

**REALIZZAZIONE DI UN APPARATO PER LA RIVELAZIONE DI SPETTRI
XAFS IN FLUORESCENZA CON RADIAZIONE DI SINCROTRONE**

L. Palladino, A. Reale
Università de L'Aquila Dipartimento di Fisica e INFN-LNF - Frascati

A. Balerna, E. Bernieri, H. Sanchez*
INFN - Laboratori Nazionali di Frascati, P.O.Box 13, I-00044 Frascati (Italy)

RIASSUNTO

Uno dei principali vantaggi della spettroscopia a raggi X é la sua applicabilità indipendentemente dallo stato fisico-chimico delle sostanze in studio: i materiali possono essere cristalli, solidi amorfi o soluzioni.

E' noto che lo XAFS (X-ray Absorption Fine Structures) in fluorescenza è l'unica tecnica che consente lo studio di alcuni tipi di campioni, in situazioni di alta diluizione, con condizioni accettabili di rapporto S/N. In campo biologico, in particolare, dove piccole concentrazioni di metalli giocano un ruolo strutturale fondamentale, questa tecnica è l'unica capace di fornire informazioni del sito chimico grazie alla sua elevata sensibilità.

L'applicazione di questa tecnica è leggermente più complessa della usuale tecnica di misura dello XAFS in trasmissione.

In questo lavoro, dopo una breve presentazione dello XAFS ed una descrizione delle tecniche di rivelazione, sono discussi alcuni problemi specifici della fluorescenza, sono ricavate le condizioni ottimali di operazione in alcuni casi particolari e valutate le situazioni in cui la fluorescenza è preferibile alla trasmissione.

Infine viene descritto l'apparato sperimentale per misure in fluorescenza con radiazione di sincrotrone che è stato installato sulla linea BX2S della Facility Wiggler di Frascati, il software elaborato per la gestione dell'apparato e la calibrazione di tutto il sistema e vengono discussi alcuni degli spettri raccolti.

*Facultade de Matematica, Astronomia y Fisica - UNC - Cordoba, Argentina.

XAFS

La spettroscopia XAFS (X-ray Absorption Fine Structures) si basa sulla misura della struttura fine del coefficiente di assorbimento μ nella regione dei raggi X corrispondente ad energie di fotoni intorno alle soglie K o L dell'atomo di cui si vuole studiare il sito chimico⁽¹⁾. Questo spettro è convenzionalmente diviso in due parti⁽²⁾: una che si trova in un intervallo di 70–100 eV intorno alla soglia di assorbimento, indicata col termine XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures), in cui intervengono transizioni a stati legati vuoti o di banda ed effetti a molti corpi in condizioni di risonanza e scattering multiplo; l'altra copresa tra circa 50 eV e circa 1000 eV dopo la soglia di assorbimento, indicata con il termine EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures), in cui intervengono principalmente effetti di scattering singolo per energie maggiori di 100 eV dopo la soglia e di scattering multiplo tra 50 e 100 eV. Essa è caratterizzata da una modulazione presente nel coefficiente di assorbimento atomico dovuta all'interferenza tra la funzione d'onda uscente associata al fotoelettrone emesso dall'atomo assorbitore e la frazione retrodiffusa degli atomi circostanti.

La formulazione di una soddisfacente teoria, lo sviluppo dei mezzi di calcolo^(3,4) e la disponibilità di sorgenti molto intense su di un ampio intervallo spettrale (luce di Sincrotrone), hanno trasformato l'EXAFS in un efficiente mezzo di indagine strutturale.

Infatti l'analisi dell'EXAFS è in grado di fornire, con buona precisione, informazioni sulle distanze interatomiche, sui numeri di coordinazione e sul disordine termico e strutturale nelle immediate vicinanze della specie atomica in esame.

Il fatto che le informazioni ottenibili sono relative ad un range spaziale di pochi angstrom rende l'EXAFS una tecnica ideale per lo studio di sistemi disordinati e biologici, complementare alla diffrazione a raggi X che è applicabile con maggiore efficacia nel caso di sistemi con ordine a lungo range.

Nell'approssimazione a singolo scattering ed a singolo elettrone la funzione d'onda finale è rappresentata da un'onda piana. In questo caso, per l'eccitazione di uno stato s (soglie K o L_1), la modulazione mostrata dal coefficiente di assorbimento normalizzata all'assorbimento atomico μ_0

(con andamento monotono, dominato dall'effetto fotoelettrico) può essere scritta come:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\gamma_j}} \sin[2kR_j + 2\delta + \psi_j] \quad (1)$$

Qui μ_0 è il coefficiente di assorbimento atomico e μ è il coefficiente di assorbimento. La sommatoria è estesa alle shells di coordinazione che contribuiscono all'effetto, ognuna composta da N_j atomi e posta alla distanza media R_j ; $f_j(k, \pi)$ è l'ampiezza di backscattering di un atomo appartenente alla j -esima shell, σ_j è il fattore di Debye-Waller (che tiene conto del disordine termico e strutturale), δ è lo shift di fase dovuto al potenziale dell'atomo assorbitore e ψ_j è lo shift di fase dovuto al potenziale dell'atomo diffusore.

Nel termine $e^{(-2R_j/\gamma_j)}$, dovuto alle perdite anelastiche, γ_j rappresenta il cammino libero medio del fotoelettrone.

Infine k è il numero d'onda associato al fotoelettrone dato dalla relazione

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - E_0)}}{h/2\pi} \quad (2)$$

in cui $E - E_0$ è l'energia ceduta dal fotone di energia E all'elettrone legato nello stato di energia E_0 .

CONFRONTO DEL RAPPORTO SEGNALE-RUMORE IN TRASMISSIONE E IN FLUORESCENZA

Esistono tre tecniche per misurare lo XAFS: la trasmissione, la fluorescenza e la raccolta di elettroni Auger⁽⁵⁾.

La prima tecnica è connessa all'osservazione del processo diretto di formazione della vacanza nelle shell interne; le ultime riguardano la rivelazione dei processi di decadimento dello stato eccitato: rispettivamente diseccitazione radiativa e non radiativa. Il tipo di informazioni portato dalle tre tecniche è in linea di principio lo stesso, in quanto la grandezza misurata risulta sempre proporzionale a $\mu_A(E)$, il coefficiente di assorbimento della specie atomica in esame. Quella che cambia è la qualità di questa informazione – rapporto Signal-to-Noise: S/N – che dipende dal campione e dall'apparato sperimentale, il quale è in parte differente per le tre tecniche.

Analizzeremo il rapporto segnale-rumore solo per la trasmissione e la fluorescenza, in quanto l'Auger non è utilizzabile per campioni in soluzione, poiché necessita di un alto vuoto per la rivelazione degli elettroni.

La parte di apparato sperimentale comune ai due schemi di rivelazione presi in considerazione è quella che precede il campione, che consiste di un monocromatore e di una camera a ionizzazione per la misura dell'intensità della radiazione incidente I_0 (fotoni/sec), come mostrato in Fig. 1.

La camera a ionizzazione assorbe una piccola frazione del flusso di fotoni incidente I_0 sul campione. Se questo rivelatore è costituito da una miscela di gas di spessore x e coefficiente di assorbimento μ , l'intensità assorbita dalla camera a ionizzazione è data da:

$$I_d = I_0 (1 - e^{-(\mu x)}) \quad (3)$$

mentre quella incidente sul campione è:

$$I_{inc} = I_0 e^{-(\mu x)} \quad (4)$$

L'uso delle camere ad ionizzazione è suggerito dalla necessità di disporre di un sistema di rivelazione ad un livello medio (a causa degli alti flussi presenti quando si lavora con radiazione di sincrotrone) con basso rumore⁽⁶⁾.

In trasmissione il campione è seguito da una seconda camera a ionizzazione, mentre in fluorescenza il segnale è misurato da un sistema di rivelatori disposti intorno al campione in

modo da coprire il maggior angolo solido nella direzione perpendicolare al fascio incidente. Questi ultimi possono essere rivelatori a stato solido o a scintillazione.

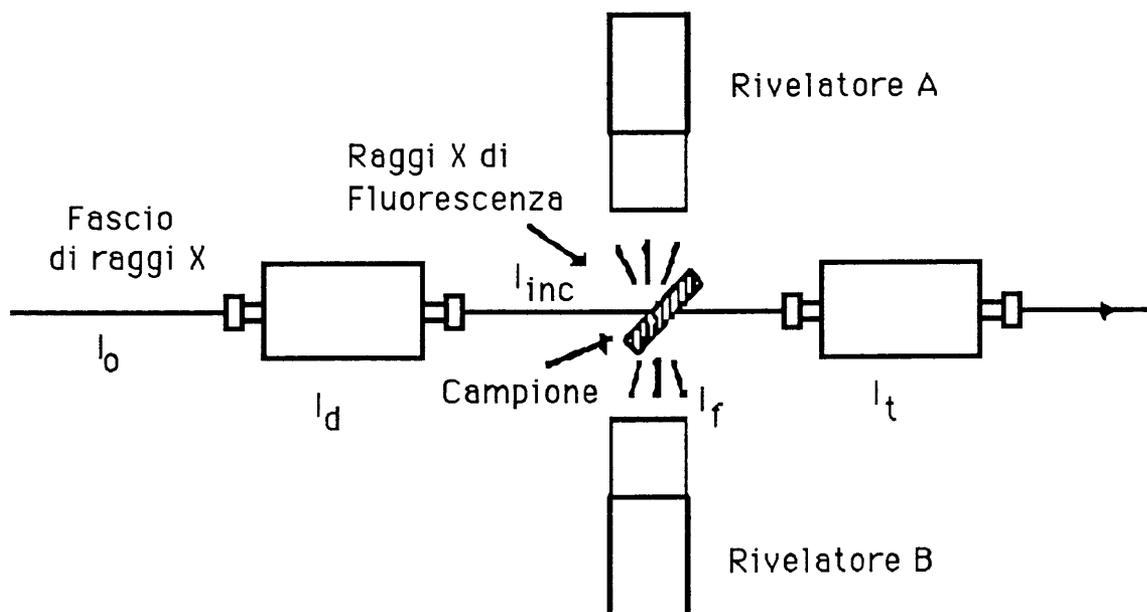


FIG. 1 – Schema di apparato per le misure in assorbimento e in fluorescenza. Due camere ad ionizzazione registrano il flusso incidente e quello trasmesso per le misure in assorbimento due rivelatori ad impulso registrano l'intensità di fluorescenza prima (A) e dopo (B) il campione.

Per compensare le fluttuazioni della sorgente, tutte le misure del coefficiente di assorbimento sono eseguite facendo il rapporto del segnale I_t della intensità trasmessa o I_f dell'intensità di fluorescenza con l'intensità I_d rivelata dalla prima camera a ionizzazione.

