

Onde EM e Luce di Sincrotrone

M. Benfatto and E. Pace

Gruppo teorico - Laboratori Nazionali di
Frascati dell'INFN

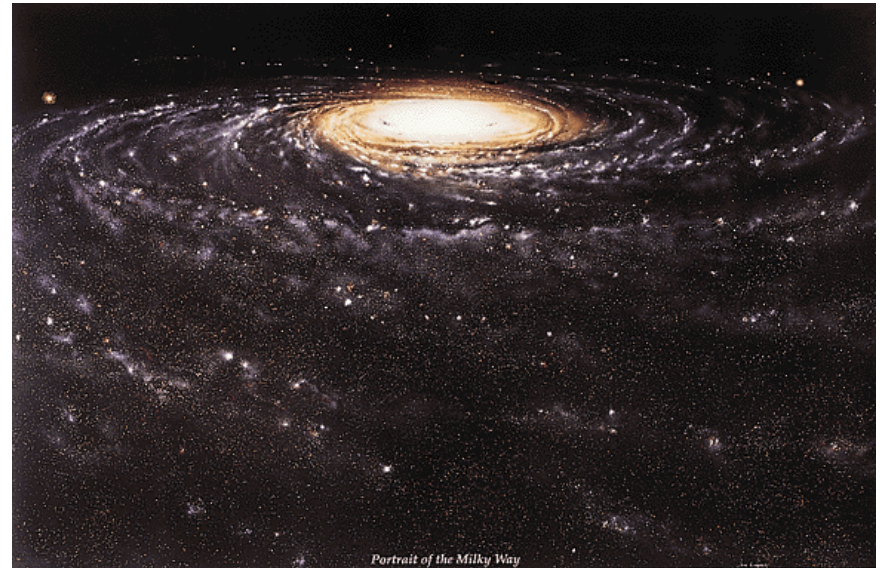
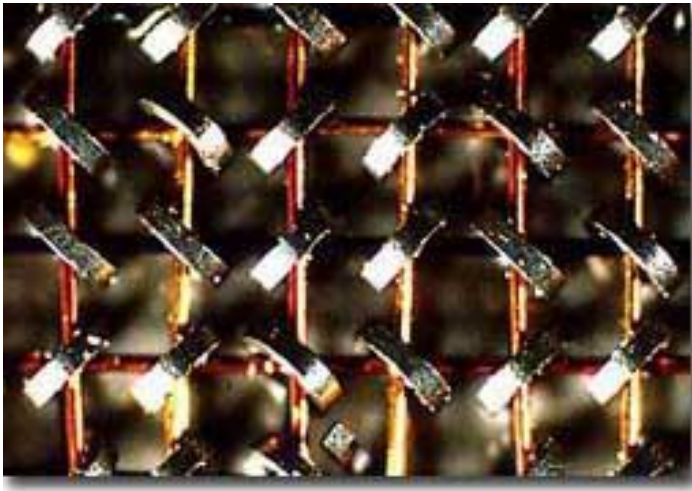


Programma del seminario

- Generalita' e caratteristiche fondamentali
 - Onde elettromagnetiche
- Assorbimento di raggi X da stati profondi
- Calcolo di uno spettro XAS e informazioni strutturali

La luce, o meglio la radiazione elettromagnetica (e.m.), e' il principale mezzo di indagine nel campo scientifico

prime memorie di calcolatore
grandezza $\sim 1 \text{ mm} = 10^{-6} \text{ Km}$



via lattea - grandezza ~ 50.000
anni luce $\sim 4.7 \times 10^{17} \text{ Km}$

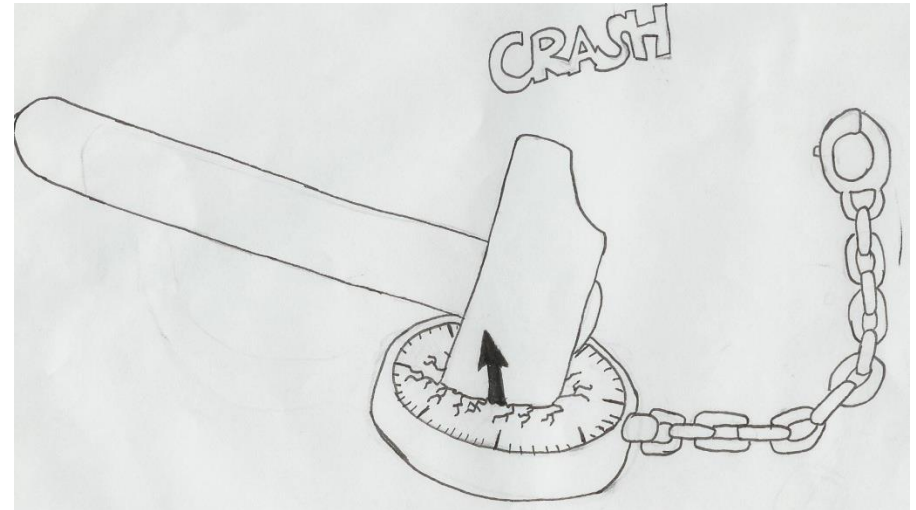
perche'

la radiazione e.m. si accoppia debolmente con la materia.



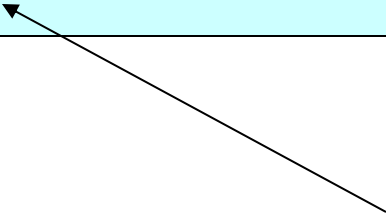
Il sistema in esame e' debolmente perturbato

in altre parole si ha un mezzo
di indagine non distruttiva
della materia



La costante di accoppiamento si chiama
costante di struttura fine

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} = 7.299270 \times 10^{-3}$$

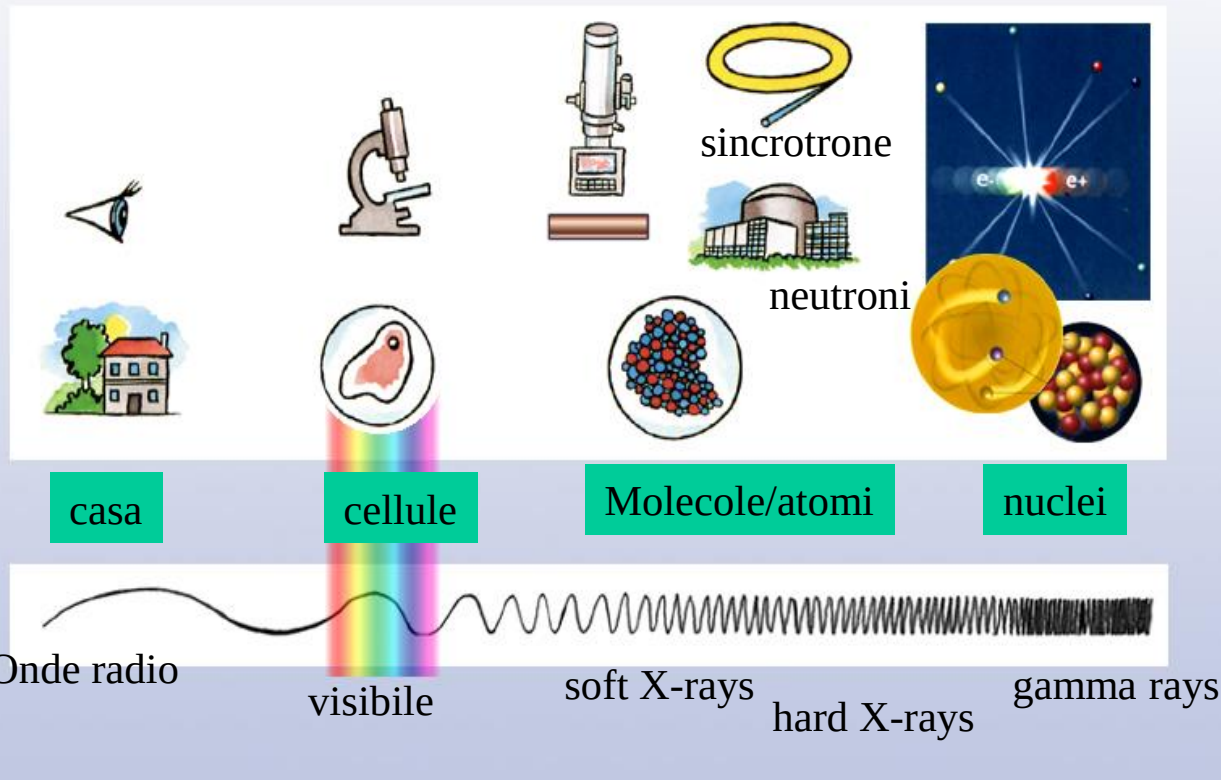

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

compare la costante di Planck - e' un fenomeno a livello microscopico e quindi si deve trattare quantisticamente

la radiazione e.m. si manipola facilmente - specchi, lenti, cristalli.....

ed inoltre

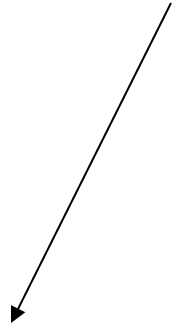
si puo' facilmente accedere a scale di lunghezze
estremamente differenti "semplicemente"
cambiando l'energia dei fotoni



Onde elettromagnetiche

Tutti i processi e.m. possono essere descritti sulla base di due campi vettoriali:

 campo elettrico $\longrightarrow \vec{E}$
induzione magnetica $\rightarrow \vec{B}$



Le equazioni di Maxwell ne descrivono il comportamento.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0}$$

(teorema di Gauss)

Ci dice che esistono cariche elettriche isolate - ρ e' la densita' di carica

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0$$

Ci dice che non esistono cariche magnetiche isolate

$$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

divergenza del vettore A – e' un numero

descrivono i processi dipendenti dal tempo

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

(legge di Faraday - Lenz)

mettono in luce come il campo elettrico e di induzione magnetica siano collegati e come si generino l'uno dall'altro

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 (\vec{J}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t})$$

(teorema di Ampere – Maxwell)

$$\nabla \times \vec{A} = e_x \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) + e_y \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) + e_z \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right)$$

rotore del vettore A – e' un vettore **ortogonale** ad A

Le equazioni scritte valgono nel vuoto in presenza di cariche libere con densità ρ e correnti con densità $\vec{J}$

ϵ_0 e μ_0 sono la costante dielettrica e la permeabilità magnetica del vuoto

Accanto a queste equazioni ce ne sono altre due che completano il quadro, non consideriamo per il momento gli effetti quantistici

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

← equazione di continuità – la corrente $\vec{J}$ è formata da carica elettrica

equazione di Lorentz – la forza esercitata su una carica elettrica dal campo elettrico e magnetico → $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$

la soluzione oscillante

siamo nel vuoto senza cariche elettriche $\rho = 0 \longrightarrow \vec{J} = 0$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

} i vettori E e B sono ortogonali

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0$$

dove $\rightarrow$

$$\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

Queste equazioni descrivono la propagazione della luce nel vuoto - sono equazioni simili a quella della corda vibrante

soluzione di onda piana

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

ogni componente cartesiana E_i e B_i

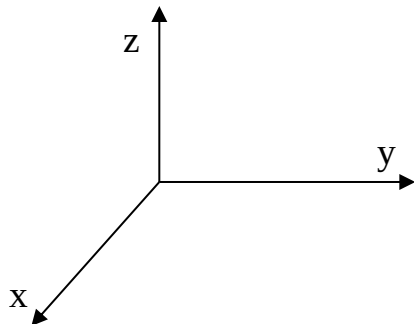
$$\left. \begin{array}{l} \nabla \cdot \vec{E} = 0 \\ \nabla \cdot \vec{B} = 0 \end{array} \right\} \quad k \text{ e' ortogonale sia a } B \text{ che ad } E - \text{terna ortogonale}$$

l'equazione del rotore impone

$$\vec{k} \times \vec{E}_0 = \omega \vec{B}_0$$

con questi vincoli, che scaturiscono dalle eq. di Maxwell, possiamo verificare che le onde piane sono soluzione dell'equazione che descrive la propagazione

Specifichiamo il sistema di riferimento ed i vettori



$$\vec{k} = (0, k, 0)$$

$$\vec{r} = (x, y, z)$$

$$\vec{E} = (0, 0, E_0)$$

$$\vec{B} = (B_0, 0, 0)$$

abbiamo un'onda che si propaga lungo l'asse y - i vettori B ed E sono nel piano xz

perche' e' soluzione

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = k y$$

$$\nabla^2 \vec{E} = -k^2 E_0 e^{i(ky - \omega t)}$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\omega^2 E_0 e^{i(ky - \omega t)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \nabla^2 \vec{E} = -k^2 E_0 e^{i(ky - \omega t)} \\ \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\omega^2 E_0 e^{i(ky - \omega t)} \end{array} \right\} k^2 - \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 = 0$$

$$k = \frac{\omega}{c}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

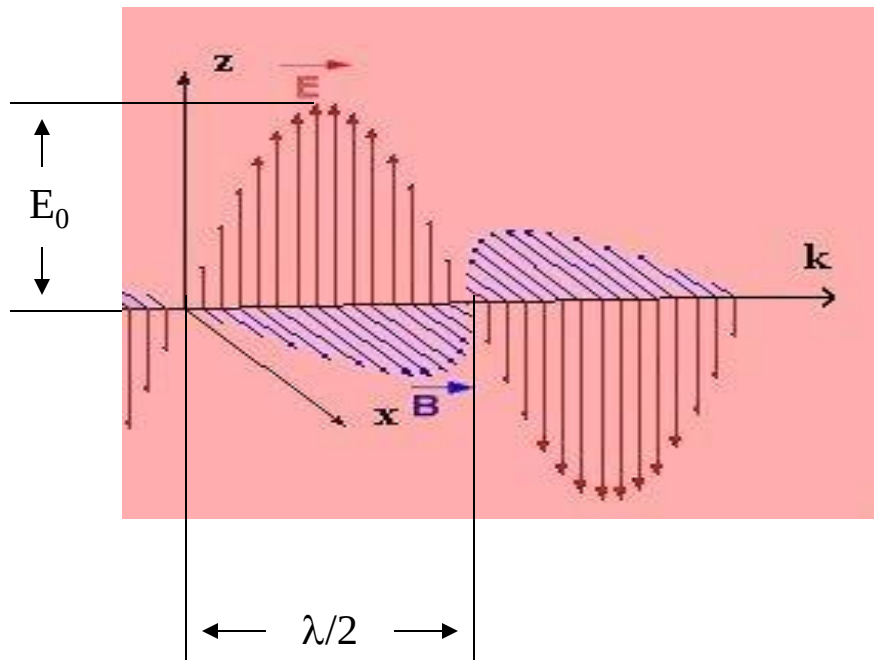
si ha una soluzione se k ed ω soddisfano tale relazione

esaminiamo l'esponenziale prendendone la parte reale

$$e^{i(ky - \omega t)} = e^{iky} \cdot e^{-i\omega t}$$

$$\text{Re}[e^{i(ky - \omega t)}] = \cos(ky)\cos(\omega t) + \sin(ky)\sin(\omega t) = \cos(ky - \omega t)$$

muovendoci nella direzione y il campo oscilla con una legge periodica



punti fondamentali

L'onda e.m. consiste di un campo elettrico ed un campo di induzione magnetica fortemente accoppiati che oscillano con pulsazione $\omega = 2\pi\nu$ dove ν e' la frequenza ed e' espressa in Hz

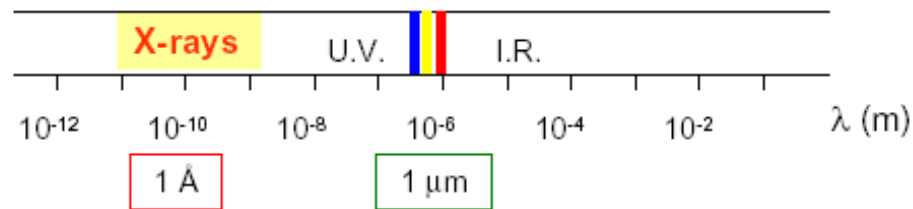
E_0 e B_0 sono l'ampiezza dell'onda ossia il massimo della perturbazione e.m.

Il vettore k , detto vettore d'onda, rappresenta la direzione di propagazione dell'onda e.m. – il modulo $|k| = 2\pi/\lambda = \omega/c$ la velocita' di propagazione e' c


$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2.99792456 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

la velocità di propagazione non dipende dalla frequenza

nell'approccio classico non ci sono limiti nello spettro di frequenze, le limitazioni vengono dai modi sperimentali di generazione della luce.



Onde EM nella materia - livello macroscopico

In linea di principio potremmo usare le eq. di Max. specificando ρ e $\mathbf{J}$.

In pratica cio' e' impossibile essendo la quantita' di cariche pari al numero di Avogadro

inoltre dal punto di vista macroscopico siamo solo interessati ai valori medi (a livello microscopico i campi variano violentemente nella scale delle lunghezze dell'angstrom)

semplifichiamo non considerando sistemi magnetici e campi esterni abbastanza deboli

primo tentativo

sostituiamo la costante dielettrica del vuoto ε_0 con quella del mezzo ε nelle equazioni di Maxwell

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{indice di rifrazione}$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu_0}} = \frac{c}{n} \quad \text{la velocita di propagazione si abbassa}$$

$$|\vec{k}| = \frac{\omega n}{c} \quad \text{a parita' di frequenza la lunghezza d'onda si riduce del fattore } 1/n$$

e' sufficiente? - la risposta e' no

a livello sperimentale, per esempio, sappiamo che esistono materiali trasparenti e materiali opachi - piu' precisamente materiali opachi o trasparenti a ben precise bande di frequenza.



l'interazione tra luce e materia e' piu' complessa - introduciamo una costante dielettrica con una parte immaginaria

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

conseguenze

$$\epsilon_2 \ll \epsilon_1$$



$$n \approx \sqrt{\epsilon_1}$$

$$\beta \approx \frac{\epsilon_2}{2n}$$

$$\tilde{n} = n + i\beta$$

$$k = \frac{\omega}{c}n + i\frac{\omega}{c}\beta$$

Sia l'indice di rifrazione che il vettore di propagazione acquistano una parte immaginaria



$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 e^{i\left(\frac{\omega}{c}nx - \omega t\right)} e^{-\frac{\omega\beta}{c}x}$$

assumendo per semplicità k lungo la direzione x

la velocità è c/n

L'ampiezza dell'onda si riduce lungo la direzione di propagazione – stiamo trasferendo energia alla materia

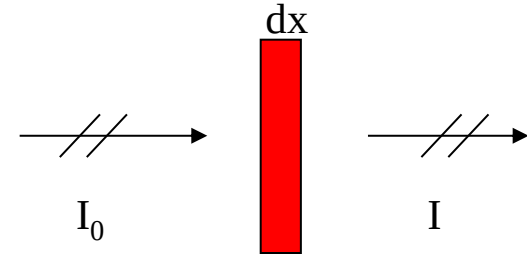
La materia assorbe parte dell'energia e.m.

$$I \propto |E|^2$$

$$dI = \mu I dx$$



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

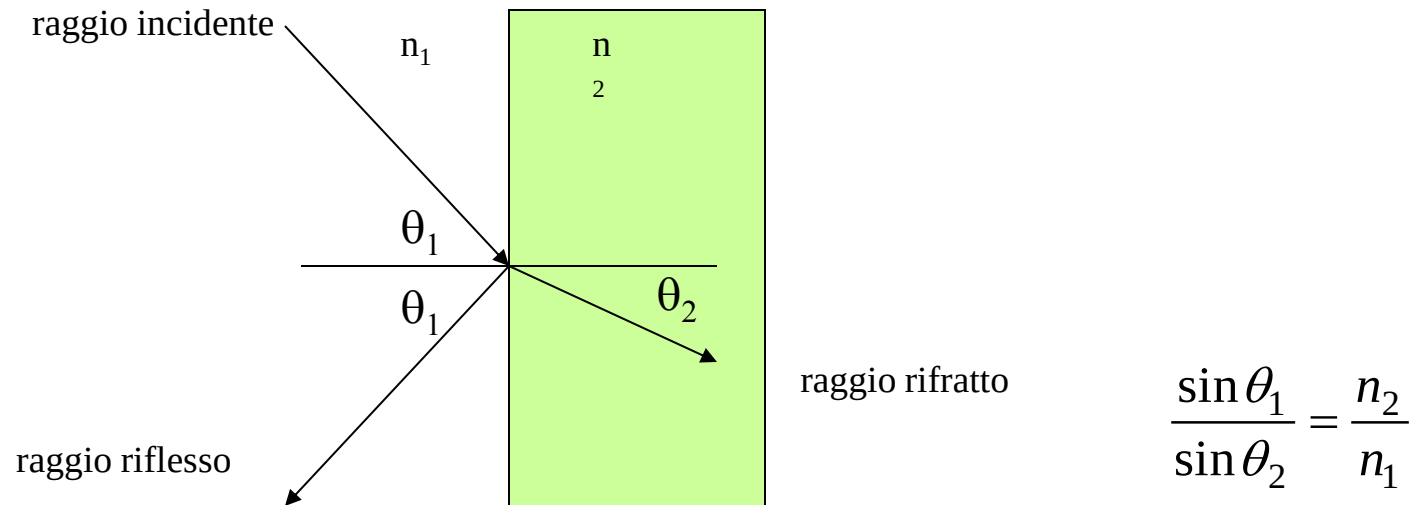


$$\mu = \frac{2\omega}{c} \beta \approx \frac{\omega}{cn} \varepsilon_2$$

l'intensità decresce con una legge esponenziale

μ è il coefficiente di assorbimento – in generale è una funzione della frequenza ω e si può esprimere come funzione della parte immaginaria della costante dielettrica

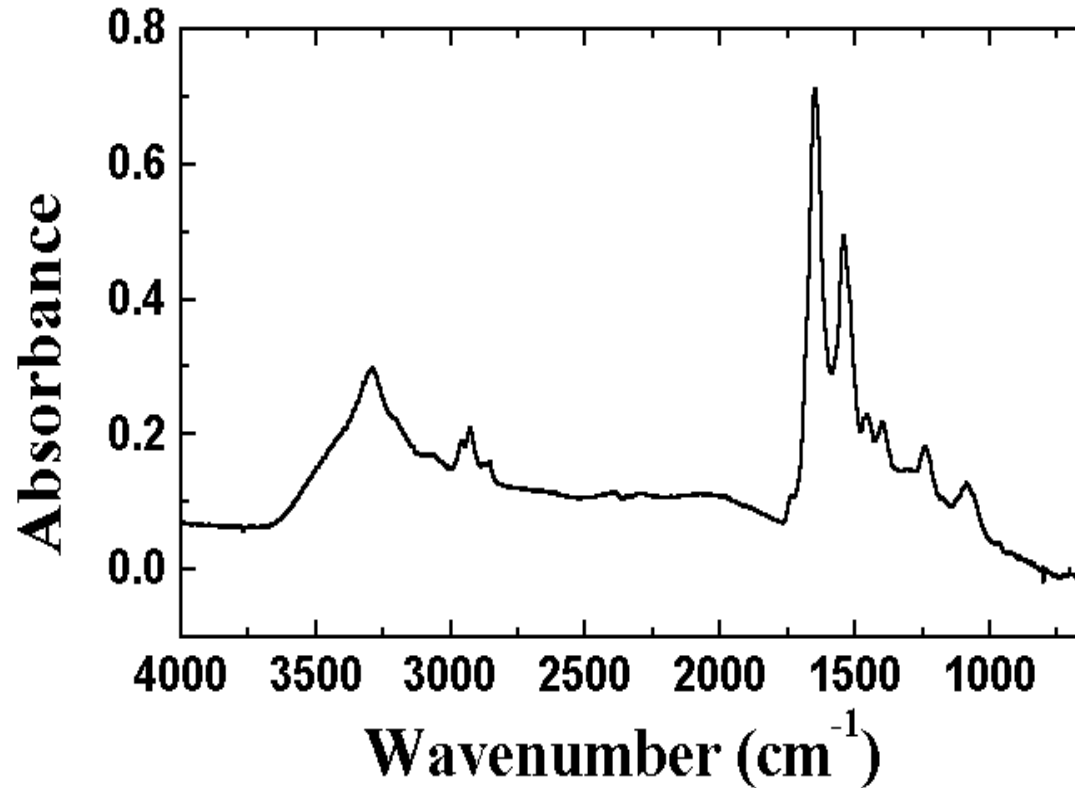
questa descrizione esaurisce la fenomenologia sperimentale? - la risposta e' ancora no



l'angolo di incidenza e' uguale a quello di riflessione

in generale in una regione di spazio con una discontinuita' di indice di rifrazione si generano un raggio riflesso ed uno trasmesso

