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 6-8 Ottobre 2010

Incont ri∎di fisica

# Sommario

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



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 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.



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):

 $\lambda v = c$  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.



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



#### 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



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

# 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.



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

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.







Proprieta' della Luce di Sincrotrone





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 e non

![](_page_15_Figure_1.jpeg)

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

![](_page_15_Figure_3.jpeg)

ESRF - Dedicated Synchrotron Radiation Facility - Grenoble -France

![](_page_16_Picture_0.jpeg)

![](_page_16_Picture_1.jpeg)

#### DA@NE come Collider (e⁺-e⁻) ma anche come Sorgente di Luce di Sincrotrone

![](_page_17_Figure_1.jpeg)

![](_page_18_Figure_0.jpeg)

![](_page_18_Figure_1.jpeg)

![](_page_19_Figure_0.jpeg)

# Beamlines @ DAØNE

DXR1 - Soft x-ray beamline (900 - 3000 eV aperta ad utenti) DXR2 - UV beamline (2 - 10 eV nuovo setup) SINBAD - IR beamline (1.24 meV to 1.24 eV aperta ad utenti) DXUV - 2 new XUV beamlines (35 - 1000 eV in costruzione)

#### Ricerca e Luce di Sincrotrone

#### Imaging e spettro-microscopia usando radiazione IR

![](_page_22_Figure_1.jpeg)

(a) Visible image of a skeletal muscle connective tissue showing insertion between endomysium and perimysium. The image size is 170x170 μm. (b) Infrared image of the tissue with 1.3 μm pixel resolution representing the protein (amide I) band distribution. (c) A typical absorption spectra where different cell contributions are resolved: proteins (amide I @1715-1600 cm<sup>-1</sup>) and lipids (fatty acyl chains @3020-2880 cm<sup>-1</sup>).

A bright future for synchrotron IR imaging

C. Petibois, G. Deleris, M. Piccinini, M. Cestelli-Guidi, A. Marcelli, Nature Photonics 3, 179 (01 Apr 2009)

## Spettroscopie e raggi-x molli

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

![](_page_23_Figure_2.jpeg)

![](_page_23_Figure_3.jpeg)

#### Applicazioni con radiazione UV e XUV

Particle experiments (using Cherenkov light)

Astro-particle experiments (using fluorescence light)

- Astronomy experiments
- □ Space experiments
  - •Cosmic rays
  - •Astronomy
  - •Earth Observation

- Astrobiology and photo-biology
- Optical technology
- Detector technology
- Instrumentation testing and calibration
  - Optical properties of materials

XUV radiation fields of interest: Biology Surface Science Material Science R&D studies of INFN interest

# Campi di ricerca

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.

![](_page_25_Figure_2.jpeg)

#### Chimica

#### 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.

![](_page_26_Figure_2.jpeg)

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.

# 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.

![](_page_28_Figure_0.jpeg)

DA DE-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).

![](_page_29_Picture_0.jpeg)

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.

![](_page_29_Picture_2.jpeg)

![](_page_29_Picture_3.jpeg)

![](_page_29_Picture_4.jpeg)

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

![](_page_30_Picture_0.jpeg)

![](_page_30_Picture_1.jpeg)

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

## Schema della linea DXR1

![](_page_31_Figure_1.jpeg)

#### 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*.

![](_page_33_Figure_0.jpeg)

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

![](_page_34_Figure_1.jpeg)

La sezione d'urto  $\sigma$  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<sub>0</sub> dell'elettrone.

La differenza *E-E*<sub>0</sub> rappresenta *l'energia cinetica del fotoelettrone*.

![](_page_35_Figure_5.jpeg)

# Effetto fotoelettrico

![](_page_36_Figure_1.jpeg)

# Coefficiente di Assorbimento

Un fascio di raggi X monocromatico, di intensita' I<sub>o</sub> che attraversi uno strato di materiale di spessore d viene assorbito secondo una nota legge:

![](_page_37_Figure_2.jpeg)

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

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<sub>0</sub>.