Per un campione uniforme il coefficiente di assorbimento totale può essere associato all'assorbimento dell'atomo che ci interessa μ_A (che porta le informazioni da studiare) e a quello degli altri atomi μ_B , così che $\mu_T = \mu_A + \mu_B$. Valutiamo il S/N per la fluorescenza e la trasmissione.

a) Trasmissione

In trasmissione, l'intensità dei fotoni trasmessi per un campione di spessore d , rivelata da una seconda camera a ionizzazione, è data da:

$$I_t = I_{inc} e^{-\mu_T d} \quad (5)$$

Il segnale è proporzionale al rapporto $\ln(I_d/I_t)$, ma poiché siamo interessati al μ_A e in particolare alle modulazioni $\Delta\mu_A$, che contengono le informazioni strutturali, scriviamo il segnale EXAFS come:

$$S = \frac{\partial(I_d/I_t)}{\partial\mu_A} \Delta\mu_A = \Delta\mu_A \frac{dI_d}{I_t} \quad (6)$$

mentre il rumore N è dato da:

$$N = \frac{I_d}{I_t} \left[\frac{1}{I_0 (1 - e^{-\mu x})} + \frac{1}{I_0 (e^{-\mu x}) e^{-\mu d}} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Il rapporto S/N in trasmissione, calcolato nell'ipotesi di solo rumore statistico, e massimizzato con la condizione di $\mu_T d \approx 2.5$, è dato dall'espressione :

$$\frac{S}{N} = 0.7 \frac{\mu_A}{\mu_T} \sqrt{I_0} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \quad (8)$$

in cui $\Delta\mu_A/\mu_A$ è l'entità delle oscillazioni EXAFS relative all'altezza della soglia di assorbimento della specie atomica in esame.

b) Fluorescenza

In fluorescenza si raccoglie la componente radiativa del processo di diseccitazione. La disposizione sperimentale tipica per l'applicazione di questa tecnica è mostrata in figura 1. I rivelatori sono del tipo ad impulso e possono essere contatori proporzionali, dispositivi a semiconduttore o scintillatori.

La rivelazione del segnale di fluorescenza è più problematica che in trasmissione. Se infatti si esegue uno spettro dei fotoni uscenti dal campione si osserva l'andamento mostrato in Fig. 2 (7).

Il primo picco a sinistra è il contributo della radiazione di fluorescenza (principalmente la riga di emissione K_α); il secondo picco è dovuto allo scattering anelastico (Compton) mentre il terzo, corrispondente all'energia dei fotoni incidenti, è dovuto allo scattering elastico (Rayleigh).

La sezione d'urto dello scattering è quella di Klein-Nishina che, date le energie dei fotoni in gioco ($h\nu \ll m_e c^2$), si riduce alla sezione d'urto Thompson. Considerando le proprietà di polarizzazione nel piano dell'orbita della radiazione di sincrotrone, il numero di fotoni diffusi nello stesso piano ad angolo θ rispetto alla direzione del fascio incidente e raccolti da un rivelatore di angolo solido Ω è dato da:

$$I_s = I_i \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{\mu_T} (1 - e^{-\mu_T d}) r_0^2 \cos^2 \theta (\sum_i N_i Z_i) \quad (9)$$

in cui r_0 è il raggio classico dell'elettrone e N_i e Z_i sono rispettivamente la densità atomica ed il numero atomico delle specie presenti nel campione.

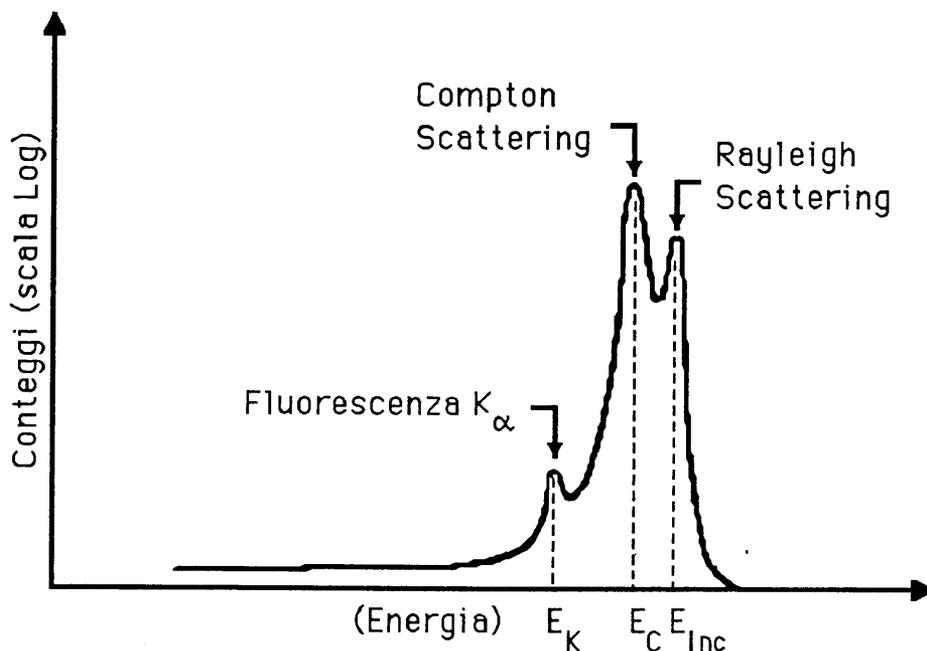


FIG 2 – Spettro dei fotoni uscenti dal campione.

Il numero di fotoni diffusi può essere molto elevato in alcune circostanze (campioni fortemente diluiti, matrice con componenti di grande numero atomico, etc). Questa situazione peggiora notevolmente la qualità del segnale poiché la modulazione dell'intensità di fluorescenza diviene confrontabile con la fluttuazione statistica del totale del segnale raccolto. Questo problema può essere parzialmente risolto posizionando i rivelatori in prossimità di $\theta = \pi/2$ dove lo scattering è nullo. Ciò non è sempre realizzabile in pratica, soprattutto se non si può lavorare con angoli solidi eccessivamente ridotti, a scapito dell'efficienza di rivelazione. Lo scattering viene in genere eliminato in due modi: risolvendo in energia oppure filtrando opportunamente la radiazione.

Per il primo sistema si usano rivelatori con una buona risoluzione in energia, in particolare dispositivi a semiconduttori che garantiscono una risoluzione del 3%-4%. Gli svantaggi di questo metodo sono i piccoli angoli solidi, i lunghi tempi di conteggio e l'uso di un apparato costoso e delicato da trattare (a causa principalmente della bassa temperatura di lavoro).

Il secondo sistema viene adottato quando si usano come rivelatori degli scintillatori, a cristallo organico o inorganico, con risoluzione in energia scadente (dal 35% al 50%)⁽⁸⁾, ma con un buon angolo solido e con un rate fino a 10^6 c/s. In questo caso lo scintillatore è schermato con filtri composti da elementi il cui numero atomico è di poco inferiore ($Z-1$, $Z-2$) di quello Z dell'elemento in esame, in modo che la loro soglia di assorbimento cada tra la riga di fluorescenza ed i picchi di scattering.

Poichè, come mostrato in Fig. 1, i rivelatori possono essere disposti sia prima che dopo il campione, è opportuno calcolare l'intensità dei fotoni di fluorescenza, e quindi il rapporto segnale-rumore, in entrambi i casi.

ESPRESSIONE DELL'INTENSITA' DI FLUORESCENZA E DEL RAPPORTO SEGNALE-RUMORE

Valutiamo l'intensità della radiazione di fluorescenza I_f raccolta da un rivelatore di angolo solido Ω emessa da un campione di spessore d , su cui incide una radiazione monocromatica di intensità I_0 , nella configurazione geometrica mostrata in Fig. 3.

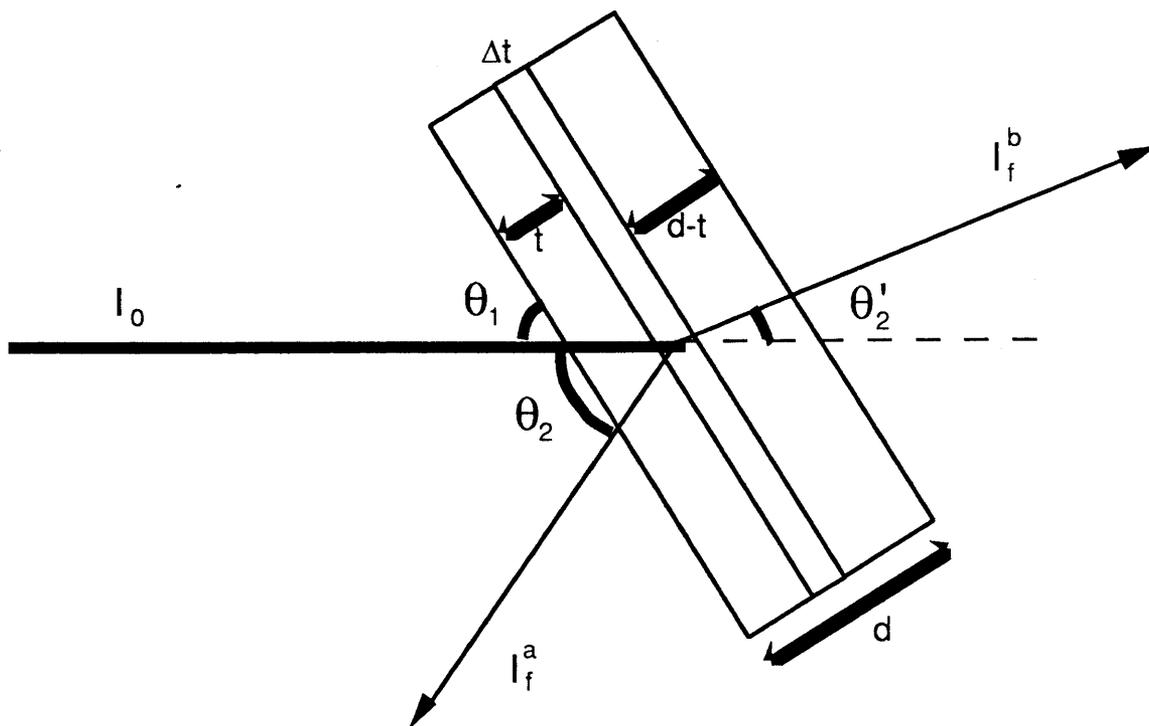


FIG 3 - Definizione delle grandezze utilizzate per il calcolo del flusso dei fotoni in fluorescenza, prima del campione (a) e dopo il campione (b).

Consideriamo uno strato di spessore Δt a profondità t , all'interno del campione avente uno yield di fluorescenza ϵ_f e coefficiente di assorbimento lineare totale, $\mu_T(E)$, dato dalla somma del contributo dell'atomo di nostro interesse, $\mu_A(E)$, più quello dovuto agli altri atomi presenti nel campione, $\mu_B(E)$. E ed E_f sono l'energie dei fotoni del fascio incidente e di quelli di fluorescenza rispettivamente.