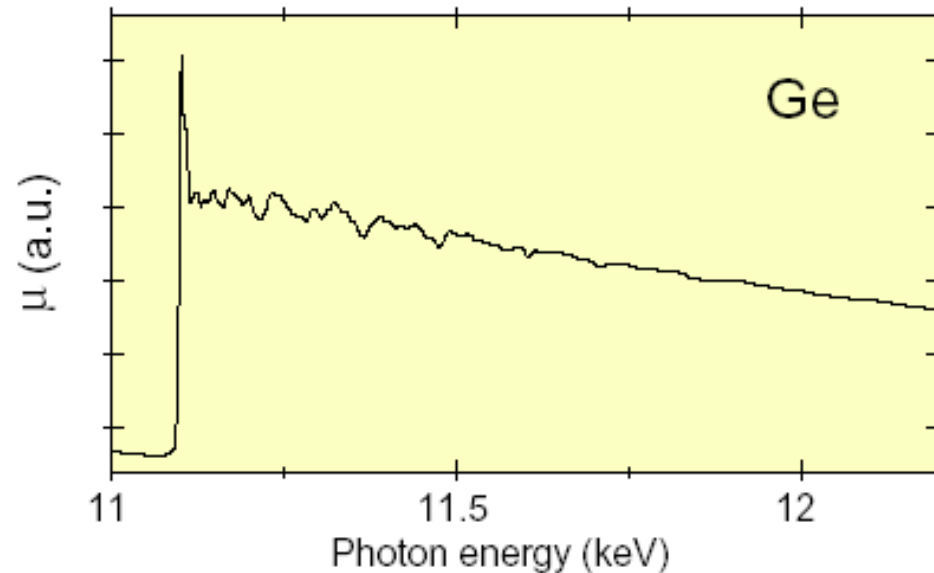
ma la fenomenologia sperimentale e' ancora piu' complessa



Tipico spettro di assorbimento
di materiale biologico nella
regione infrarossa

$$1.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} = 4 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

fino a questi spettri di assorbimento nella regione
dei raggi X in un tipico cristallo - germanio

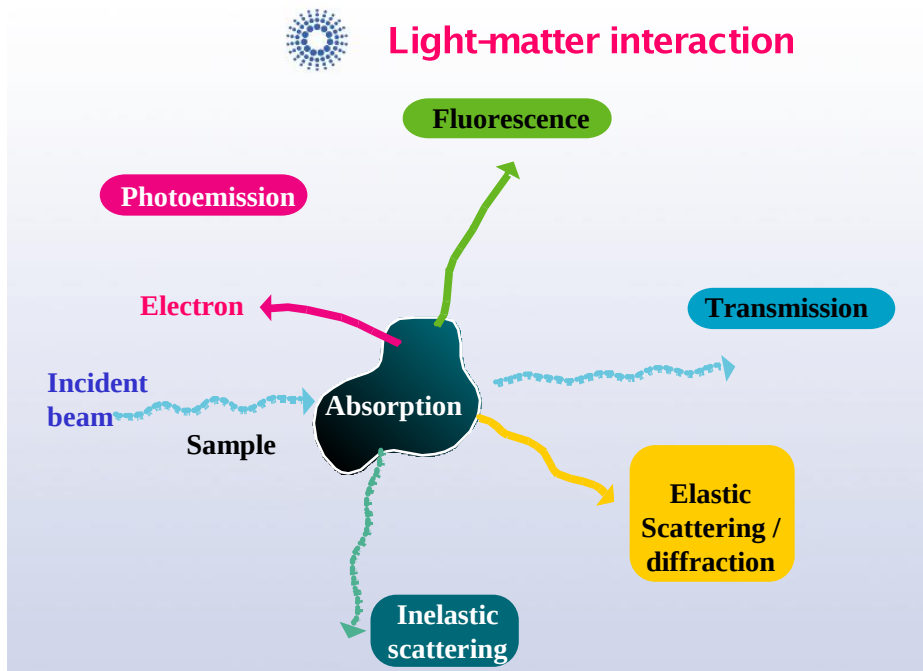
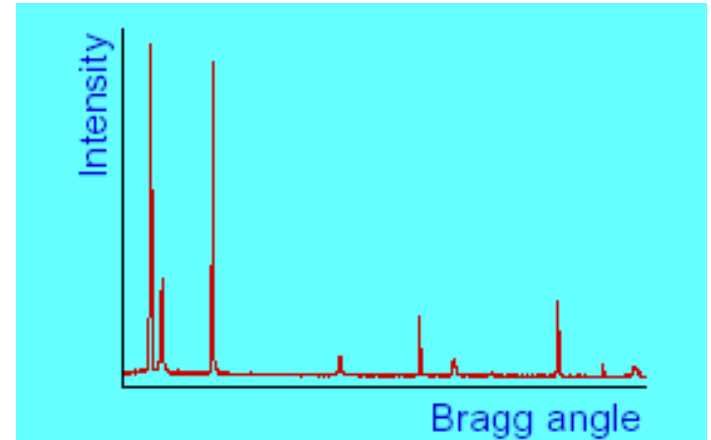
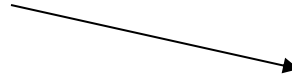


$$\lambda(\text{ang.}) \cong \frac{12.400}{E(\text{eV})}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

Ed ancora il raggio riflesso puo' presentare picchi in funzione dell'angolo di uscita



dal punto di vista sperimentale la realta' fenomenologica e' ancora piu' complessa

Abbiamo necessita' di una descrizione microscopica dell'interazione luce materia

Primo tentativo - modello di Drude-Lorentz

si stabilisce una connessione tra la costante dielettrica ε e le proprietà microscopiche della materia

la materia è composta da oscillatori armonici indipendenti e smorzati, di frequenza ω_0 , carica q e massa m

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} - \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_0^2 = \frac{q}{m} E_0 e^{i\omega t}$$

In questo caso $\vec{r}$ è lo spostamento rispetto all'equilibrio - siamo nell'origine degli assi

Termine di smorzamento - l'energia viene dissipata

forza esterna - onda e.m. che incide nel mezzo

si cercano soluzioni del tipo $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{i\omega t}$

sostituendo

$$\vec{r}_0 = \frac{q}{m} \frac{\vec{E}_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}$$

assumiamo che ci siano N oscillatori per unita' di volume - la materia acquista una polarizzazione e quindi un momento di dipolo: il vettore P

se la materia non
si polarizza la ϵ e'
quella del vuoto

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 + \frac{|P|}{|E|} \right)$$

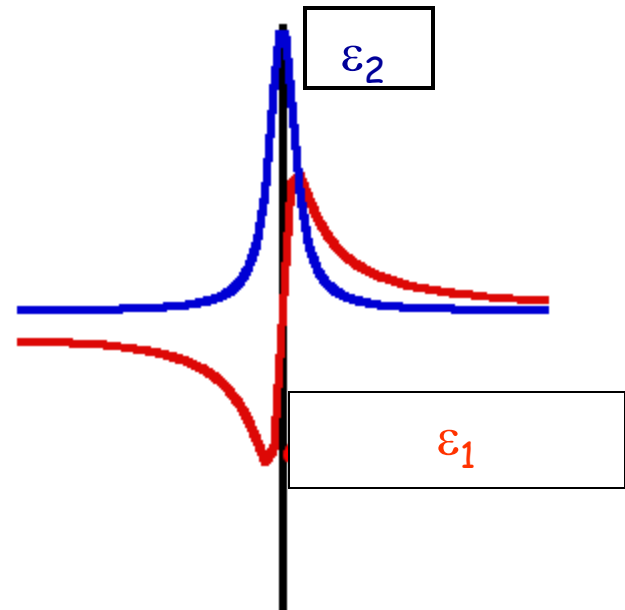
$$\vec{P}(t) = Nq\vec{r}(t)$$

Si possono calcolare sia la parte immaginaria che la parte reale della costante dielettrica

Esse dipendono dalla frequenza

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 N \frac{q^2}{m} \frac{\omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\omega \gamma)^2}$$

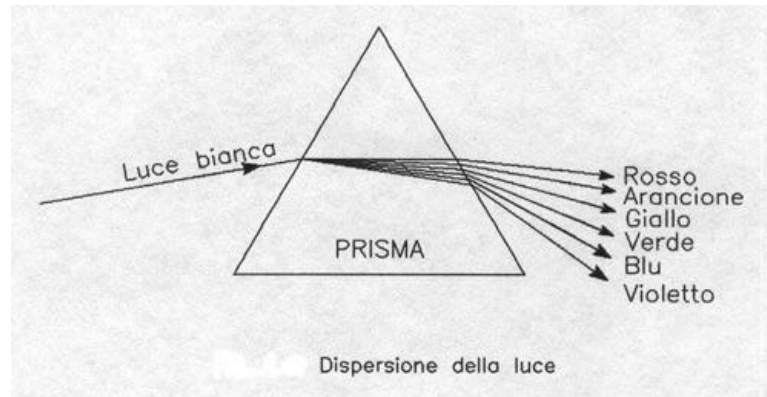
Tipico comportamento vicino alla frequenza di risonanza



conseguenze

- a frequenza bassa, molto piu' bassa che ω_0 la parte immaginaria e' molto piccola mentre la parte reale e' praticamente costante - la materia e' trasparente
- a frequenza piu' alta la parte immaginaria cresce e l'indice di rifrazione varia con la frequenza - la materia disperde - caso del prisma

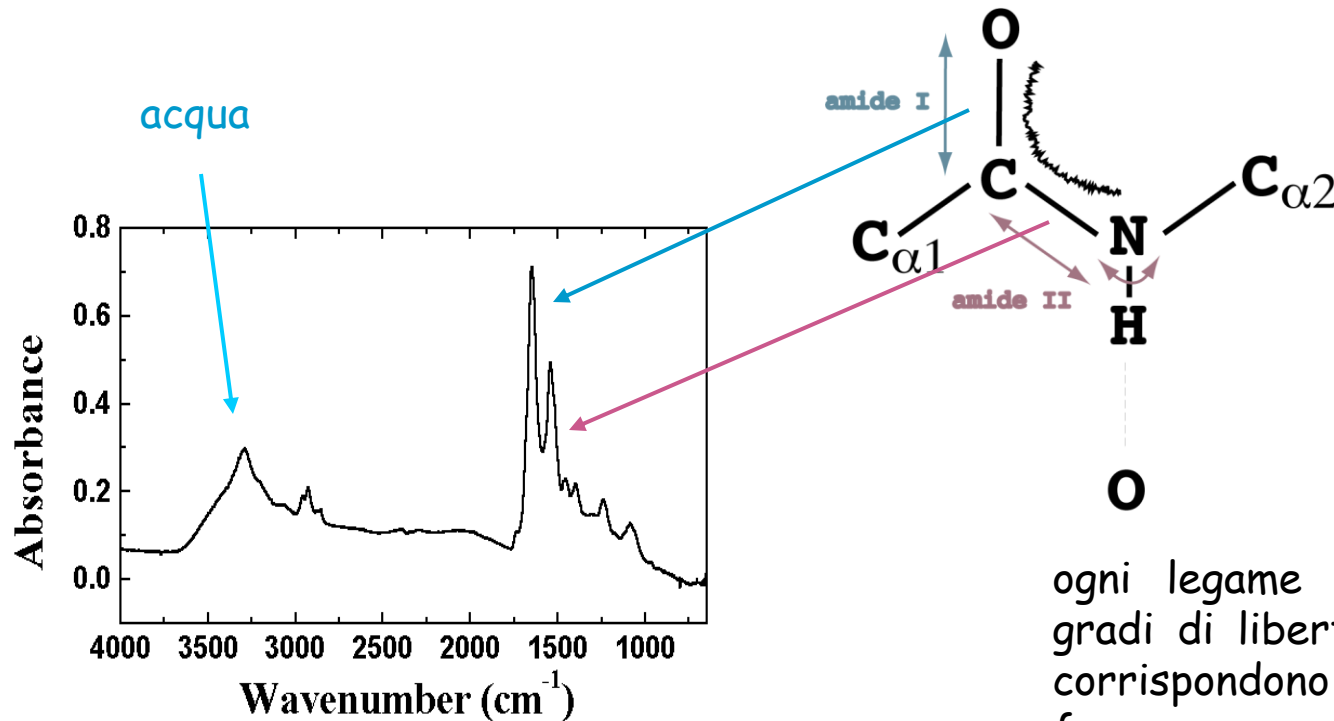
$$n \approx \sqrt{\epsilon_1}$$



- a frequenza circa pari a ω_0 la materia assorbe e non c'è praticamente propagazione - gli oggetti sono opachi
- a frequenza più alta la materia diventa di nuovo trasparente

questo comportamento è del tutto generale ed è fondamentalmente quello che avviene nella materia a livello sperimentale

Il modello si puo' ampliare supponendo la materia formata da N oscillatori indipendenti ognuno con una frequenza ω_j - ogni oscillatore assorbe una ben precisa banda di frequenza



ogni legame ha dei ben precisi gradi di liberta' vibrazionali a cui corrispondono ben determinate frequenze.

lo stesso modello puo' giustificare l'onda riflessa tramite il calcolo della radiazione emessa dalle cariche oscillanti

la descrizione si fa via via sempre piu' complessa e con scarse capacita' descrittive e previsionali

Abbiamo necessita' di un approccio diverso: L'approccio quantistico

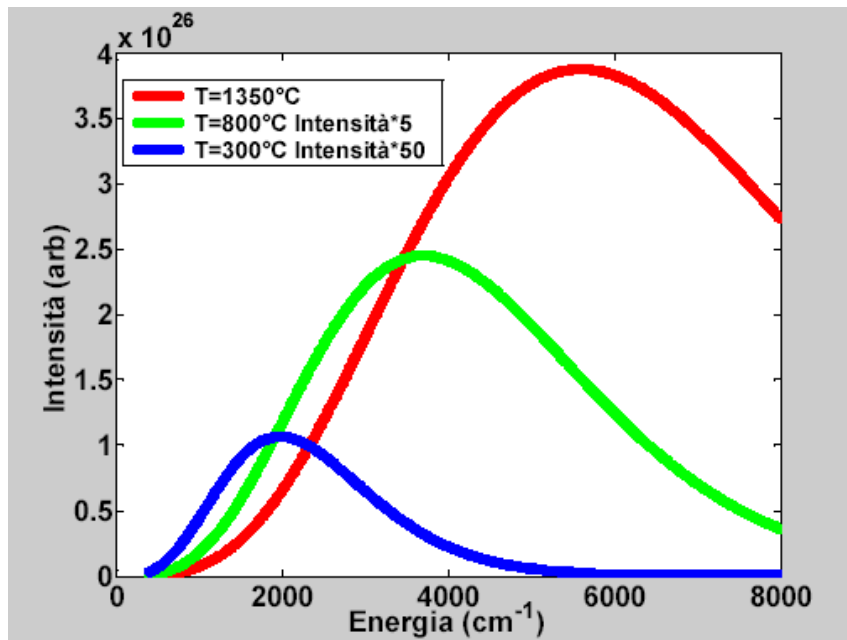
da notare che fino a questo momento non e' mai comparsa la costante di struttura fine, **la cosa non ci meraviglia in quanto solo con la meccanica quantistica compare la costante di Planck.**

Come si produce radiazione EM

- Corpi caldi
- Lampade di vario tipo
- Sorgenti avanzate

Corpi caldi

ogni oggetto fisico a temperatura diversa da zero emette radiazione e.m. - se la radiazione emessa e' in equilibrio con quella che riceve allora siamo in condizione di " corpo nero". E' una situazione ideale di un corpo caldo - un corpo reale emette di meno

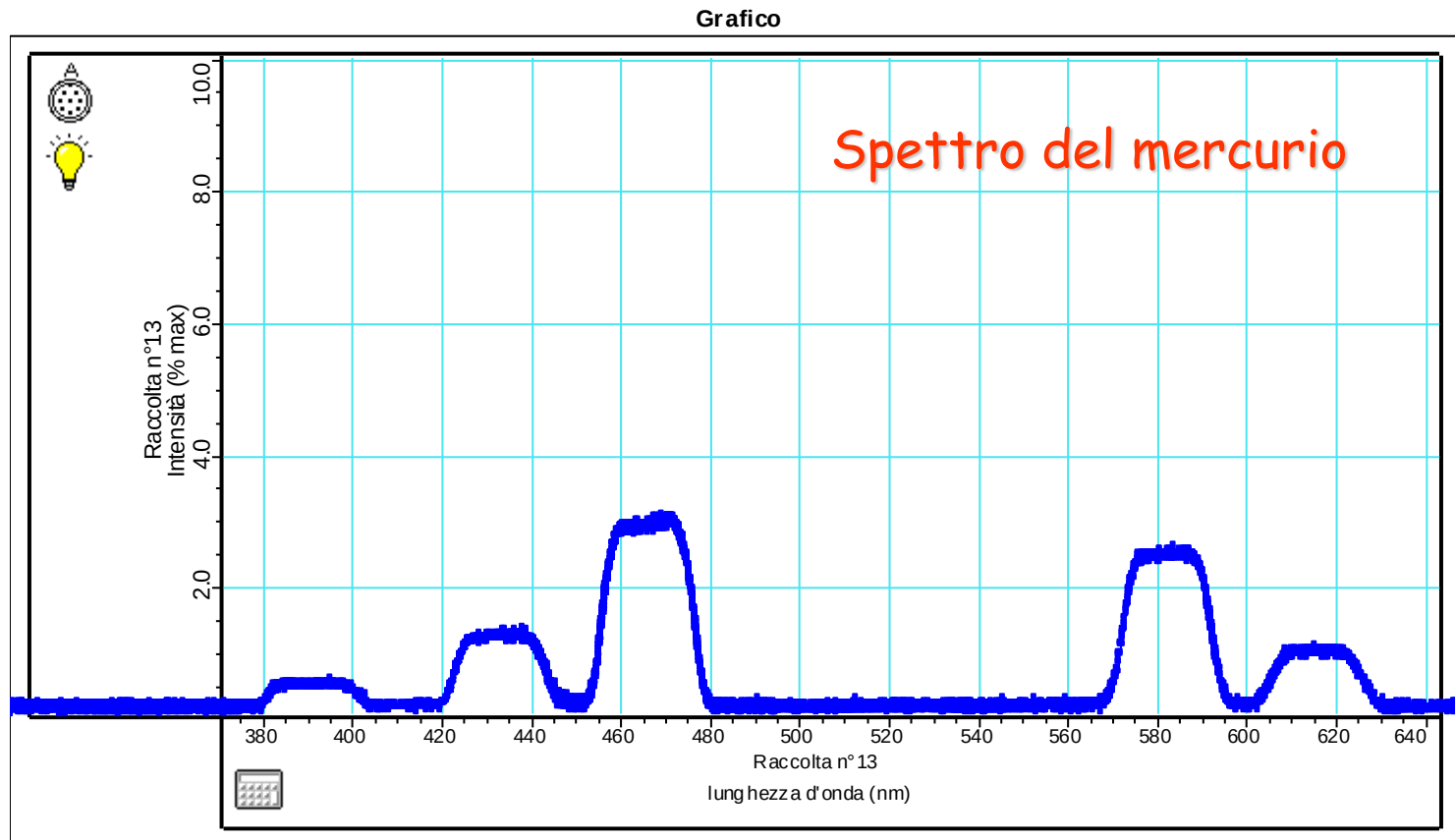


L'emissione dipende solo dalla temperatura

$$\frac{d\rho(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

Lampade

oggi giorno esistono molte sorgenti diverse in relazione al tipo di esperimento ed all' intervallo energetico relativo. In una lampada a scarica lo spettro emesso e' tipicamente a righe del tipo



Sorgenti avanzate

Le sorgenti piu' avanzate sono gli anelli di luce di sincrotrone dove si sfrutta la radiazione emessa dalle cariche circolanti

la luce di sincrotrone

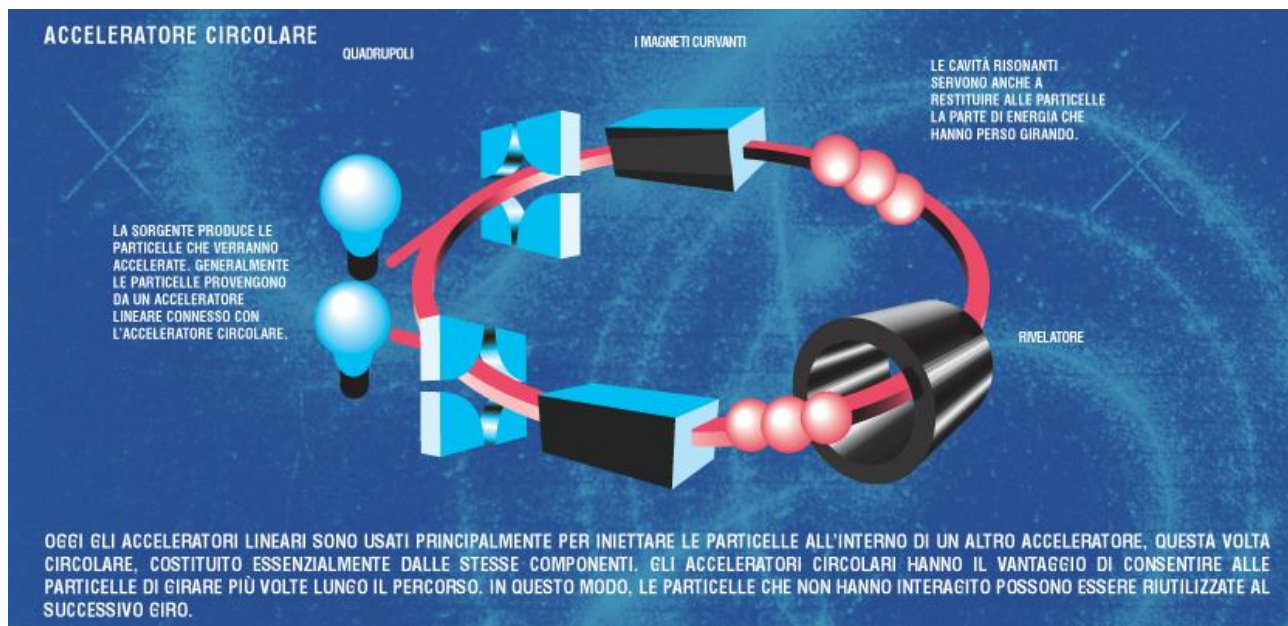
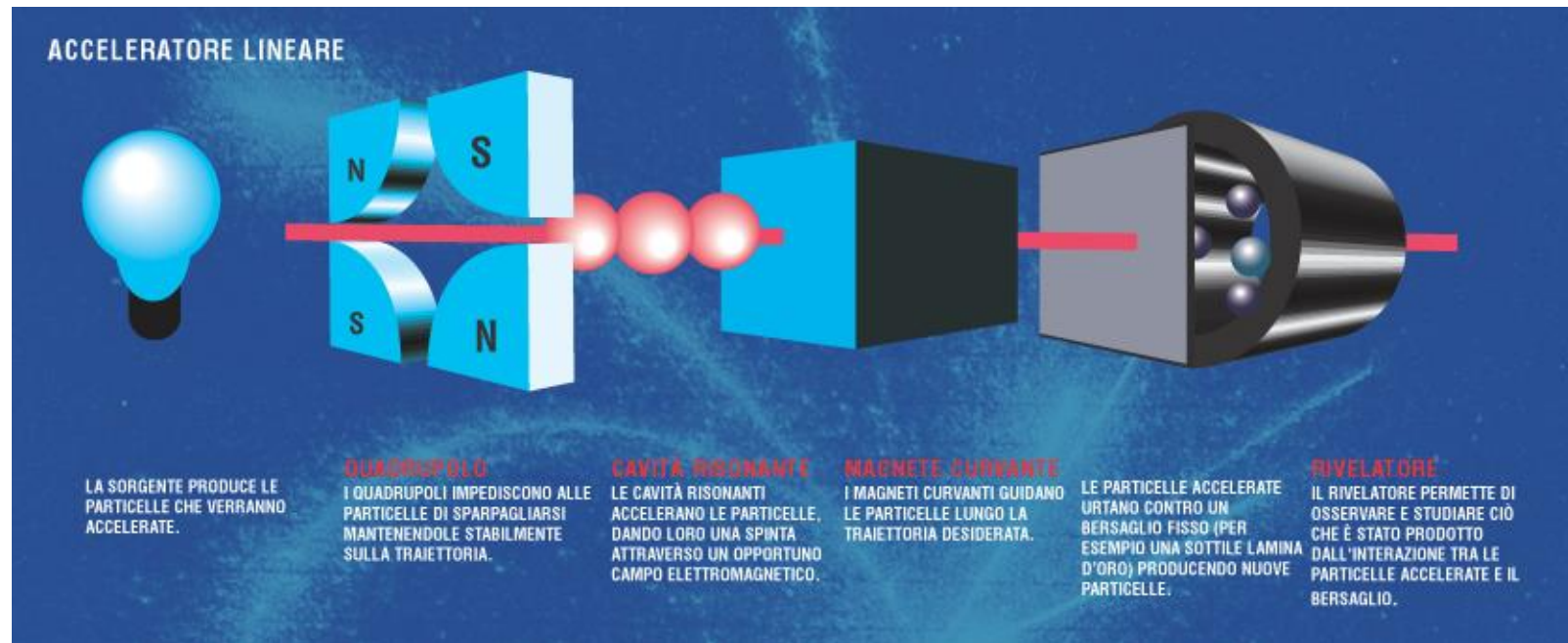
La luce di sincrotrone si produce tramite gli acceleratori di particelle

I primi acceleratori di particelle furono realizzati per studiare i costituenti più piccoli della materia.

