

CHIMICA DELLE SUPERFICI ED INTERFASI

DOTT. GIULIA FIORAVANTI

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELL'AQUILA
LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA
LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE CHIMICHE

TECNICHE SPETTROSCOPICHE

SPETTROSCOPIA

LA SPETTROSCOPIA RIGUARDA LO STUDIO DELLE PROPRIETÀ DELLA MATERIA, UTILIZZANDO UNA **RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA** COME **SONDA**. SI ANALIZZANO LE PARTICELLE RADIATIVE O NON RADIATIVE EMESSE, ASSORBITE O RETRODIFFUSE DOPO L'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA.



- **PARTICELLE RADIATIVE: FOTONI**
- **PARTICELLE NON RADIATIVE: ELETTRONI, IONI, ATOMI NEUTRI**

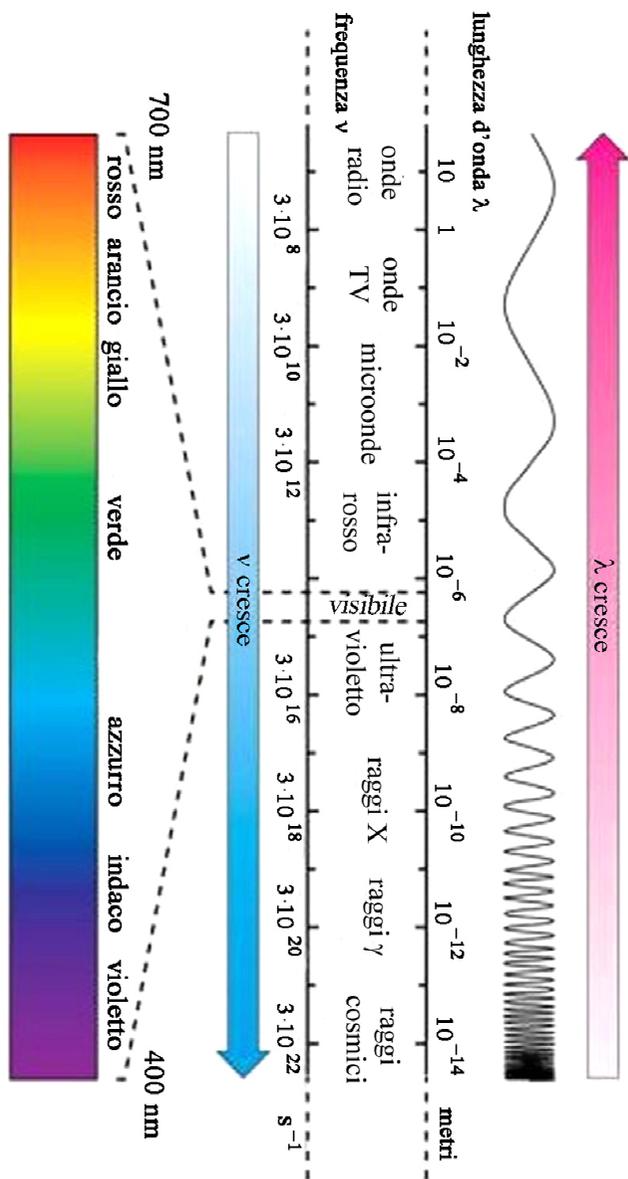
INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

LA CARATTERISTICA PRINCIPALE DI UNA **RADIAZIONE** È IL **TRASPORTO DI ENERGIA**, SOTTO FORMA DI ENERGIA CINETICA NEL CASO DI PARTICELLE (CARICHE O NO) O DI ENERGIA DI TIPO ELETTROMAGNETICO NEL CASO DI FOTONI.

IL PRINCIPALE EFFETTO DELL'INTERAZIONE DI QUESTE RADIAZIONI CON LA MATERIA SARÀ LA CESSIONE DI PARTE O DI TUTTA L'ENERGIA ALLA MATERIA, CON POSSIBILE ASSORBIMENTO DELLA RADIAZIONE.

LA CESSIONE DI ENERGIA ALLA MATERIA PORTA A TRANSIZIONI ENERGETICHE DI DIVERSO TIPO:

- **TRANSIZIONI ROTAZIONALI**
- **TRANSIZIONI VIBRAZIONALI**
- **TRANSIZIONI ELETTRONICHE**



	Radiazione caratteristica	Tecnica	Lunghezza d'onda (nm)
Transizioni rotazionali	Onde radio	NMR	
	Microonde	ESR	
Transizioni vibrazionali	Lontano Infrarosso (IR)	IR	4000
	Medio IR		1000
	Vicino IR		
	Visibile	Visibile	700
Transizioni elettroniche	Visibile	Raman	400
	Vicino Ultravioletto (UV)		200
	Lontano UV	Fotoelettroni	
	Raggi X		10
	Raggi γ		0.5

REGIONI SPETTRALI

IRRAGGIANDO LA MATERIA CON UNA RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA SI CREANO EFFETTI DIVERSI A SECONDA DELL'ENERGIA DELLA RADIAZIONE UTILIZZATA.

- **RAGGI γ E RAGGI X** PROVOCANO TRANSIZIONI ELETTRONICHE NEI **GUSCI INTERNI** E REAZIONI NEL NUCLEO
- **RAGGI UV E VISIBILE** CAUSANO TRANSIZIONI ELETTRONICHE NEI **GUSCI ESTERNI**
- **RAGGI INFRAROSSI** CAUSANO TRANSIZIONI **VIBRAZIONALI E ROTAZIONALI**
- MICROONDE E ONDE RADIO FANNO VARIARE L'ORIENTAZIONE DEGLI SPIN ELETTRONICI E NUCLEARI

INTERAZIONE RAGGI X-MATERIA

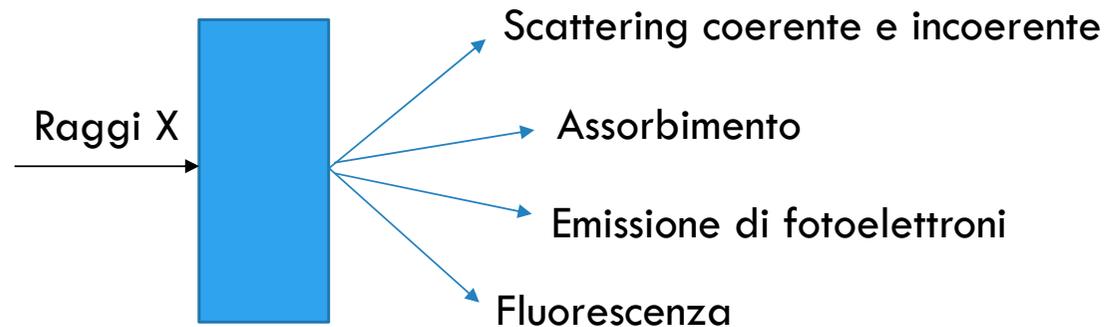
NELL'INTERAZIONE RAGGI X-MATERIA SI HANNO DUE DIVERSI MECCANISMI DI TRASFERIMENTO DI ENERGIA.