ϵ_f è la probabilità di decadimento radiativo, complementare alla probabilità di decadimento Auger ϵ_A . Nel caso di vacanza nella shell K, ϵ_f è legata al numero atomico Z dalla relazione⁽⁹⁾:

$$\epsilon_f = \frac{1}{1 + a_K Z^{-4}}$$

Nella Tabella I⁽¹⁰⁾ sono riportati alcuni valori di ϵ_f in funzione di Z .

TABELLA I – Valori della yield di fluorescenza per alcuni elementi con $10 < Z < 70$.

Elemento	Z	ϵ_f	Elemento	Z	ϵ_f
Ne	10	0.012	As	33	0.576
Na	11	0.017	Se	34	0.603
Mg	12	0.025	Br	35	0.629
Al	13	0.034	Kr	36	0.654
Si	14	0.045	Rb	37	0.677
P	15	0.058	Sr	38	0.698
S	16	0.074	Y	39	0.718
Cl	17	0.092	Zr	40	0.737
Ar	18	0.113	Nb	41	0.754
K	19	0.136	Mo	42	0.770
Ca	20	0.162	Tc	43	0.785
Sc	21	0.190	Ru	44	0.799
Ti	22	0.220	Rh	45	0.811
V	23	0.251	Pd	46	0.823
Cr	24	0.284	Ag	47	0.834
Mn	25	0.317	Cd	48	0.844
Fe	26	0.351	In	49	0.854
Co	27	0.386	Sn	50	0.862
Ni	28	0.419	Te	52	0.878
Cu	29	0.453	Xe	54	0.891
Zn	30	0.485	Ba	56	0.903
Ga	31	0.517	Ce	58	0.912
Ge	32	0.547	Nd	60	0.921
Tb	65	0.938	Yb	70	0.950

A) Rivelatore prima del campione

In questa configurazione, l'espressione ΔI_f dei fotoni di fluorescenza provenienti dallo spessore Δt , posto a profondita' t del campione, e' data da:

$$\Delta I_f = I_0(E) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_f \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E)} \mu_T(E) \frac{\Delta t}{\text{sen}(\theta_1)} e^{\left[\mu_T(E) \frac{t}{\text{sen}(\theta_1)} + \mu_T(E) \frac{t}{\text{sen}(\theta_1 + \theta_2)} \right]} \quad (10)$$

I cui termini, per convenienza, possono essere raggruppati in cinque fattori, come segue:

- 1) Intensità dei fotoni incidenti $I_0(E)$.
- 2) Frazione dei fotoni emessi attraverso l'angolo solido di raccolta: $\Omega/4\pi$.
- 3) Probabilità di eccitazione della fluorescenza dell'elemento:

$$\epsilon_f \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E)} \mu_T(E) \frac{\Delta t}{\text{sen}(\theta_1)} \quad (11)$$

4) Attenuazione subita dal fascio primario nel raggiungere lo strato Δt :

$$\exp [-\mu_T(E) t/\text{sen } \Theta_1] \quad (12)$$

5) Attenuazione subita dalla riga nell'emergere dal campione:

$$\exp [-\mu_T(E_f) t/\text{sen}(\Theta_1 + \Theta_2)] \quad (13)$$

Semplificando questa equazione e integrandola tra $t=0$ e d si ottiene:

$$I_f = \frac{I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_f \mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \theta_A} \left[1 - e^{-\left[\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \theta_A \right] \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)}} \right] \quad (14)$$

in cui $\theta_A = \text{sen } \theta_1 / \text{sen}(\theta_1 + \theta_2)$ e' un fattore angolare che dipende dall'orientazione del campione rispetto alla direzione del fascio e dalla posizione del rivelatore.

L'espressione del rapporto segnale/rumore, ottenuta trascurando il contributo del background di scattering e la fluttuazione statistica di I_0 e nell'ipotesi che $\theta_1 = 45^\circ$ e $\theta_2 = 90^\circ$ (cioè $\theta_A = 1$) è data da:

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{I_0 \epsilon_f \Omega / 4\pi}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right)^{1/2} \left[\frac{\left(\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \right) \left[1 - e^{-\left(\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \right) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)}} \right]}{\left(\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \right) \left(1 - e^{-\left(\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \right) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)}} \right)^{1/2}} \right] \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} +$$

$$+ \left(\frac{I_0 \epsilon_f \Omega / 4\pi}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right)^{1/2} \left[\frac{\mu_A \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)} e^{-\left(\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \right) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)}}}{\left(1 - e^{-\left(\mu_T(E) + \mu_T(E_f) \right) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)}} \right)^{1/2}} \right] \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} \quad (15)$$

Le condizioni precedentemente ipotizzate vengono generalmente realizzate in uno schema di rivelazione con il campione a 45° e i rivelatori a 90° rispetto alla direzione del fascio.

B) Rivelatore dopo il campione

Nel caso in cui il rivelatore e' posto dopo il campione, l'unica differenza con il rivelatore prima del campione sta nell'espressione della frazione di fotoni di fluorescenza emergente dal

campione; infatti considerando la geometria mostrata in fig. 3, questa espressione si può scrivere come:

$$\exp [-\mu_T(E_f) (d-t)/\text{sen}(\Theta_1+\Theta_2)] \quad (16)$$

In questo caso, l'intensità di fluorescenza ΔI_f entrante nel rivelatore e proveniente dallo strato Δt è data da:

$$\Delta I_f = I_0(E) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_f \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E)} \mu_T(E) \frac{\Delta t}{\text{sen}(\theta_1)} e^{\left[\mu_T(E) \frac{t}{\text{sen}(\theta_1)} + \mu_T(E) \frac{(d-t)}{\text{sen}(\theta_1 + \theta_2)} \right]} \quad (17)$$

Semplificando questa equazione e integrandola tra $t=0$ e d si ottiene:

$$I_f = \frac{I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_f \mu_A(E)}{\mu_T(E) \theta_B - \mu_T(E)} \left[e^{-\left[\mu_T(E) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)} \right]} - e^{-\left[\mu_T(E) \theta_B \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)} \right]} \right] \quad (18)$$

in cui

$$\theta_B = \text{sen } \theta_1 / \text{sen}(\theta_1 + \theta_2) \quad (19)$$

Questa relazione può essere ricondotta ad una forma più semplice ponendo $\mu_T(E_f) \approx \mu_T(E)$. Con questa approssimazione (sempre con le stesse ipotesi geometriche del caso precedente) il rapporto segnale/rumore è dato da:

$$\frac{S}{N} = \left(1 - \mu_A(E) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)} \right) \frac{\Delta \mu_A(E)}{\mu_A(E)} \left[I_0 \varepsilon_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A(E) \frac{d}{\text{sen}(\theta_1)} \right]^{1/2} e^{-\mu_T(E) \frac{d}{2 \text{sen}(\theta_1)}} \quad (20)$$

Le espressioni ricavate sono utili per discriminare i casi in cui è opportuno usare la fluorescenza rispetto all'assorbimento, esse inoltre consentono di valutare il valore più opportuno di $\mu_T d$ e quindi lo spessore ottimale del campione. Nel paragrafo successivo prenderemo in considerazione tre casi particolari di maggiore interesse: le soluzioni diluite, i film sottili e i campioni mono elementali.

TRASMISSIONE O FLUORESCENZA, IN QUALE SITUAZIONE SONO DA UTILIZZARE ?

Soluzioni diluite:

Il caso particolare delle soluzioni diluite e' quello che interessa maggiormente nello studio dei campioni biologici.

Le soluzioni che intendiamo analizzare sono quelle in cui il rapporto di diluizione R, definito come μ_A/μ_T e' molto minore di 1.

Al fine di ottimizzare il rapporto segnale-rumore in funzione di $\mu_T d$, vanno considerate le due condizioni differenti dei casi A) e B).

Nella prima circostanza, in cui il rivelatore e' posto prima del campione, la situazione piu' conveniente e' quella in cui $[\mu_T(E) + \mu_T(E_f)] d/\sin(\theta_1) \gg 1$. Infatti in questo caso la (15) diventa:

$$\frac{S}{N} \cong \left[\frac{I_0 \varepsilon_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right]^{1/2} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \quad (21)$$

Invece, nella situazione in cui il rivelatore e' posto dopo il campione, il massimo del rapporto segnale-rumore si ottiene per $\mu_T(E_f) d/\sin(\theta_1) \approx 1$. Imponendo questa condizione, la (20) diventa:

$$\frac{S}{N} \cong 0.6 \left[I_0 \varepsilon_f \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_A}{\mu_T} \right]^{1/2} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \quad (22)$$

La condizione $\mu_T(E_f) d/\sin(\theta_1) \approx 1$ puo' essere considerata soddisfacente anche nel caso del rivelatore prima del campione, in quanto la (15) risulta ridotta solo del 10% circa rispetto al suo valore massimo dato dalla (21).

Per cui, in definitiva, eseguendo una misura di EXAFS in fluorescenza, ma di una soluzione diluita e con rivelatori disposti prima e dopo il campione, conviene realizzare quest'ultima condizione in maniera che sia $\mu_T(E_f) d/\sin(\theta_1) \approx 1$.

E' possibile individuare le situazioni in cui la fluorescenza e' preferibile alla trasmissione, considerando solo il contributo del rumore statistico ed ignorando il background di scattering e gli effetti sistematici (presenti in trasmissione). Per fare questo si confrontano i rapporti segnale-rumore delle due tecniche:

$$\frac{\left[\frac{S}{N} \right]_F}{\left[\frac{S}{N} \right]_T} \cong \frac{\sqrt{\varepsilon_f \frac{\Omega}{4\pi}}}{\sqrt{\frac{\mu_A}{\mu_T}}} \quad (22)$$

(a meno di una trascurabile differenza di fattori tra i casi A) e B).

Dalla (23) si ricava che la fluorescenza e' preferibile alla trasmissione quando l'efficienza $\epsilon_f \Omega/4 \pi$ e' maggiore del rapporto di diluizione R.

Il vantaggio della fluorescenza, nelle situazioni in cui $R \ll 1$, e' legato essenzialmente al rapporto S/N dalla radice di R, mentre in trasmissione questa dipendenza e' lineare.

Facendo l'ipotesi che le sezioni d'urto delle specie atomiche presenti nel campione siano dello stesso ordine di grandezza, R fornisce il rapporto di diluizione atomica. Poiche' tipicamente $\epsilon_f \Omega/4 \pi$ puo' variare tra 10^{-2} e 10^{-3} , la fluorescenza diviene conveniente per diluizioni dell'ordine 10^{-3} e 10^{-2} . Volendo ottenere in trasmissione un rapporto segnale-rumore di almeno 5, disponendo di un flusso di almeno 10^{10} fotoni/s e ponendo $\Delta\mu_A/\mu_A = 10^{-2}$ e' necessaria una diluizione:

$$R = \frac{5}{\sqrt{I_0} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A}} \geq 5 \times 10^{-3} \quad (24)$$

Imponendo le stesse condizioni in fluorescenza e' sufficiente una diluizione $R \geq 2.5 \cdot 10^{-5}$, cioe' circa due ordini di grandezza minore che in trasmissione.

