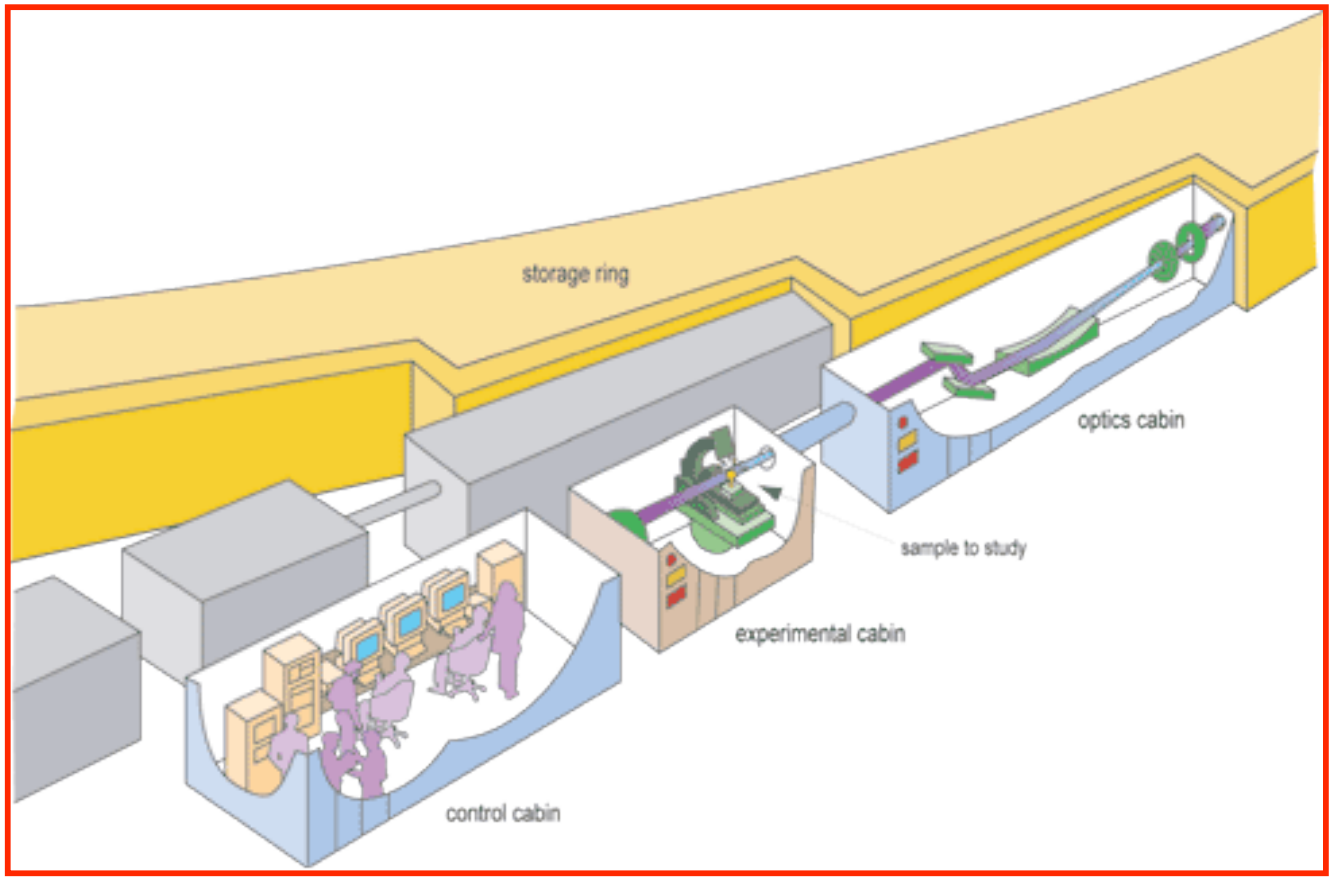
La **luce di sincrotrone** viene utilizzata per lo **studio delle proprieta' dei materiali**, ad esempio magnetici o superconduttori, per l'analisi di **strutture biologiche**, quali proteine e virus, nel campo della **microelettronica** e **micromeccanica** e anche in **medicina**.

- **Chimica**
- **Fisica Atomica**
- **Fisica dello Stato Solido**
- **Medicina**
- **Biologia**
- **Scienze dell'ambiente**
- **Scienze dei materiali**



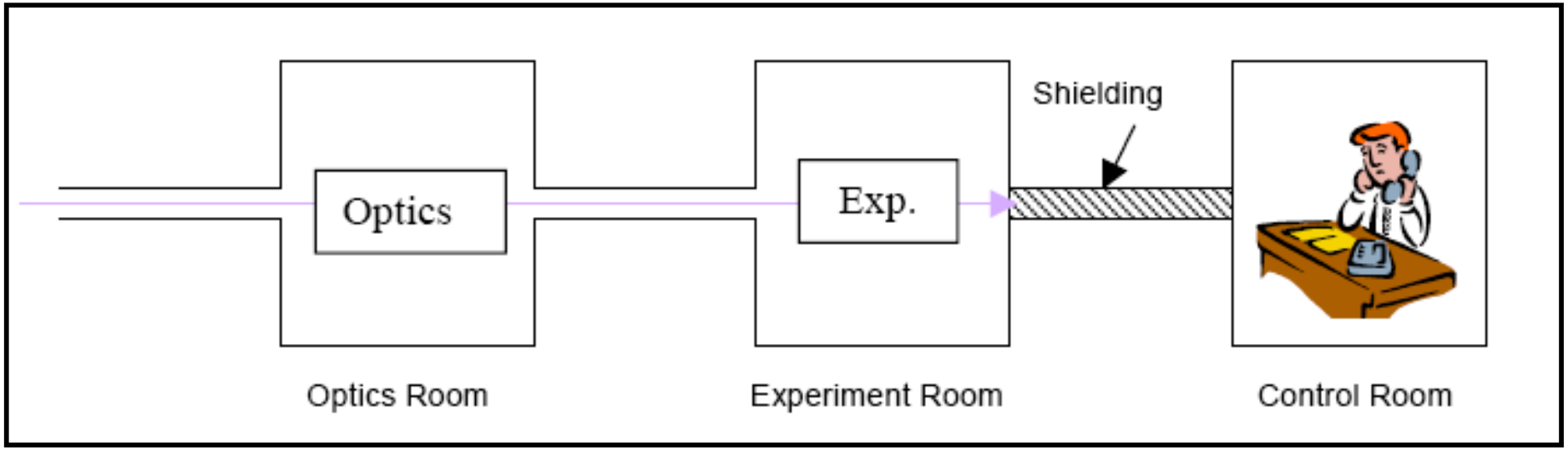
Linee di luce o beamlines

La radiazione emessa da magneti curvanti,ondulatori e wiggler puo' essere ulteriormente 'specializzata' al tipo di attivita' di ricerca sperimentale o applicazione tecnologica che si intende svolgere.



I **sistemi ottici** che trasportano, focalizzano e rendono monocromatico il fascio prima che raggiunga la **camera sperimentale** (**linee di luce o beamlines**) sono costruiti in modo da fornire fotoni con caratteristiche specifiche per gli esperimenti progettati.

Beamline visione schematica



Linee di luce o beamlines

I parametri di interesse ossia intervallo di energie, risoluzione energetica, polarizzazione, coerenza, flusso, dimensioni dello spot, etc. non sono tutti ottimizzabili contemporaneamente.

Per un dato esperimento si potra' desiderare di:

1) **minimizzare il tempo di acquisizione** (studio di fenomeni cinetici)

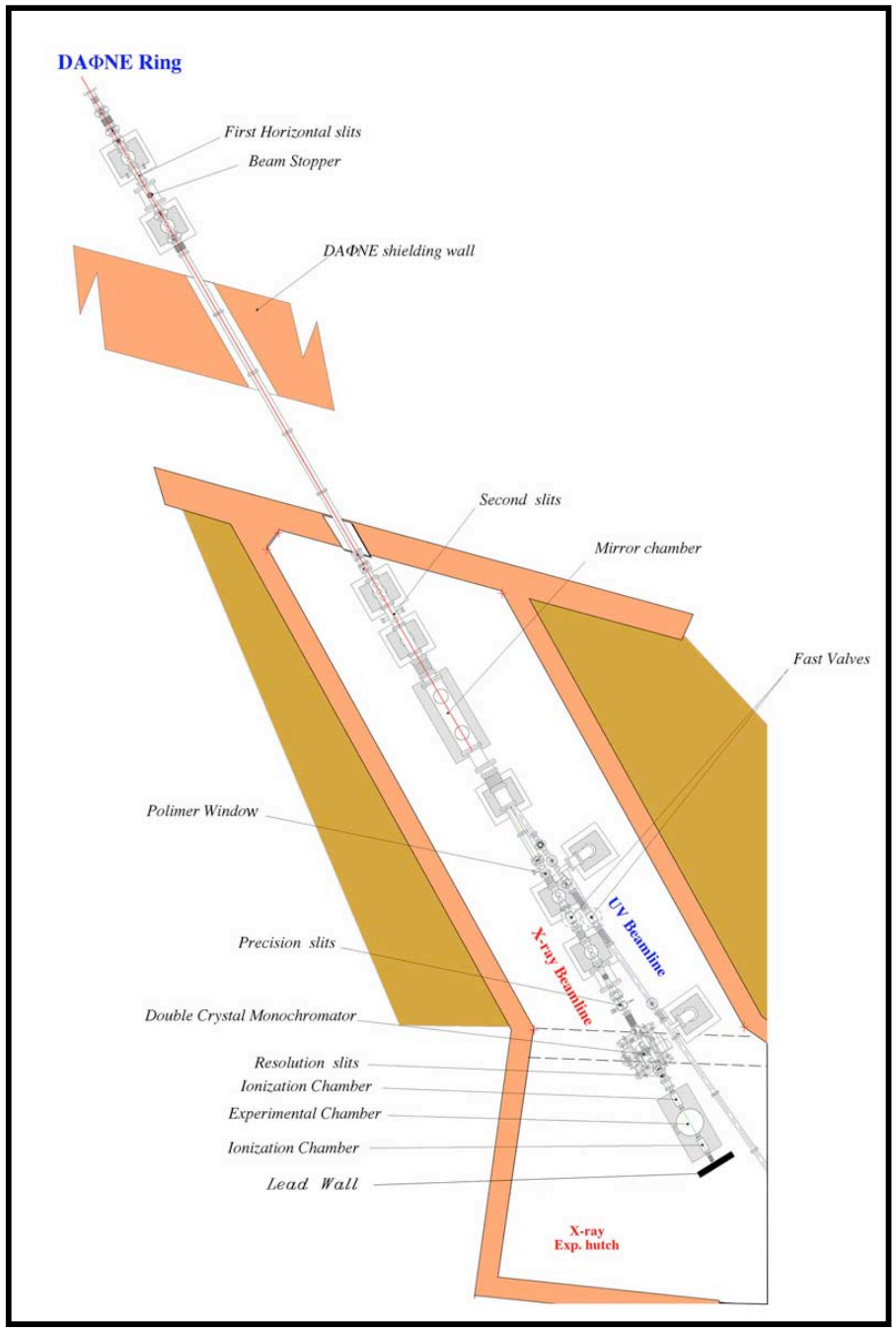
2) **minimizzare le dimensioni del fascio di luce** (spettromicroscopie)