Un fascio di particelle (elettroni, positroni, protoni,...) che colpisce una targhetta o collide con un altro fascio produce reazioni nucleari, annichilazioni e creazione di nuove particelle

Lo studio di questi fenomeni ci dà informazioni sui costituenti ultimi del nostro mondo

Lineari

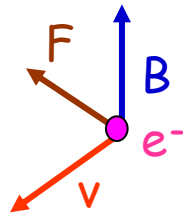


Circolari

A noi principalmente interessano gli acceleratori circolari

Successione di sezioni diritte
e curve in maniera da
formare una figura chiusa

anelli di accumulazione

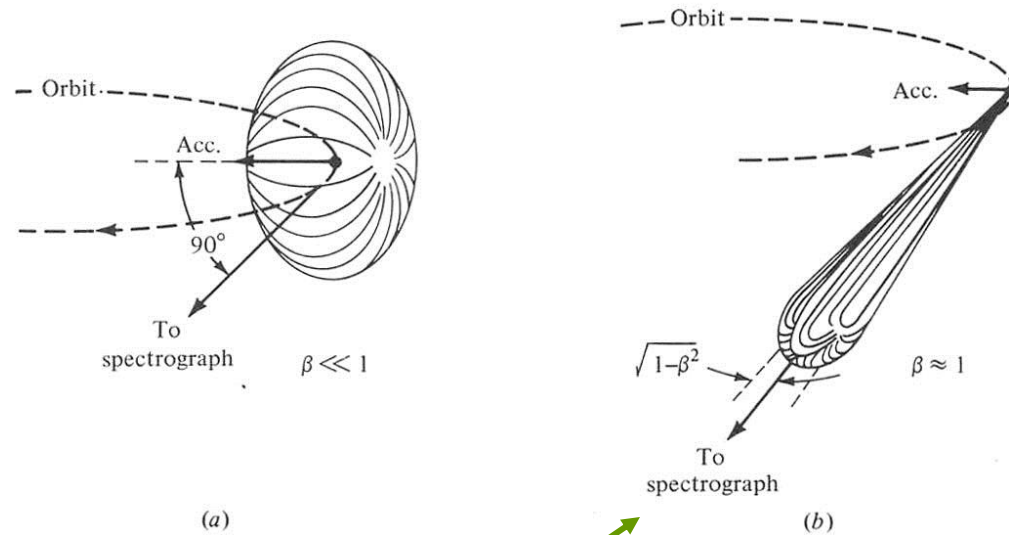


Forza di Lorentz

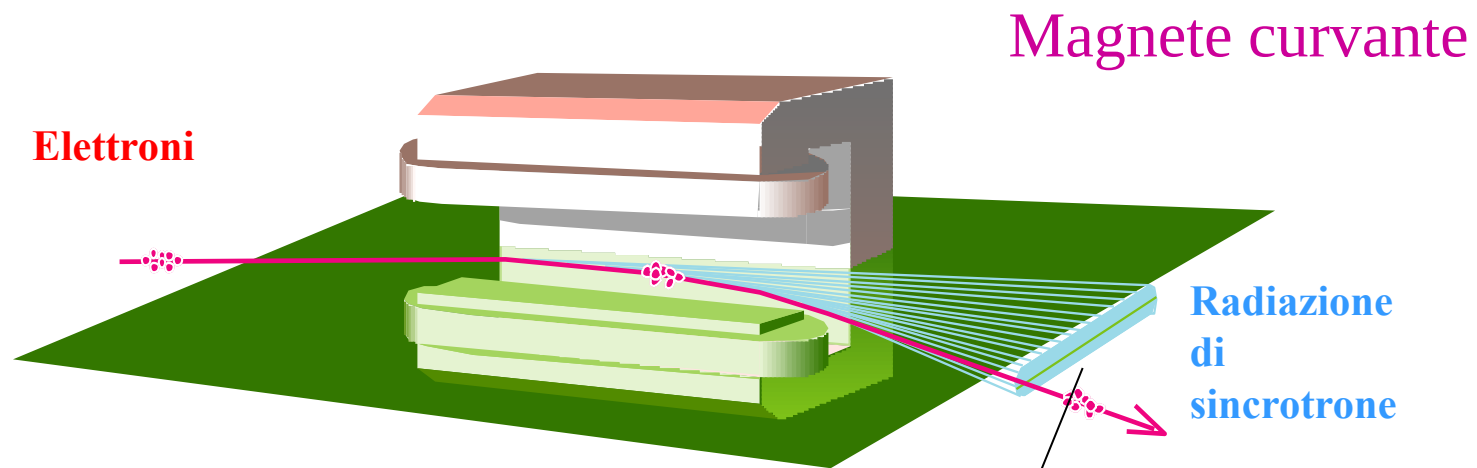
$$F = e v B$$

Una particella carica che viene accelerata emette radiazione con un potenza proporzionale al quadrato dell'accelerazione. Particelle in una traiettoria curva sono accelerate ed emettono radiazione elettromagnetica, la cui energia dipende dalla massa e dall'energia della particella e dal raggio di curvatura della traiettoria

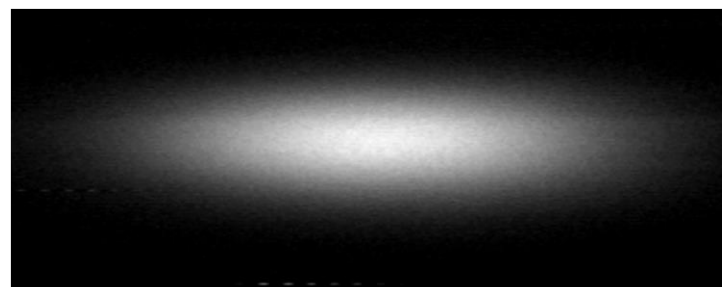
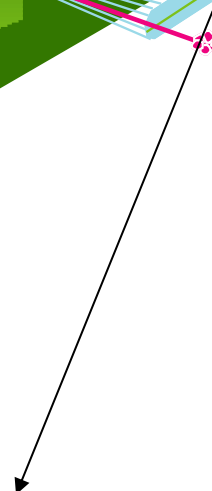
Radiazione di sincrotrone



A velocità relativistica la radiazione emessa appare ad un osservatore tutta concentrata in un cono piccolissimo $< 1 \text{ mrad}$

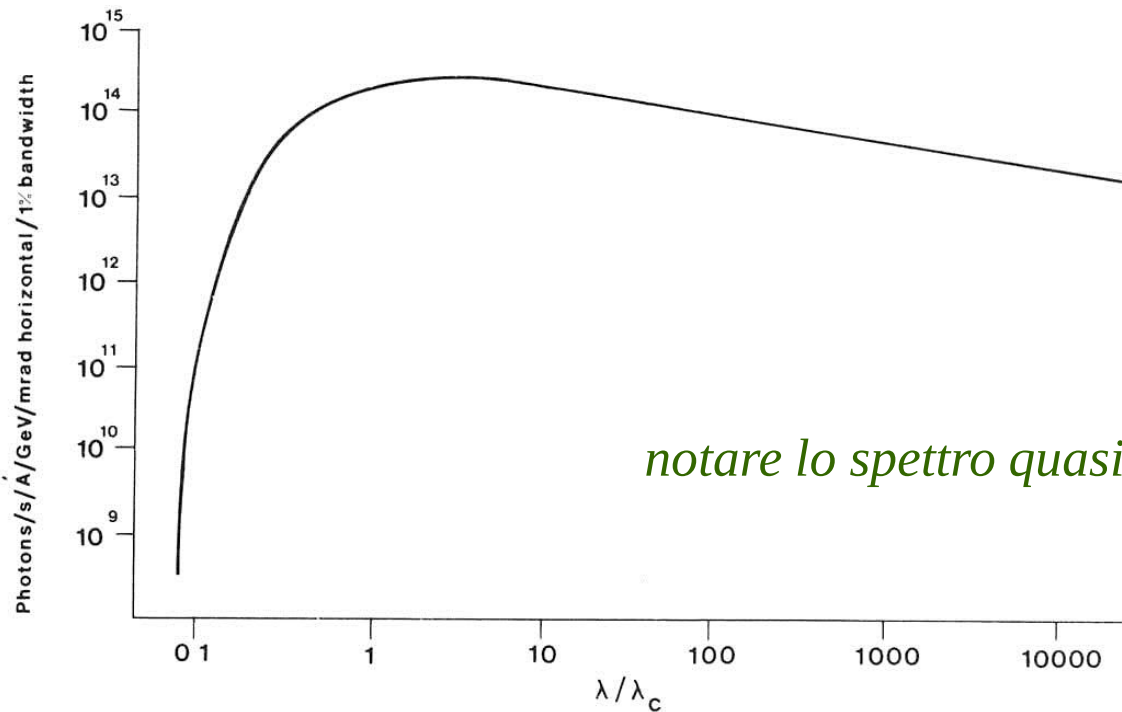


Elettroni



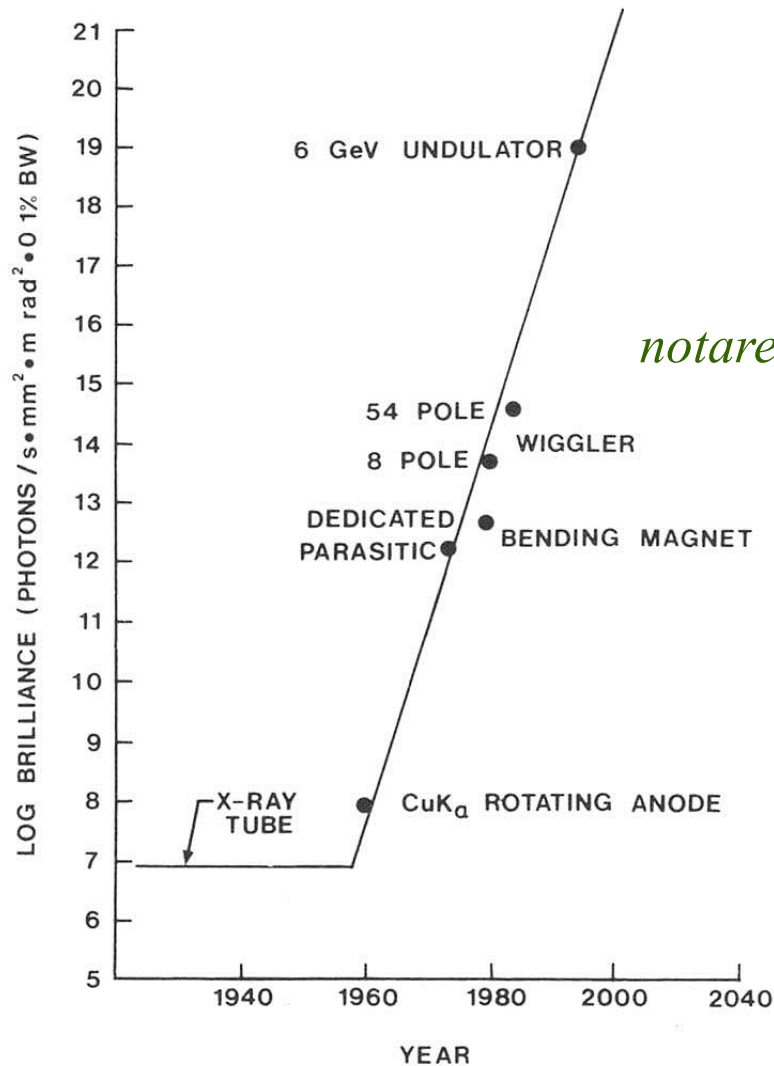
Distribuzione spettrale

λ_c e' un lunghezza d'onda critica che e' inversamente proporzionale al quadrato dell' energia della macchina. Per **DAΦNE** e' circa 38 Å che equivalgono a circa 320 eV.



notare lo spettro quasi continuo

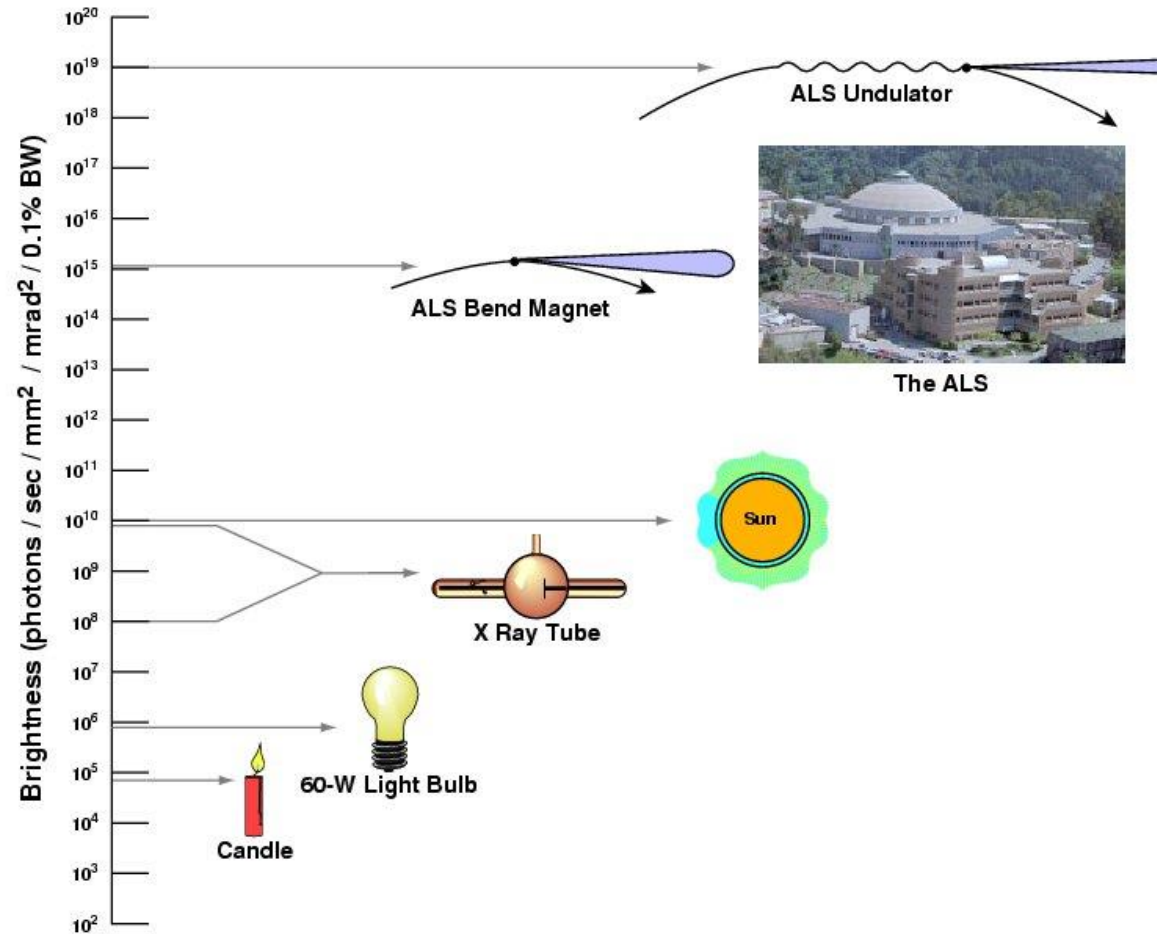
Numero di fotoni – la brillantezza



notare che il numero di Avogadro e' 10^{23}

How Bright Is the Advanced Light Source?

ALS



Caratteristiche LdS

- Alta brillantezza
- Spettro continuo dall'infrarosso ai raggi X duri
- Emissione pulsata – impulsi di circa 100 ps

inoltre

Polarizzazione ben definita, stabilità del fascio,
facilità di manipolazione ...

Un po' di storia

Primi acceleratori

1930

1947

1980

Verso energie
piu' alte

Fisica delle
particelle

Radiazione di
Sincrotrone

Prime osservazioni di LdS
fatte da Herb Pollock,
Robert Langmuir, Frank
Elder and Anatole
Gurewitsch alla General
Electric Research
Laboratory, Schenectady,
New York con un
sincrotrone di 70 MeV



Costruzione delle
macchine dedicate

In Italia parte ufficialmente il progetto **PULS**
(**P**rogetto **U**tilizzazione **L**uce di **S**incrotrone)
nel 1975 con l'uso di ADONE - Prime
ricerche sulla spettroscopia di assorbimento di
raggi X da stati profondi

Synchrotrons in the world

NORTH AMERICA

Canada

CLS (Saskatoon)

United States

ALS (Berkeley)
APS (Argonne)
CAMD (Baton Rouge)
CHESS (Cornell)
NSLS (Brookhaven)
SRC (Stoughton)
SSRL (Stanford)
SURF (Gaithersburg)

SOUTH AMERICA

Brazil

LNLS (Campinas)



Synchrotrons in the world

EUROPE

Germany

ANKA (Karlsruhe)
BESSY (Berlin)
DELTA (Dortmund)
ELSA-II (Bonn)
HASYLAB (Hamburg)

Denmark

ASTRID (Aarhus)

Spain

LSB (Barcelona)

France

ESRF (Grenoble)
LURE (Orsay)
SOLEIL

Italy

DAFNE (Frascati)
ELETTRA (Trieste)

United Kingdom

DIAMOND (Didcot)
SRS (Daresbury)

Sweden

MAX (Lund)

Switzerland

SLS (Villigen)



Attualmente oltre 50 macchine
dedicate ed altre in costruzione

Synchrotrons in the world

ASIA

CIS

SSRC (Novosibirsk)

South Korea

PLS (Pohang)

China

IHEP (Beijing)
NSRL (Hefei)

Inde

INDUS (Indore)

Japan

HSRC (Hiroshima)
NANO-HANA (Chiba)
NEW SUBARU (Himeji)
PHOTON FACTORY (Tsukuba)
SPRING8 (Himeji)
UVSOR (Okazaki)
VSX (Tokyo)

Singapore

HELIOS 2 (Singapour)

Taiwan

SSRC (Hsinchu)

Australia

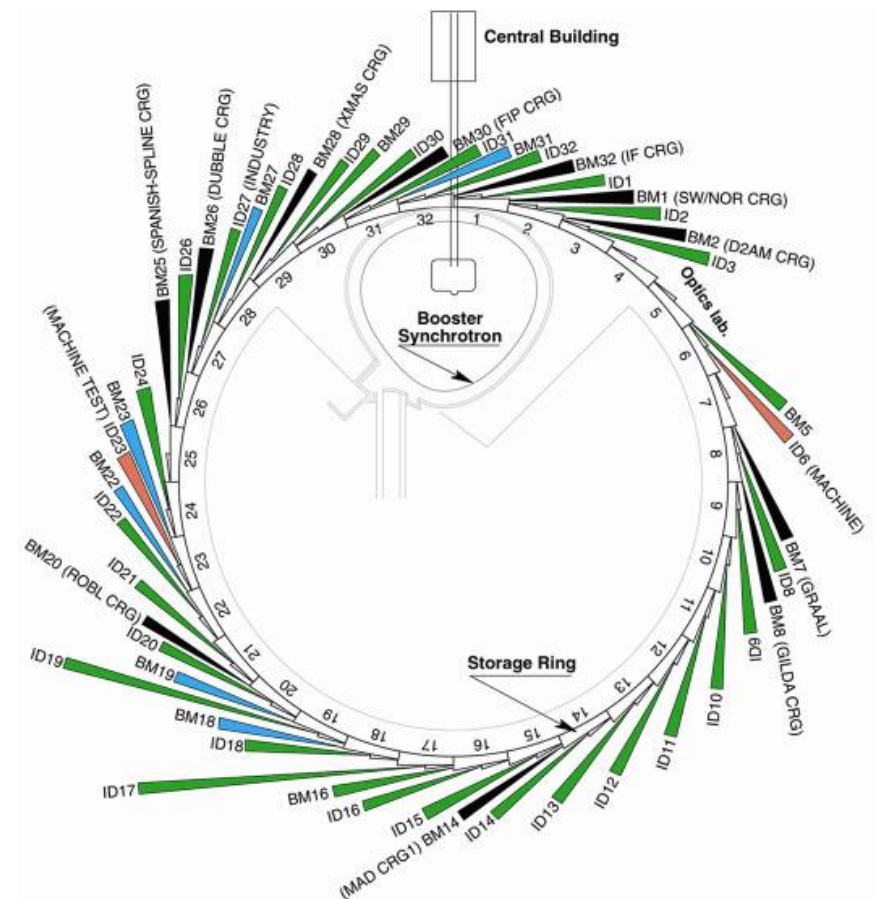
BOOMERANG

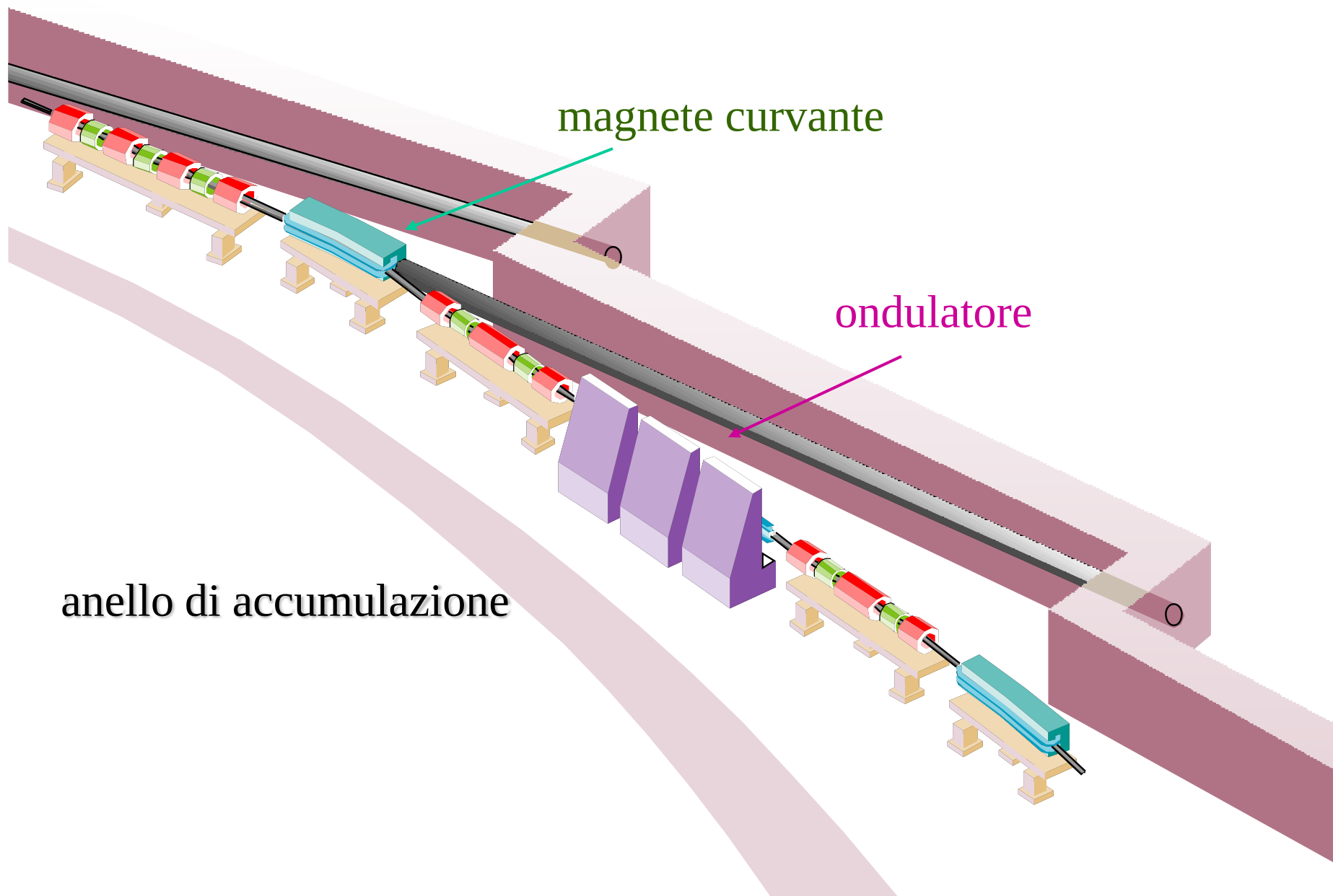




ESRF – European Synchrotron Radiation Facility – cooperazione di 16 paesi europei – L'Italia partecipa per il 15 %