Come esempio di una situazione in cui la fluorescenza e' vantaggiosa rispetto alla trasmissione si puo' considerare il caso di una soluzione di CuSO_4 10mM, di cui si vuole studiare il sito del rame.

Supponendo di disporre di due rivelatori a scintillazione con un'area utile di 20 cm^2 posti a 5 cm dal campione, la frazione di angolo solido intercettata e' $\Omega/4 \pi \approx 0.1$.

Per il rame $\epsilon_f \approx 0.5$ per cui $\epsilon_f \Omega/4 \pi = 0.05$.

I coefficienti di attenuazione lineare delle specie atomiche presenti, alle energie dopo la soglia K del Cu, si ottengono come prodotto dei coefficienti di assorbimento di massa per la densita' della soluzione in esame (oppure moltiplicando la sezione d'urto atomica per le densita' atomica dell'elemento in soluzione).

Si ricava: $\mu_{\text{Cu}} \approx 0.076 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_{\text{S}} \approx 0.008 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_{\text{O}} \approx 3.1 \text{ cm}^{-1}$. Per cui $\mu_{\text{T}} = 3.18 \text{ cm}^{-1}$ ed il rapporto di diluizione e' $R = \mu_{\text{Cu}} / \mu_{\text{T}} \geq 0.02$.

Poiche' $\epsilon_f \Omega/4 \pi > R$, siamo in una situazione gia' conveniente per la fluorescenza. Infatti supponendo che $I_0 = 10^{10}$ fotoni/s, il rapporto segnale-rumore in trasmissione e' $S/N \approx 12$, mentre in fluorescenza e' $S/N \approx 22$.

Per una soluzione 1 mM la trasmissione sarebbe del tutto inapplicabile.

Un altro esempio significativo conveniente con la tecnica di fluorescenza e' fornito dallo studio dell'EXAFS della soglia K del Mn in una soluzione acquosa di ATP-Mn all'1% in peso. In questo caso, nelle stesse condizioni sperimentali descritte sopra, si ricava: $\mu_{\text{Mn}} \approx 0.23 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_{\text{T}} \approx 10.7 \text{ cm}^{-1}$, da cui $R = 0.02$ come nel caso precedente.

Nel caso di rivelatori posti a circa 45° gradi rispetto alla direzione del fascio incidente, che e' la situazione in cui lavora il nostro apparato sperimentale, il numero di fotoni di background ricavato tramite la (9), e' dello stesso ordine di grandezza di quello dei fotoni in fluorescenza, mentre per quelli a 90° e' trascurabile.

La qualità del segnale può essere migliorata interponendo tra il campione e lo scintillatore una lamina di cromo, la cui soglia K di assorbimento è situata appunto tra la riga K_a e la soglia K del Mn.

In questo caso è possibile dimostrare che lo spessore ottimale del filtro è di circa $2 \mu\text{m}^{(11)}$.

Film sottili

Nel caso limite in cui $\mu_T d \ll 1$ sia la (14) che la (18) si riducono alla espressione:

$$I_f = I_0 \epsilon_f (\Omega/4\pi) \mu_A (d/\sin\theta_1) \quad (25)$$

e il rapporto segnale-rumore S/N diventa:

$$\frac{S}{N} \cong \left[I_0 \epsilon_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A \frac{d}{\sin(\theta_1)} \right]^{1/2} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \quad (26)$$

Questa situazione si presenta tipicamente quando i campioni sono costituiti da depositi di spessore d dell'ordine degli angstrom su di un substrato di supporto con coefficiente di assorbimento μ_B e spessore d_B .

Per campioni di questo tipo il rapporto S/N in trasmissione è dato da:

$$\frac{S}{N} \cong \sqrt{I_0} \mu_A d e^{-\mu_B d_B / 2} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \quad (27)$$

Confrontando la (26) e la (27) si ottiene:

$$\frac{\left[\frac{S}{N} \right]_F}{\left[\frac{S}{N} \right]_T} \cong \frac{\sqrt{\epsilon_f \frac{\Omega}{4\pi}}}{\sqrt{\mu_A d e^{-\mu_B d_B}}} \quad (28)$$

Questa espressione fornisce un criterio per la scelta della tecnica più appropriata. Come esempio si può considerare un deposito di 10 \AA di oro, di cui si vuole ottenere l'EXAFS della soglia L_3 , su un substrato di $10 \mu\text{m}$

di mylar. Il contributo dell'assorbimento del mylar, considerato composto principalmente da atomi di carbonio, si può ritenere trascurabile (infatti $\mu_B d_B \approx 5.4 \cdot 10^{-3}$ che fornisce $e^{-(\mu_B d_B)} \approx 0.9$). Per l'oro si ottiene $\mu_{Au} d \approx 0.5 \cdot 10^{-3}$. Considerando lo stesso apparato sperimentale dell'esempio precedente $\Omega/4\pi \approx 0.1$ ed essendo lo yield dell'oro di 0.9 si ottiene $\epsilon_f \Omega/4\pi = 0.09$. Poiché $\epsilon_f \Omega/4\pi > \mu_{Au} d e^{-(\mu_B d_B)}$ siamo in una situazione del tutto a vantaggio della fluorescenza.

Considerando il rapporto S/N si osserva che in fluorescenza, essendo $S/N \approx 6$ la misura è eseguibile, mentre in trasmissione, avendo $S/N \approx 0.5$, non siamo nelle condizioni di ottenere uno spettro accettabile.

Campioni monoelementali

Nel caso di campione monoelementale si ha una situazione di particolare interesse in cui $\mu_A = \mu_T$, o almeno il contributo delle specie atomiche presenti in matrice è trascurabile. In questo caso è possibile dimostrare che la (15) intesa come funzione di $\mu_A d$, ha un massimo nell'intorno di $\mu_A d \approx 1$. Per questo valore di $\mu_A d$ la (15) diventa:

$$\frac{S}{N} \approx 0.6 \left[I_{\text{inc}} \epsilon_f \frac{\Omega}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} \quad (29)$$

Confrontando questo risultato con quello che si ottiene in trasmissione per $\mu_A = \mu_T$, cioè:

$$\frac{S}{N} \approx 0.6 \sqrt{I_{\text{inc}}} \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} \quad (30)$$

si osserva che il rapporto in fluorescenza è ridotto principalmente dal fattore $\sqrt{(\epsilon_f \Omega / 4\pi)}$, che è sempre $\ll 1$.

Nella situazione in cui il rivelatore è posto dietro il campione, il massimo del rapporto segnale-rumore si ottiene con la condizione $\mu_A d = 0.3$. In questa circostanza il rapporto diventa:

$$\frac{S}{N} \approx 0.3 \left[I_{\text{inc}} \epsilon_f \frac{\Omega}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} \quad (31)$$

La situazione non cambia rispetto alla trasmissione, che pertanto appare una tecnica più vantaggiosa in queste circostanze. A svantaggio della trasmissione possono però intervenire spesso effetti sistematici, come la disomogeneità del campione e la presenza di componenti armoniche nel fascio incidente⁽¹²⁾. Un altro effetto sempre presente è il rumore analogico dell'apparato di rivelazione, che può limitare notevolmente la qualità del segnale in trasmissione. Infatti, supponendo che questo rumore sia uguale percentualmente a 10^{-3} e sia lo stesso sui due canali di acquisizione il rapporto segnale-rumore diventa:

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{10^3 \mu_T d}{e^{\mu_T d}} \right) \frac{\Delta \mu_A}{\mu_T} \quad (32)$$

in cui si è trascurato il contributo al rumore di I_0 . Il massimo della (32) si ottiene per $\mu_T d = 1$, che con questa condizione diventa:

$$\frac{S}{N} \approx 0.4 \times 10^3 \frac{\mu_A}{\mu_T} \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} \quad (33)$$

la quale per campioni monoelementali si riduce ulteriormente alla

$$\frac{S}{N} \approx 0.4 \times 10^3 \frac{\Delta \mu_A}{\mu_A} \quad (34)$$

Confrontando questa espressione con le (29) e (31) si osserva che la fluorescenza può diventare competitiva se

$$\left(\frac{I_0 \epsilon_f \Omega}{4 \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \geq 10^3$$

ad esempio se $\epsilon_f \Omega / 4\pi \approx 0.01$ e $I_0 \geq 10^8$ fotoni al secondo.

In definitiva risulta che anche nel caso di campioni monoelementali la scelta tra fluorescenza e trasmissione va fatta tenendo conto delle caratteristiche specifiche dell'apparato sperimentale, dei flussi disponibili e del campione.

Utilizzando la fluorescenza conviene rispettare la condizione sullo spessore del campione imposta dal rivelatore posto dopo. Infatti, mentre la (20) dipende fortemente da $\mu_A d$, la (15) è relativamente meno sensibile alle variazioni dello spessore del campione. Imponendo la condizione che $\mu_A d \approx 0.3$ la (29) risulta ridotta del 30%.

L'APPARATO SPERIMENTALE

Come sorgente di raggi x viene utilizzata la luce di sincrotrone prodotta da un wiggler. L'apparato di fluorescenza, come mostrato in Fig. 4 insieme alle altre linee, è installato sulla linea a raggi X BX2S.

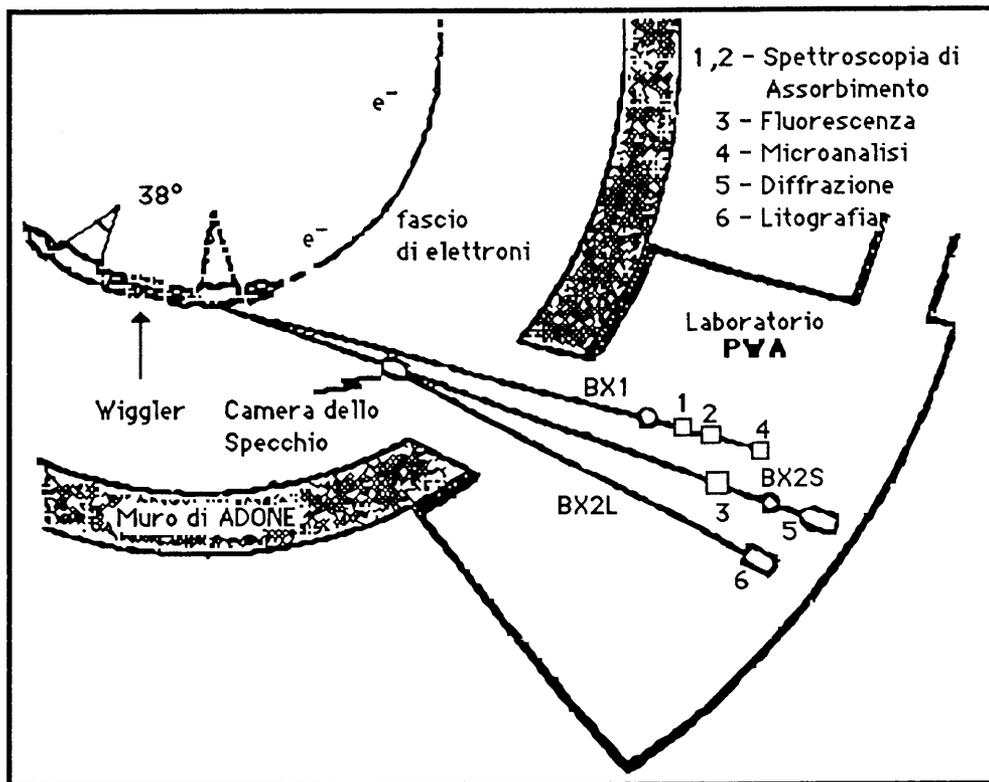


FIG. 4 - Pianta schematica del Laboratorio PVA.