3) **massimizzare il potere risolutivo in energia** (spettroscopie in risonanza)

4) **avere il massimo flusso sul campione** (studio di sistemi diluiti)

oppure scegliere una qualunque combinazione tra questi ed altri parametri di interesse.

Una volta **note le caratteristiche delle radiazione emessa dalla sorgente** disponibile, la **progettazione e la messa a punto di beamlines** per esperimenti specifici richiede un **notevole sforzo finanziario** ed una forte **capacita' scientifica** e **tecnologica**.



DAΦNE-Luce
Linea DXR1
Raggi X molli

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

Linea DXR1

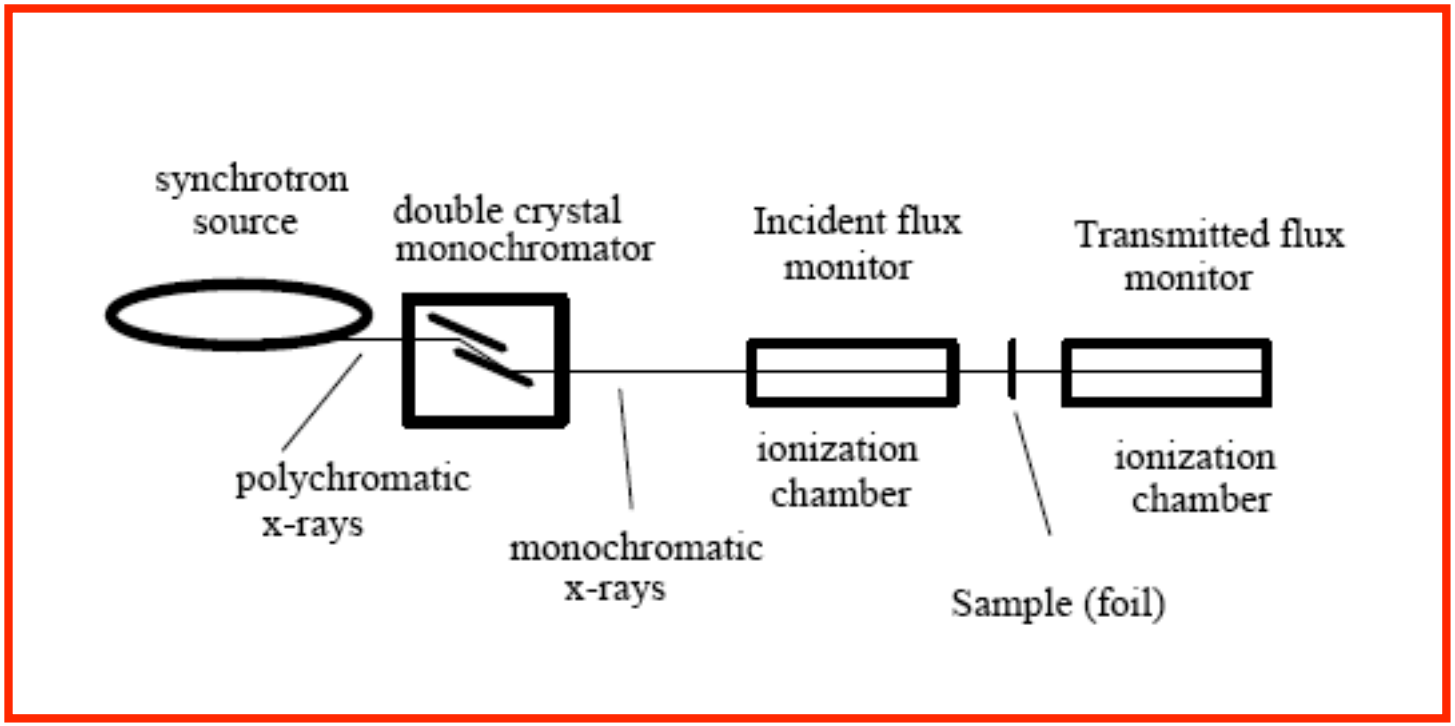
Poiche' la linea di luce e' collegata all'anello di accumulazione, dove gli elettroni viaggiano in ultra alto vuoto tutti gli **elementi ottici sono inseriti in contenitori compatibili con l'alto vuoto** e tutti i movimenti meccanici sono spesso molto sofisticati proprio per le loro condizioni di funzionamento.