Energy	6GeV
Circumference	844m
Current	200 mA

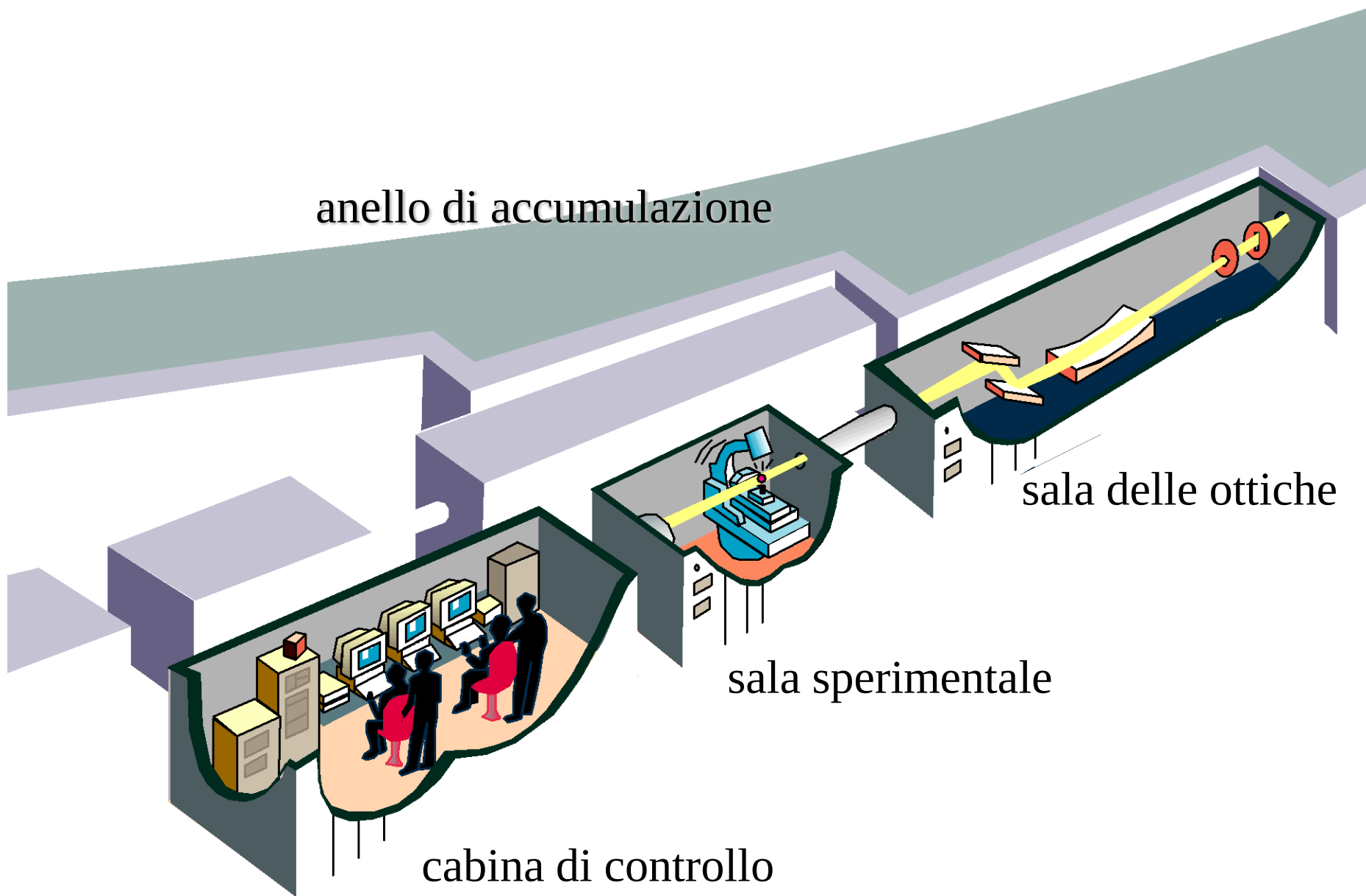




anello di accumulazione

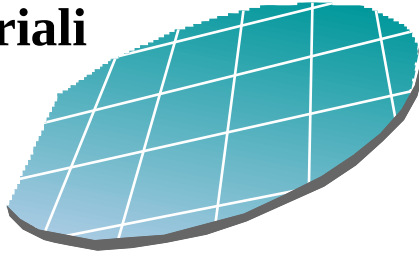
magnete curvante

ondulatore

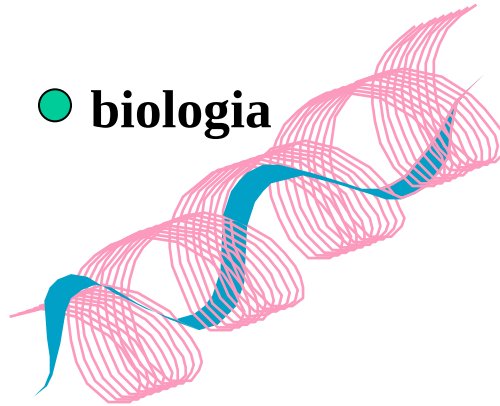


Dove si utilizza

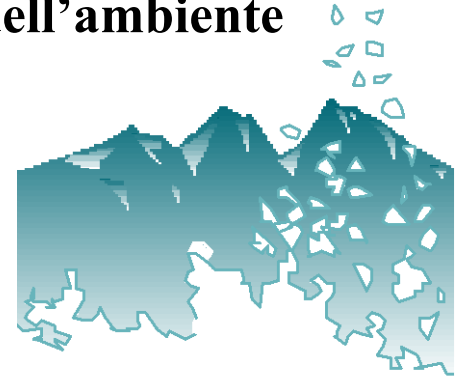
● Scienze dei materiali



● biologia



● Scienze dell'ambiente



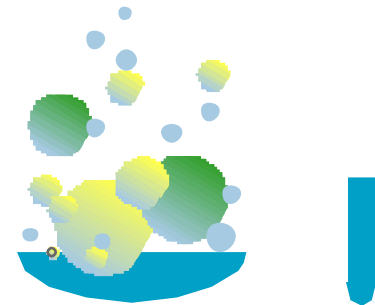
● medicina



● fisica



● chimica



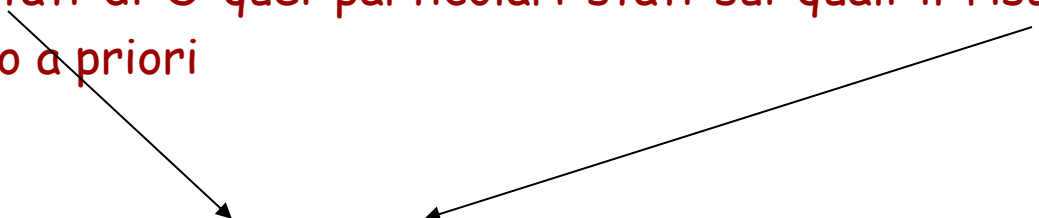
Alcuni concetti fondamentali di M.Q.

- la M.Q. usa per descrivere un sistema fisico gli stati - essi sono dei vettori di uno spazio L , detto spazio di Hilbert, definito sul corpo complesso, ossia sui numeri complessi
- La dimensione di L dipende dal sistema che si studia, può essere anche infinito
- In questo spazio sono definite le consuete operazioni tra vettori: moltiplicazione con un numero, prodotto scalare ...

$|x\rangle$
↙
stato

$\langle y|x\rangle$
↙
prodotto scalare

- su questi vettori agiscono degli operatori - tra questi si distinguono gli **osservabili** ossia quelli associati a grandezze che possono essere misurate
- dato un osservabile O i possibili risultati della sua misura su uno stato quantistico sono gli autovalori di O
- si dicono autostati di O quei particolari stati sui quali il risultato di una misura e' noto a priori


$$O|\xi\rangle = \xi|\xi\rangle$$

un operatore particolare: l' hamiltoniano H - si costruisce a partire dall'energia totale

si definisce la probabilita' di transizione P tra due stati quantistici

$$P(x \rightarrow y) = \frac{|\langle x | y \rangle|^2}{\langle x | x \rangle \langle y | y \rangle}$$

si normalizza alla "lunghezza" degli stati x, y in modo da avere un numero minore/uguale ad 1

alle variabili classiche si associano i rispettivi operatori

$$\begin{array}{l} x \rightarrow x^{\text{op}} \\ p \rightarrow p^{\text{op}} \\ \dots\dots\dots \end{array}$$

la differenza fondamentale tra M.C. e M.Q. risiede nel fatto che nella M.C. le osservabili, gli operatori commutano tra loro - in M.Q. gli operatori in generale non commutano, ossia $AB \neq BA$

due operatori particolari

a operatore di distruzione

a^+ operatore di creazione

agiscono su uno spazio particolare: lo spazio del numero di particelle
dove gli stati sono caratterizzati dal numero di particelle che li occupano $|n\rangle$

$$[a, a^+] = aa^+ - a^+a = 1$$

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

si aumenta di una particella

$$a |n\rangle = \sqrt{n-1} |n-1\rangle$$

si diminuisce di una particella

$$a|0\rangle = 0$$

definizione del vuoto

$$N = a^+ a$$

operatore che conta il numero di particelle

$$a^+ a |n\rangle = n |n\rangle$$

$$a^+ a (a |n\rangle) = (n-1) (a |n\rangle)$$

$$a^+ a (a^+ |n\rangle) = (n+1) (a^+ |n\rangle)$$

tutto cio' ci permette di quantizzare il campo elettromagnetico

La quantizzazione del campo e.m.

il campo elettrico E e di induzione magnetica B possono essere derivati da due potenziali A e φ secondo le relazioni

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla \varphi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t)$$

dove il gradiente di una funzione scalare e'

$$\nabla \psi = e_x \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_y \frac{\partial \psi}{\partial y} + e_z \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

e genera un vettore

i campi generati sono invarianti rispetto ad alcune trasformazioni, dette trasformazioni di Gauge; scegliendo opportunamente il "gauge", si derivano univocamente le equazioni a cui soddisfano i potenziali

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad \text{Gauge di coulomb}$$

allora i potenziali soddisfano le equazioni

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho \qquad -\nabla^2 \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_T$$

dove $\vec{J}_T$ è la parte trasversa della densità di corrente

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \vec{J}_T(\vec{r}, t) + \vec{J}_L(\vec{r}, t)$$

di nuovo nel vuoto ρ e J sono zero

$$\varphi = 0 \qquad \nabla^2 \cdot \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

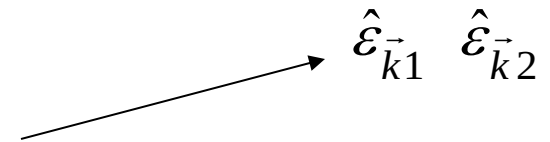
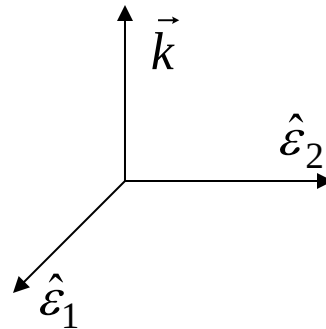
e' di nuovo un'equazione che descrive una perturbazione oscillante e che presenta una soluzione del tipo onda piana

la soluzione piu' generale e scritta come

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, s} \left[A(\vec{k}, s) \hat{\epsilon}_{\vec{k} s} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} + A^*(\vec{k}, s) \hat{\epsilon}_{\vec{k} s}^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} \right]$$

cosa significa:

per ogni vettore d'onda k ci sono due versori di polarizzazione ortogonali tra loro ed a k - se sono reali abbiamo polarizzazione lineare, se usiamo versori complessi abbiamo luce polarizzata circolarmente



il campo e.m. totale e' decomposto come la somma di tanti oscillatori armonici indipendenti - la singola onda piana vista in precedenza - ognuno dei quali ha frequenza $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}|$ e polarizzazione descritta dai versori $\hat{\epsilon}$

a questo punto si quantizza il campo scrivendo il potenziale vettore in termini di a e a^+

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, s} \left(\frac{4\pi\hbar c^2}{2V\omega_k} \right) \left[a_{\vec{k}s}(t) \hat{\epsilon}_{\vec{k}s} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_{\vec{k}s}^+(t) \hat{\epsilon}_{\vec{k}s}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right]$$

si puo' calcolare l'energia totale e quindi esplicitare l'Hamiltoniano del campo e.m.

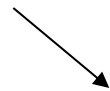
$$H = \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_{\vec{k}} (a_{s\vec{k}}^+ a_{s\vec{k}} + \frac{1}{2})$$

l'Hamiltoniano e' espresso tramite gli operatori a ed a^+ come la somma di contributi indipendenti ognuno dei quali relativo ad un oscillatore armonico con frequenza, vettore d'onda e polarizzazione ben precisa

esistono degli stati che sono autostati di H e quindi rappresentano la realtà fisica del campo e.m. Essi sono indicati con $|n_{\vec{k}s}\rangle$

supponiamo per semplicità che ci sia un singolo modo, una singola onda piana $\longrightarrow |n_{\vec{k}s}\rangle \equiv |n\rangle$

$$N|n\rangle = n|n\rangle$$



conta il numero di fotoni nel modo

$|n\rangle$ è un autostato di N e H $\longrightarrow E_{\{n\}} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$

da notare che il vuoto, $n=0$, non ha energia zero - effetto quantistico

in generale

$$\left| \left\{ n_{\vec{k}s} \right\} \right\rangle = \left| \dots n_{\vec{k}s} \dots \right\rangle = \left| n_{\vec{k}_1 s_1} \right\rangle \left| n_{\vec{k}_2 s_2} \right\rangle \dots \left| n_{\vec{k}_i s_i} \right\rangle \dots$$

in un generico campo elettromagnetico ogni modo ha un numero di fotoni ben preciso con un'energia ben determinata

aumentando di un fotone si aumenta l'energia di $\hbar\omega$

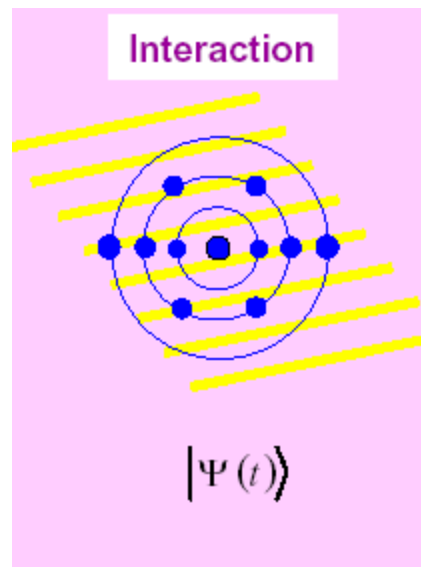
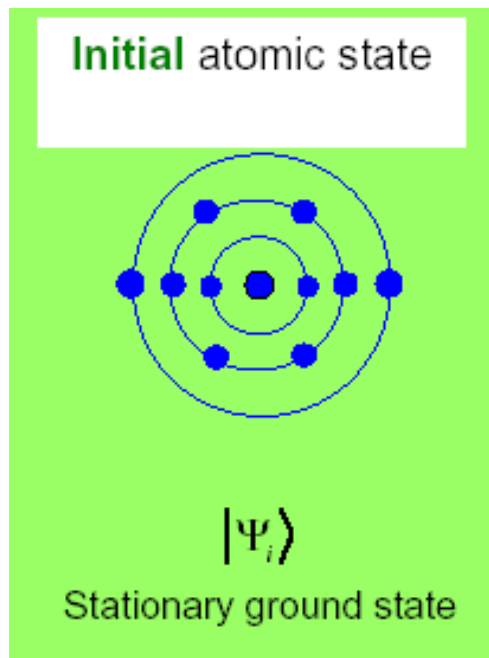
ad ogni fotone e' associata l'energia $\hbar\omega$

cosa abbiamo fatto

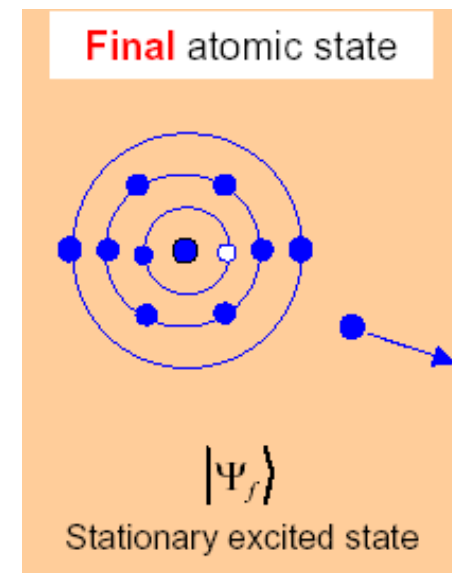
- Abbiamo definito degli stati quantistici che sono autostati di H e nello stesso tempo contengono un numero fissato di "oggetti" ad energia $\hbar\omega$: i fotoni
- Il campo e.m. totale e' decomposto in una somma di oscillatori armonici - ad ogni oscillatore compete un numero preciso di fotoni

perche'

perche' l'interazione luce materia e' vista a livello microscopico come l'urto tra la particella fotone e le particelle cariche che compongono la materia (nel nostro caso ci interessano solo gli elettroni) e le quantita' macroscopico vengono calcolate a partire dalle probabilita' di transizione



campo e.m e materia
interagiscono



campo e.m e materia non
si vedono - il campo ha un
certo numero di fotoni

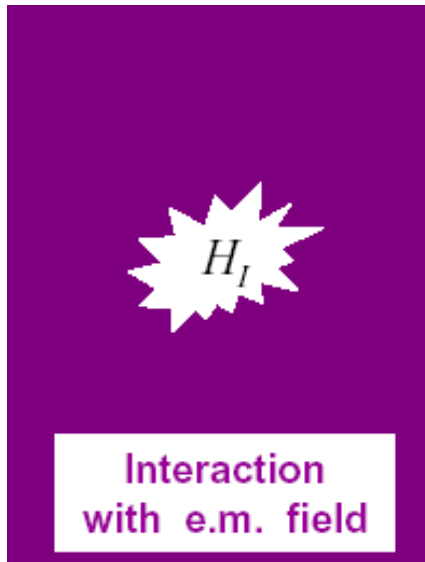
$|n\rangle$

campo e.m e materia ritornano
lontani - il campo puo' avere
un numero diverso di fotoni

$|n_1\rangle$



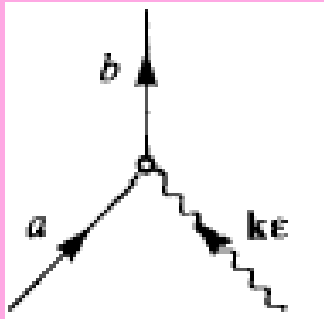
$W_{if} = ?$



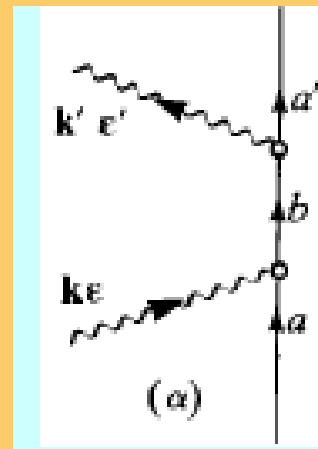
$$W_{if} \propto \langle \phi_i, k_i, \omega_i | H_{\text{int}} | \phi_f, k_f, \omega_f \rangle$$

$\swarrow$ $\searrow$
 materia campo

in realta' la probabilita' di transizione e' scritta come una serie perturbativa di cui quello scritto e' il primo ordine - e' il piu' grande



assorbimento di un fotone



Processo al secondo ordine assorbimento di un fotone seguito da emissione

dobbiamo specificare l' Hamiltoniano di interazione

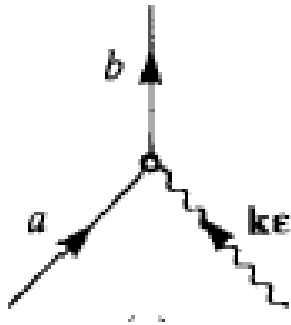
$$H_0 = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega_{\vec{k}} (a_{s\vec{k}}^+ a_{s\vec{k}} + \frac{1}{2})$$

Hamiltoniano imperturbato campo + materia

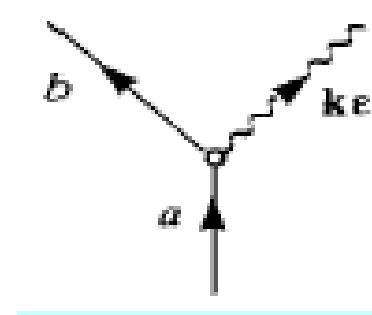
$$H_{\text{int}} = \sum_i \left(-\frac{q_i}{mc} \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i + \frac{q_i^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}_i) \right)$$

Hamiltoniano di interazione nella gauge di Coulomb - trascuriamo lo spin

il pezzo $\vec{A} \cdot \vec{p}$ contiene un termine in a ($a^\dagger$) e da origine all'assorbimento (emissione) di un fotone - contemporaneamente gli elettroni nella materia fanno una qualche transizione, l'energia si deve conservare

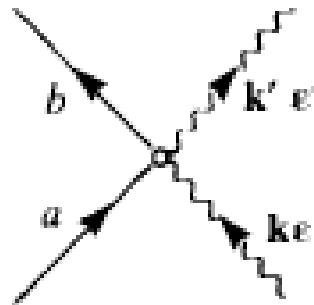


assorbendo un fotone la materia passa ad uno stato eccitato b



La materia passa da uno stato eccitato a ad uno ad energia più bassa b emettendo un fotone

Il pezzo in $\vec{A}^2$ dà origine alla diffusione della luce e quindi a tutti i fenomeni di diffrazione in quanto contiene il termine $a^\dagger a$ che prima distrugge e poi crea un fotone



se $a=b$ l'urto è elastico e nel caso del cristallo si ha il fenomeno della diffrazione

Assorbimento

In realta' noi calcoliamo la probabilita' di transizione per unita' di tempo per l'assorbimento di un fotone di una ben determinata energia