- **DIFFUSIONE (SCATTERING)**

- ELASTICA ($\Delta\lambda = 0$)
- ANELASTICA ($\Delta\lambda \neq 0$)

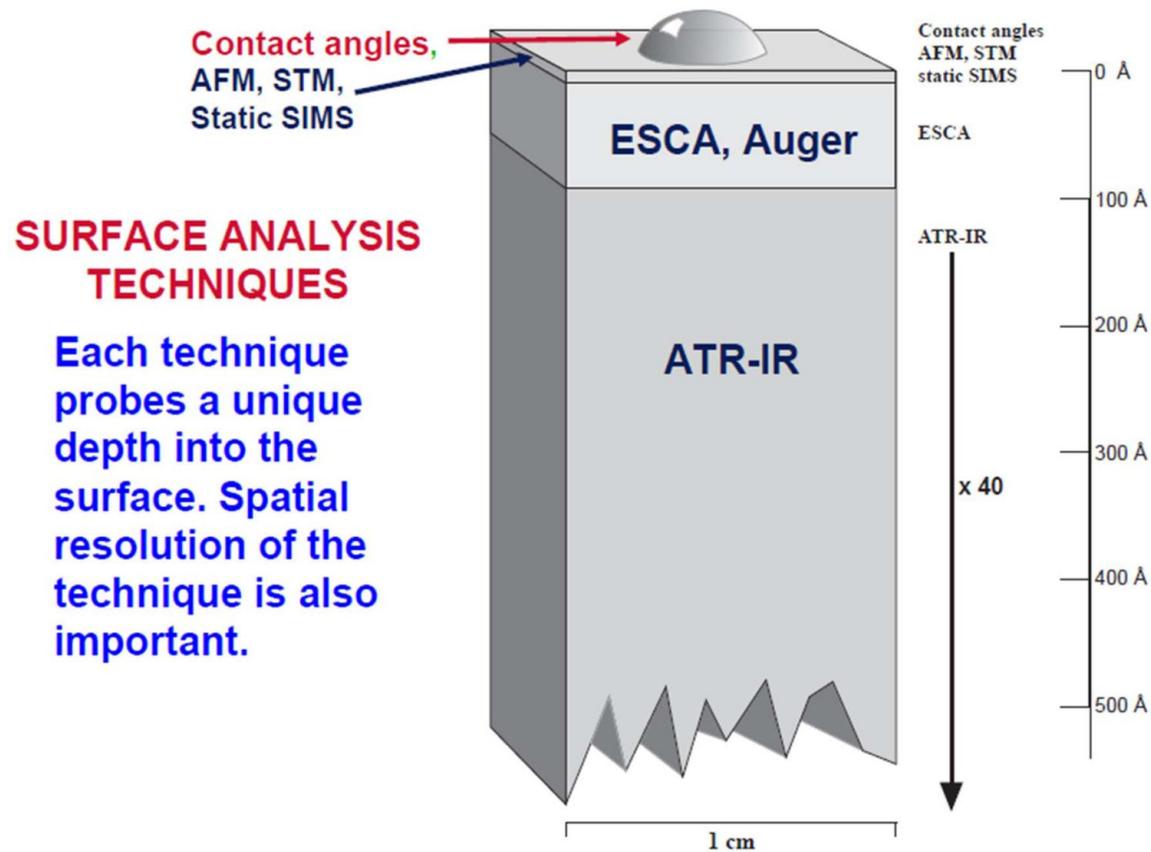
- **ASSORBIMENTO**

- CON FOTOEMISSIONE
- SENZA FOTOEMISSIONE



LA **DIFFRAZIONE** È UN COMPLESSO FENOMENO DI DIFFUSIONE (O SCATTERING) E INTERFERENZA ORIGINATO DALL'INTERAZIONE DI ONDE ELETTROMAGNETICHE (RAGGI X) O PARTICELLE "RELATIVISTICHE" (NEUTRONI E ELETTRONI) AVENTI APPROPRIATA LUNGHEZZA D'ONDA (DELL'ORDINE DELL' Å) CON UN RETICOLO CRISTALLINO.

RISOLUZIONE SPAZIALE



TECNICHE SPETTROSCOPICHE

- SPETTROSCOPIA **UV-VISIBILE** (IN SOLUZIONE) - CENNI
- SPETTROSCOPIA **RAMAN-IR**
- SPETTROSCOPIA DI FOTOELETTRONI **XPS** (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY): DETERMINAZIONE DELLE SPECIE CHIMICHE PRESENTI IN SUPERFICIE
- SPETTROSCOPIA **AUGER** (AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY): DETERMINAZIONE DELLE SPECIE CHIMICHE E LORO DISTRIBUZIONE IN SUPERFICIE ED IN PROFONDITÀ