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

Linea DXR1

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

Schema della linea DXR1



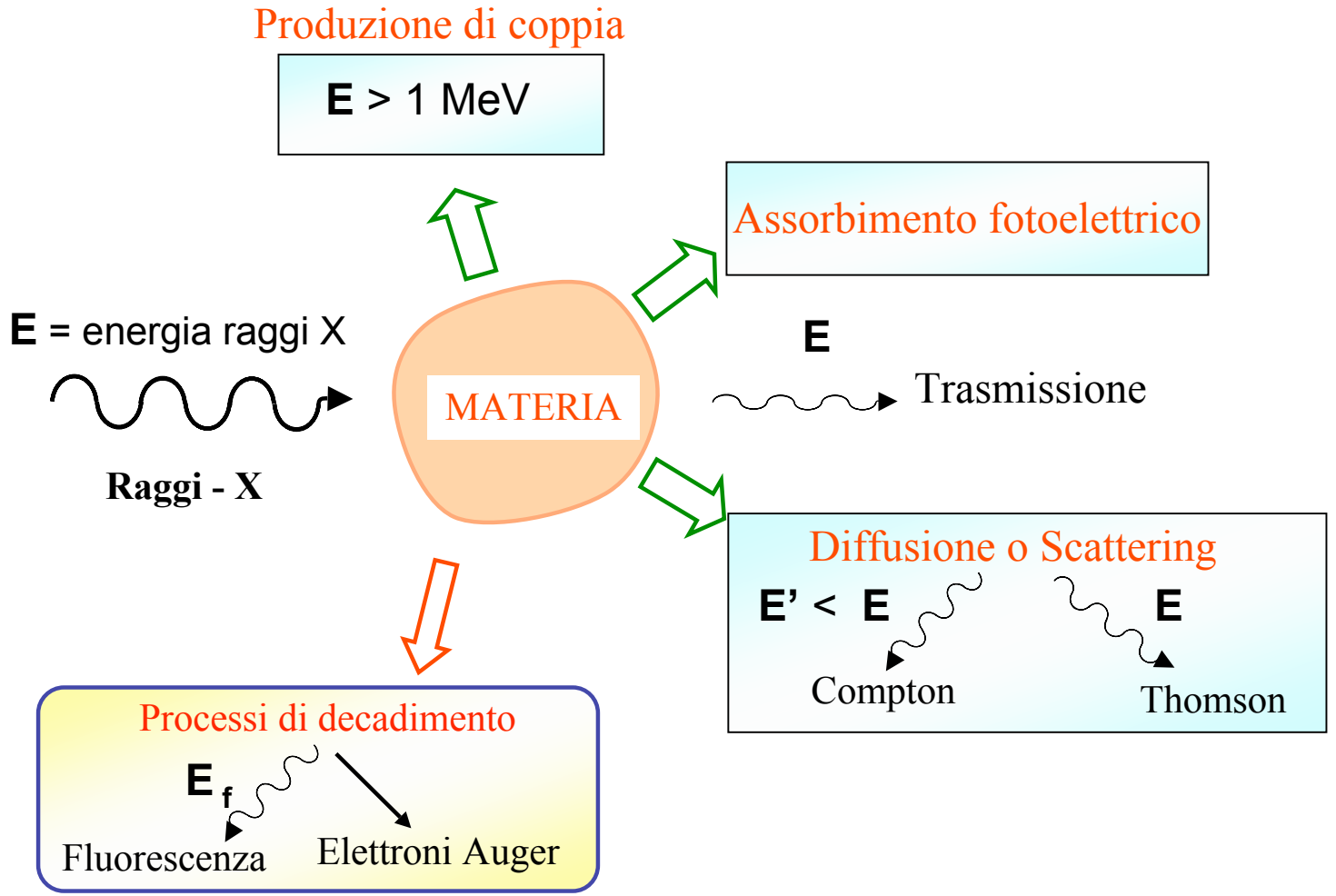
Interazione radiazione-materia

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

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

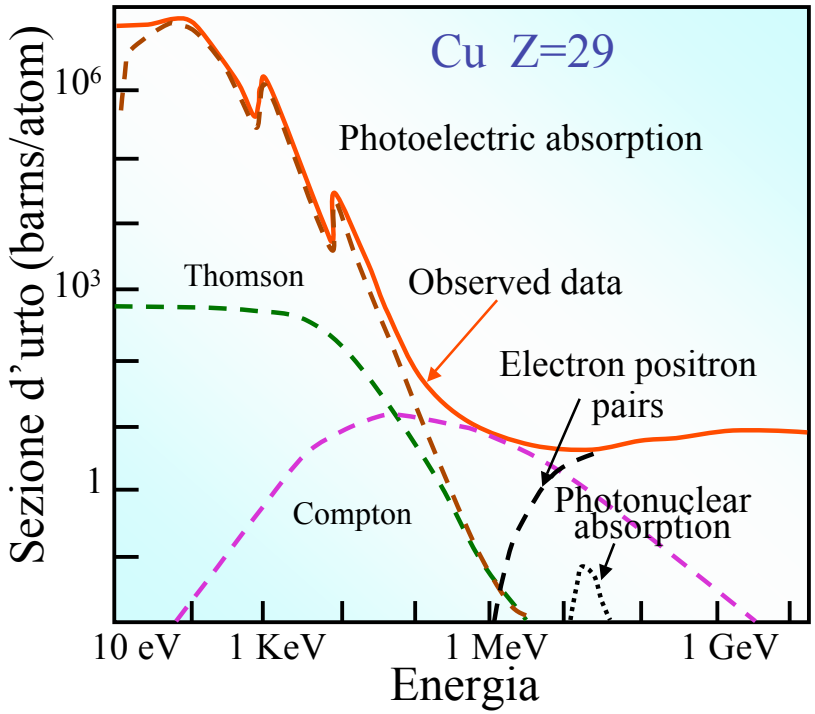
Prendiamo in considerazione l'interazione dei **raggi X con la materia**.

Interazione Raggi X - Materia



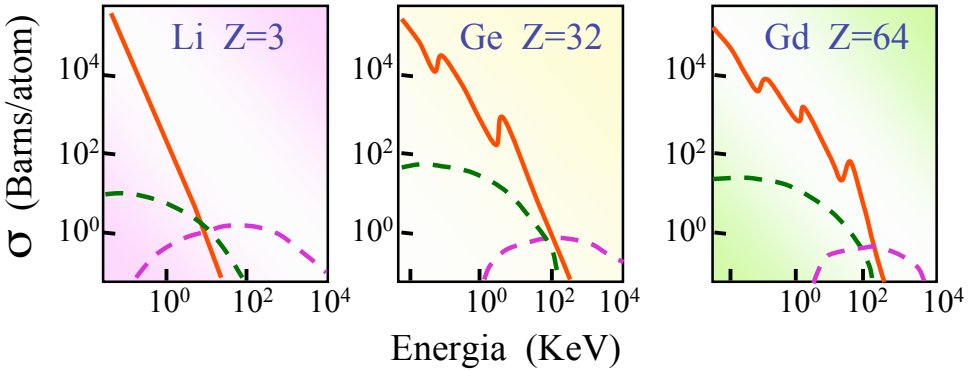
Nell'interazione fra raggi X e materia si possono **verificare diversi processi**: **l'effetto fotoelettrico**, la **diffusione elastica** (Thomson), la **diffusione anelastica** (Compton) e la **creazione di coppie elettrone-positrone**.

Sezioni d'urto - σ



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

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



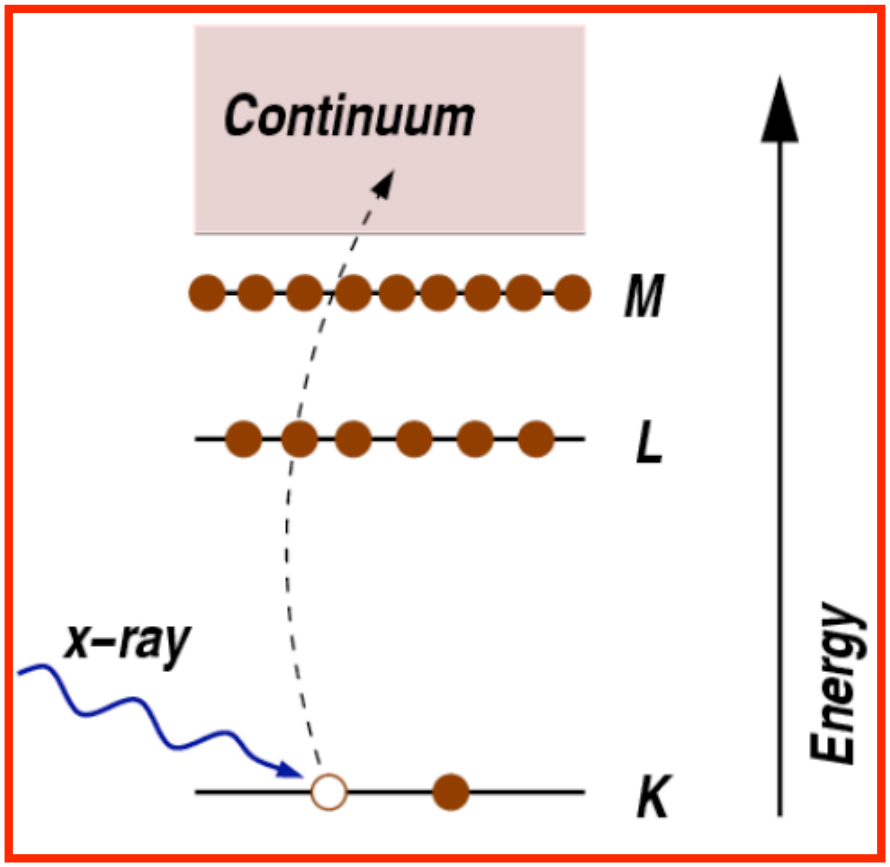
Assorbimento dei raggi X

Nel **processo fotoelettrico** i raggi X **vengono assorbiti dagli atomi.**

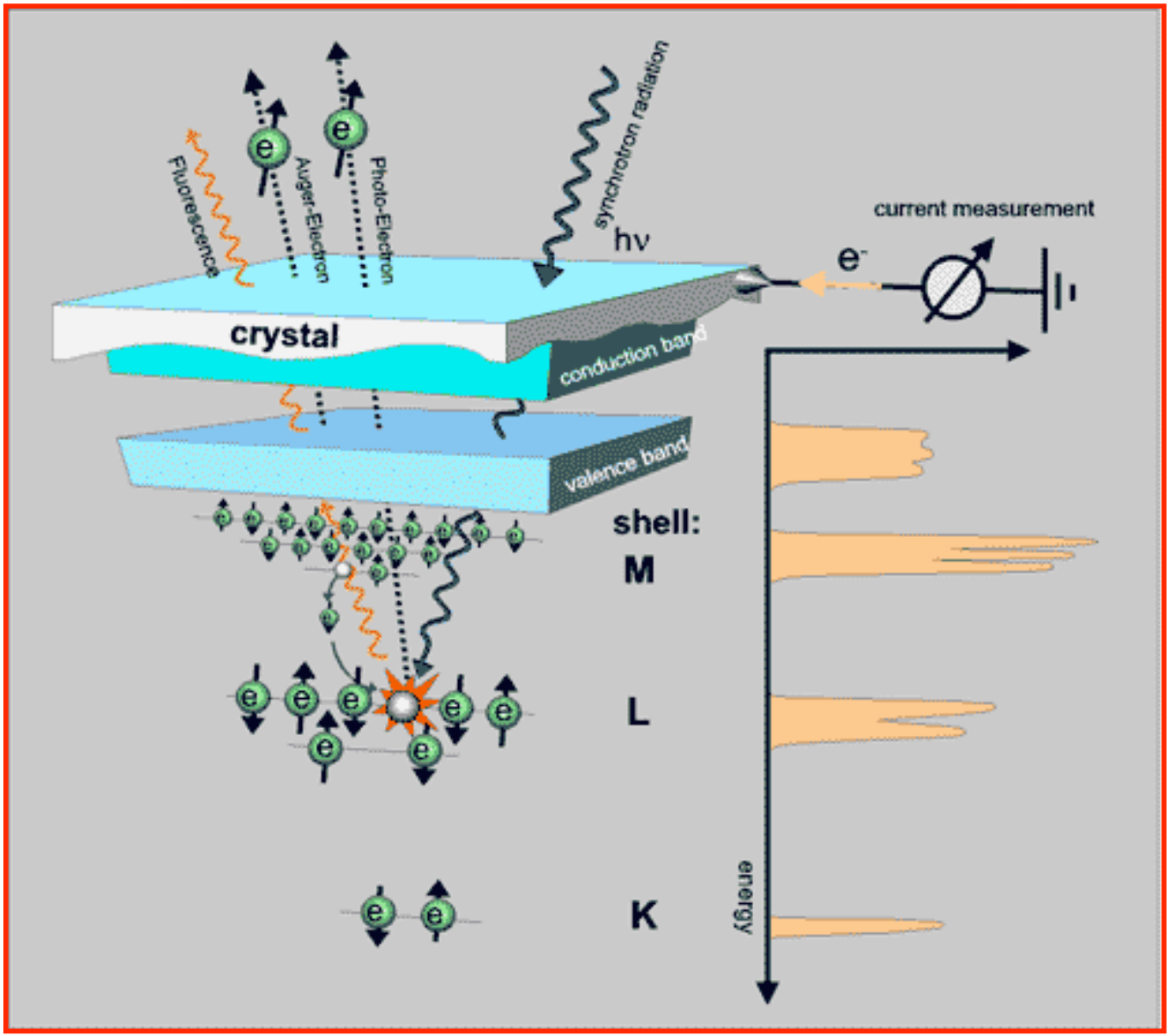
Nell'atomo questo causa la **transizione di un elettrone** (fotoelettrone) ad **uno stato non legato**.