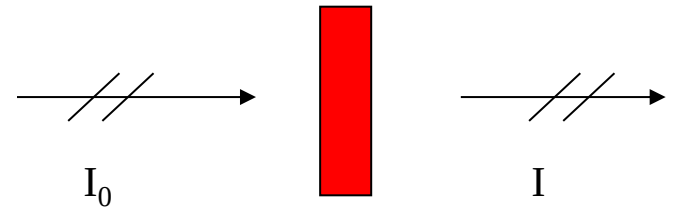
$$\mu(\omega) = \frac{N}{V} \sigma(\omega)$$

numero di atomi assorbitori

volume del campione

$$\mu \approx \frac{\omega}{cn} \epsilon_2$$

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

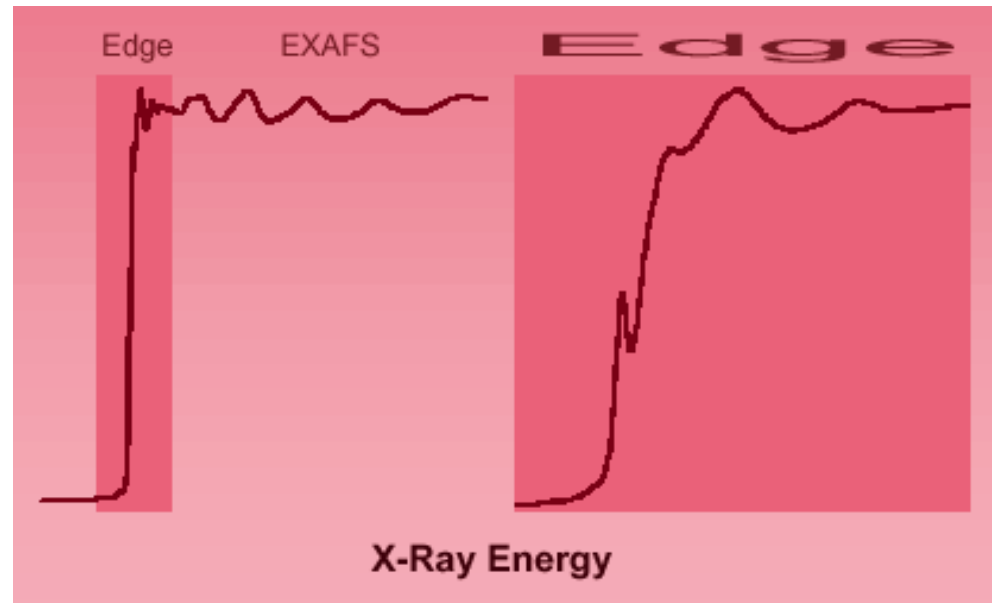
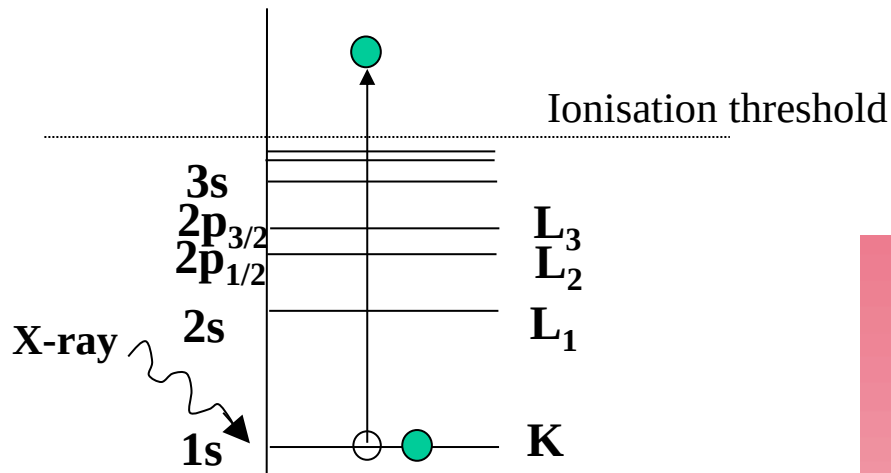


$$\sigma(E) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |(\phi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_i)|^2 \delta(E - E_f + E_i)$$

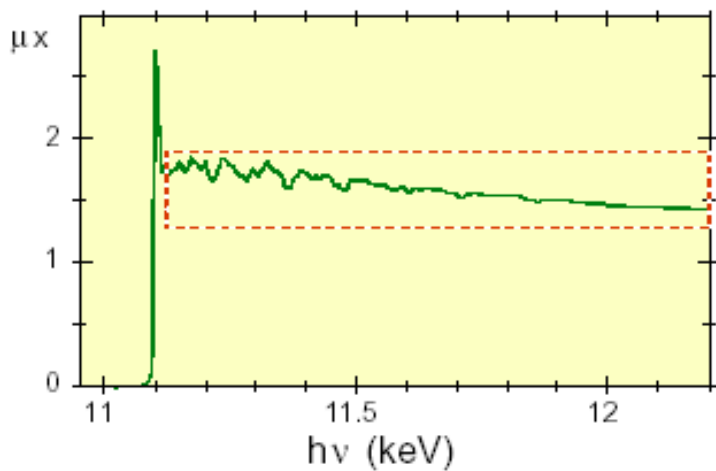
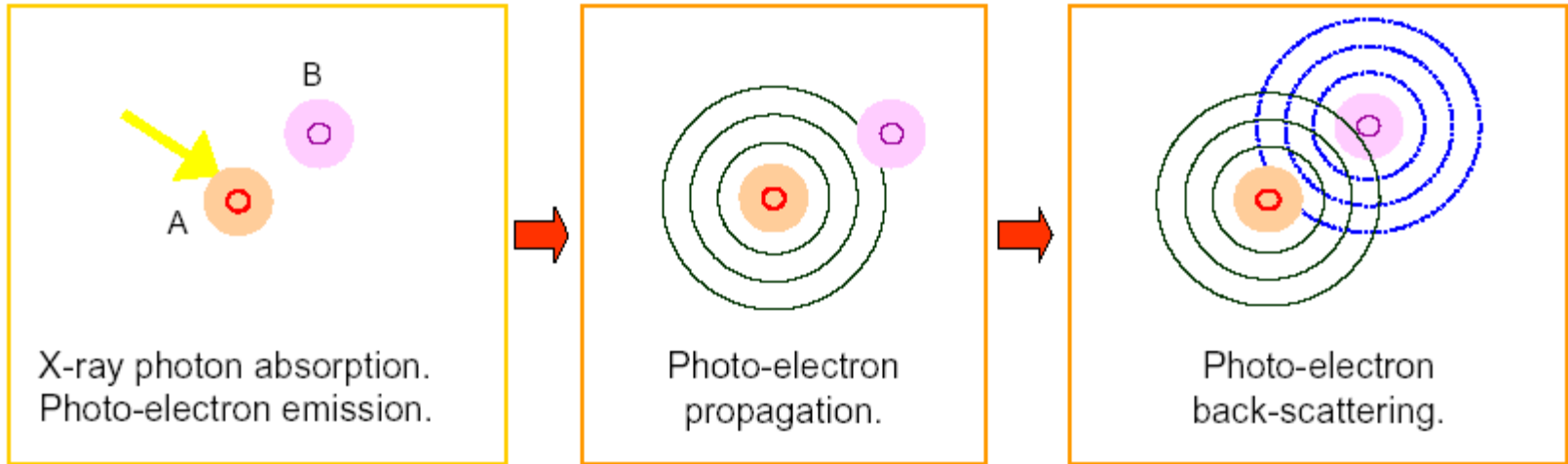
W_{if}

compare finalmente la
costante di struttura fine

in questo caso gli stati iniziali della materia sono stati molto localizzati spazialmente, in un ben specifico atomo - per effettuare tali transizioni occorrono i raggi X

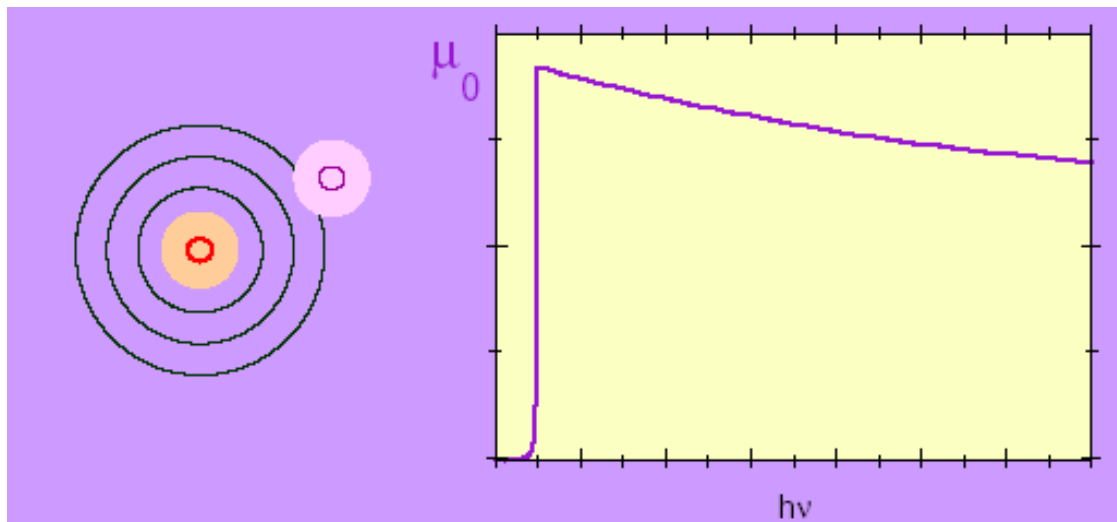


perche' le oscillazioni



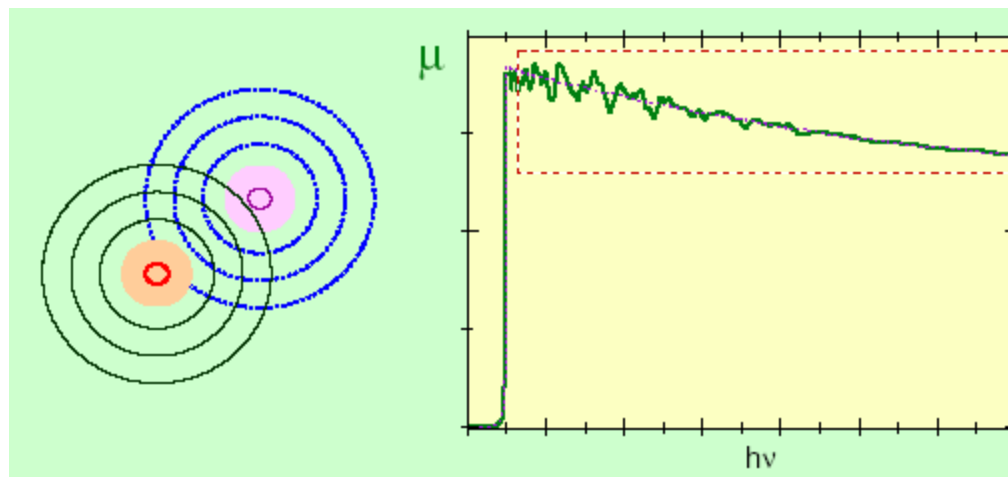
interferenza al sito
fotoassorbitore

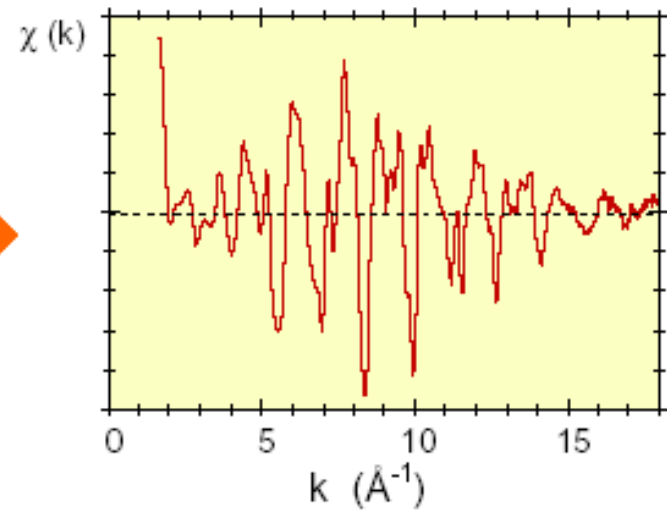
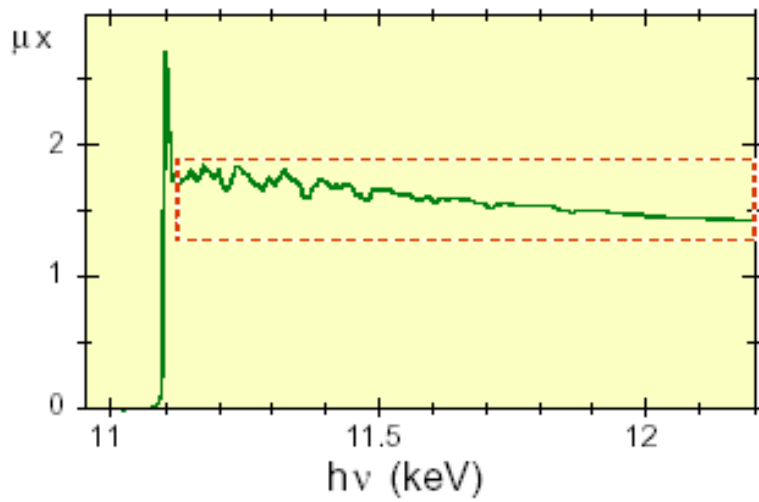
Compaiono le modulazioni nel
coefficiente di assorbimento



atomo isolato

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





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

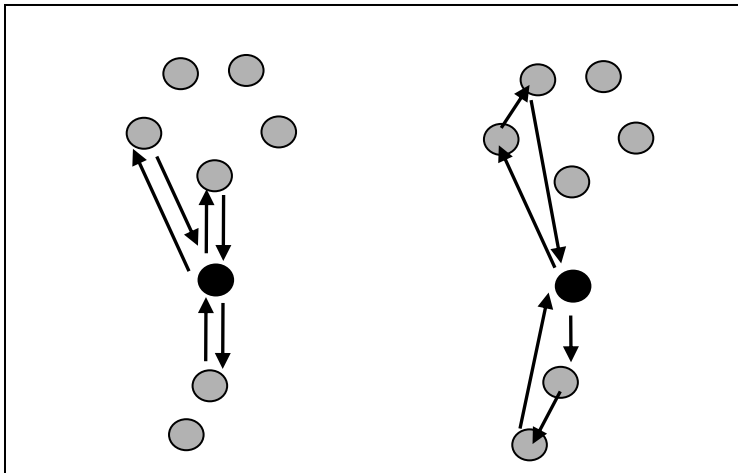
Vettore d'onda del foto-elettrone

La sezione d'urto di assorbimento puo' essere scritta come

$$\sigma(E) = \sigma_0(E) \chi(E)$$

$$\chi(E) = 1 + \sum_{n=2} \chi_n(E)$$

$$\chi_n(k) = \sum_{P_n} A_n(k, \vec{r}) \sin(kR^{\text{TOT}} + 2\delta^0 + \Phi_n(k, \vec{r}))$$



L'elettrone fotoemesso urta con gli atomi circostanti prima di ritornare a quello assorbente

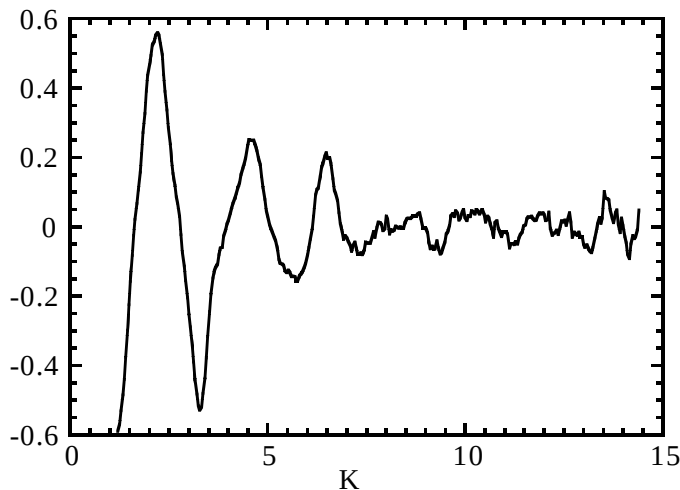
Caratteristiche:

Specificita' atomica

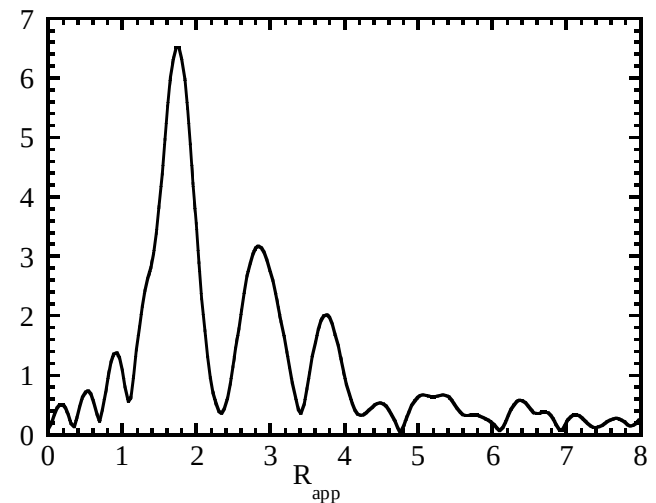
K-edges (eV)

Fe	7111
Co	7709
Ni	8333
Cu	8979
Zn	9659

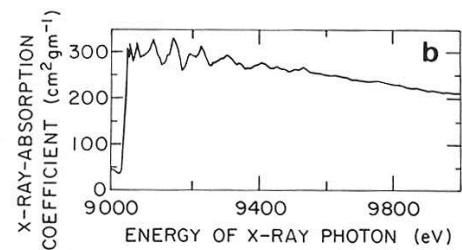
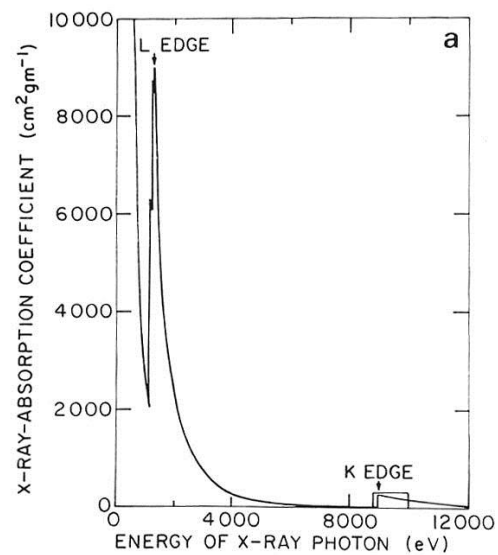
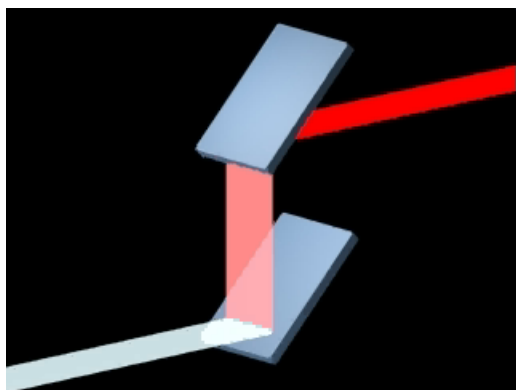
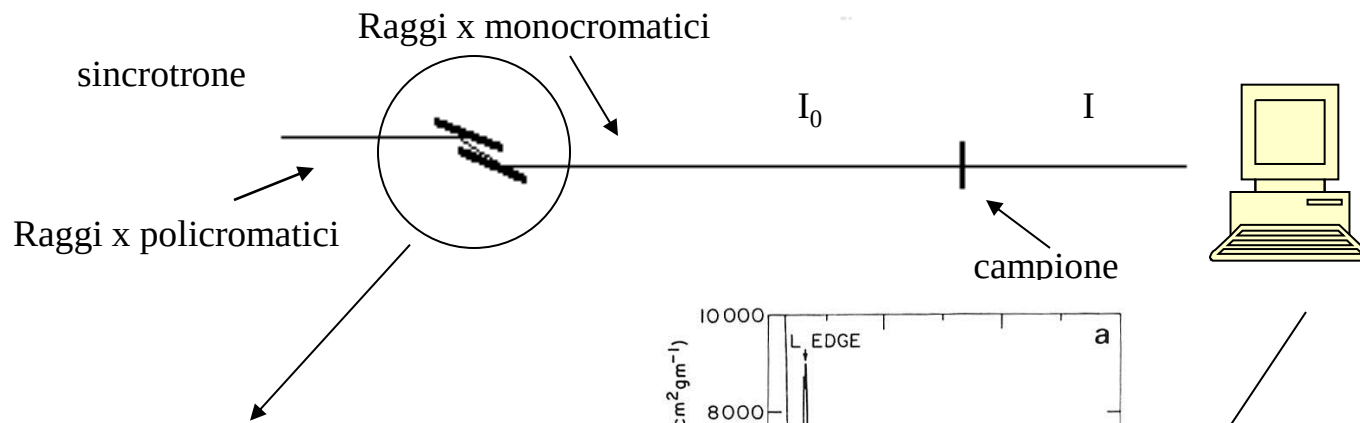
Informazioni strutturali tridimensionali
nell'intorno di qualche decina di
angstrom dall'atomo fotoassorbitore.



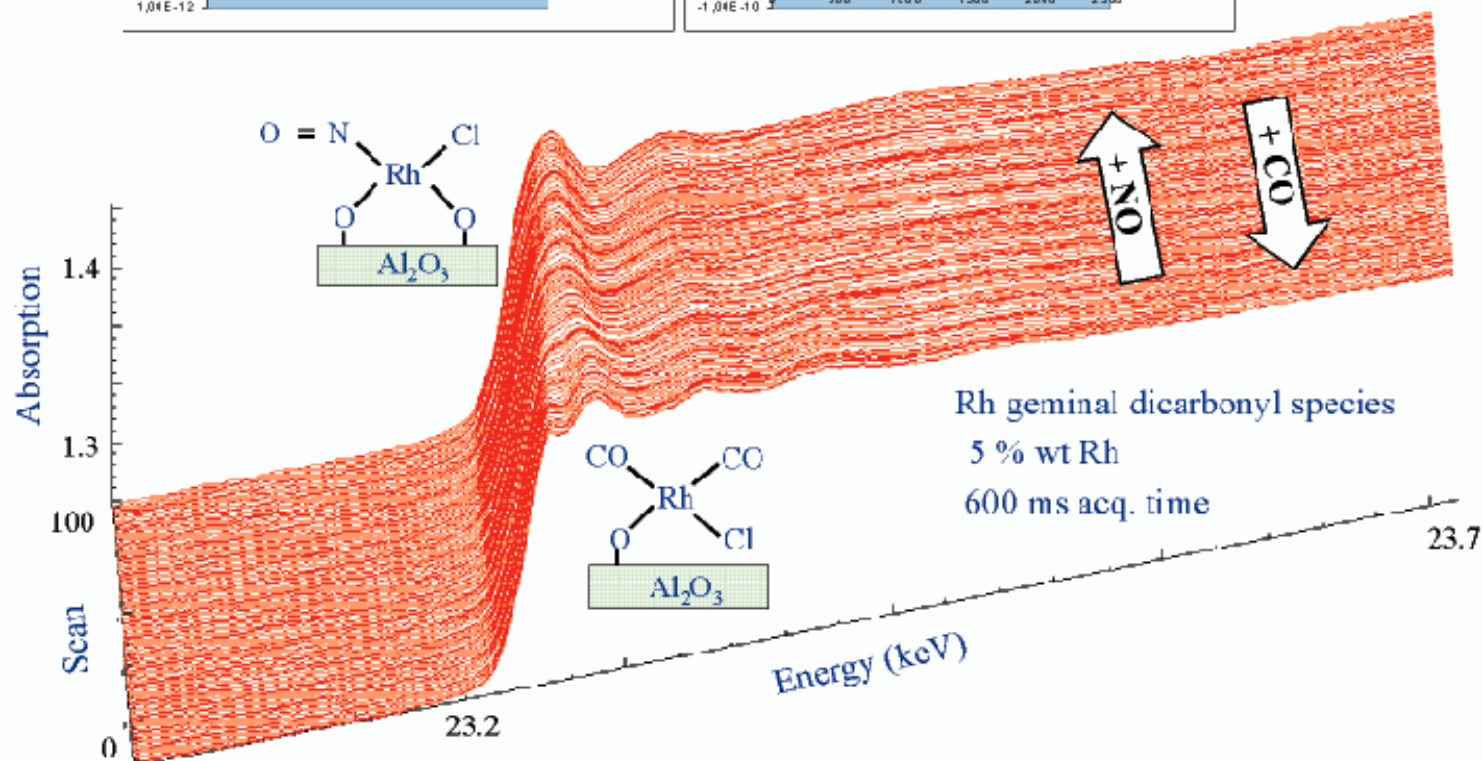
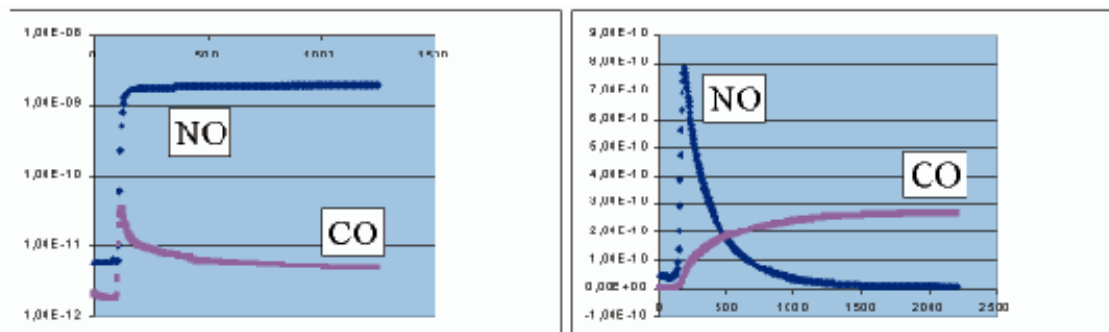
T.F.