ANALISI COMPOSIZIONE SUPERFICIALE

SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE

NON PROPRIAMENTE DI SUPERFICIE

INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

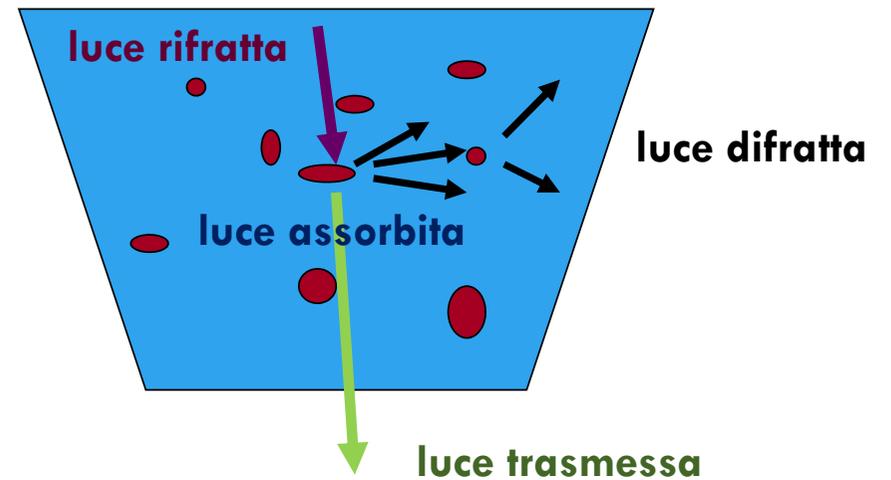
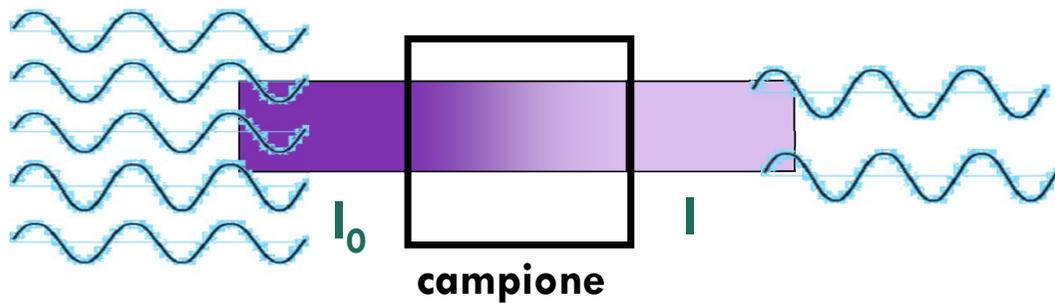


OGGETTO: BICCHIERE D'ACQUA CON PIGMENTI

luce incidente

luce riflessa

ASSORBIMENTO



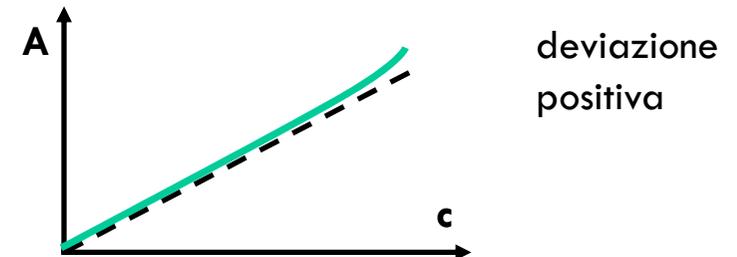
SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE

SI BASA SULL'OSSERVAZIONE DEGLI **SPETTRI DI ASSORBIMENTO DELLE SOSTANZE** (TECNICA NON DI SUPERFICIE) **IN SOLUZIONE**.

SI STUDIA IL VARIARE DELL'ASSORBANZA O DELLA TRASMITTANZA AL VARIARE DELLA LUNGHEZZA D'ONDA DELLA RADIAZIONE INCIDENTE.

LEGGE DI LAMBERT-BEER:

$$A = -\log T = -\log I/I_0 = \varepsilon c l$$

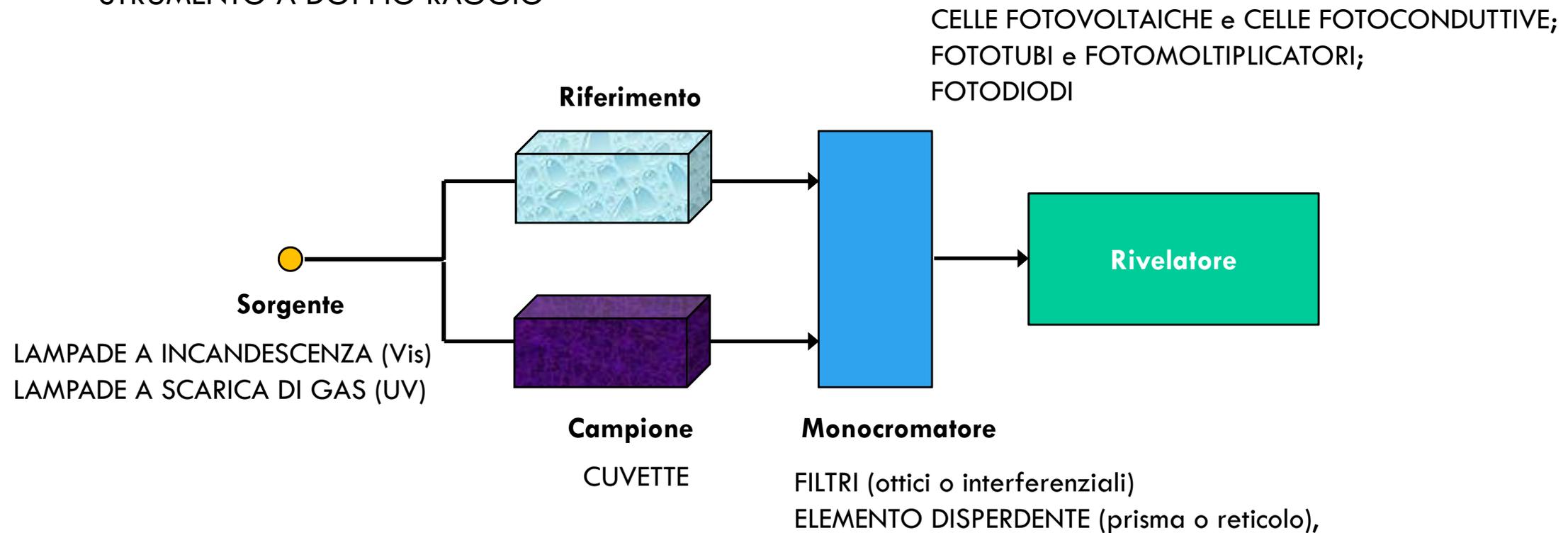


DOVE A È L'ASSORBANZA, T LA TRASMITTANZA, l IL CAMMINO OTTICO, c LA CONCENTRAZIONE DELLA SOSTANZA IN SOLUZIONE ED ε IL COEFFICIENTE DI ESTINZIONE MOLARE (ASSORBIVITÀ).