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

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

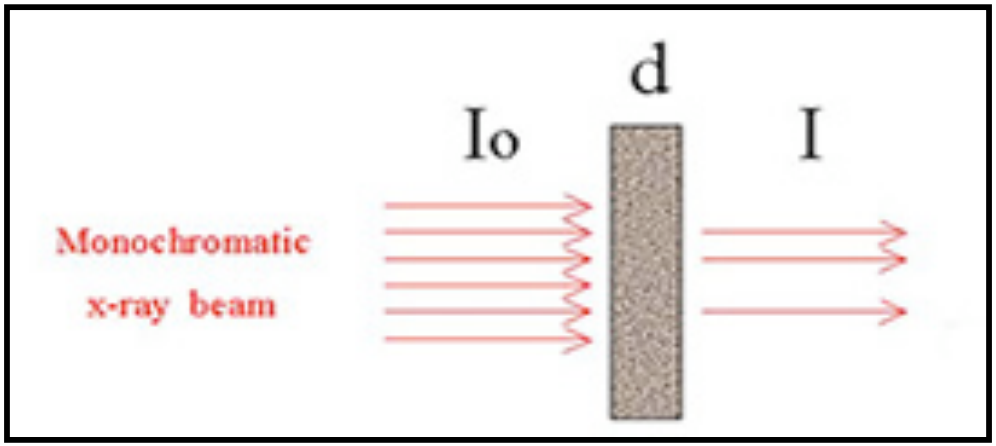


Effetto fotoelettrico



Coefficiente di Assorbimento

Un **fascio di raggi X** monocromatico, di **intensita' I_o** che attraversi uno strato di **materiale di spessore d** viene assorbito secondo una nota legge:



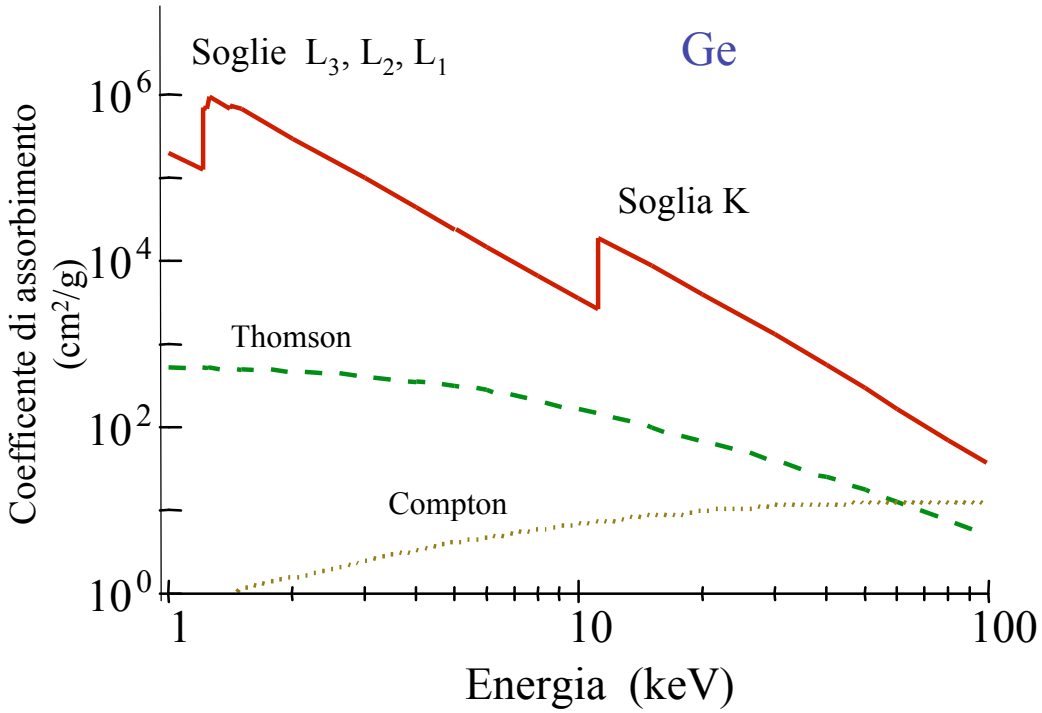
$$I = I_o e^{-\mu(E)d}$$

Dove **I e' l'intensita' in uscita dallo strato**, μ **dipende dal materiale** e dall'**energia E** ed e' noto come **coefficiente di assorbimento**.

Soglie di assorbimento

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

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

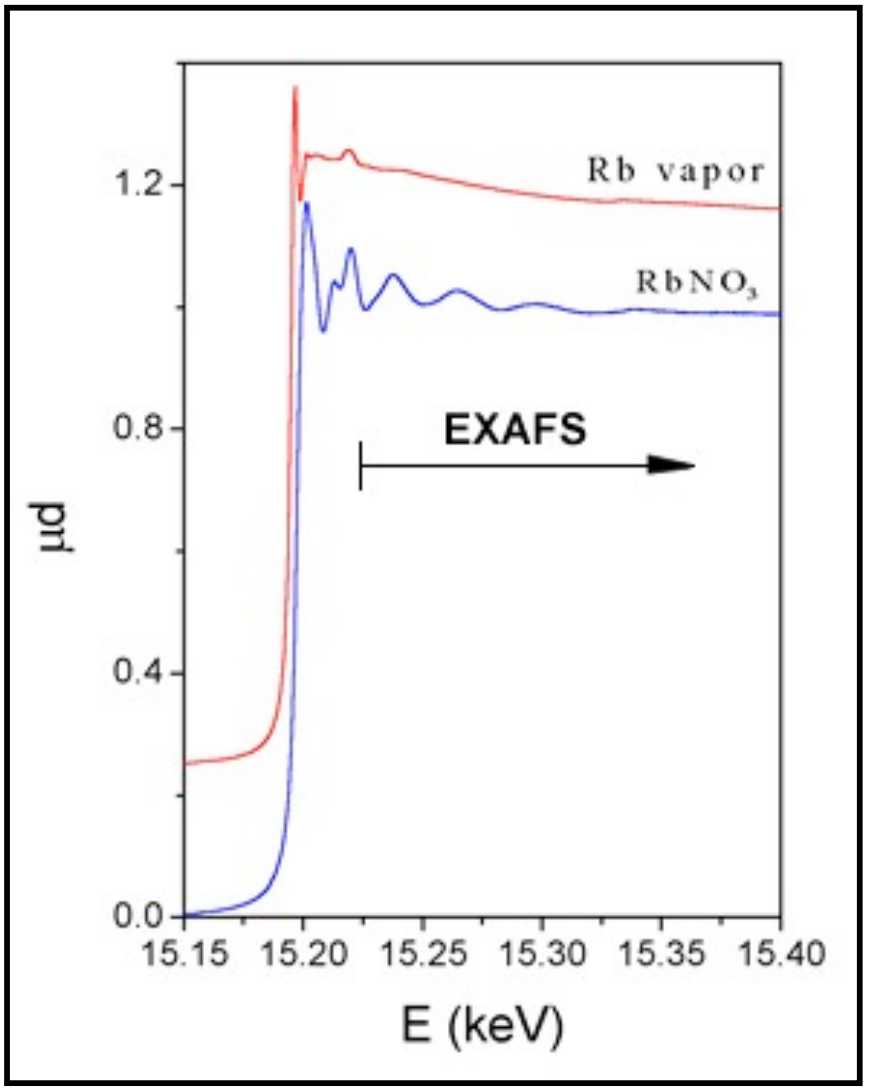


Quando **l'energia dei raggi X** e' sufficiente ad eccitare un **elettrone 1s** del livello elettronico piu' profondo, si parla di **soglie K**, se si verifica una transizione al continuo si un **elettrone *2s*** o ***2p*** si parla di **soglie L** e cosi' via.