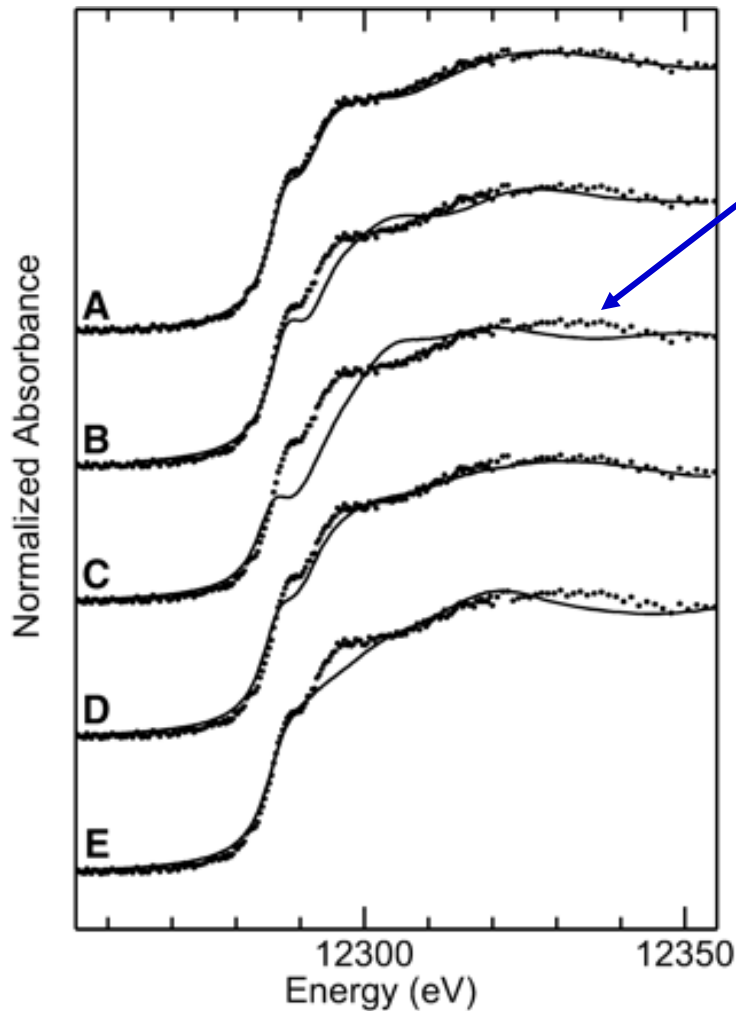
Schema tipico esperimento XAS



Lo studio di un catalizzatore



Lo stato chimico del mercurio nei pesci



Soglia L_{III} del mercurio presente nel tessuto muscolare del pesce spada confrontato con diverse soluzioni campione – a seconda dello stato chimico il mercurio puo' essere piu' o meno tossico

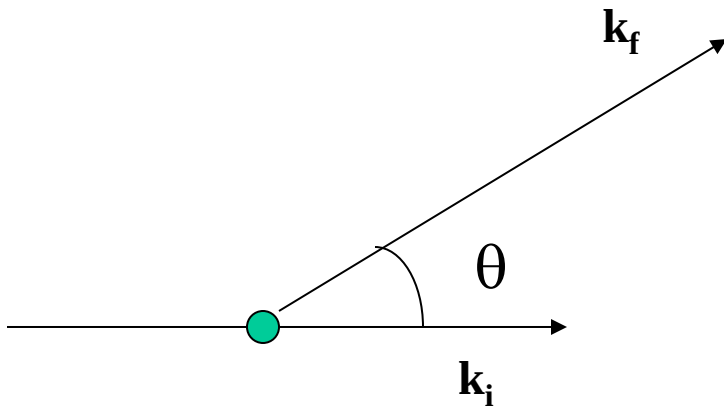
Caratteristiche principali

- Nessuna necessita' di cristalli
- Selettivita' atomica
- Informazioni strutturali tridimensionali di corto range

diffrazione

Processo fisico: urto elastico
della luce con la nuvola
elettronica dell'atomo

un elettrone

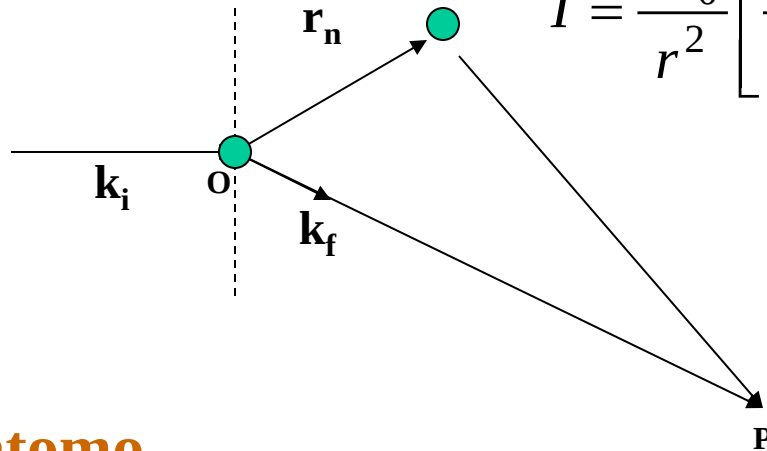


a distanza r dall'elettrone e
in direzione $\mathbf{k}_f$

$$\langle k_i, \omega | H_{\text{int}} | k_f, \omega \rangle$$

$$I = \frac{2I_0}{r^2} \left[\frac{e^4}{m^2 c^4} \right] \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

due elettroni



$$I = \frac{2I_0}{r^2} \left[\frac{e^4}{m^2 c^4} \right] \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cos \frac{2\pi}{\lambda} [\mathbf{r}_n \cdot (\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)]$$

entra una differenza di fase

un atomo

sommo su tutti gli elettroni

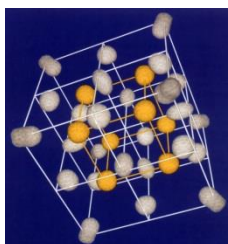
$$I = \frac{I_0}{r^2} \left[\frac{e^4}{m^2 c^4} \right] \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} f_a \quad f_a = \int e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

fattore di scattering atomico

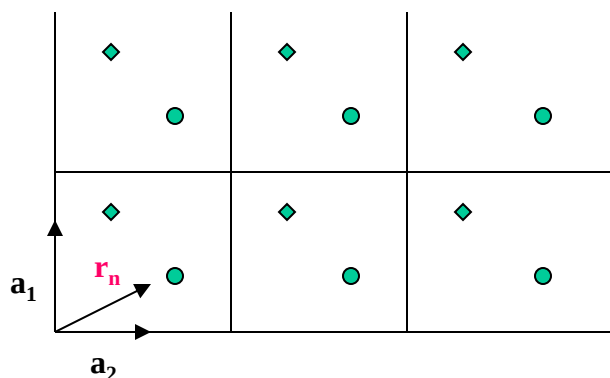
atomi ad alto Z diffondono in misura maggiore di quelli leggeri

Un insieme di atomi : il cristallo

cristallo



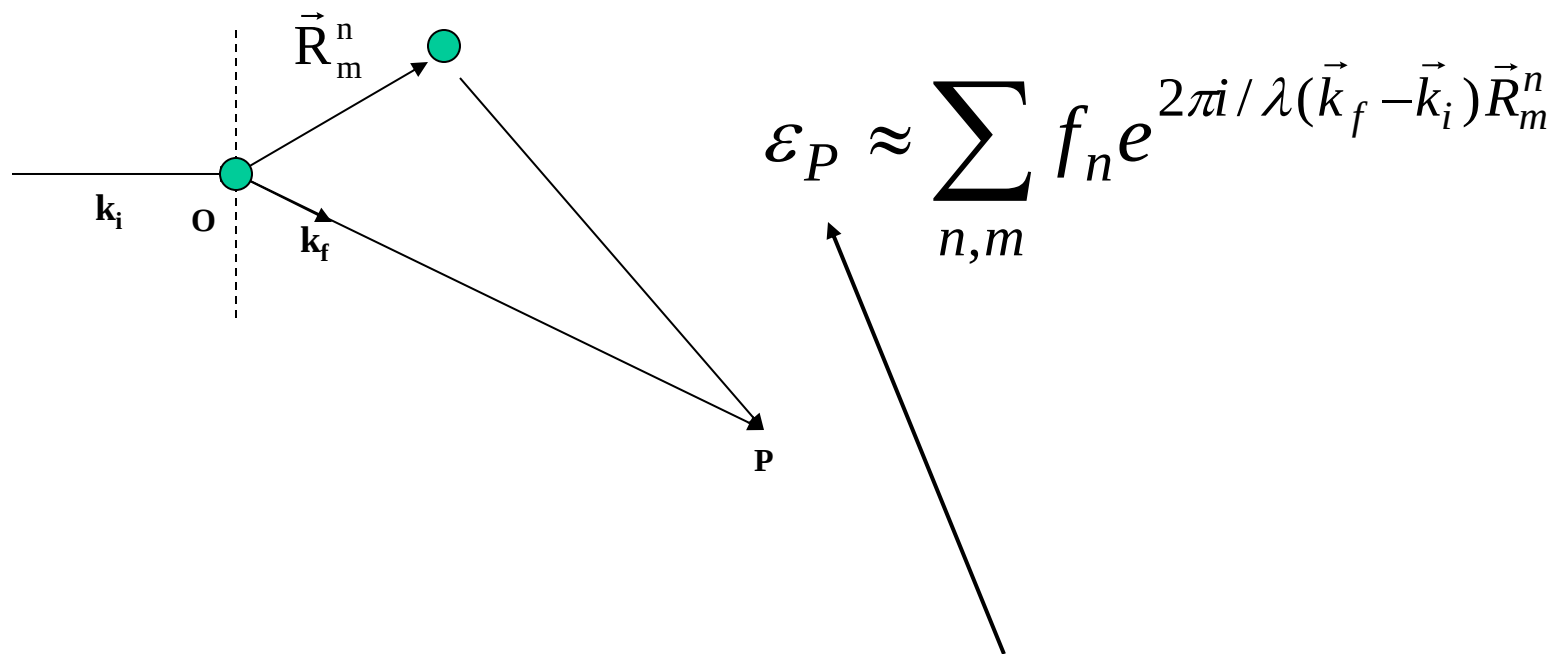
insieme “ordinato” di atomi – e’ una ripetizione tridimensionale di una unita’ elementare (cella unitaria) di atomi o molecole.



n atomi per cella unitaria
definiti dai vettori $r_1 \dots r_n$

La posizione della cella rispetto
ad un sistema di riferimento e’
definita da 3 interi m_1, m_2, m_3

$$\vec{R}_m^n = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_n$$



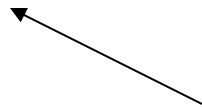
Come prima si misura l'intensita' I del campo elettrico nel punto P di osservazione

Bisogna sommare su tutti gli n -atomi della cella unitaria e su tutte le celle unitarie M che compongono il cristallo

$$I \approx I_0 F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_1 N_1}{\sin^2(\pi/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_2 N_2}{\sin^2(\pi/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_2} \\ \times \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_3 N_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_3}$$

Dove I_0 e' l'intensita del campo elettrico incidente mentre F e' il fattore di struttura - $N_1 N_2 N_3 = M$

$$F = \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_n}$$



Somma sugli atomi della cella unitaria – indice n

Le funzioni del tipo $y = \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x}$

danno origine a picchi ben definiti con massimi dell'ordine di N^2 per

$$(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_1 = h\lambda$$

$$(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_2 = k\lambda$$

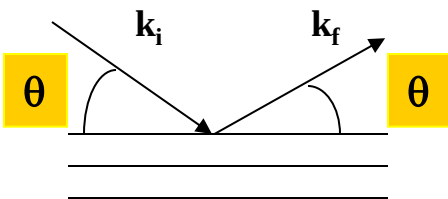
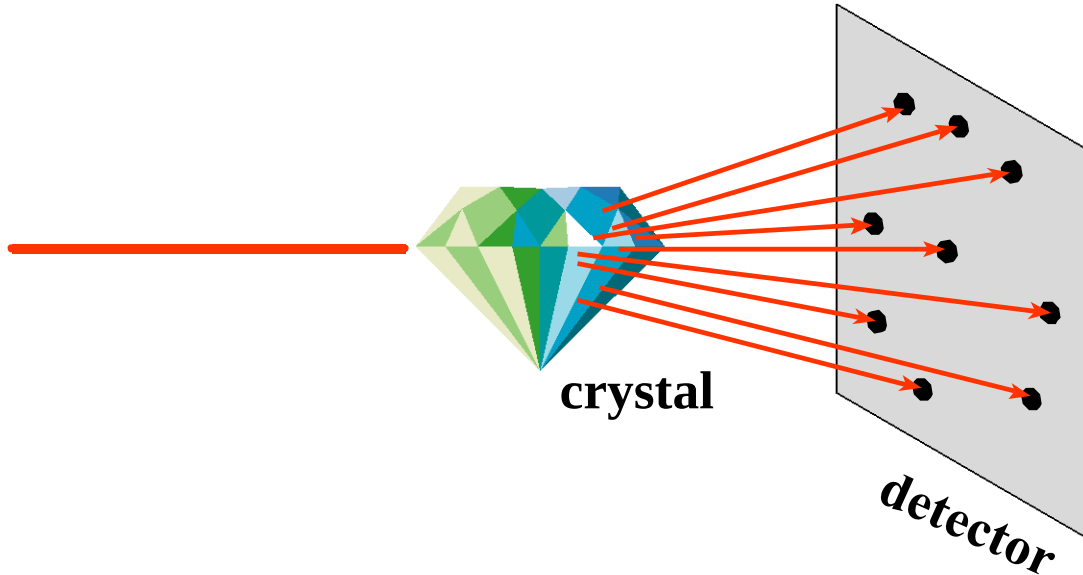
$$(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{a}_3 = l\lambda$$



Legge di Bragg

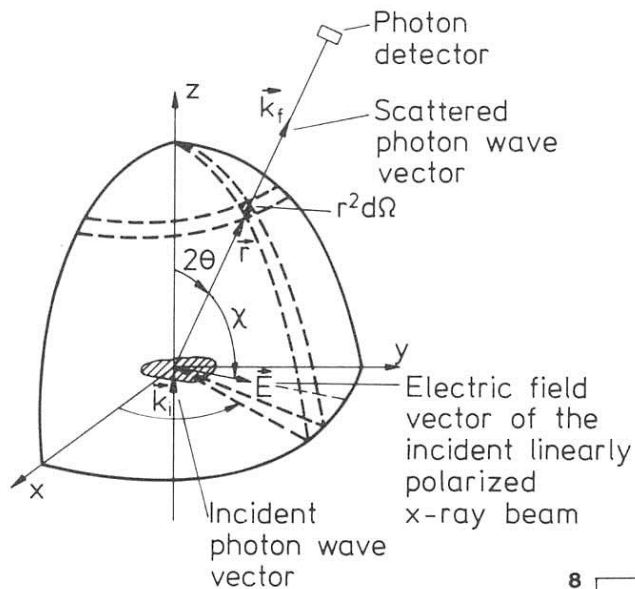


$$2d \sin\theta = n\lambda$$

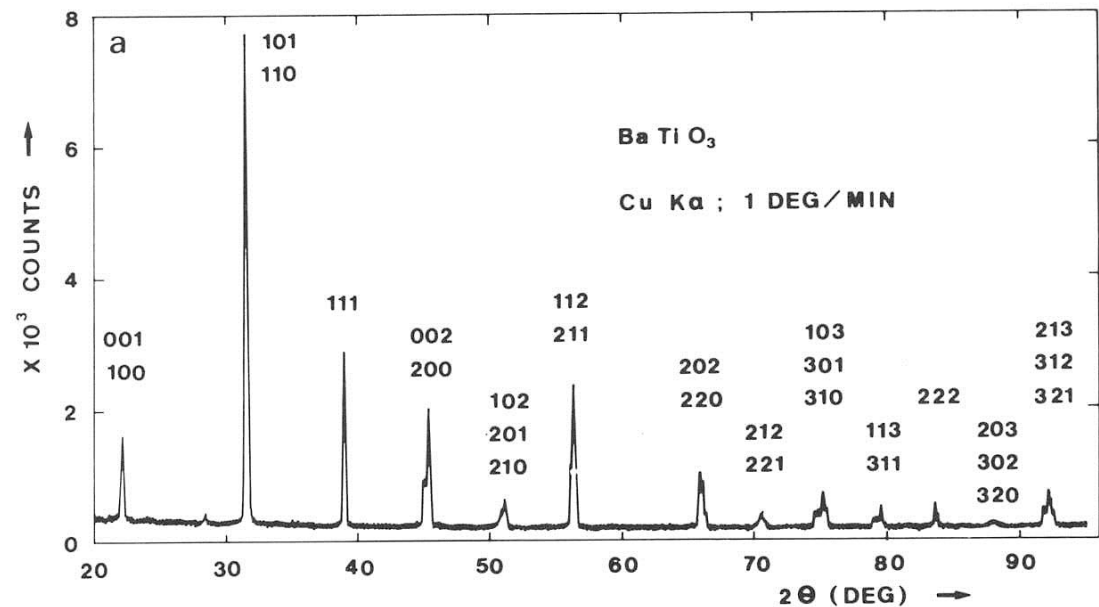


θ angolo di incidenza rispetto al piano reticolare
 n intero
 d distanza tra piani reticolari
 λ lunghezza d'onda

Viene misurata l'intensita' diffratta in funzione dell'angolo θ



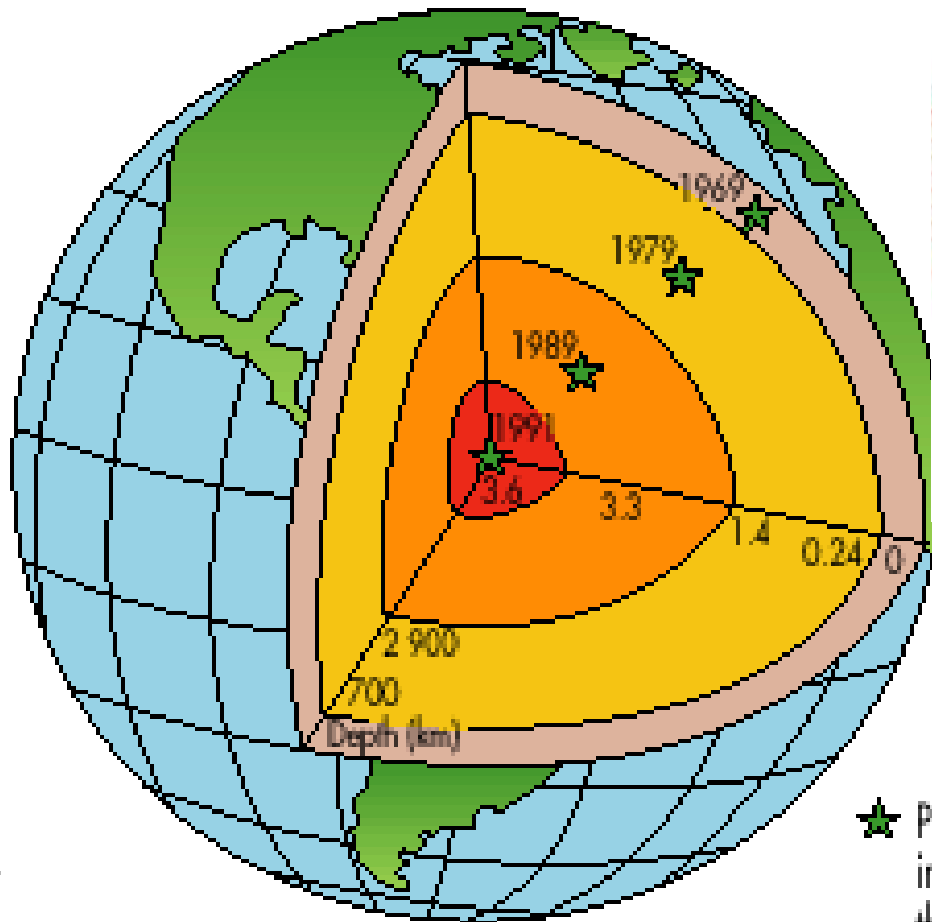
Da questi dati si possono ricostruire delle mappe di densita' di carica – posizione degli atomi.



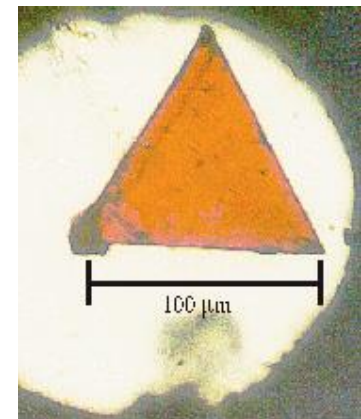
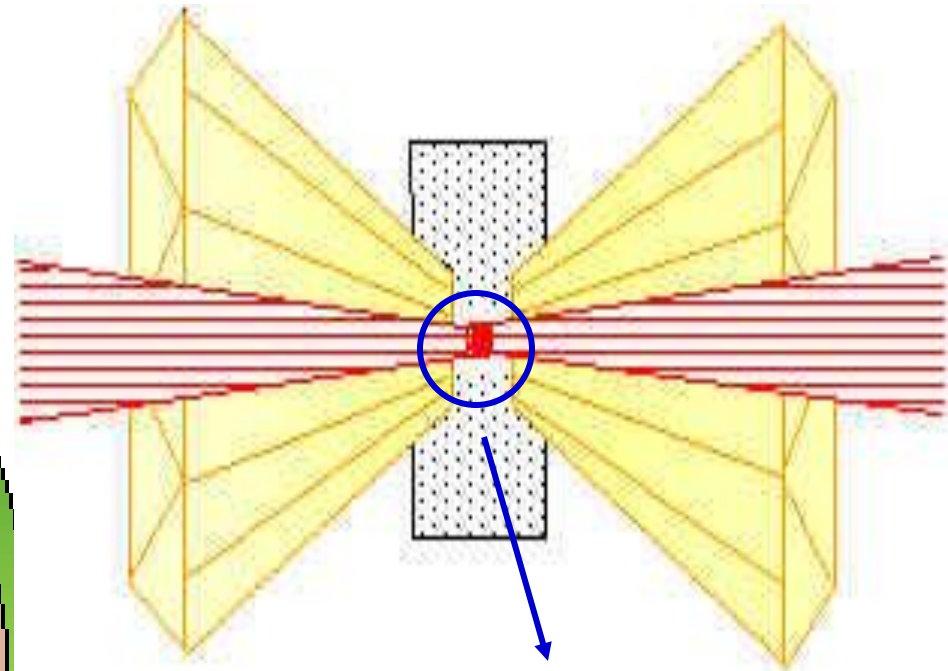
Caratteristiche principali

- Informazioni geometriche di lungo range
- Necessita' di avere un cristallo o almeno un qualche tipo di ordine
- Tecnica estremamente ben consolidata sia sperimentalmente che teoricamente

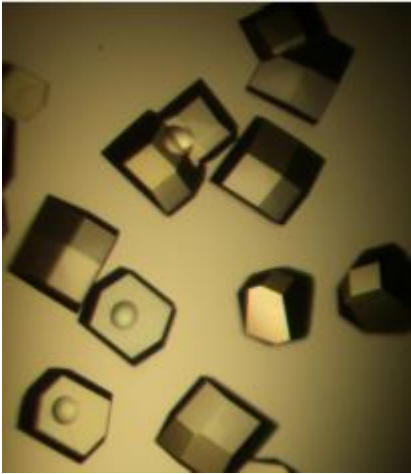
Geologia



★ Pressures obtained in the laboratory thanks to diamond anvil cells.