La linea a raggi X consiste di un monocromatore a doppio cristallo (channel-cut) con piano di dispersione verticale. I cristalli che possono essere utilizzati sono Ge (111), Si (220) e Si (111).

L'intensita' della luce incidente I_0 viene registrata da una camera a ionizzazione; dopo la camera porta campione si ha una seconda camera a ionizzazione per la misura di I_1 , utilizzata nelle misure di trasmissione.

E' previsto che nella camera porta campione possa fluire un gas leggero (He) per ridurre lo scattering dovuto all'aria, quando il sistema non puo' lavorare sottovuoto.

Nella parete della camera, oltre ai fori per l'ingresso e l'uscita del fascio sono praticate quattro aperture per il posizionamento dei quattro rivelatori a scintillazione di NaI drogato all'1% di Tl, giacenti sul piano dell'orbita e disposti rispettivamente a coppie a 90° gradi e 135° gradi rispetto all'asse del fascio e distanti 10 cm dal centro della camera.

Sistema di rivelazione

I rivelatori a scintillazione da noi usati sono Teledyne ST-81 B costituiti da un cristallo di NaI drogato all'1% di Tl, di forma cilindrica, dello spessore di 1 mm e con una superficie utile di circa 20 cm^2 . Il cristallo e' isolato dall'ambiente esterno tramite una finestra di Be, spessa $130 \mu\text{m}$, con una trasparenza di piu' del 90% a fotoni di 6 KeV di energia. Lo ioduro di sodio (NaI) e' stato scelto come scintillatore per l'alto potere frenante in modo che i fotoni nell'intervallo tra 3-30 KeV siano completamente assorbiti con una efficienza intrinseca pari ad 1. La precedente caratteristica e' molto importante perche' garantisce una risposta uniforme in energia: infatti e' possibile che i fotoni penetrati nello scintillatore vengano semplicemente scatterati e quindi sfuggano dopo aver depositato solo una parte della loro energia. Questi rivelatori vanno in saturazione per conteggi superiori a 10^6 conteggi/s, per cui e' necessario interporre dei filtri e/o ottimizzare l'angolo solido sotteso dal rivelatore per ridurre il Compton e l'emissione di fluorescenza da parte di campioni concentrati.

Di ciascuno dei fotomoltiplicatori si e' esaminato il comportamento in funzione della tensione applicata e determinato l'intervallo della tensione corrispondente al plateau in cui i conteggi sono indipendenti dalla tensione applicata. Nelle nostre misure, fatte con il Ce_{136} , il plateau e' compreso tra 700-1150 V.

Con un multicanale si e' misurata la risoluzione in energia di questi rivelatori, alimentati con una tensione di 1010 V, alla energia di emissione di una sorgente radioattiva di Fe_{55} (6 KeV) ed a quella di fluorescenza di una lamina di Cu (9 KeV) sottoposta alla radiazione di sincrotrone. La risoluzione misurata e' risultata essere dell'ordine del 40%. In queste misure si e' utilizzato un preamplificatore accoppiato ad un amplificatore Ortec.

Sistema di acquisizione e linearita' del sistema

Il sistema di acquisizione permette di monitorare sia i segnali di fluorescenza provenienti dai quattro fotomoltiplicatori sia quelli provenienti dalle camere a ionizzazione come mostrato in fig. 5. Tuttavia si sono utilizzati solo i due fotomoltiplicatori perpendicolari alla direzione del fascio, poiche' nel corso dei tests di misura si e' notato che i restanti fotomoltiplicatori posti ad angoli diversi contribuiscono al segnale con un notevole fondo. Per ciascun fotomoltiplicatore la catena elettronica di analisi dell'impulso e' costituita da: 1) timing-amplifier della Ortec con una banda passante di 1 MHz 2) uno splitter che divide il segnale a meta': una parte viene inviata

all'ingresso Q/V del multicanale Silena mentre la restante viene inviata a un discriminatore CAEN Low THR le cui tre uscite sono collegate una a un discriminatore LeCroy che funziona come fan-out, il cui output viene utilizzato come gate di consenso del multicanale, la seconda a un CAEN quad scaler ed infine l'ultima ad un traslatore NIM/TTL per formare l'impulso TTL da inviare alla scala di conteggio della Metrabyte CTM05. I due discriminatori hanno l'impulso NIM di durata differente: quello accoppiato al multicanale ha una durata di $1\mu\text{s}$ e quello accoppiato alla scala ha la durata di 300 nsec. Questa differenza e' motivata dal tempo di integrazione del multicanale nel processamento del segnale. 3) La scala di conteggio sono due schede Metrabyte con una banda passante di 7 MHz e ogni segnale e' letto con due contatori di 16 bit accoppiati in cascata in modo da avere una risoluzione di 32 bit.

La linearita' delle catene elettroniche dei due fotomoltiplicatori e' stata analizzata misurando la posizione del picco ottenuta al multicanale con fotoni di fluorescenza di diverse energie esponendo dei campioni di Co (7.9KeV), Cu (9 KeV), Zn (9.8 KeV) direttamente sul fascio. In figura 6 vengono mostrati i risultati ottenuti da cui si nota che l'andamento del sistema e' lineare anche se le due catene hanno un offset dovuto al multicanale.

Sono state eseguite delle misure per stabilire il tempo morto del sistema e la sua linearità, direttamente sul fascio, misurando il conteggio dei fotoni di fluorescenza del rame in funzione della corrente di Adone presa direttamente dalla sala controllo. In Fig. 6 e' mostrato il risultato ottenuto. Indicando con N_m e N_v il conteggio misurato e quello vero, la relazione che li lega è la seguente:

$$N_m = \frac{N_v}{1 + \tau N_v}$$

che, nell'ipotesi che τN_v sia minore di 1, può essere approssimata a

$$N_m \cong N_v (1 - \tau N_v) \quad (34)$$

Per una sorgente di intensità I_0 e con un rivelatore che sottende un angolo solido $\Delta\Omega/4\pi$ la radiazione che cade sul rivelatore sarà

$$N_v = KI_0$$

dove K è una costante che tiene conto dell'angolo solido sotteso dal fototubo e dello yield di fluorescenza.

Sostituendo questa relazione nella (34) si ha:

$$N_m = KI_0 - \tau K^2 I_0^2 \quad (35)$$

da cui τ sarà dato dal rapporto c/b^2 , in cui $b = KI_0$ e $c = (KI_0)^2$, indicano il primo termine e il secondo termine dell'equazione (35).

Le misure fatte a valori diversi di I_0 sono graficate in Fig. 7 in cui è mostrata l'equazione della curva di interpolazione. Dai coefficienti c e b otteniamo un valore di τ di $3 \pm 0.1 \mu\text{sec}$.

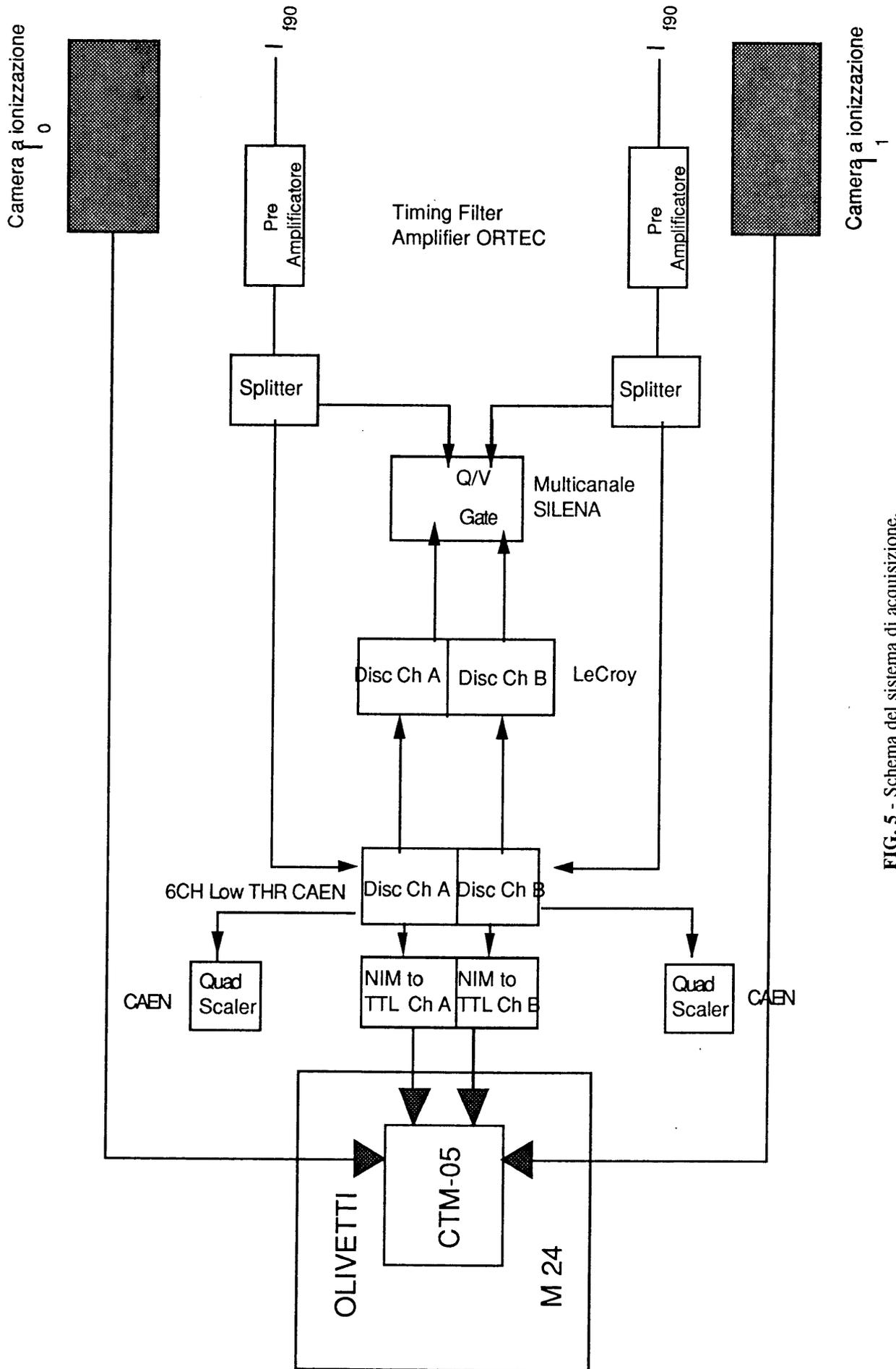


FIG. 5 - Schema del sistema di acquisizione.