SOLITAMENTE LO STRUMENTO LAVORA A **DOPPIO RAGGIO** (CAMPIONE, BIANCO = SOLVENTE) PER ELIMINARE IL RUMORE DI FONDO DOVUTO AD ALTRI COMPONENTI.

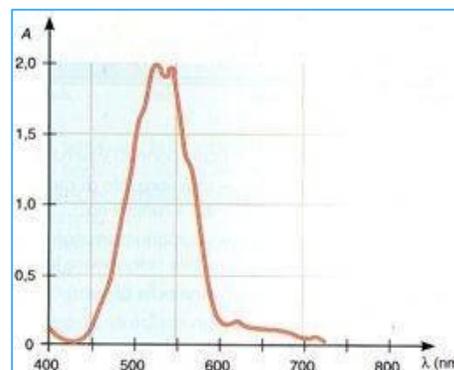
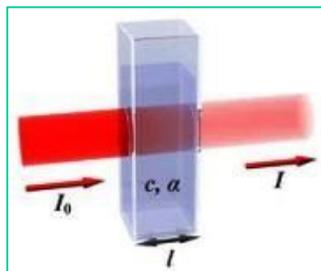
SCHEMA STRUMENTO: SPETTROFOTOMETRO

STRUMENTO A DOPPIO RAGGIO



COMPONENTI SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE

- **SORGENTE** (PROBLEMI DI NON MONOCROMATICITÀ)
 - LAMPADA A FILAMENTO (EFFETTO JOULE): EMISSIONE CONTINUA NEL **VISIBILE**
 - LAMPADA A SCARICA DI GAS (EMISSIONE DI FOTONI DA ATOMI DI GAS): EMISSIONE A RIGHE NEL VISIBILE (Na α) O NEL **UV** (Hg, Xe, I₂)
- **SISTEMA MONOCROMATICO**
 - LENTI
 - FILTRI
 - MONOCROMATORI
- **CELLE**
 - VETRO (VISIBILE)
 - QUARZO (UV)
- **SISTEMA RIVELATORE**
 - FOTOMOLTIPLICATORE (ENERGIA LUMINOSA IN ELETTRICA)



Assorbanza soluzione KMnO_4

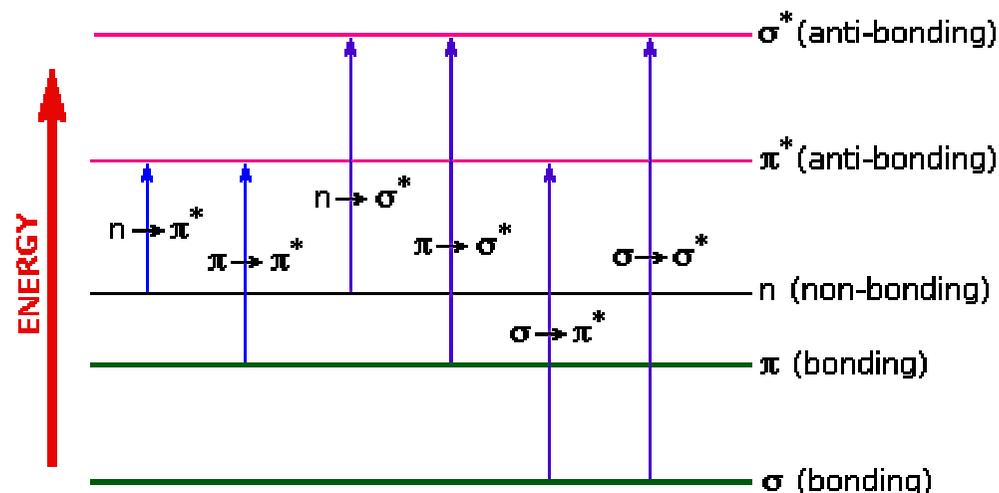
Nota: Se lavoro nel UV lontano (10 – 200 nm), devo operare sotto vuoto o in atmosfera di gas inerte, perché l'ossigeno atmosferico coprirebbe i segnali delle altre sostanze.

TRANSIZIONI ELETTRONICHE

L'ASSORBIMENTO DI QUESTI TIPI DI RADIAZIONI DA PARTE DELLE MOLECOLE È IN GRADO DI PRODURRE DELLE TRANSIZIONI ENERGETICHE DEGLI ELETTRONI ESTERNI DELLA MOLECOLE, SIA IMPEGNATI CHE NON IMPEGNATI IN UN LEGAME.

- **ELETTRONI DI TIPO σ** : LEGAMI SEMPLICI
- **ELETTRONI DI TIPO π** : LEGAMI MULTIPLI (SERVE MENO ENERGIA PER ECCITARLI)

Studi spettroscopici forniscono informazioni sui **livelli energetici** di una molecola, e quindi sulla sua **struttura chimica** \Rightarrow ogni molecola ha uno spettro di assorbimento particolare



LO SPETTRO DI ASSORBIMENTO

L'ASSORBIMENTO DI RADIAZIONI ULTRAVIOLETTE O VISIBILI È IN GENERE DOVUTO ALL'ECCITAZIONE DI ELETTRONI DI LEGAME (σ , π) O NON LEGAME (n). LA FREQUENZA DELLE BANDE DI ASSORBIMENTO PUÒ ESSERE CORRELATA AI TIPI DI LEGAME PRESENTI NELLE MOLECOLE CONSIDERATE:

- IDENTIFICAZIONE GRUPPI FUNZIONALI
- DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DI COMPOSTI CONTENENTI GRUPPI ASSORBENTI

Cromoforo	Esempio	Transizione	λ_{max} , nm	ϵ	Solvente
C=C	Etene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15000	esano
C \equiv C	1-Esino	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	esano
C=O	Etanale	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	esano
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	
N=O	Nitrometano	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	etanolo
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000	