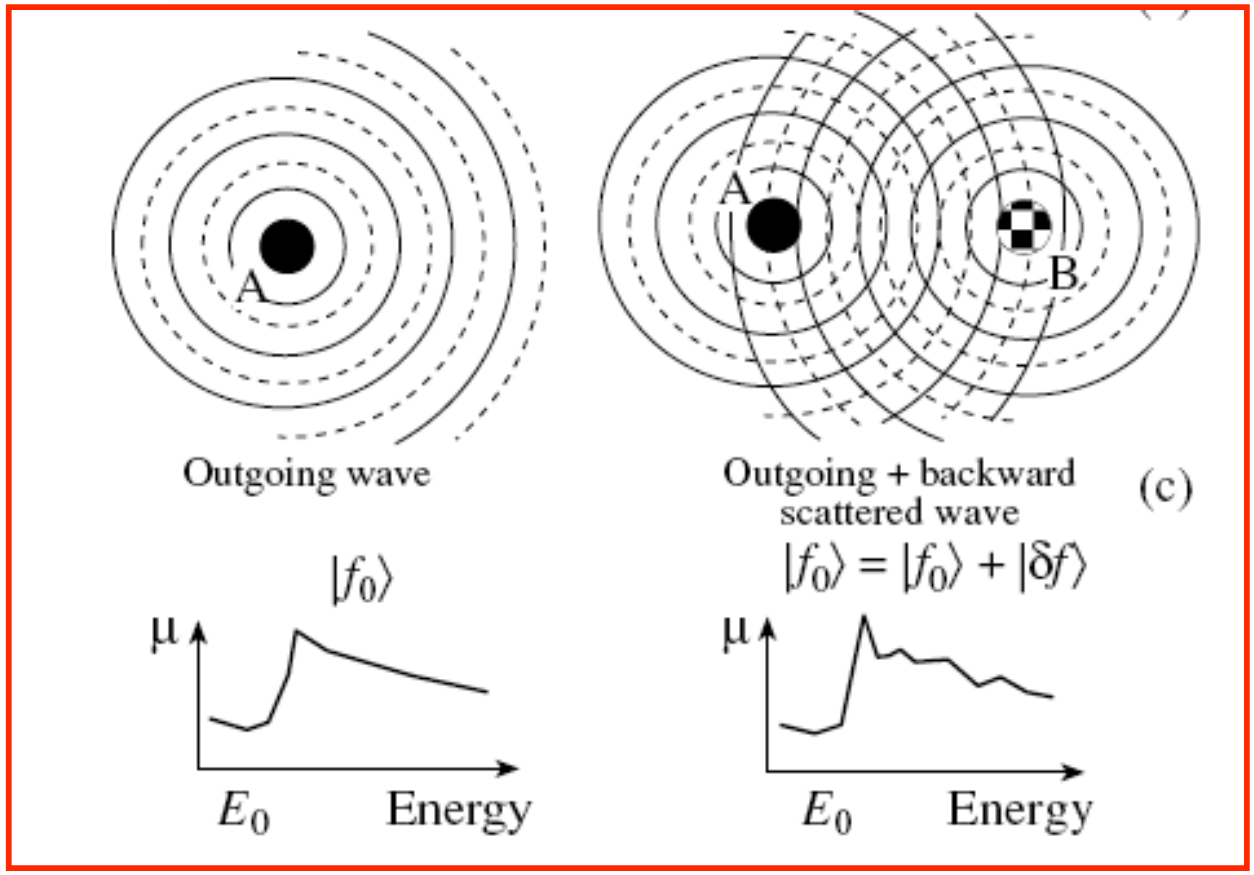
XAFS - X ray Absorption Fine Structure

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

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



Origine della Struttura Fine

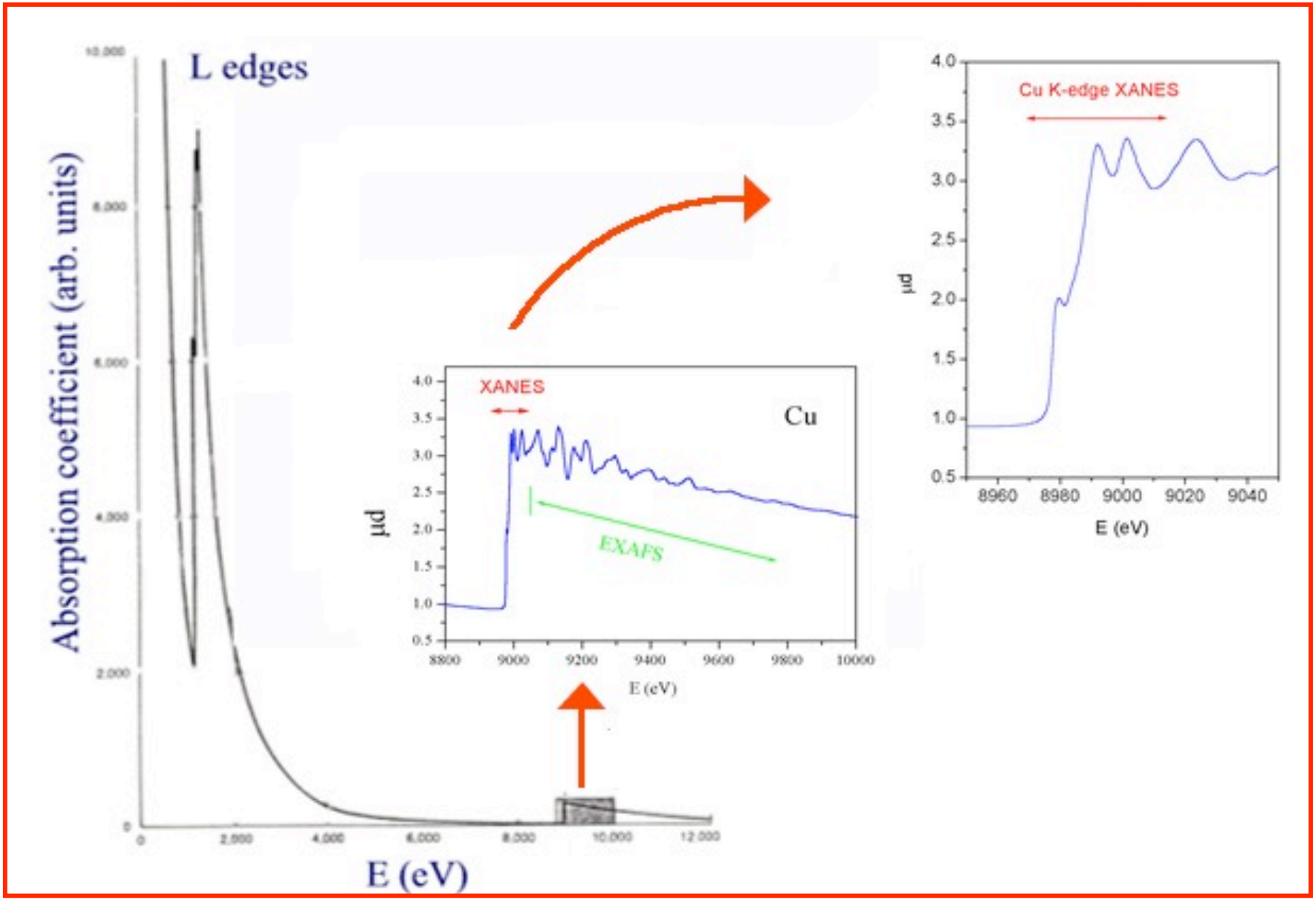


In sistemi monoatomici **l'elettrone che si allontana dall'atomo assorbitore** puo' essere visto come una **onda sferica**.

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

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

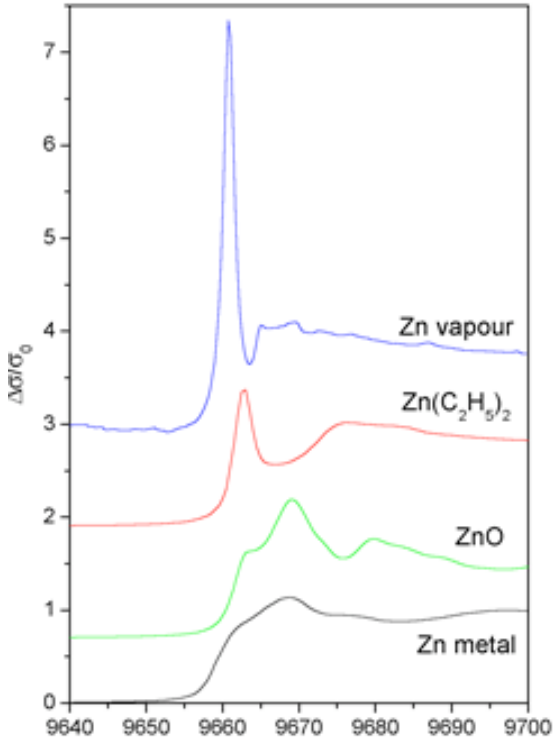
XAFS - XANES & EXAFS

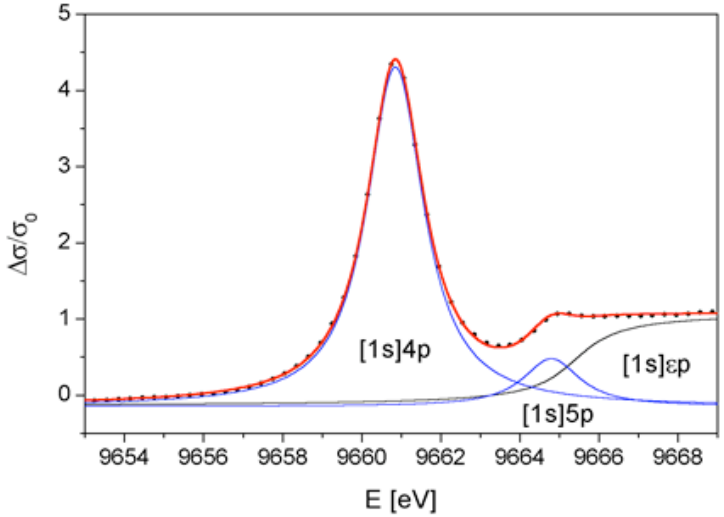


XANES

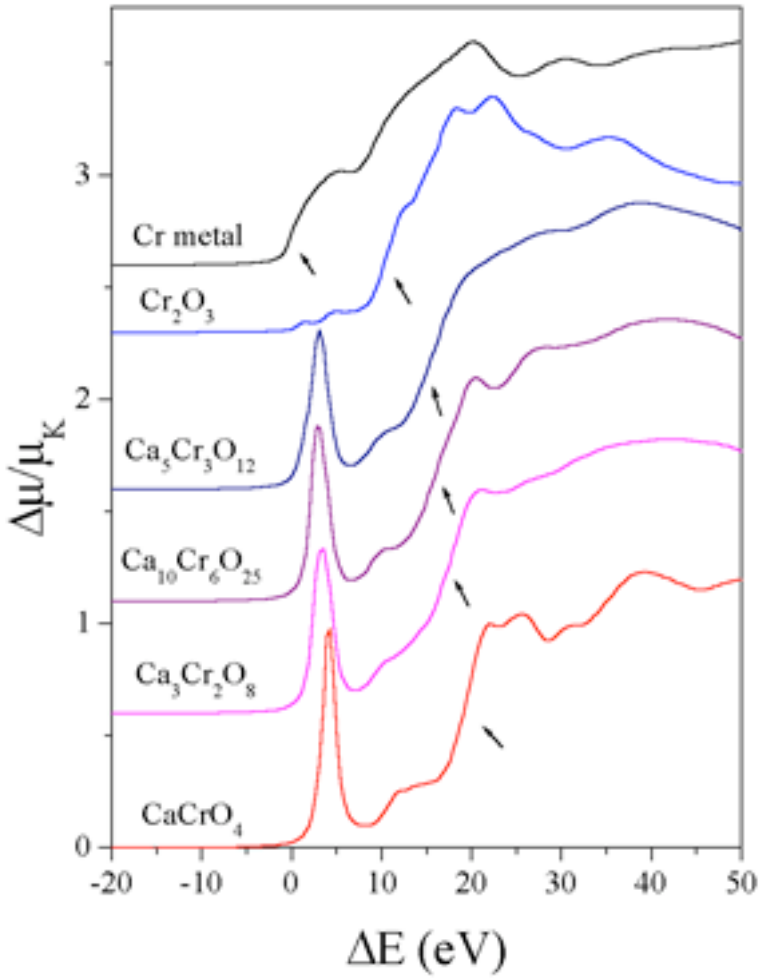
La zona vicino alla soglia prende il nome di **XANES** o **X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure. Essa e' presente da **pochi eV prima della soglia a circa 50 eV dopo la soglia**. In questo intervallo il fotoelettrone ha energia confrontabile ai **livelli elettronici liberi**.