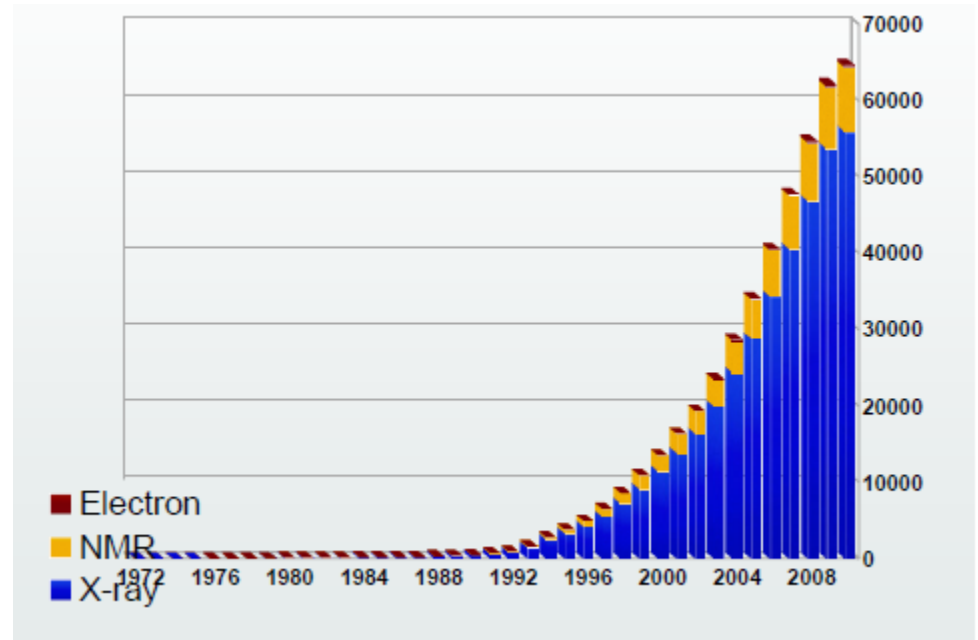
(Bio) X-RAY Crystallography



Protein structure



Protein function

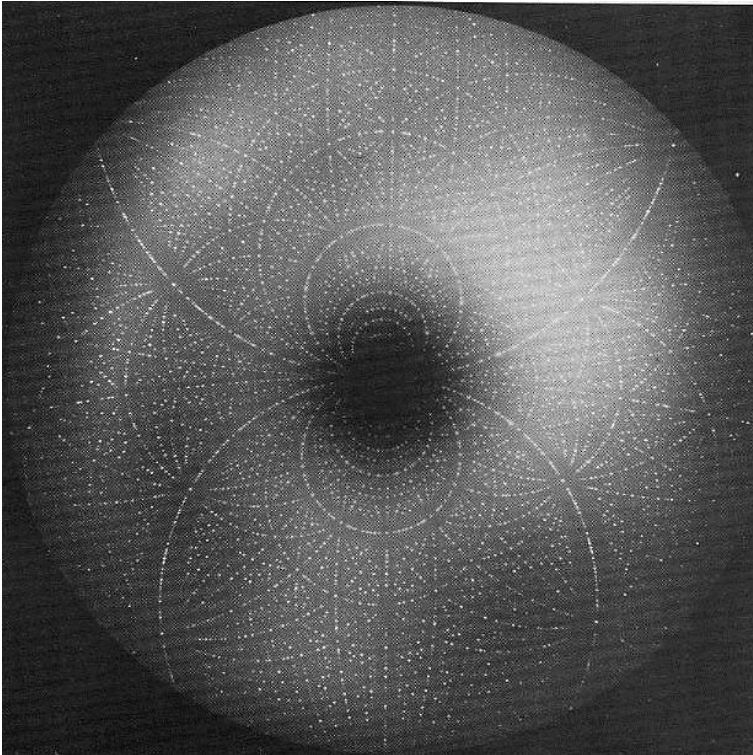


Protein data bank – about 72000 structures at different resolution

In the modern SR facility diffraction data are routinely measured on crystals of the size of 10-100 μm using microfocus beamlines

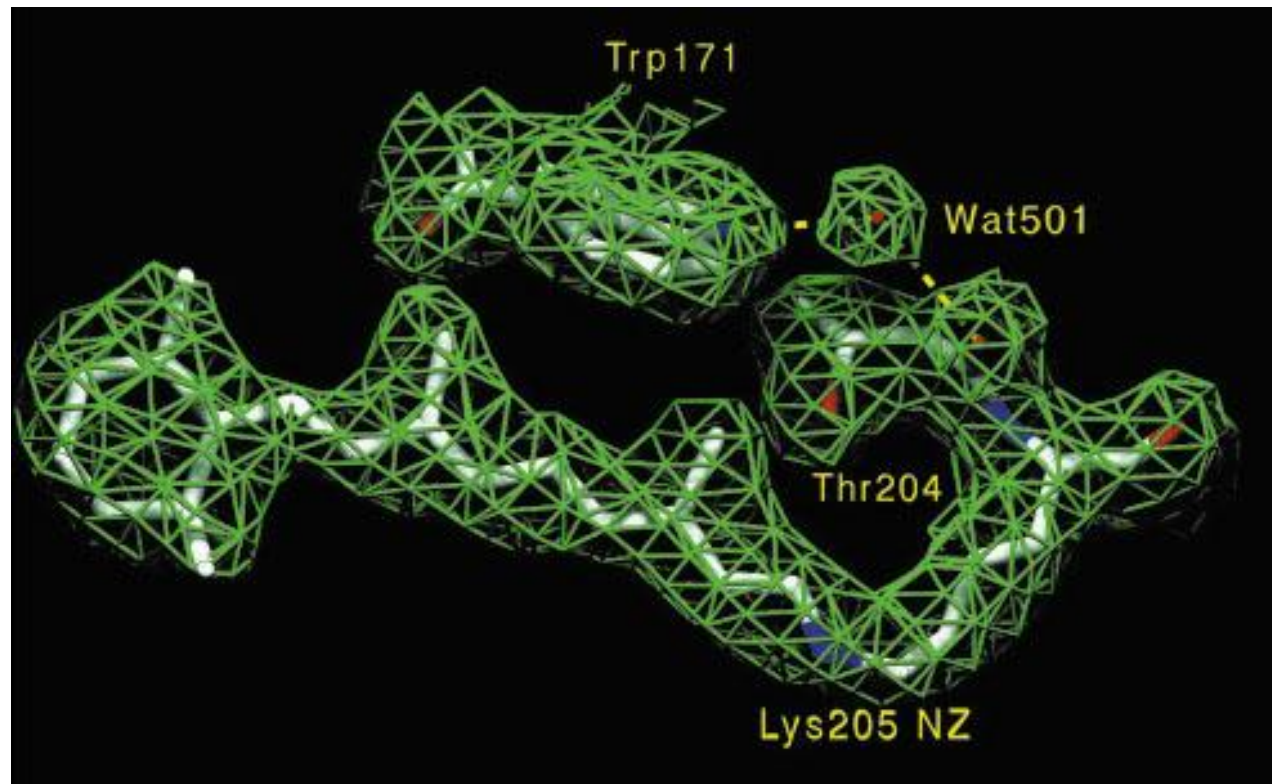
Nei moderni sincrotroni la diffrazione viene principalmente usata per lo studio di strutture proteiche

molti atomi per cella unitaria - poche celle unitarie - cristalli piccolissimi – basso Z



Modalita' alla Laue: si raccoglie lo spettro contemporaneamente per molti valori di λ – λ compreso tra due valori.

Struttura della rodpsina: e' una proteina che e' specializzata nella trasformazione della luce solare in segnale riconoscibile e trasportabile al cervello.

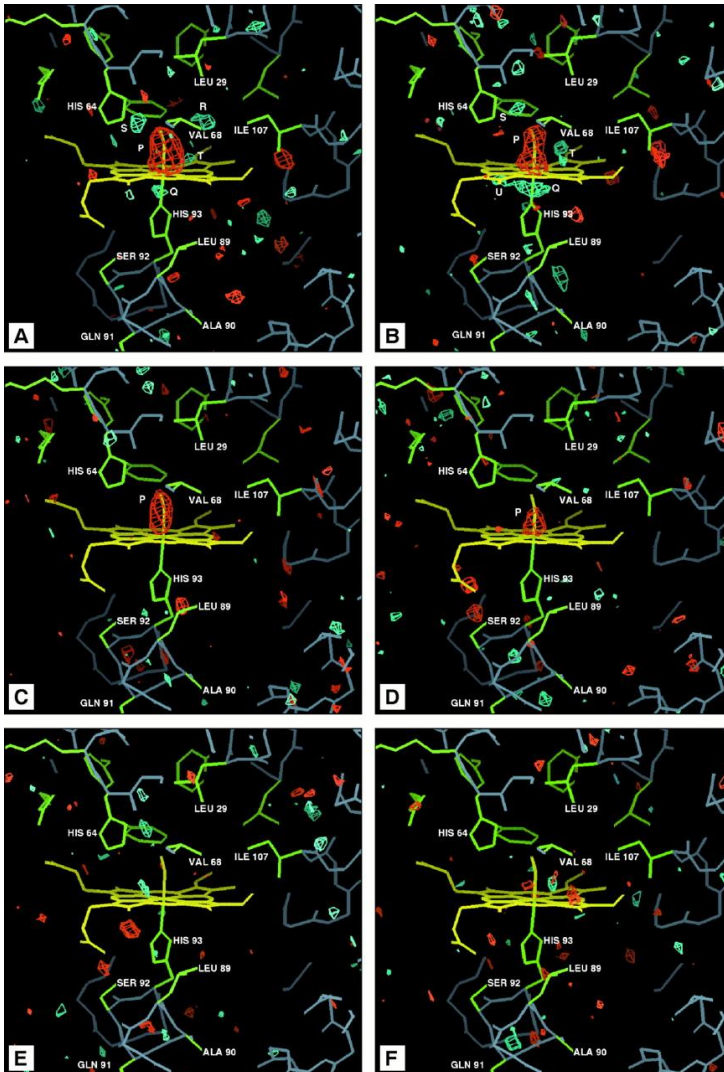


Cristallografia di proteine risolta in tempo – distacco ed evoluzione della molecola di CO nella mioglobina.

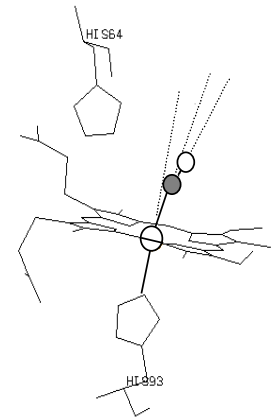
La parte rossa corrisponde ad una diminuzione della densita' di carica



distacco del CO



- A) 4 nanosecondi
- B) 1 μ s
- C) 7.5 μ s
- D) 50.5 μ s
- E) 350 μ s
- F) 1.9 ms



MbCO

Si e' anche sfruttata la struttura temporale della LdS

Two bottlenecks limits the Bio-XRD:

- The necessity of isolating, purifying and cristallizing sufficient large samples, typically $> 10\mu\text{m}^3$
- The radiation damage

Small crystals are easier to grow than large one: most the precipitates obtained during the cristallization trials contains crystals of several nm edges.

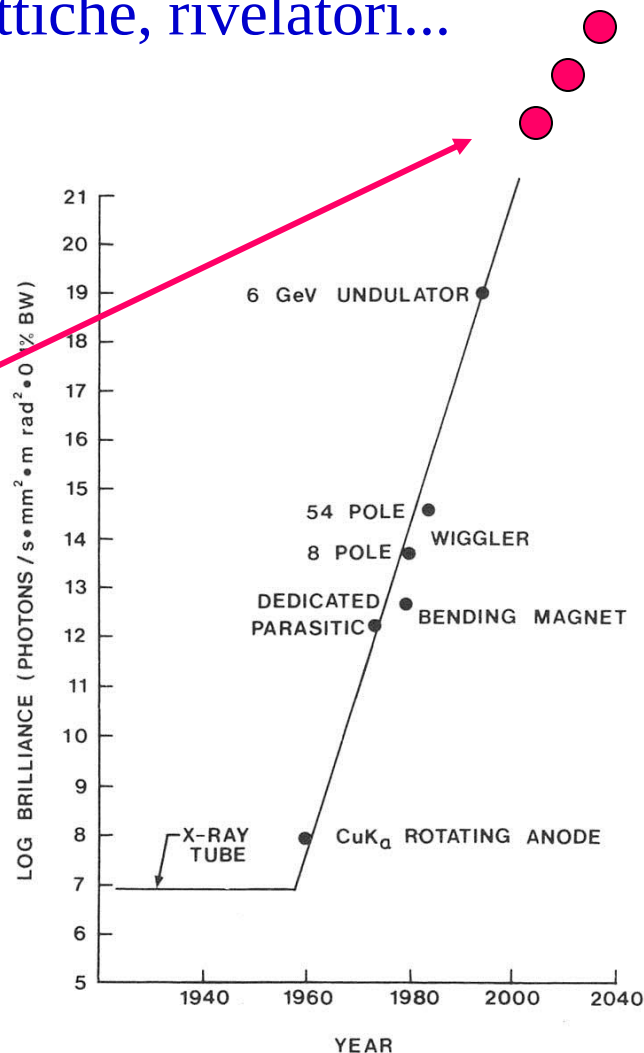
Simulations suggest that a crystal composed of $10 \times 10 \times 10$ unit cells can be still used - assuming a unit cell of 10 nm (a reasonable size for a protein crystal), 10 unti cells would yield a crystal of 100 nm edge.

Sviluppi futuri (sono in corso)

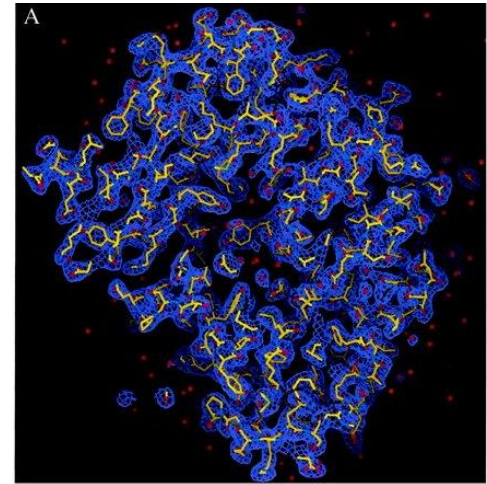
Migliore uso delle attuali sorgenti: ottiche, rivelatori...

Sorgenti di 4th generazione: FEL

Si cerca di aumentare la brillantezza - le macchine in progetto hanno una brillantezza media circa 1000 volte più alta di quelle attuali!

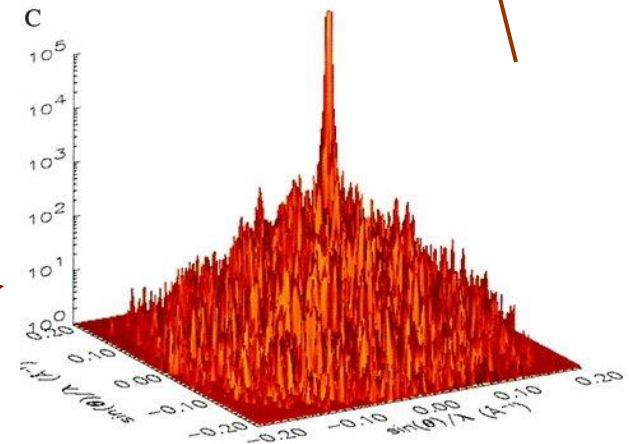


Diffrazione senza cristallo

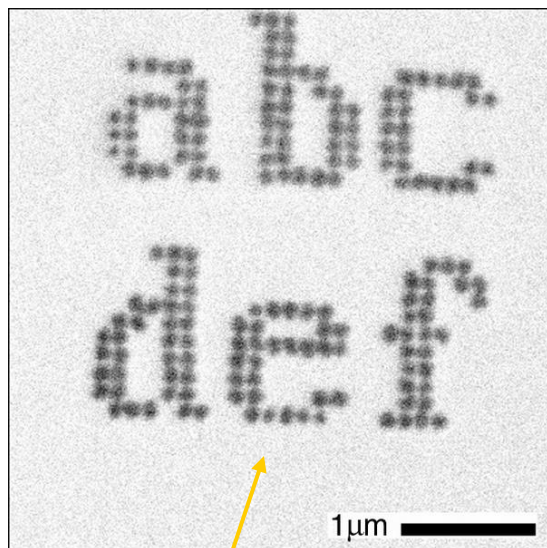


$$I_{\text{scatt}} \propto \int I_{\text{inc}}(t) \left| \sum_{x=0}^{l-1} \sum_{y=0}^{m-1} \sum_{z=0}^{n-1} \rho(x, y, z) e^{2\pi i(k_x x/l + k_y y/m + k_z z/n)} \right|^2 dt$$

$\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, 2×10^{12} fotoni – 10 fsec



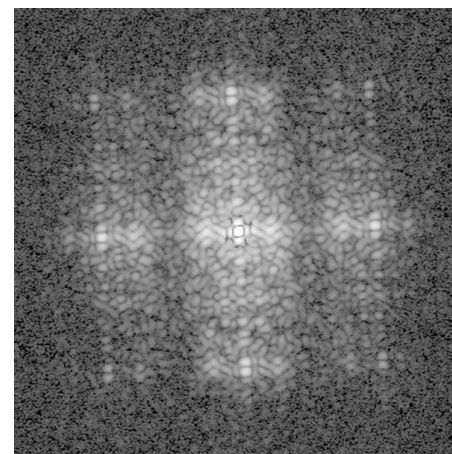
Diffrazione di raggi X molli da strutture non cristalline



Punti di oro di circa 100nm
Grande potere diffusivo $Z=79$

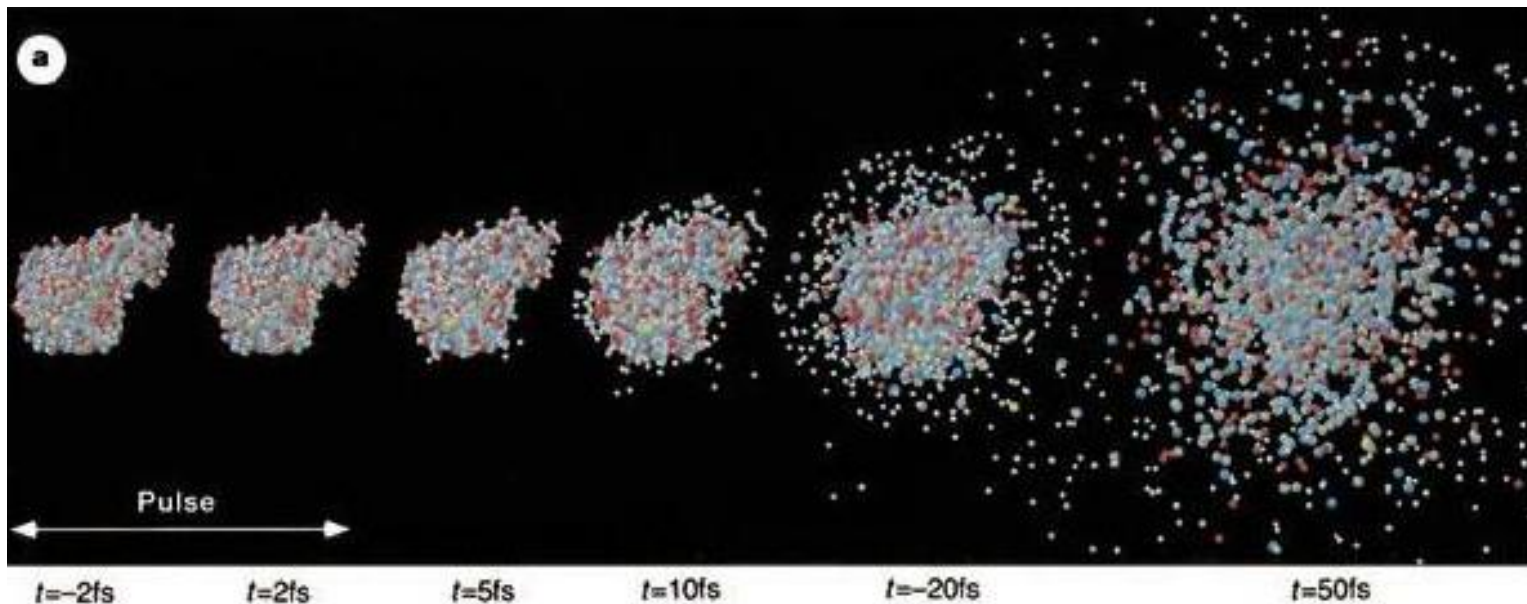
$$\lambda = 1.7 \text{ nm}$$

Ondulatore al laboratorio
NSLS (USA)



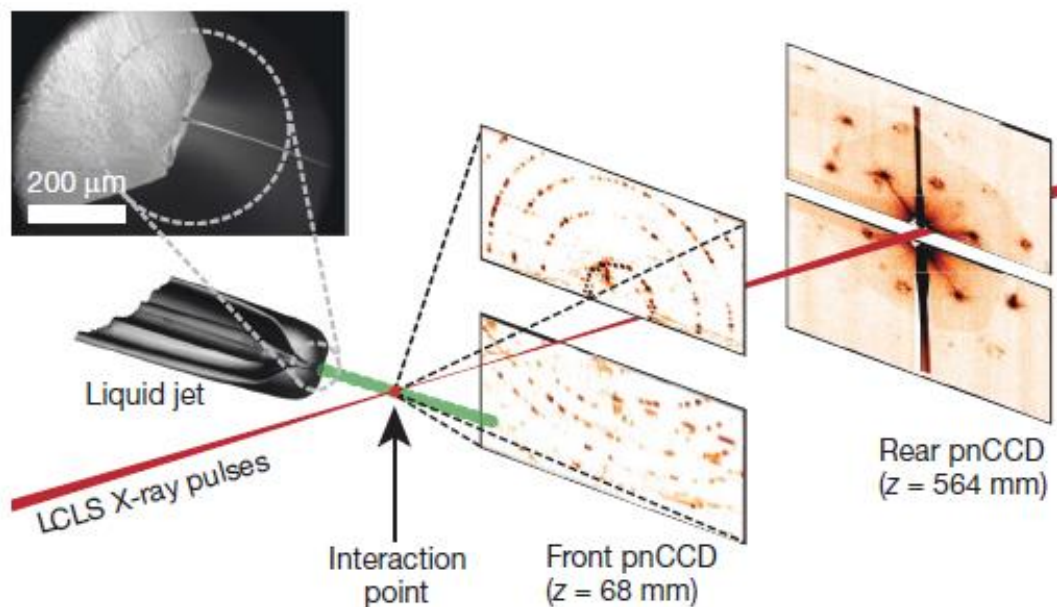
Problemi : il campione si decompone in 20 – 30 fs

La luce percorre in 1fs circa $0.3 \mu\text{m}$.