LO SPETTRO DI ASSORBIMENTO

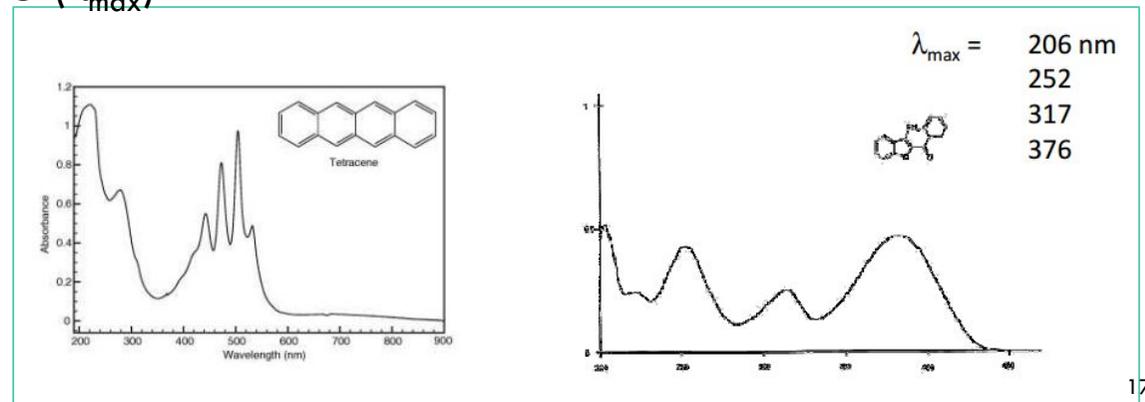
L'IDENTIFICAZIONE DEI GRUPPI FUNZIONALI NON È AGEVOLE:

1. POSIZIONE DEL MASSIMO DIPENDE DAL SOLVENTE

2. LE BANDE SONO LARGHE A CAUSA DEGLI EFFETTI VIBRAZIONALI

SI RIPORTANO IN GRAFICO L'ASSORBANZA IN FUNZIONE DELLE LUNGHEZZE D'ONDA.

SE GLI SPETTRI NON PRESENTANO UNA STRUTTURA FINE (CASO FREQUENTE), SI RIPORTA UNA LISTA DELLE LUNGHEZZE D'ONDA DEI MASSIMI DI ASSORBIMENTO (λ_{\max})

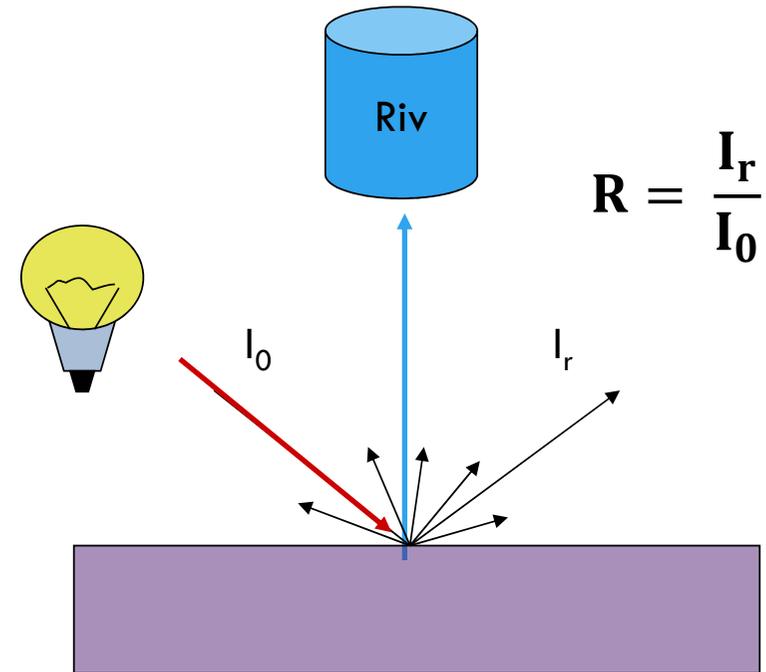


SPETTROSCOPIA DI RIFLETTANZA

REGISTRA LO SPETTRO DELLA RADIAZIONE DIFFUSA DALLA SUPERFICIE DEL CAMPIONE (COMPONENTE RIFLESSA). IL CAMPIONE ASSORBE ALCUNE COMPONENTI DELLA RADIAZIONE INCIDENTE, PER CUI L'ASSORBIMENTO RIDUCE L'INTENSITÀ DI LUCE DIFFUSA

$$R_{\lambda}\% = \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \cdot 100$$

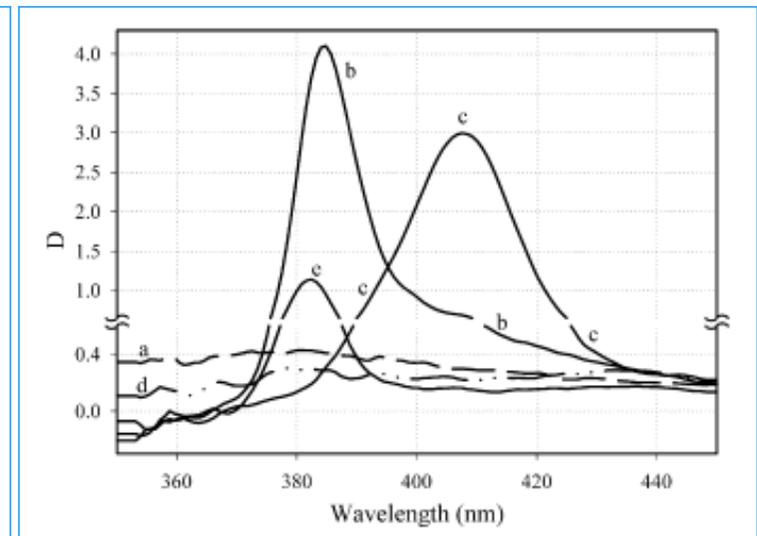
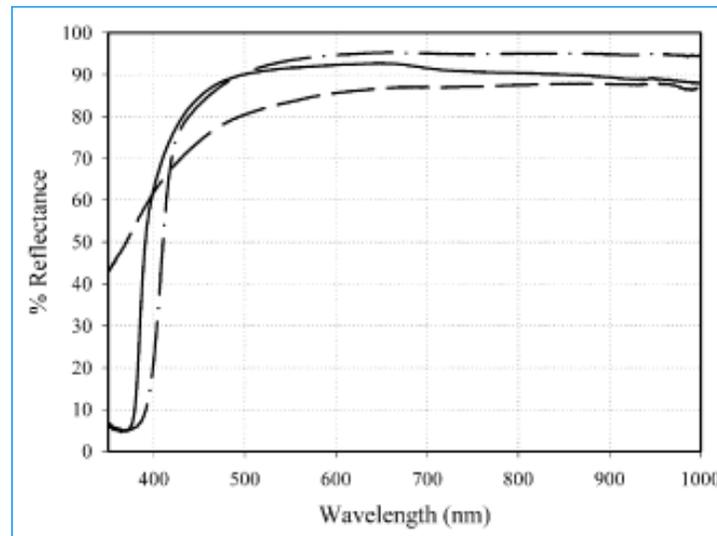
dove R_{λ} è la riflettanza dello standard, S_{λ} è l'intensità di emissione del campione e D_{λ} è il rumore di fondo dello strumento