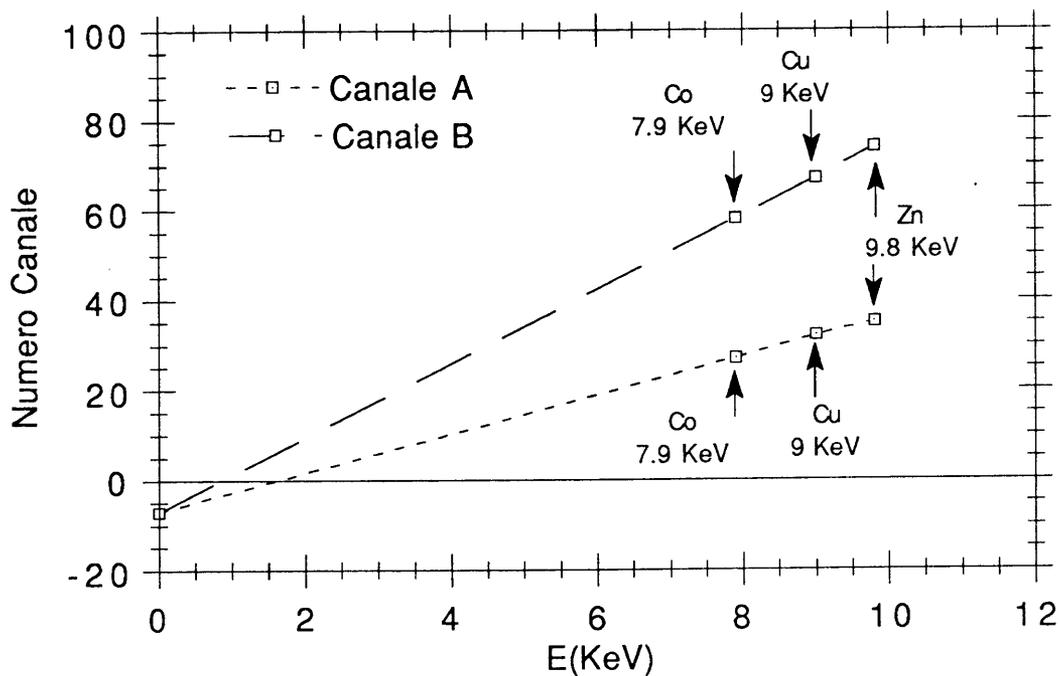


FIG. 6 - Posizione del massimo dei picchi di energia per tre diverse emissioni di fluorescenza (Co,Cu,Zn).

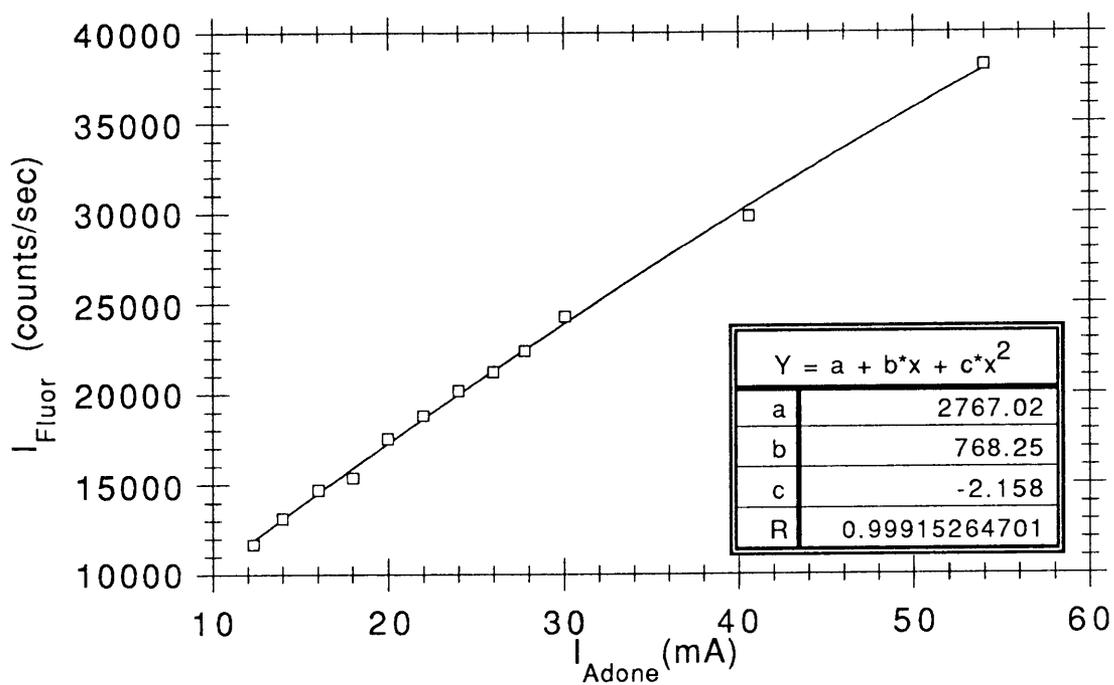


FIG. 7 - Andamento della intensità di fluorescenza in funzione della corrente di Adone.

Programma di acquisizione

L'acquisizione dei dati è gestita da due programmi che sono stati elaborati per lavorare efficientemente anche con campioni diluiti come quelli biologici, il cui debole segnale di fluorescenza richiede la possibilità di poter registrare gli impulsi sia, come si fa normalmente, in un intervallo di tempo prefissato dall'utente e sia, nel caso di segnali molto deboli, fino a che non si sia raggiunto un numero di conteggi stabilito.

Il conteggio degli impulsi costruiti tramite la catena elettronica, è eseguito per mezzo di due schede CTM-05 (MetraByte), poste nella configurazione Master-Slave. Ciascuna di esse contiene cinque contatori up-down a 16 bit, un clock a 1MHz con divisore e porte di input e output a 8 bit.

La frequenza massima di input è 7 MHz.

Ogni contatore è indipendente e possiede un proprio INPUT, OUTPUT e GATE: per aumentare la precisione ed il numero massimo rappresentabile sono stati posti due contatori in cascata in maniera da costruire un unico contatore a 32 bit.

Lo scopo del programma elaborato è di permettere al sistema delle due schede di acquisire impulsi sia a "Tempo Fisso" (cioè per un periodo di tempo stabilito dall'utente), sia a "Statistica Fissa" (cioè fino ad un numero stabilito dall'utente, in maniera tale, però, da non superare un certo tempo massimo di acquisizione scelto dall'utente stesso).

In entrambe le schede i contatori sono collegati a due a due (eccetto i contatori numero 5 delle due schede, che sono dedicati alla temporizzazione): abbiamo, così, quattro registri a 32 bit, due sulla scheda Master e due sulla Slave.

Il primo gruppo di tali contatori sulla Master (contatore 1 + contatore 2) è utilizzato per misurare la frequenza della radiazione trasmessa (I_1) mentre il secondo gruppo (contatore 3 + contatore 4) misura la frequenza della radiazione fluorescente (I_{FL1})

del fotomoltiplicatore perpendicolare al fascio incidente posto prima del campione; per quanto riguarda la Slave, il primo gruppo di contatori (contatore 1 + contatore 2) è utilizzato per misurare la frequenza della radiazione incidente (I_0) mentre il secondo gruppo (contatore 3 + contatore 4), misura l'intensità della radiazione fluorescente (I_{FL2}) proveniente dall'altro fotomoltiplicatore posto dopo il campione.

I contatori 5 sono utilizzati per la temporizzazione: una delle due schede fa da Master in quanto, tramite l'OUT del suo contatore 5, abilita ed interrompe tutti gli altri contatori, sia nel caso di acquisizione a "Tempo fisso" che a "Statistica fissa", lavorando sia in trasmissione che in fluorescenza.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Per studiare il sistema si sono acquisiti gli spettri di tre campioni di CuCl_2 in soluzione alle concentrazioni di 10 mM, 5 mM e 1 mM, con tempi di acquisizione di 6, 18 e 30 secondi a punto, rispettivamente. Tutti i campioni sono stati posti in vaschette dello spessore di 2 mm a 45° rispetto alla direzione del fascio. Il valore della tensione di alimentazione dei fototubi ed il livello delle soglie dei due canali del discriminatore sono stati ottimizzati in modo da eliminare il contributo del fondo osservato su multicanale, separatamente per i due canali. All'energia di fluorescenza del rame, di circa 9 KeV, la tensione di alimentazione ottimale è stata di 1100 V e

la soglia del discriminatore è stata di 6.5 mV per il fototubo posto davanti al campione e di 12 mV, per quello posto dietro il campione. Poiché la risoluzione dei rivelatori a ioduro di sodio, come si è visto in precedenza, è del 40%, non è stato possibile discriminare la K_{α} del rame dal contributo dei fotoni di scattering. Nelle Figure 8, 9, e 10 sono mostrati, separatamente per i due fototubi, i conteggi al secondo ottenuti nei tre casi.

Nelle Tabelle II e III sono riportati per il fotomoltiplicatore anteriore (F) e per quello posteriore (R) i parametri più significativi ricavati dai dati sperimentali.

In Tabella II sono indicati l'intensità di background I_b , l'intensità massima di conteggio $I_{t \max}$, l'intensità massima del segnale di fluorescenza $I_{f \max}$, il suo valore percentuale rispetto al segnale totale ed il tempo t di acquisizione per ciascun punto.

In Tabella III sono riportate: l'intensità totale del contributo atomico $\mu_0 I_{TA}$, l'intensità totale del contributo atomico meno il background $I_b I_{fA}$ – che corrisponde a $\Delta\mu$ –, il segnale EXAFS – stimato come il 10% di $\Delta\mu$ –, il rumore statistico dovuto a I_{TA} , le fluttuazioni medie dello spettro rispetto ad una funzione di smoothing ΔI ed il rapporto Segnale–Rumore.

Dall'analisi dei dati in Tabella 2 risulta che l'intensità di background può essere considerata costante al variare della concentrazione, il che implica che l'origine di tale contributo è dovuto solo allo scattering delle molecole di acqua. Il segnale massimo di fluorescenza $I_{f \max}$ è proporzionale alla concentrazione del rame e la percentuale del segnale di fluorescenza è sistematicamente maggiore per il rivelatore posto davanti al campione.

La Tabella III mostra che il rapporto Segnale–Rumore è sempre migliore nel caso del rivelatore posto prima del campione e che le fluttuazioni di intensità della sorgente non influenzano l'accuratezza del segnale in quanto il rumore statistico e le fluttuazioni rispetto allo smoothing – di cui è dato un esempio in Fig. 8a, per la concentrazione di 10mM – sono praticamente uguali.