![](_page_38_Figure_3.jpeg)

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.

![](_page_39_Figure_0.jpeg)

#### 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.

![](_page_40_Figure_3.jpeg)

## Origine della Struttura Fine

![](_page_41_Figure_1.jpeg)

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. 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.

#### XAFS - XANES & EXAFS

![](_page_42_Figure_1.jpeg)

![](_page_43_Picture_0.jpeg)

La zona vicino alla soglia prende il nome di XANES o X-ray Absorption Near Edge Structure. 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.

![](_page_43_Figure_3.jpeg)

#### XANES e stati di ossidazione

![](_page_44_Figure_1.jpeg)

![](_page_44_Figure_2.jpeg)

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

## XANES e stati di ossidazione

![](_page_45_Figure_1.jpeg)

Le XANES sono sensibili al tipo di legame chimico.

![](_page_46_Figure_0.jpeg)

## Informazioni strutturali ed osservazione dei dati

![](_page_47_Figure_1.jpeg)

![](_page_47_Figure_2.jpeg)

## Informazioni strutturali

![](_page_48_Figure_1.jpeg)

![](_page_49_Figure_0.jpeg)

## EXAFS - Cenni di analisi dei dati

![](_page_50_Figure_1.jpeg)

## EXAFS - Cenni di analisi dei dati

![](_page_51_Figure_1.jpeg)

![](_page_51_Figure_2.jpeg)

![](_page_51_Figure_3.jpeg)

![](_page_51_Figure_4.jpeg)

# 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.

![](_page_52_Picture_2.jpeg)

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.

$$\begin{array}{c|c} \textbf{Misure di assorbimento} \\ I = I_0 e^{-\mu t} & \underbrace{l_0} & \overbrace{I} & \underbrace{I} \\ \end{array}$$

Se si misura l'intensita' della radiazione incidente sul campione **I**<sub>0</sub> e quella trasmessa dal campione di spessore **†** ossia **I** e se ne fa il logaritmo naturale, si ottiene:

$$\mu(\mathbf{E})\mathbf{t} = -\ln(\mathbf{I}/\mathbf{I}_0)$$

 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).

$$\mu pprox rac{
ho Z^4}{AE^3}$$

#### 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.

![](_page_54_Figure_2.jpeg)

dove  $\mu_m$  e' il coefficiente di assorbimento di massa e  $\rho$  e' la densita' del materiale.

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

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

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

# Riferimenti per approfondimenti

- <u>http://cars.uchicago.edu/xafs/</u>
- <u>http://alpha.science.unitn.it/~fisica1/raggi\_x/</u>
- Lezione M. Benfatto @ <u>http://www.lnf.infn.it/edu/incontri/2004/programma.html</u>
- <u>http://www.bessy.de/guided\_tour/en.02.sr.php?docs=0</u>
- I valori di µ<sub>m</sub> possono essere trovati sul sito: <u>http://www\_cxro.lbl.gov/optical\_constants/pert\_form.html</u>

## http://web.infn.it/Dafne\_Light/

![](_page_56_Figure_1.jpeg)

Appendici

- Water-window e raggi X molli
- Monocromatore a doppio cristallo
- Rivelatori per raggi X
- Camera ad ionizzazione

#### Water-window e 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.

![](_page_58_Figure_3.jpeg)

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

![](_page_59_Figure_1.jpeg)

![](_page_59_Figure_2.jpeg)

$$n\lambda = 2d\sin\theta_{Law}^{Bragg's}$$

Rivelatori per raggi X

![](_page_60_Figure_1.jpeg)

Risoluzione

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

![](_page_61_Figure_0.jpeg)

## Camera ad ionizzazione

![](_page_62_Figure_1.jpeg)

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

**I**<sub>0</sub>Intensità della radiazione incidente (ph/s) **T** trasmittanza della finestra γefficienza di fotoionizzazione del gas (elettroni/ph)