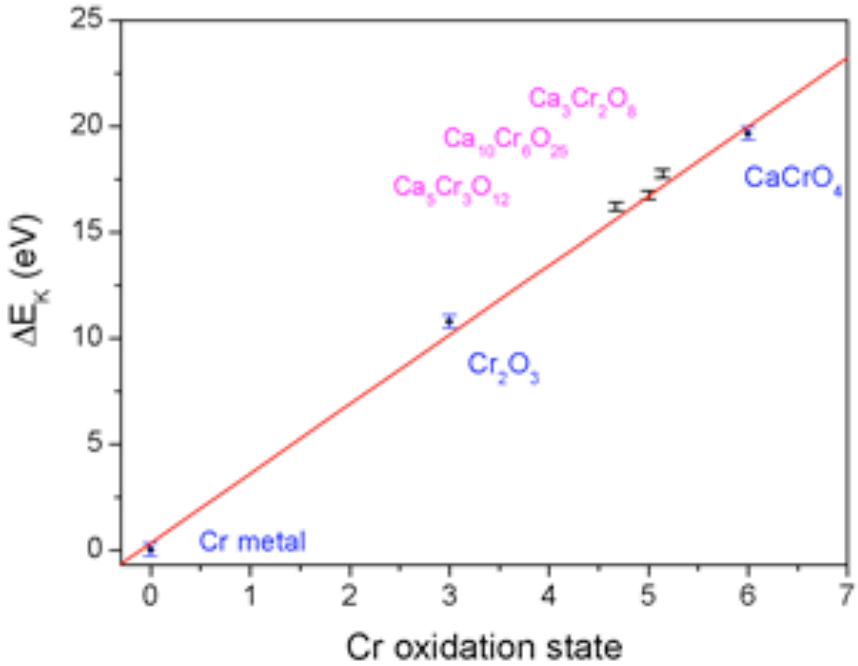
Di fatto le **XANES permettono di studiare sia le strutture elettroniche atomiche che quelle della parte bassa della banda di conduzione.**





XANES e stati di ossidazione





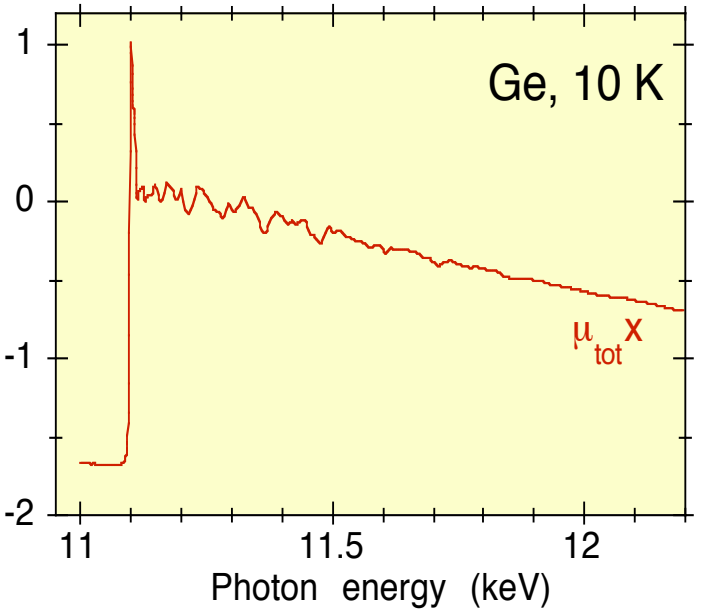
Le XANES sono sensibili al tipo di legame chimico.

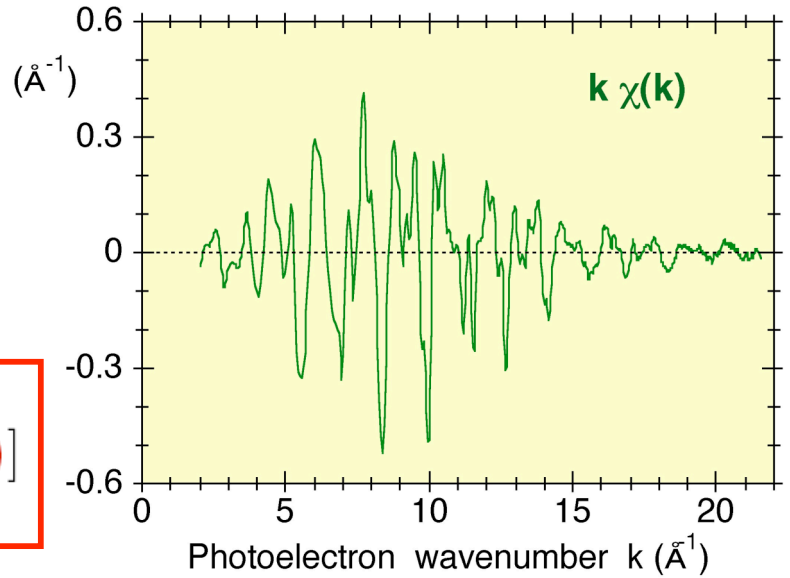
EXAFS

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

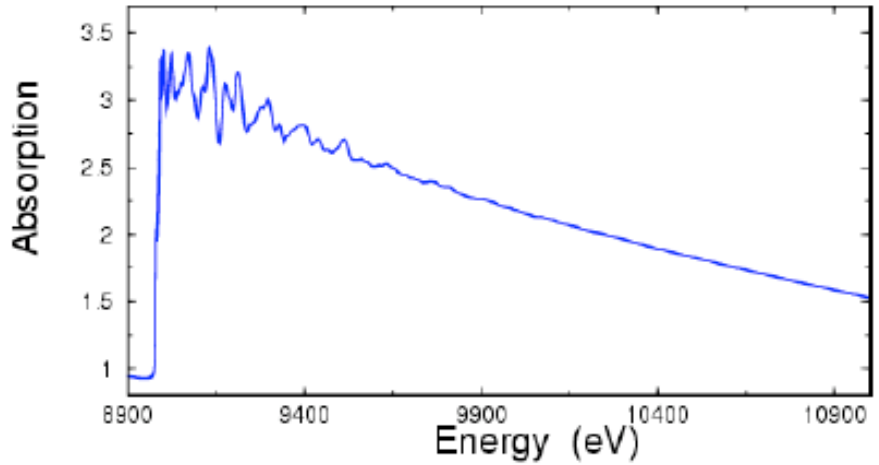
La struttura **EXAFS** e' in grado di fornire informazioni sulle **distanze interatomiche tra l'atomo assorbitore e i suoi vicini (R)**, sul **tipo e numero di vicini (N)**, sul loro **disordine termico e strutturale** (σ^2)e anche sugli **angoli di legame**.

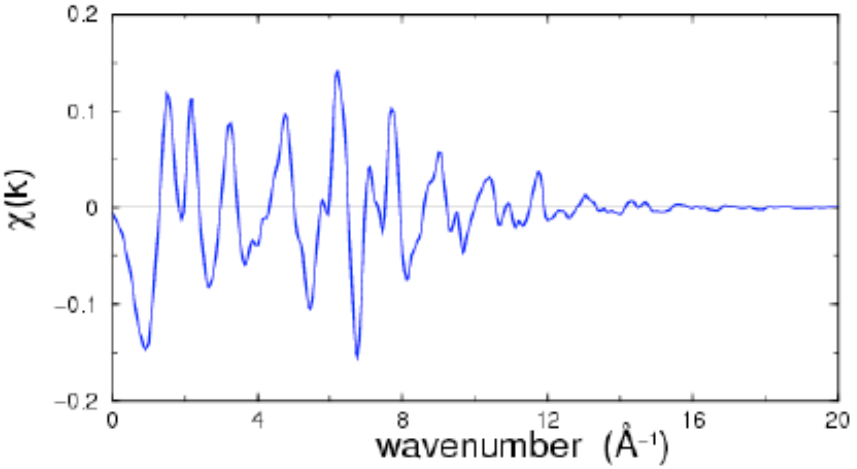
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