SPETTROSCOPIA DI RIFLETTANZA

PER EFFETTUARE MISURE IN RIFLETTANZA È NECESSARIO IN PRIMO LUOGO **REGISTRARE UNO SPETTRO DEL BIANCO**, OVVERO DI UNA SOSTANZA LA CUI SUPERFICIE SIA (IDEALMENTE) TOTALMENTE RIFLETTENTE. UNA SOSTANZA CHE HA QUESTE CARATTERISTICHE È IL **SOLFATO DI BARIO**, BaSO_4 , CHE COSTITUISCE UNO **STANDARD DI RIFERIMENTO** MOLTO UTILIZZATO IN RIFLETTANZA UV-VISIBILE.

Spettri di riflettanza di tre pigmenti bianchi: bianco piombo (a- linea tratteggiata), bianco zinco (b- linea continua) e bianco titanio (c- linea tratteggiata e punteggiata)



spettro in derivata prima

SPETTROSCOPIA RAMAN/IR

SPETTROSCOPIA RAMAN-IR

L'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA PUÒ CAUSARE DUE DIVERSI EFFETTI:

- **ASSORBIMENTO DI LUCE (IR)**
- **DIFFUSIONE DI LUCE (RAMAN)**



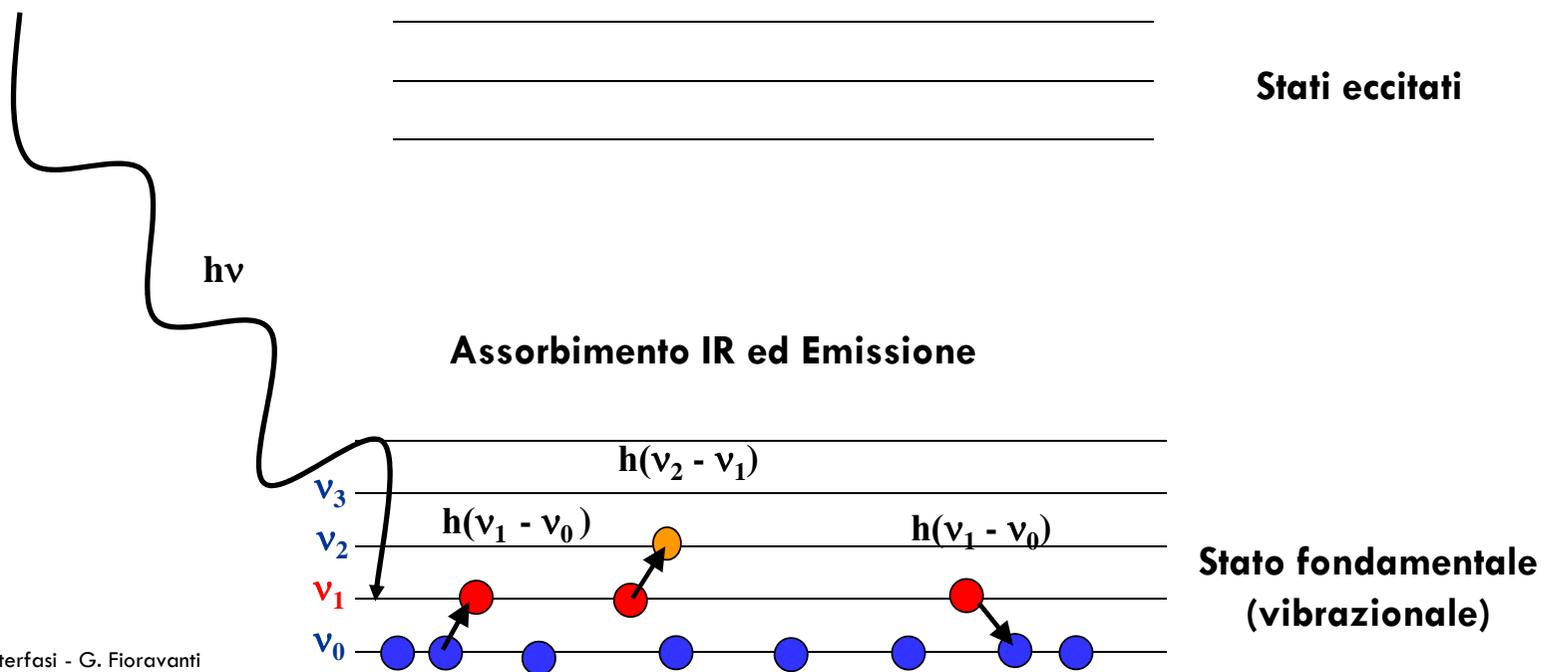
CON ENTRAMBE LE TECNICHE SI MISURANO LE **FREQUENZA DI VIBRAZIONE** DELLE MOLECOLE.