Femtosecond X-ray protein nanocrystallography

Chapman et al. Nature **470**, 73 (2011)

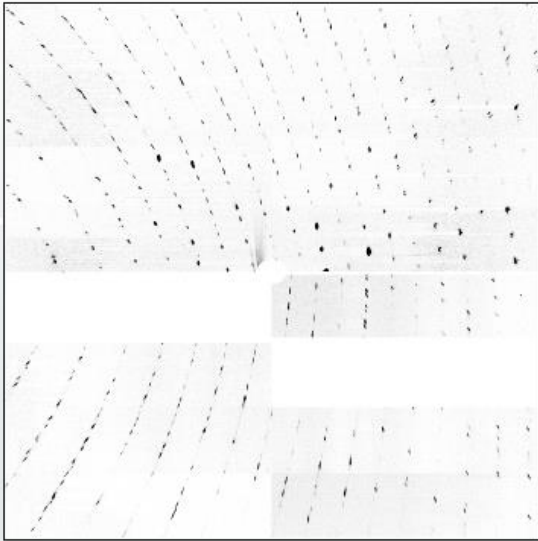


- Photon energy 1.8 KeV
- $\approx 10^{12}$ photon/pulse
- Pulse duration 10, 70 and 200 fs
- Crystal hit rate of about 20%

Photosystem I – Membrane protein – sun catcher

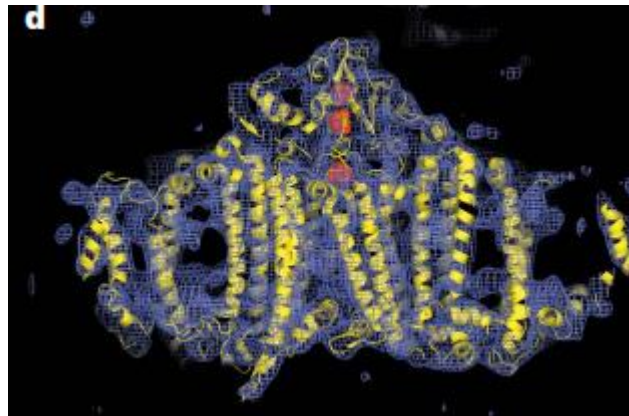
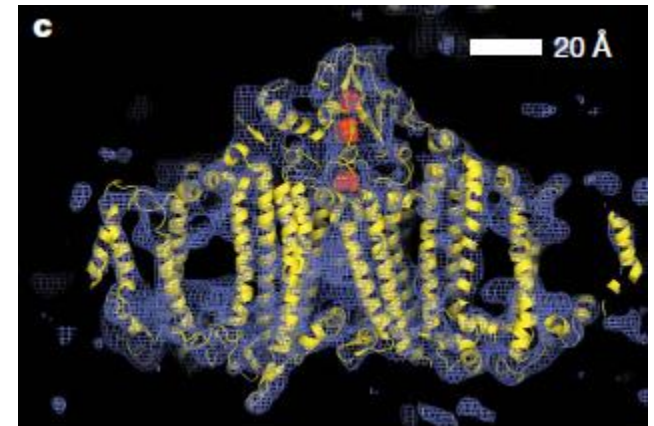
This structure has been solved in 2001 using SR

Nano-crystals have been grown to test the method



Single shot at LCLS

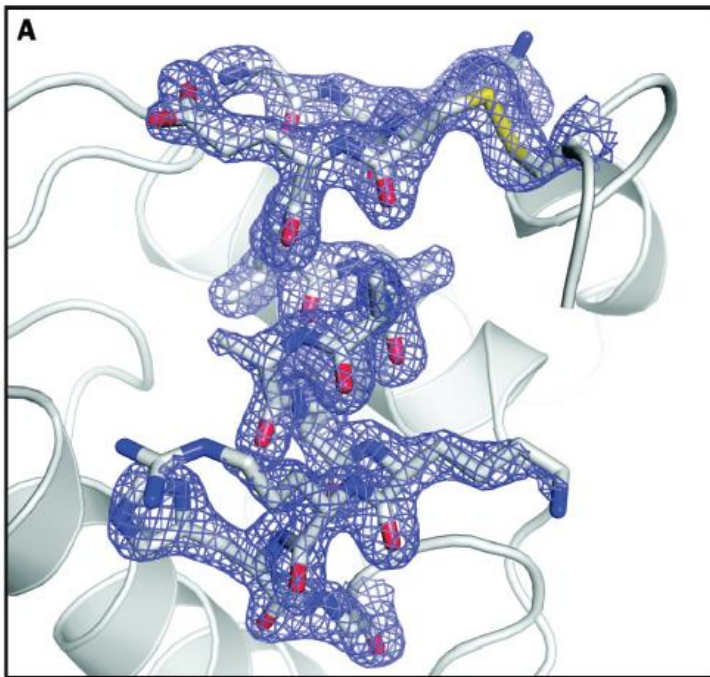
From about 15000
nano-crystals



From SR at
the same
resolution
about 8.5

High-Resolution Protein Structure Determination by Serial Femtosecond Crystallography

Hen egg lysozyme



S. Boutet et al. Science **337**, 36

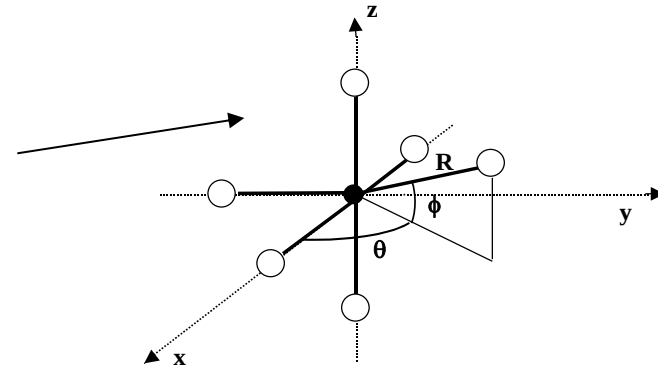
- 9.4 KeV
- $4 \cdot 10^{11}$ photons/pulse
- Pulse duration 40 fs
- $> 10^6$ diffracted images

Resolution 1.9 Angs.

Il programma MXAN

- Configurazione geometrica iniziale
- Dati sperimentali

Si generano centinaia di configurazioni geometriche diverse

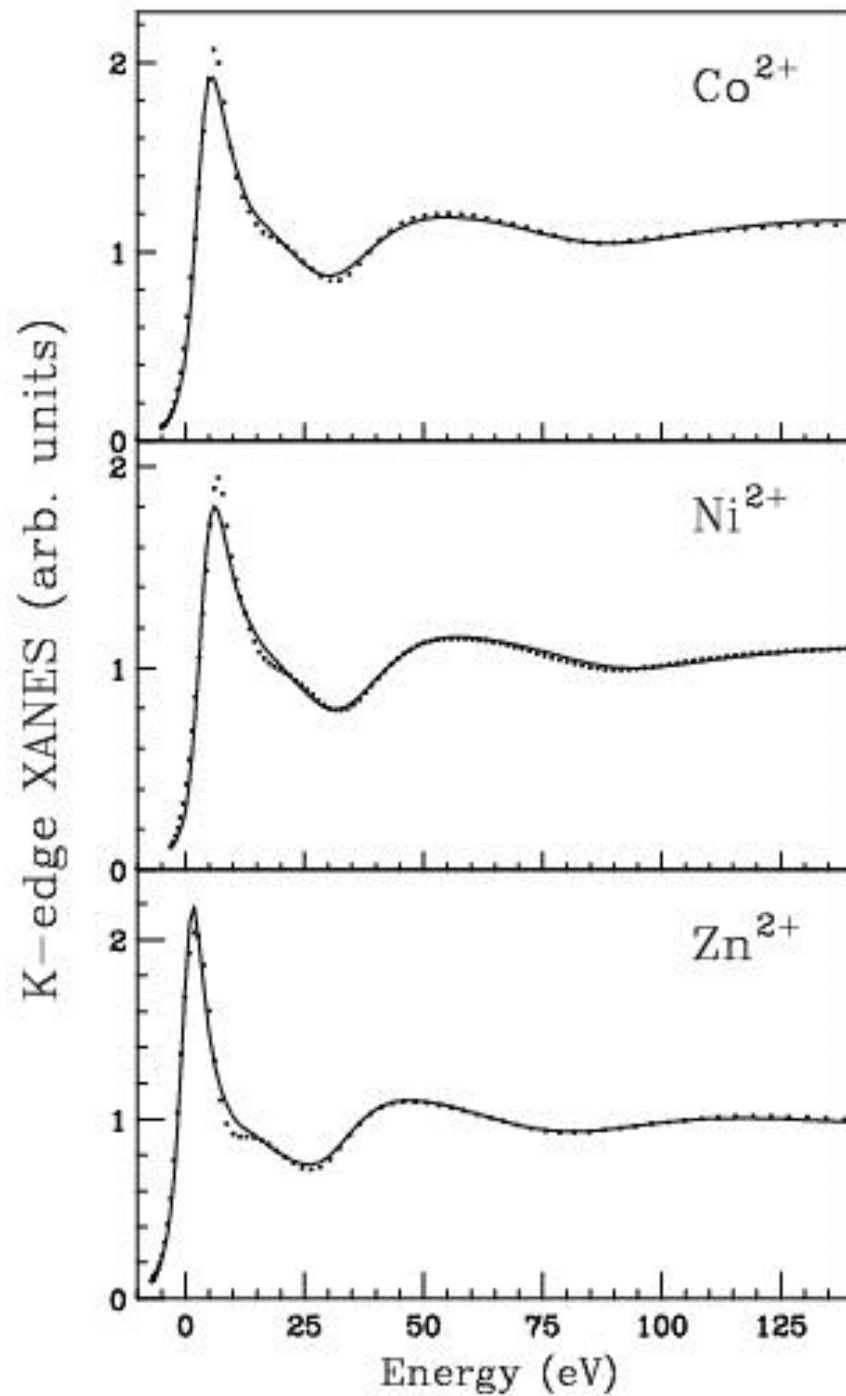


Si minimizza una funzione errore

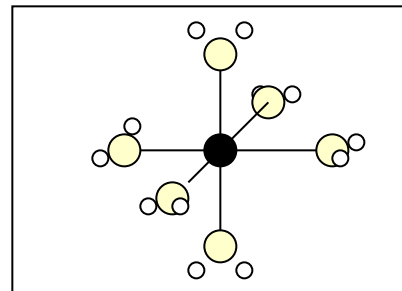
$$R_{sq}^2 = \sum_{i=1}^N \{ [y_i^{th.}(\dots r_n, \theta_n, \dots) - y_i^{exp.}]^2 / \varepsilon_i^2 \}$$

Si raggiunge una situazione di best-fit

Metalli di transizione in acqua



Situazione di best fit



Simmetria ottaedrica

	$R(\text{\AA})$	$R(\text{\AA})$	Γ_c	Γ_{c-h}
Co^{2+}	2.06(0.03)	2.092(0.002)	2.07	1.33
Ni^{2+}	2.03(0.03)	2.072(0.002)	1.70	1.44
Zn^{2+}	2.06(0.02)	2.078(0.002)	3.14	1.67

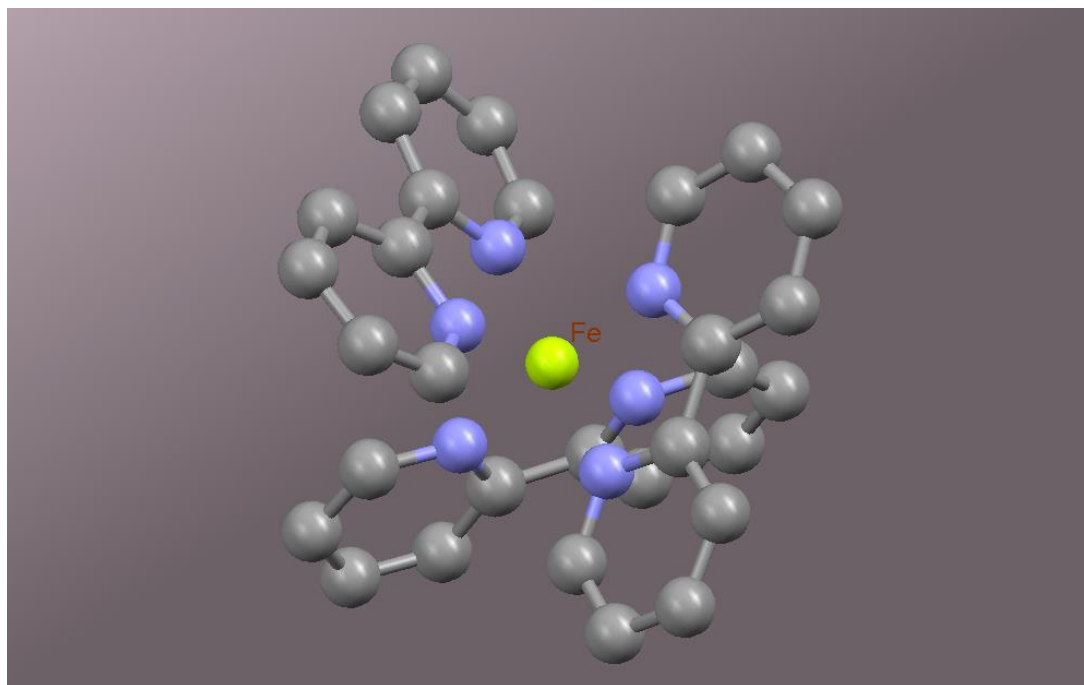
Come si analizza un dato sperimentale

Il caso di un esperimento risolto in tempo

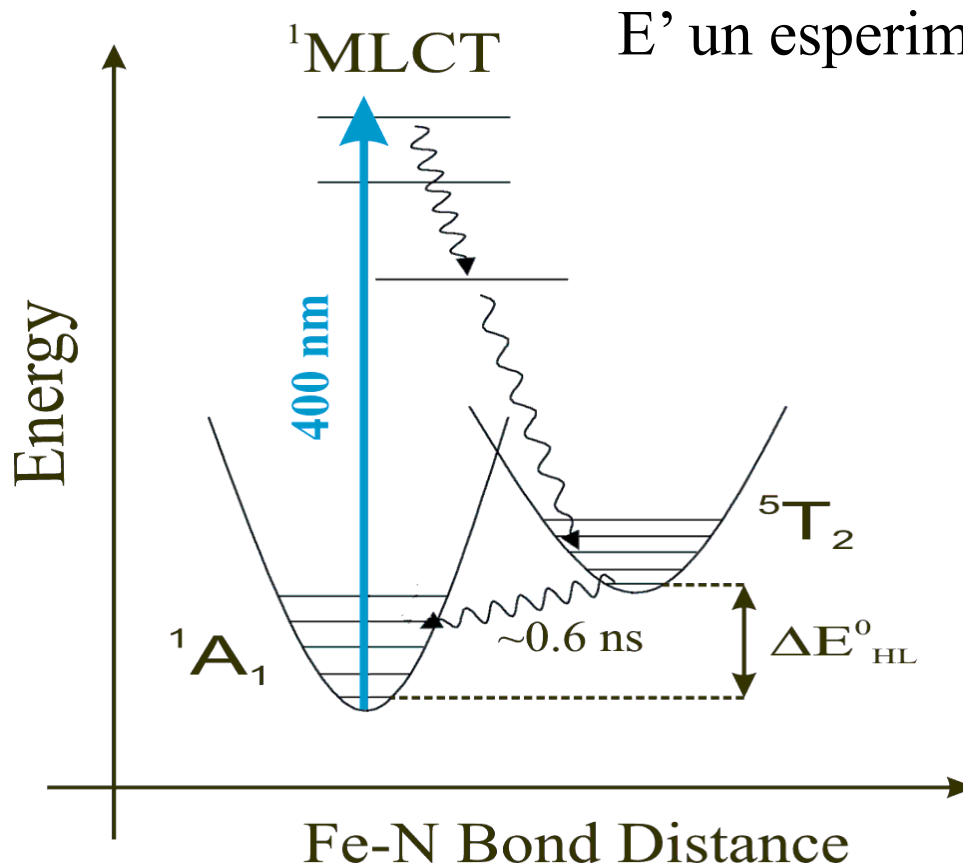
iron-(II)-tris-bypyridine $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{byp})_3]^{2+}$

Da uno stato di LS ad uno di HS

la molecola



Lo scopo e' capire le deformazioni strutturali che si hanno andando da LS a HS



E' un esperimento di pump-probe

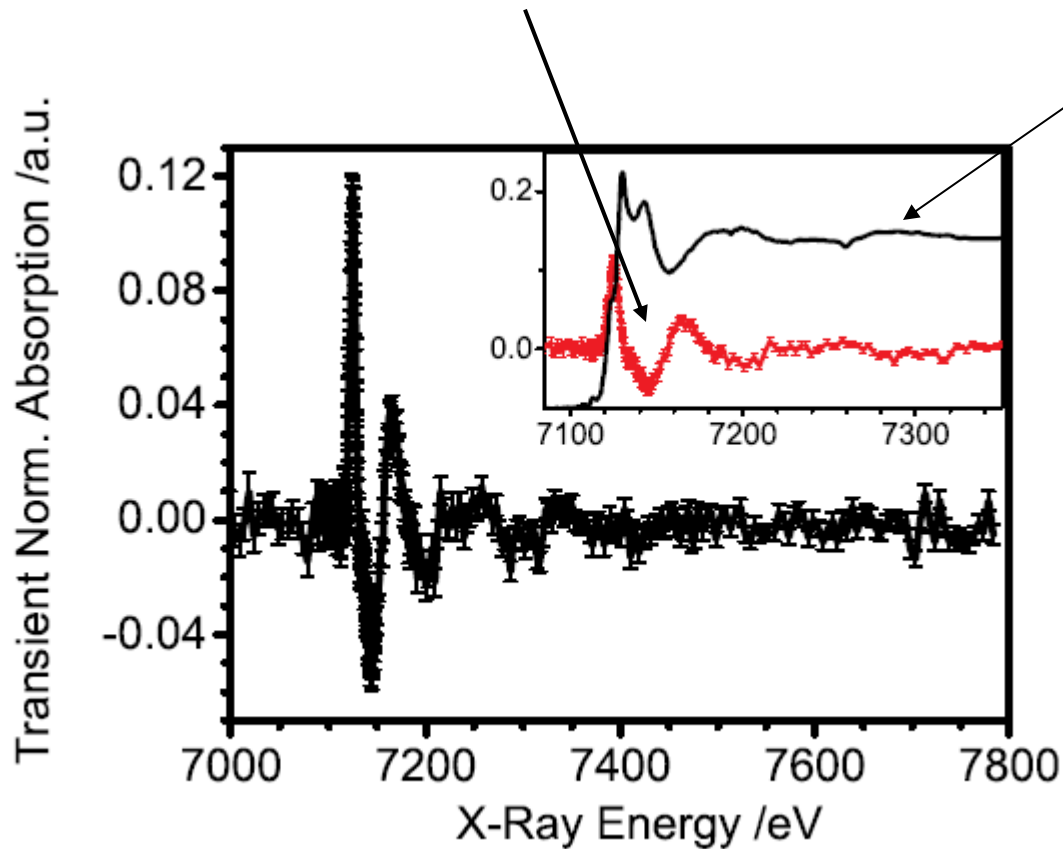
Si misura il segnale $\Delta A(E, \Delta t)$ definito come

$$\Delta A(E, \Delta t) = f(\Delta t)[\mu_{ex}(E, \Delta t) - \mu_{gs}(E)]$$

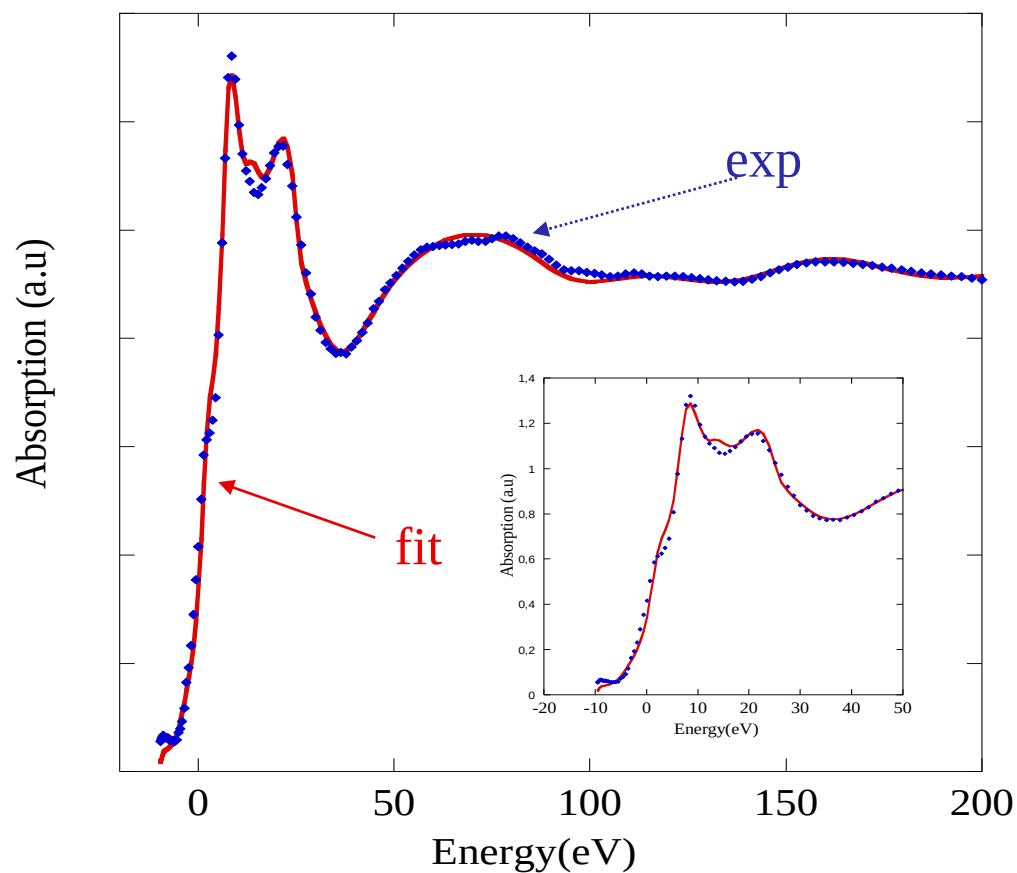
Dati sperimentali

Dati transienti di HS a $\Delta t = 50$ ps

LS gs data



fit dello stato fondamentale di LS

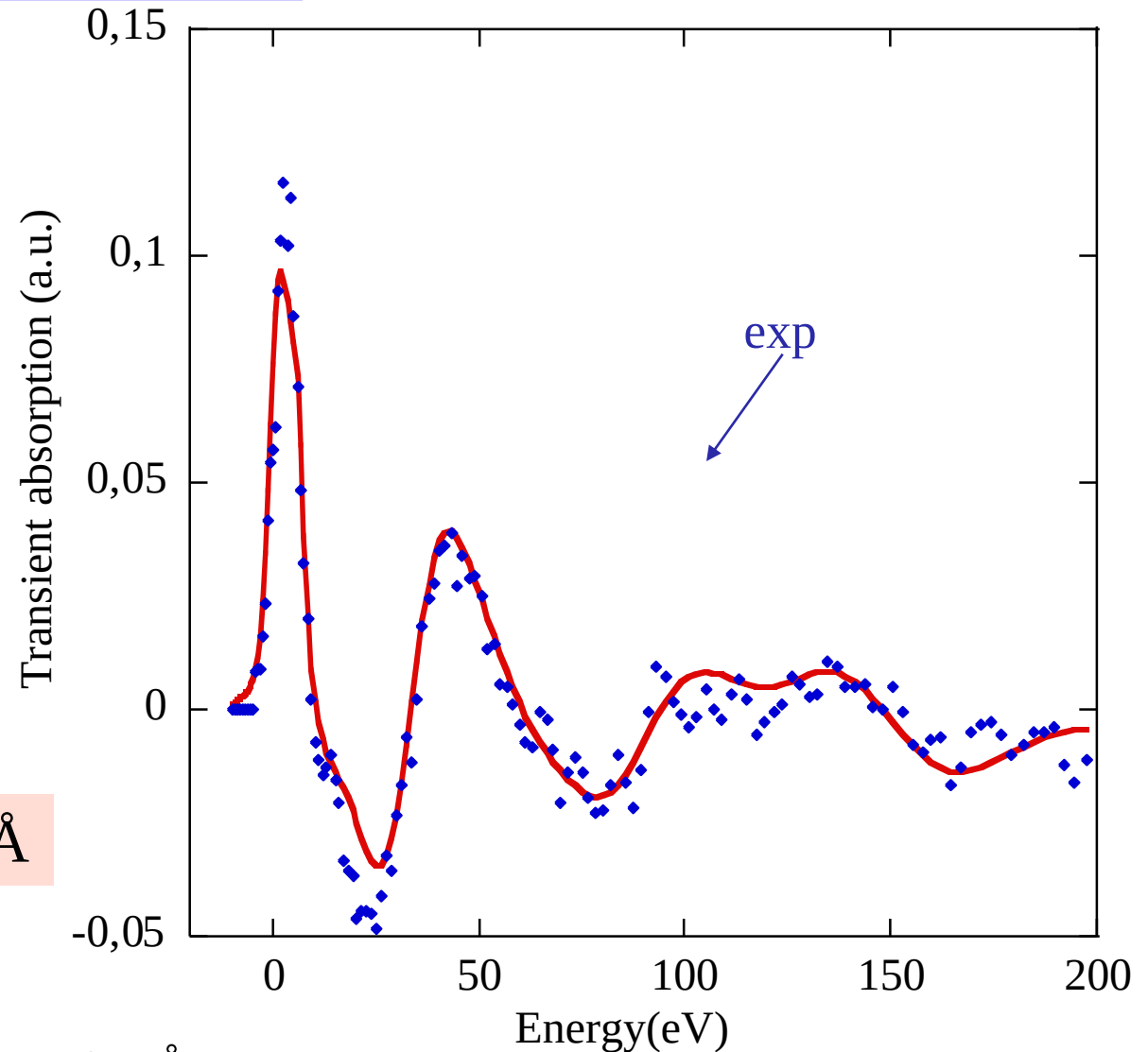


$$R_{\text{Fe-N}} = 2.00 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{Fe-N}} = 1.967 \pm 0.006 \text{ \AA (XRD)}$$

$$R_{\text{Fe-N}} = 1.99 \pm 0.02 \text{ \AA (DFT)}$$

fit del dato transiente



$$\Delta R_{\text{Fe-N}} = 0.20 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

Calcoli DFT indicano $\sim 0.2 \text{ \AA}$

Accorciamo i tempi – dobbiamo usare un FEL