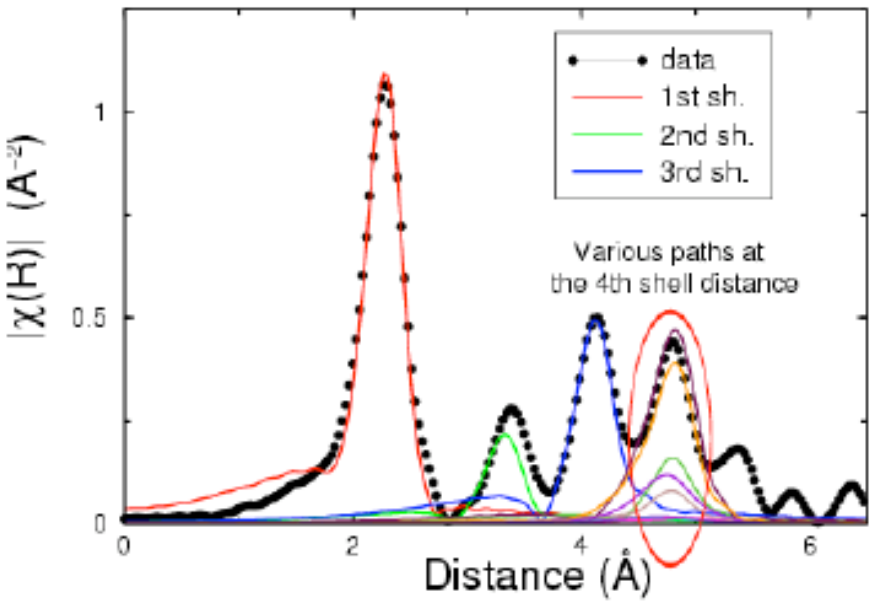


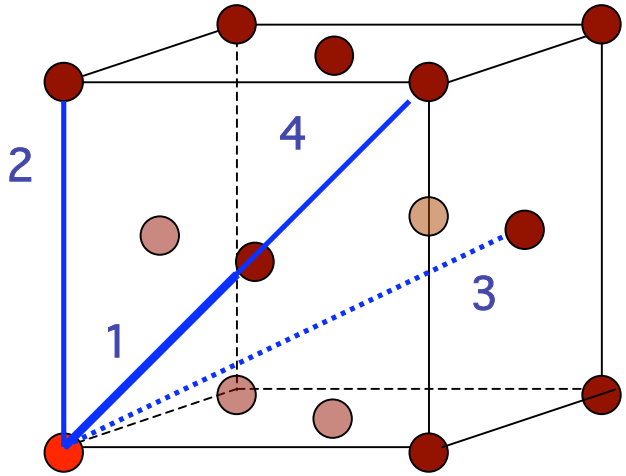


EXAFS - Cenni di analisi dei dati





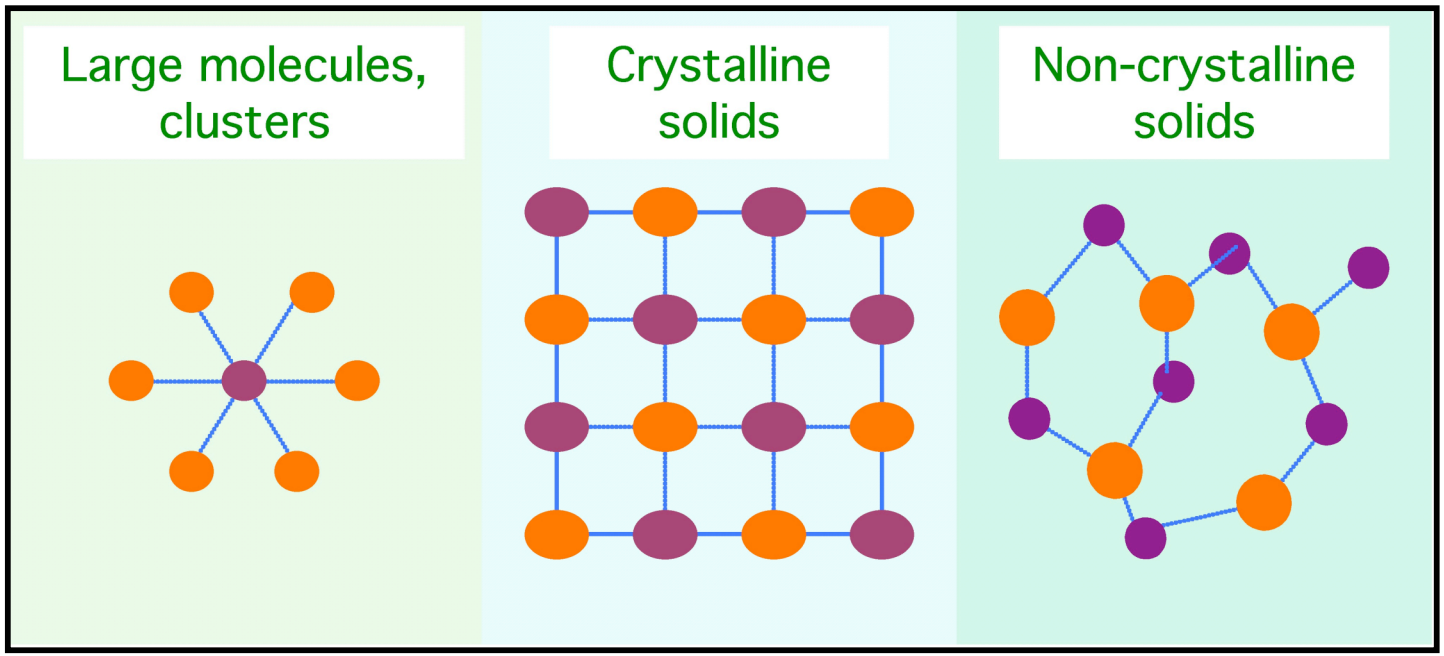




Rame metallico- Struttura cubica a facce centrate **FCC**

Applicazioni possibili

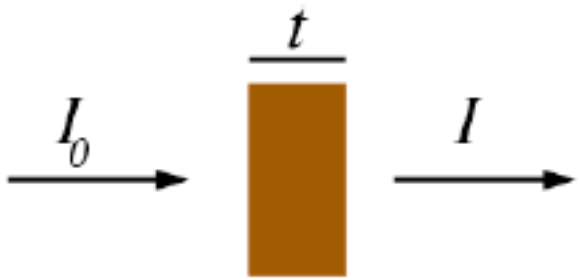
La spettroscopia **XAS** e' una sonda della struttura geometrica locale ed elettronica delle specie atomiche nella materia, **garantisce selettivita' chimica** e **non richiede nessun specifico stato fisico del campione**.



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

Misure di assorbimento

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



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

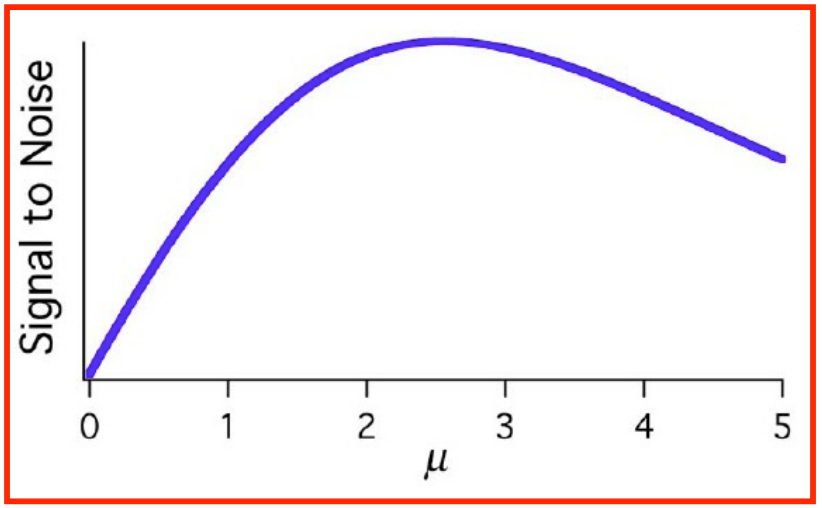
$$\mu(E)t = -\ln(I/I_0)$$

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

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

Cenni sulla preparazione del campione

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



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

dove μ_m e' il coefficiente di assorbimento di massa e ρ e' la densita' del materiale.

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

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

La quantita' in grammi **m** di campione da depositare su un supporto di area **A**.

Riferimenti per approfondimenti

- http://cars.uchicago.edu/xafs/
- http://alpha.science.unitn.it/~fisica1/raggi_x/
- Lezione M. Benfatto @ http://www.lnf.infn.it/edu/incontri/2004/programma.html
- http://www.bessy.de/guided_tour/en.02.sr.php?docs=0
- I valori di μ_m possono essere trovati sul sito: http://www cxro.lbl.gov/optical_constants/pert_form.html

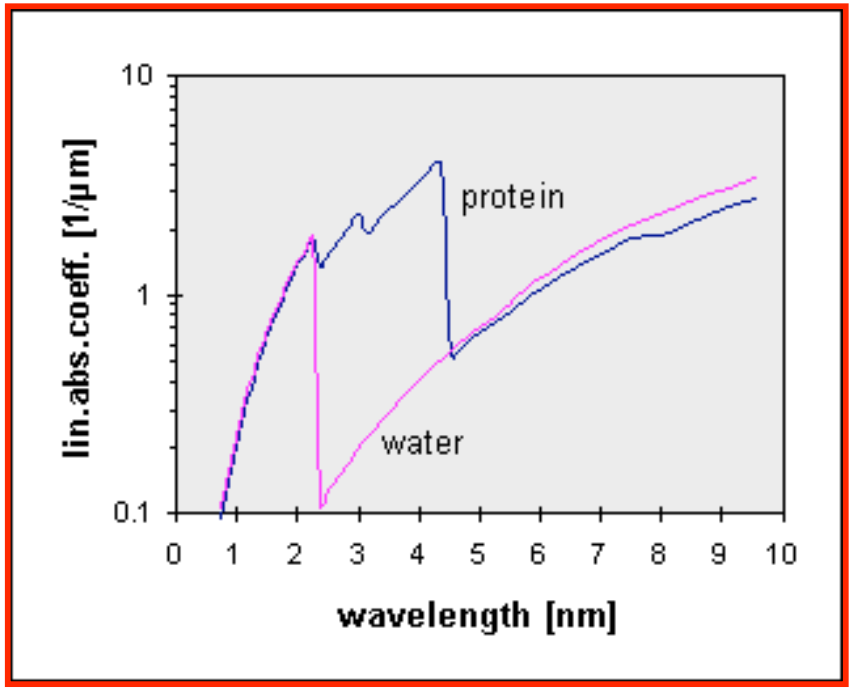
Appendici

- ***DXR1- Beamline: raggi X molli***
- ***Monocromatore a doppio cristallo***
- ***Rivelatori per raggi X***
- ***Camera ad ionizzazione***