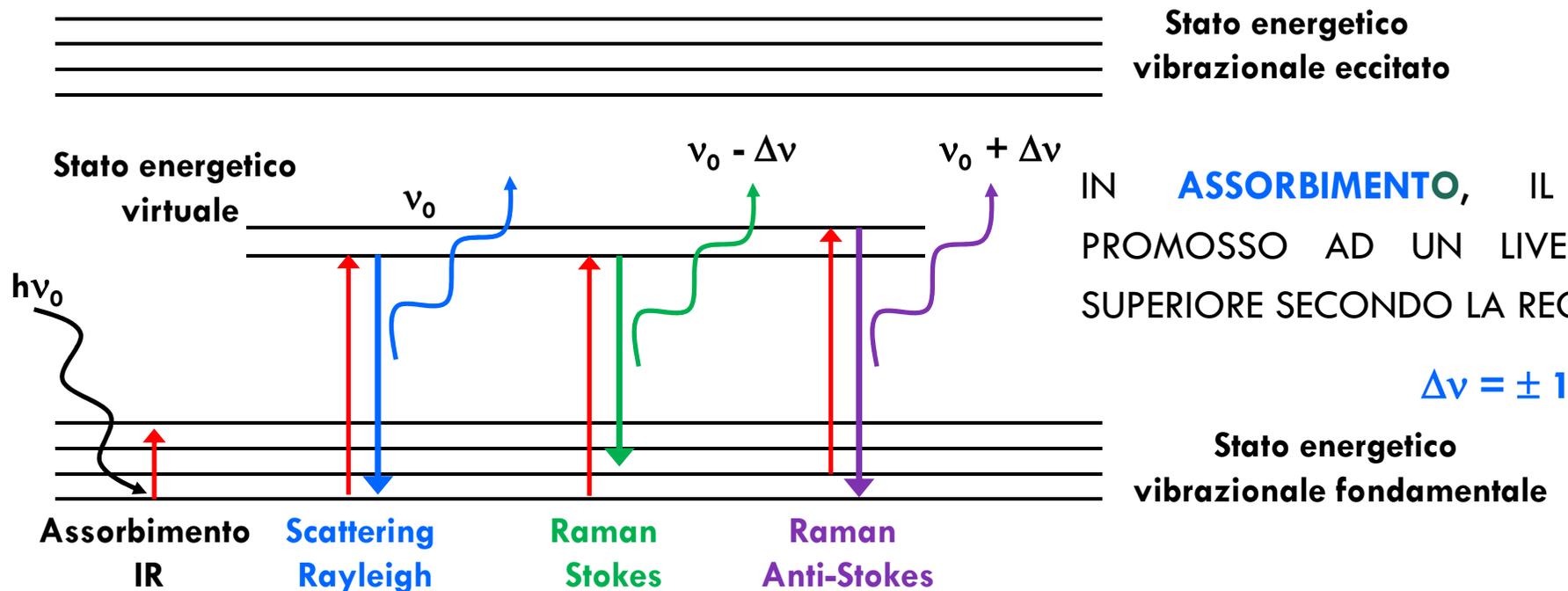
A SECONDA DEL TIPO DI SIMMETRIA PRESENTE NEL CAMPIONE SI PARLA DI SPETTROSCOPIA IR O RAMAN (REGOLE DI SELEZIONE DIVERSE) E SONO TECNICHE COMPLEMENTARI.

IR	Luce IR (molto penetrante) Lavoro in trasmissione o riflessione
Raman	Luce Visibile (o vicino IR) Lavoro in emissione (il campione diventa sorgente eccitata dalla luce laser usata)

SPETTROSCOPIA RAMAN

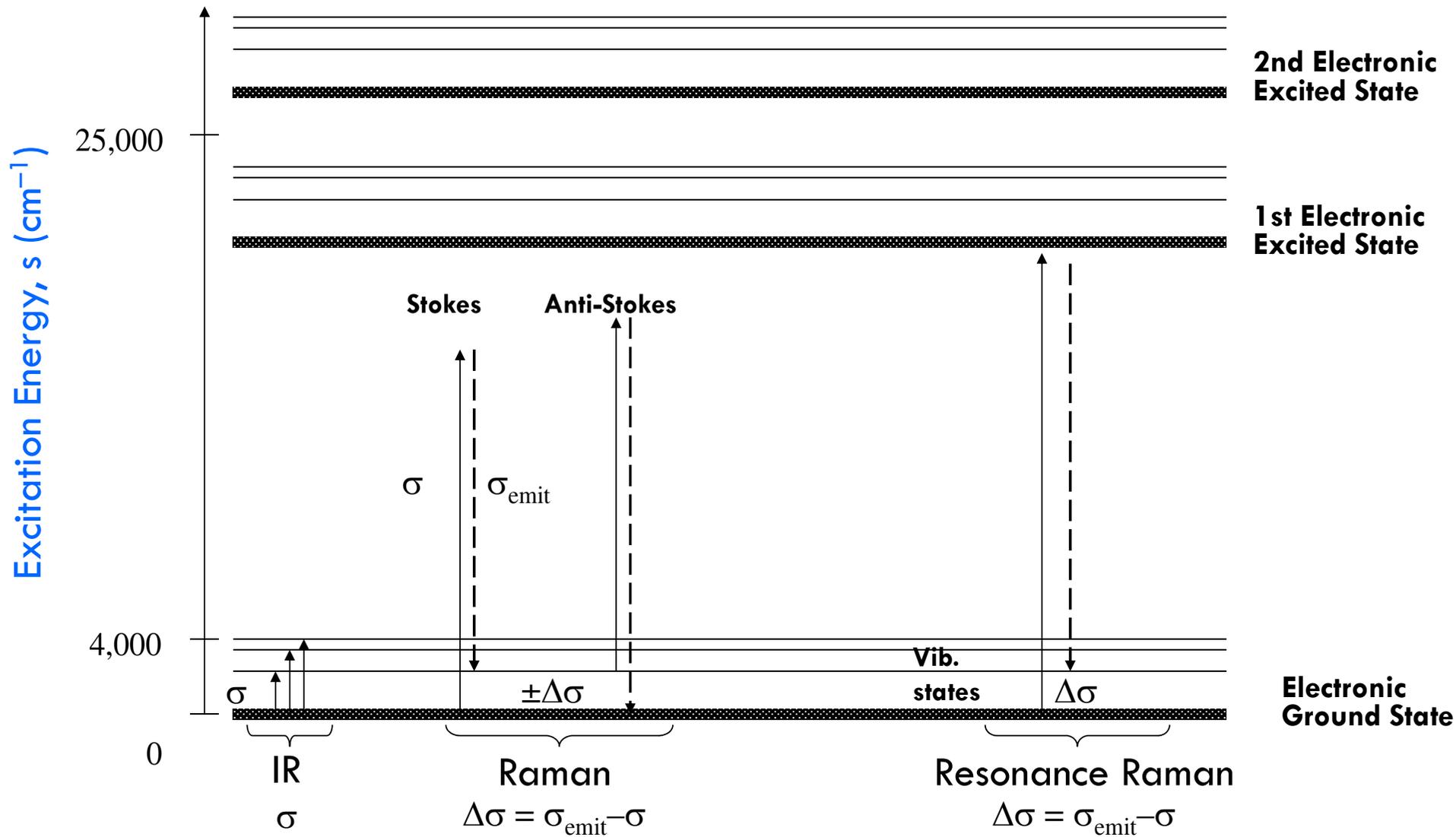
LA **SPETTROSCOPIA RAMAN** È UNA **TECNICA NON INVASIVA O DISTRUTTIVA**. LA RADIAZIONE EMESSA DA UN FASCIO LASER INTERAGISCE CON I MOTI ROTO-VIBRAZIONALI DELLE MOLECOLE, PORTANDO **ALL'EMISSIONE DI UNA RADIAZIONE ELETTRONMAGNETICA A LUNGHEZZA D'ONDA DIFFERENTE**.