Nelle Figure 11, 12 e 13 sono mostrati gli spettri normalizzati rispetto ad I_0 . Dall'analisi di questi spettri si osserva che, anche nel caso del campione a maggiore diluizione, si ha una buona compensazione degli effetti dovuti a brusche variazioni dell'intensità incidente collegate a glitches o a variazioni dell'orbita degli elettroni circolanti nell'anello di accumulazione.

TABELLA II

Concentrazione	PM	I_b (c/s)	$I_{t \max}$ (c/s)	$I_{f \max}$ (c/s)	% fluor.	t (s)
10 mM	F	3127	9720	6593	68	6
	R	3767	4751	984	21	6
	F+R	6894	14471	7577	52	6
5 mM	F	2180	4521	2341	52	18
	R	2185	2778	593	21	18
	F+R	4365	7299	2934	40	18
1 mM	F	2453	3018	565	23	30
	R	2470	2668	198	8	30
	F+R	4920	5686	763	13	30

TABELLA III

Concentrazione	PM	I_{tA} $\mu 0$ (c/s)	I_{fA} $\Delta \mu$ (c/s)	$S = 0.1 I_{fA}$ (EXAFS) (c/s)	N $\sqrt{I_{tA}}$ (c/s)	ΔI Smoot (c/s)	S/N
10 mM	F	6900	3773	377	34	40	11
	R	4250	483	48	27	30	1.8
5 mM	F	3500	1320	132	14	16	9.4
	R	2300	115	12	11	13	1.1
	F+R						
1 mM	F	2820	367	37	10	10	3.8
	R	2596	126	13	9	8	1.4

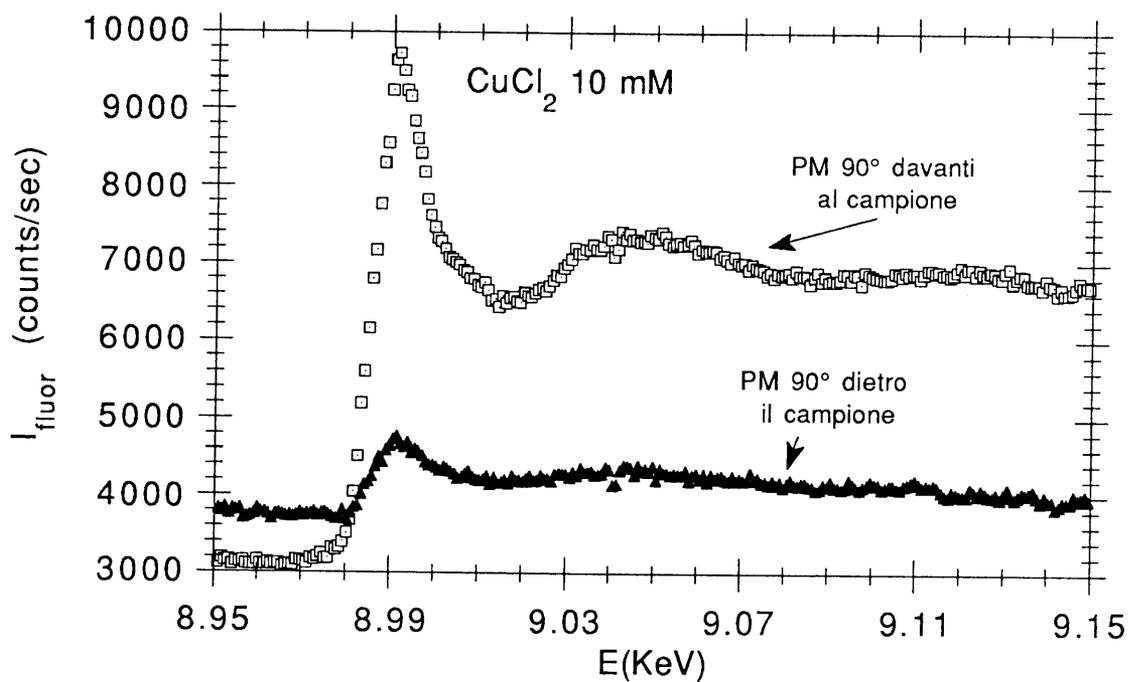


FIG. 8 – Intensità di fluorescenza in c/s per i due PM posti davanti e dietro il campione per una soluzione di Cu di 10 mM di concentrazione.

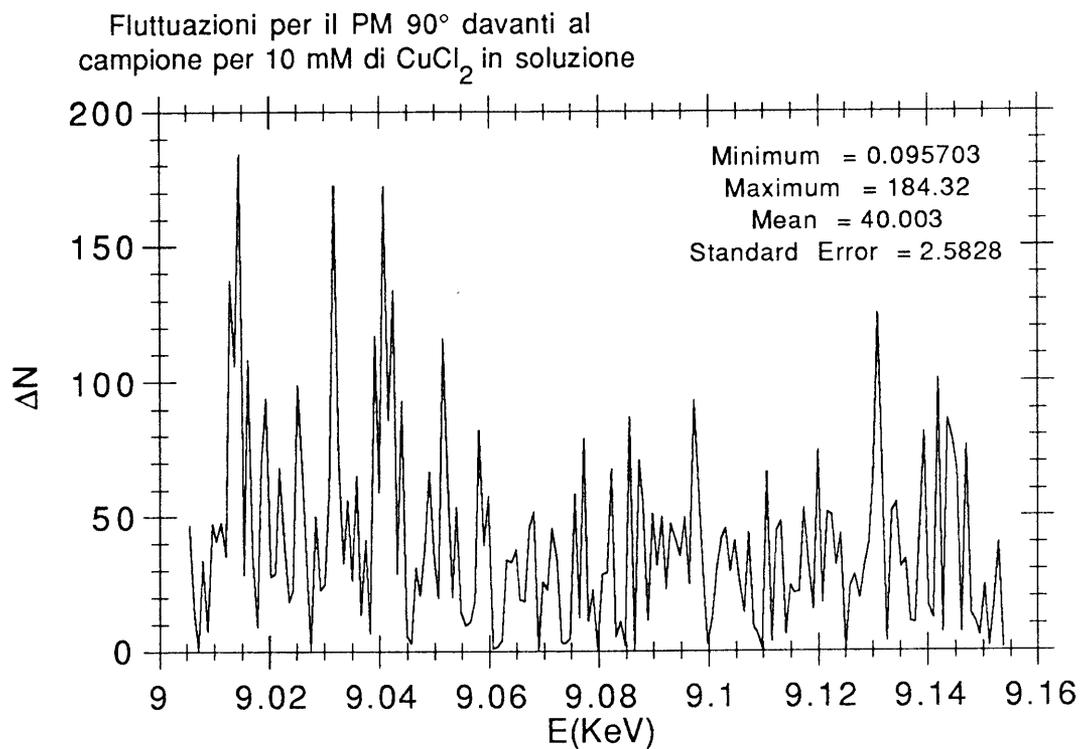


FIG. 8a – Fluttuazioni del conteggio della intensità di fluorescenza per il PM posto davanti al campione per una soluzione di Cu di 10 mM di concentrazione.

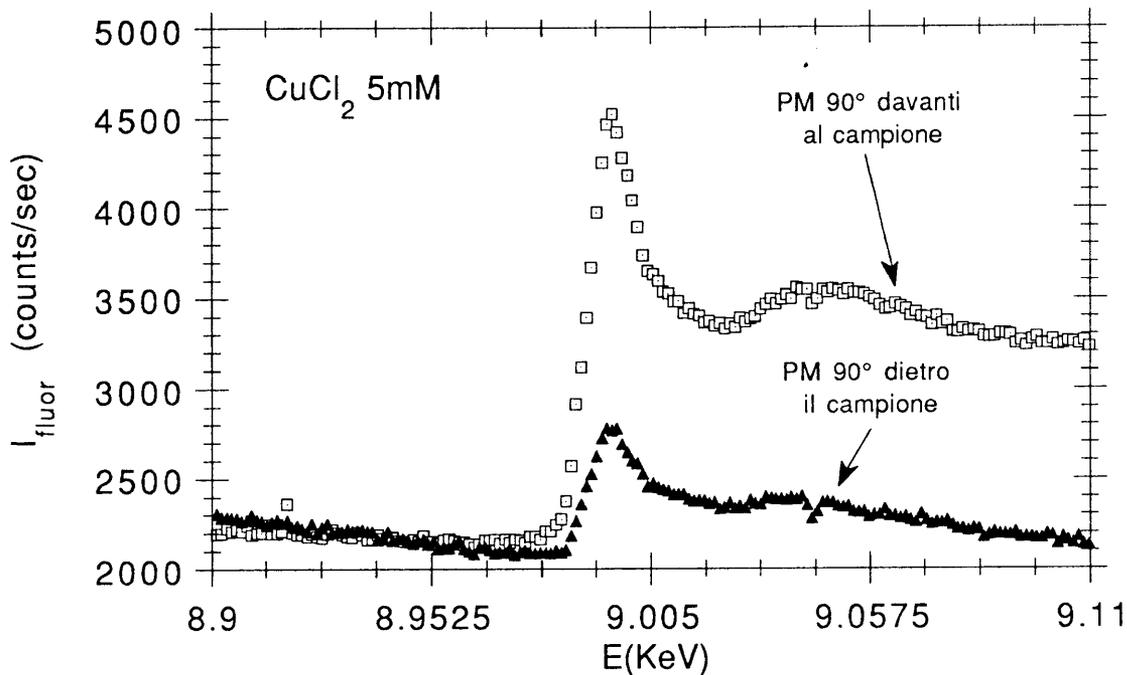


FIG. 9 – Intensità di fluorescenza in c/s per i due PM posti davanti e dietro il campione per una soluzione di Cu di 5 mM di concentrazione.