DXR1- Beamline: raggi X molli

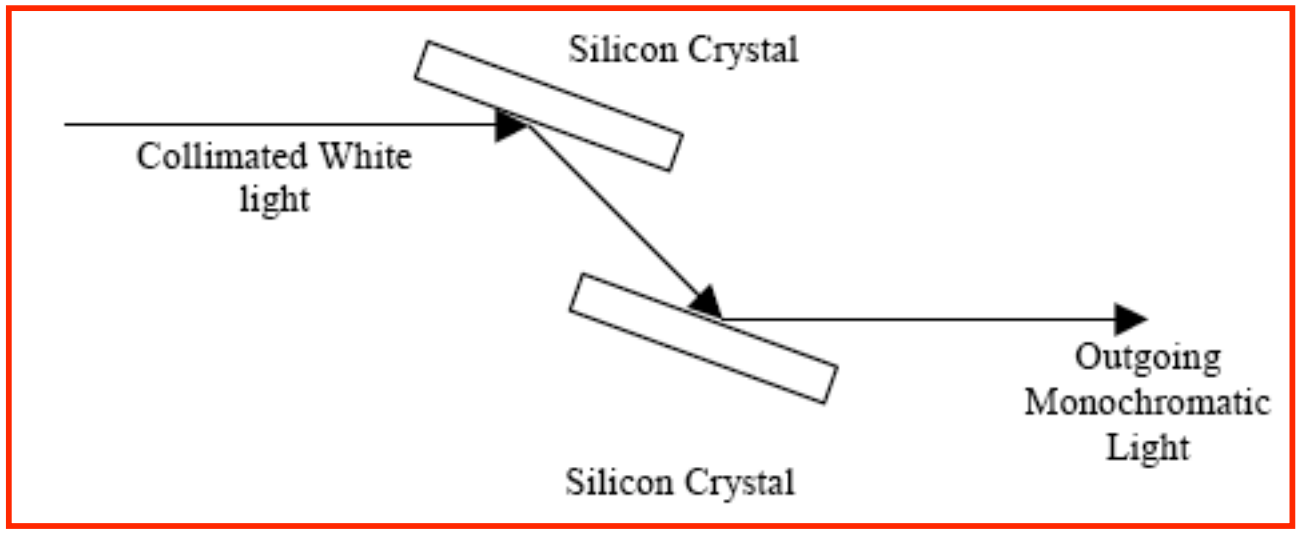
Questo intervallo di energia include le **soglie di assorbimento K** (energie di legame delle soglie del livelli di'core' 1s) degli elementi della prima serie del sistema periodico: **carbonio** (285 eV), **azoto** (410 eV) e **ossigeno** (545 eV).

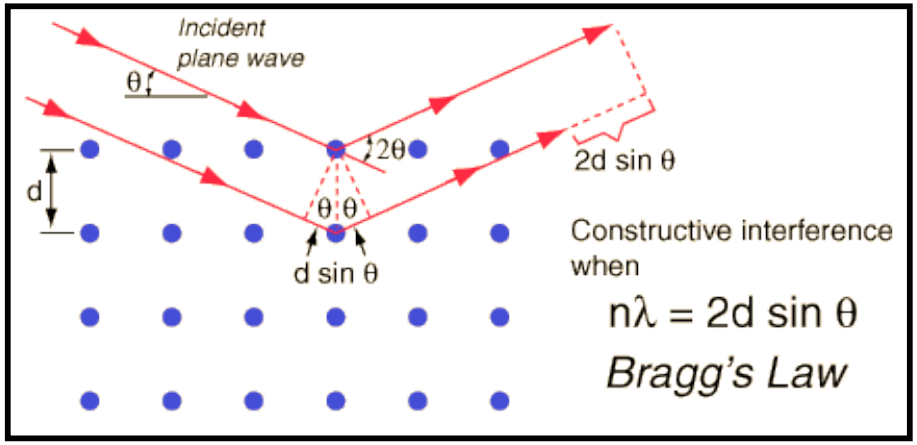
L' accessibilita' a queste soglie con fasci di fotoni estremamente intensi, apre notevoli possibilita nello studio di materiali organici, polimerici e nei sistemi biologici.



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

Monocromatore a doppio cristallo





$$n\lambda = 2d\sin\theta$$ *Bragg's Law*

Rivelatori per raggi X

Classificazione principale

CONTATORI

contano singoli fotoni di una certa energia

INTEGRATORI

generano segnali la cui ampiezza è proporzionale al flusso di fotoni

Scelta

Tipo di misura

Informazione

Flusso, energia, posizione, tempo, ...

Rumore (noise)

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

Alcune proprieta':

Efficienza di rivelazione

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

Intervallo dinamico

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

Efficienza quantica

Numero di portatori di carica/fotone

Risoluzione

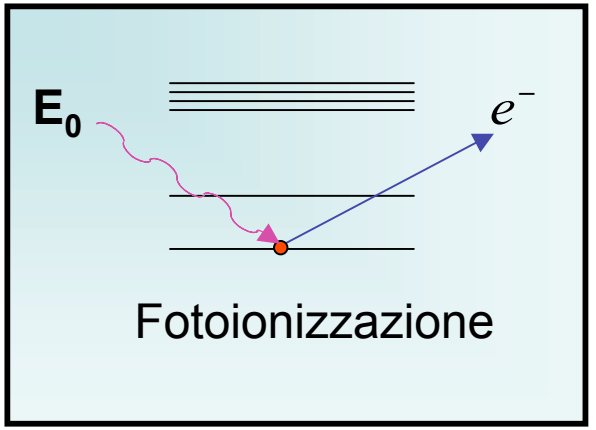
Integratori

INTEGRATORI

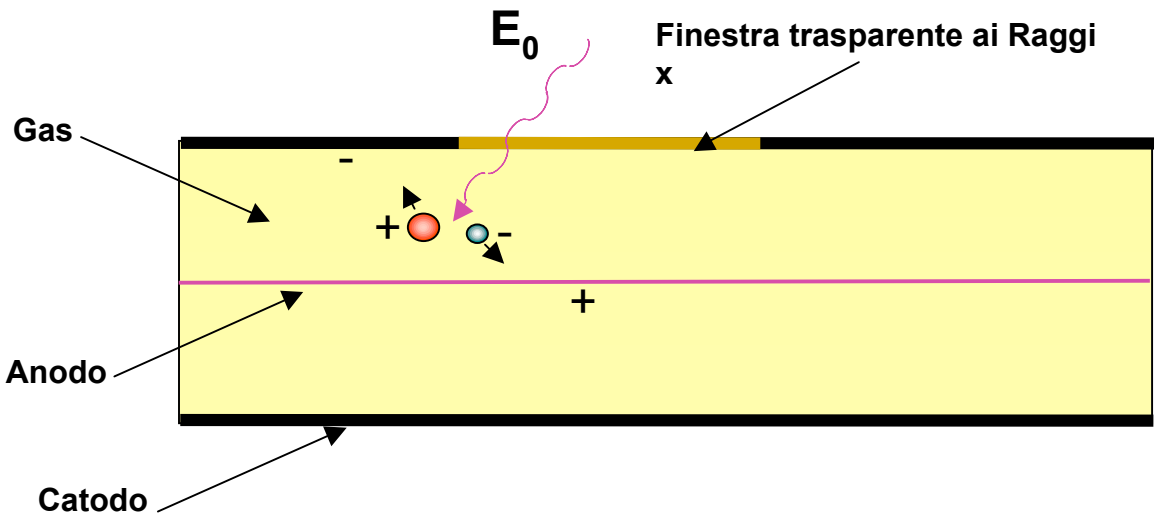
Caratteristiche principali

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

Processo primario: assorbimento



Rivelatori a gas: schema di principio

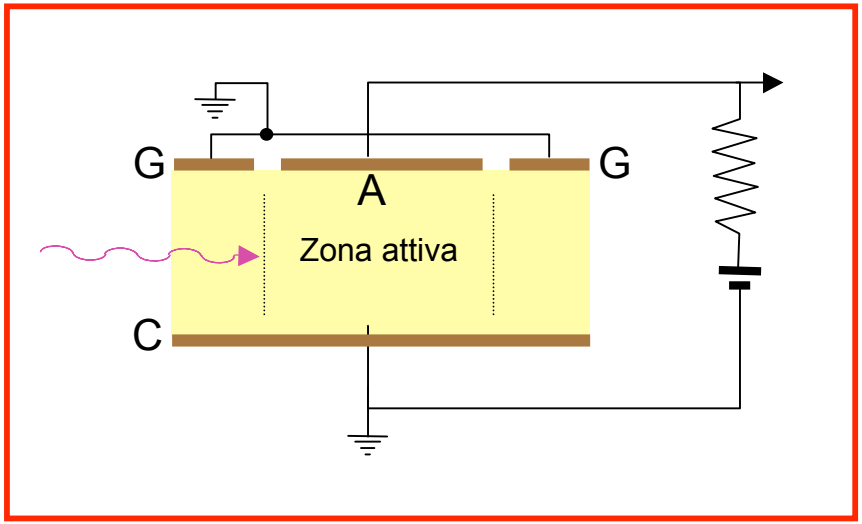


Assorbimento in un un gas → ioni + elettroni

- Ione positivo
- Fotoelettrone di energia:

$$E = E_0 - E_b$$

Camera ad ionizzazione



G anello di guardia
A Anodo
C catodo

L' **anello di guardia** riduce le distorsioni del campo elettrico ai confini della regione attiva.
Gli **elettroni prodotti** dalla ionizzazione vengono **raccolti dall'anodo**.
Gli **ioni**, che hanno una mobilità molto minore di quella degli elettroni vengono raccolti dal **catodo**

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

Numero di coppie elettrone-ione prodotte:

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

$\langle V_i \rangle$

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

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

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

$\mathbf{I_0}$ Intensità della radiazione incidente (ph/s)
T trasmittanza della finestra
γ efficienza di fotoionizzazione del gas (elettroni/ph)