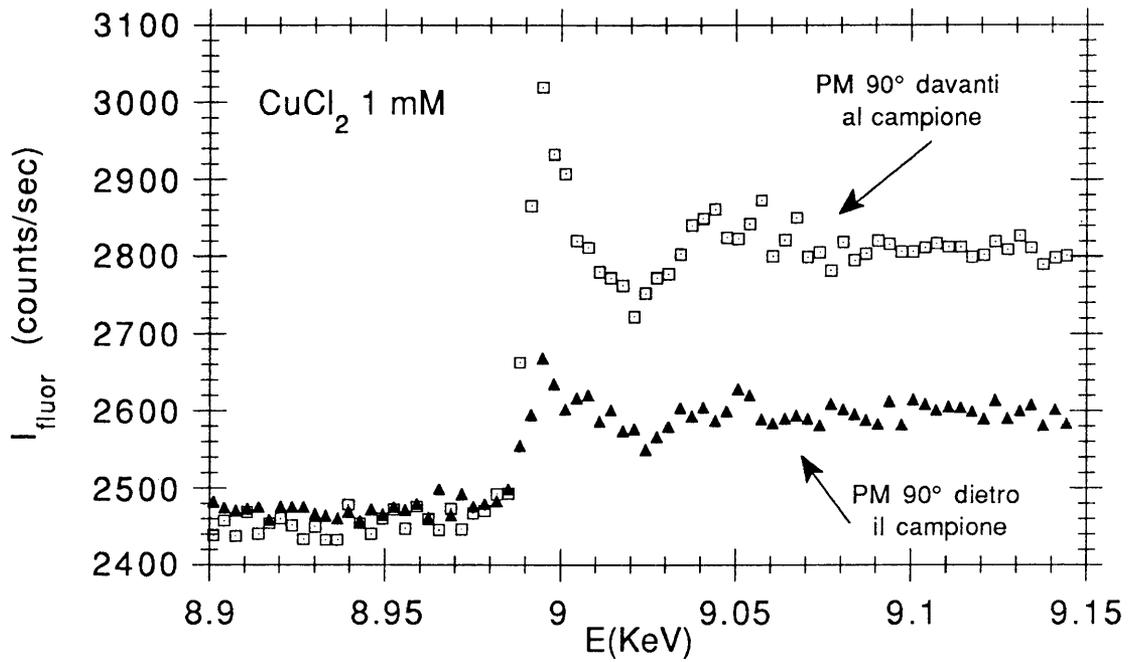


FIG. 10 - Intensità di fluorescenza in c/s per i due PM posti davanti e dietro il campione per una soluzione di Cu di 1 mM di concentrazione.

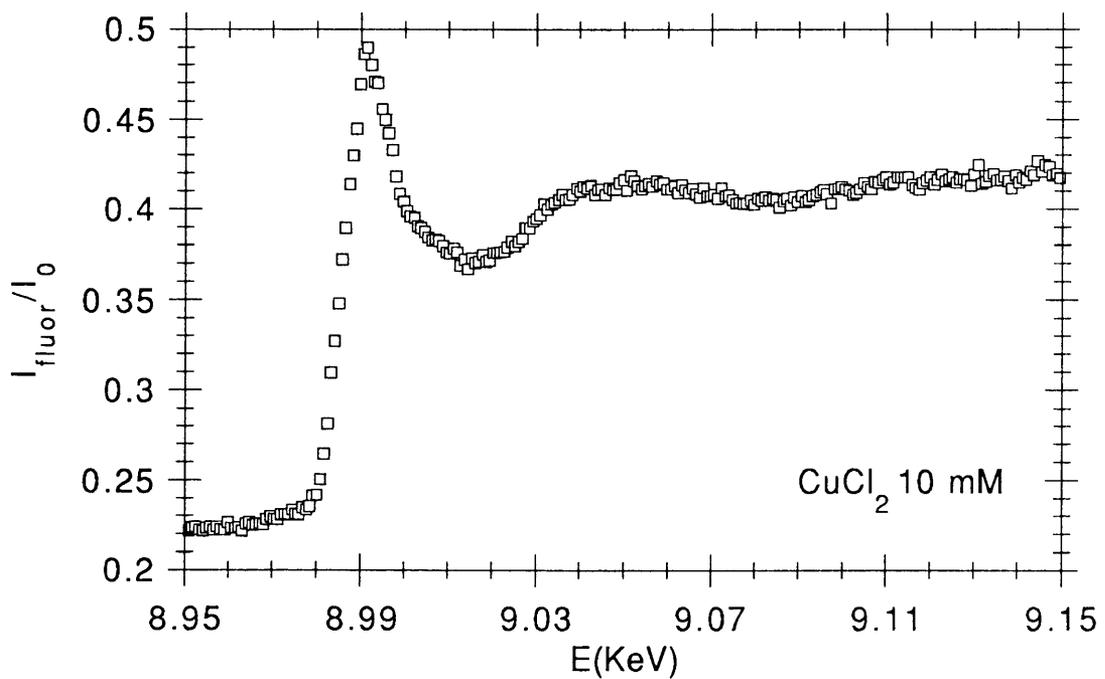


FIG. 11 - Spettro in fluorescenza per una soluzione di Cu di 10 mM di concentrazione.

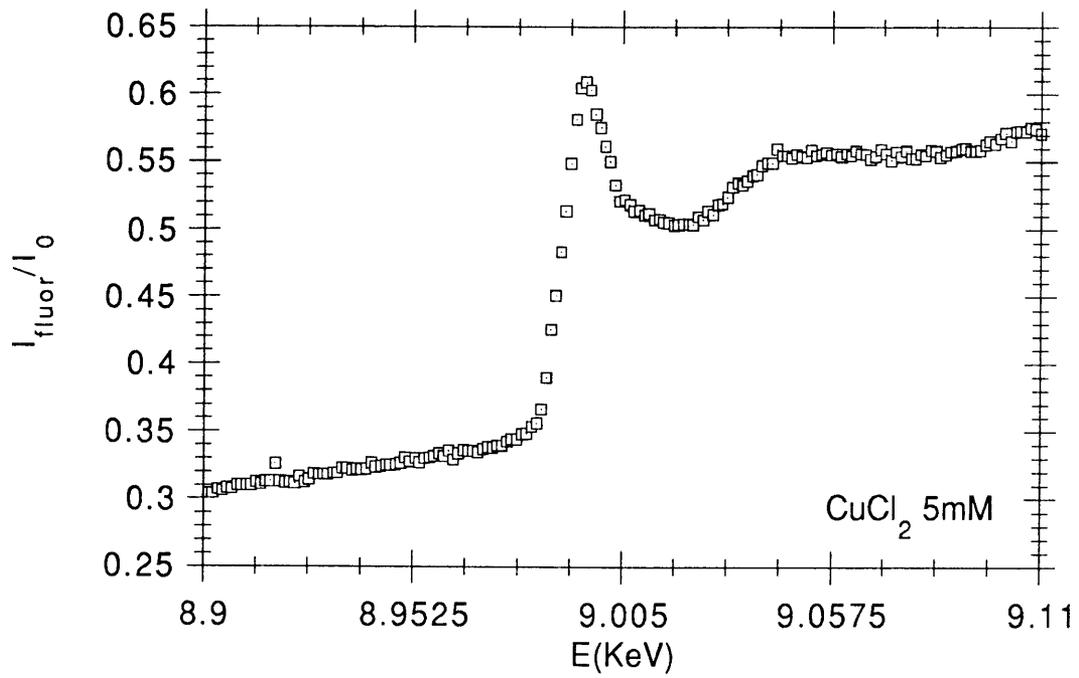


FIG. 12 – Spettro in fluorescenza per una soluzione di Cu di 5 mM di concentrazione.

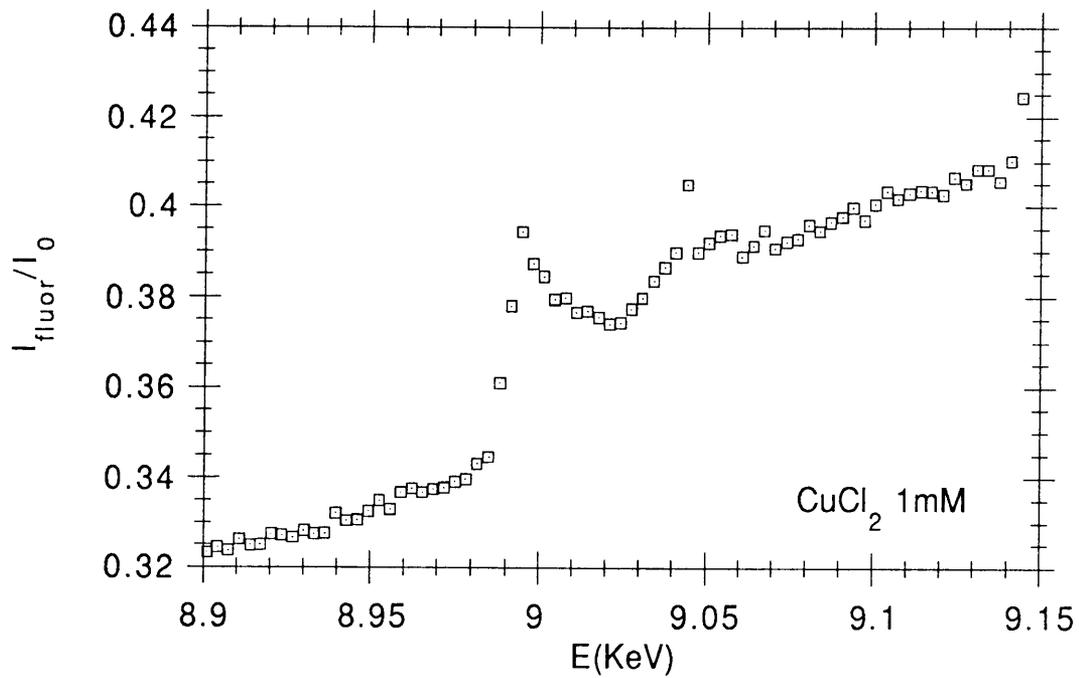


FIG. 13 – Spettro in fluorescenza per una soluzione di Cu di 1 mM di concentrazione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la collaborazione e per l'indispensabile assistenza prestata durante gli esperimenti il Prof. E. Burattini ed i tecnici V. Bidoli, A. Grilli, A. Raco e S. Simeoni. Un ringraziamento particolare per la preparazione dei campioni alla Prof. A. Scafati.

Questo lavoro é stato finanziato con i fondi 40% del MPI.

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.A. Stern, Phys Rev B10, 3027, (1974).
- (2) M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, E. Burattini, S. Mobilio, C.R. Natoli, L. Palladino, A. Reale, Il Nuovo Cimento Vol 2D (Settembre–Ottobre 1983).
- (3) P.J. Durham, J.B. Pendry, C.H. Hodges, Comp. Phys. Com. 25,193, (1982).
- (4) S.J. Gurman, N. Binstead, I. Ross, J. Phys. C – Solid State Phys.17,143, (1984).
- (5) P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberg and B.M. Kinkaid, Rev. of Mod. Physics 53,769, (1981).
- (6) G.S. Brown and S. Doniach, in Synchrotron Radiation Research – Plenum N.Y. (1980) edited by H. Winich and S.Doniach pp. 373–374.
- (7) J. Bordas " Applications of x–ray spectroscopy to Biophysical Problems" in Uses of Synchrotron Radiation in Biology – Edited by H. B. Stuhmann
- (8) X–Ray Data Booklet – Center for x–ray optics –Lawrence Berkeley Laboratory Technical Information Department – University of California
- (9) W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.I. Price, P.V. Rao, Rev. of Mod. Physics 44, 716 (1982).
- (10) V.O. Kostronn, M.H. Chen, B.Crasemann, Phys Rev A3, 533, (1971).
- (11) E.A. Stern, S.M. Heald, Rev. Sci. Instrum. 50,1579 (1979).
- (12) J. Jacklevic, J.A. Kimby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown and, P. Eisenberg – Solid State Comm. 23,679,(1977).