QUANDO UNA RADIAZIONE MONOCROMATICA COLPISCE UN MATERIALE SI POSSONO AVERE I SEGUENTI EFFETTI:

- LA MAGGIOR PARTE DELLA RADIAZIONE ATTRAVERSA IL CAMPIONE (**TRASMISSIONE**).
- SI HA DIFFUSIONE ELASTICA (**RAYLEIGH, URTI ELASTICI**) IN TUTTE LE DIREZIONI SENZA PERDITA DI ENERGIA.
- SI HA DIFFUSIONE ANELASTICA (**STOKES/ANTI STOKES, URTI ANELASTICI**) CON VARIAZIONE DI ENERGIA.



SPETTROSCOPIA RAMAN

L'EFFETTO RAMAN È LEGATO ALLE **FLUTTUAZIONI DELLA POLARIZZABILITÀ ELETTRICA** (CHE DESCRIVE LA DEFORMAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DI CARICA IN UN ATOMO ECCITATO DA UN'ONDA) A LIVELLO ATOMICO E MOLECOLARE PERCIÒ SI DICE CHE ESSO È UN **EFFETTO LOCALE**.

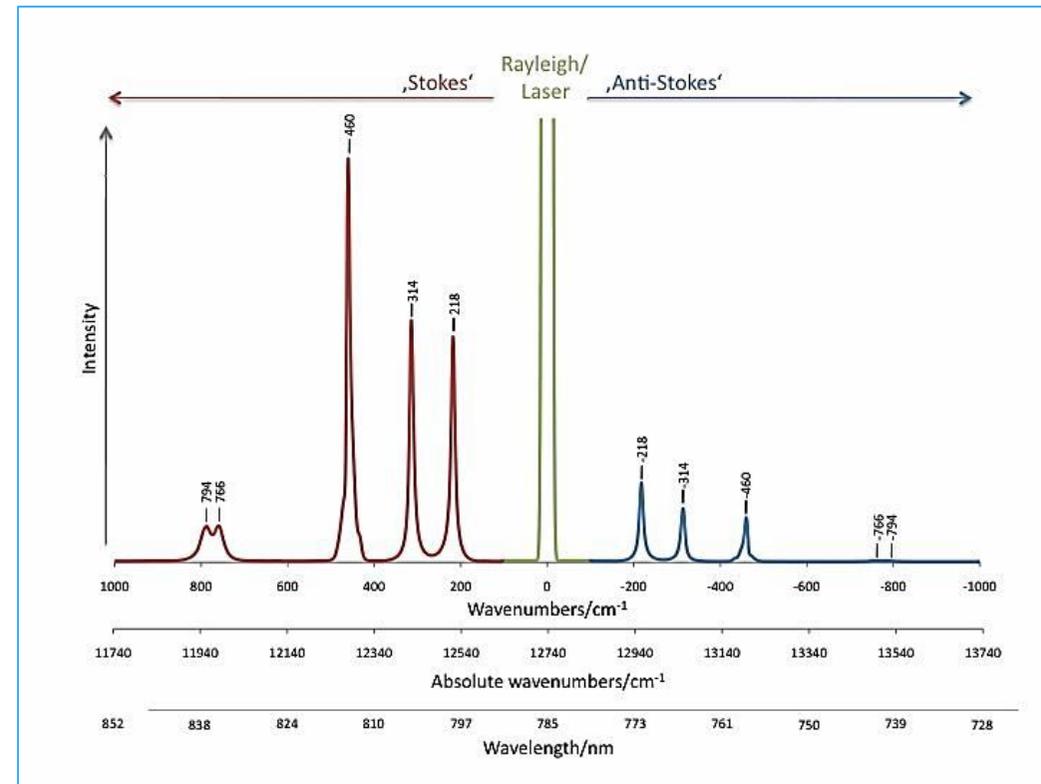
- **RIGHE STOKES**: IL CAMPIONE CEDE ENERGIA AL FOTONE: $\nu_0 - \Delta\nu$
- **RIGHE ANTI-STOKES**: IL CAMPIONE ASSORBE ENERGIA DAI FOTONI: $\nu_0 + \Delta\nu$

L'UTILIZZO DI UNA RADIAZIONE PRECISA ED ELEVATA COME LA **LUCE LASER** PUÒ CONSENTIRE **TRANSIZIONI PIÙ ENERGETICHE (FREQUENZE RAMAN RISONANTE)** IN CUI PER ASSORBIMENTO DI RADIAZIONE SI HA TRANSIZIONE REALE SU LIVELLI ENERGETICI SUPERIORI ECCITATI. IN QUESTO CASO SI HA COMPETIZIONE CON I **FENOMENI DI LUMINESCENZA** COME LA FLUORESCENZA.

SPETTRO RAMAN

LA **RADIAZIONE RAYLEIGH** HA PROBABILITÀ PIÙ ELEVATA DELLA RAMAN ED AVRÀ UN **PICCO PIÙ INTENSO** E INOLTRE SI DIFFONDERÀ NELLA STESSA DIREZIONE DEL FASCIO DI ORIGINE SENZA CAMBIARE FREQUENZA, QUINDI LA RILEVERÒ A 90°.

LE LINEE STOKES E ANTI-STOKES SONO DISPOSTE SIMMETRICAMENTE RISPETTO ALLA LINEA RAYLEIGH.

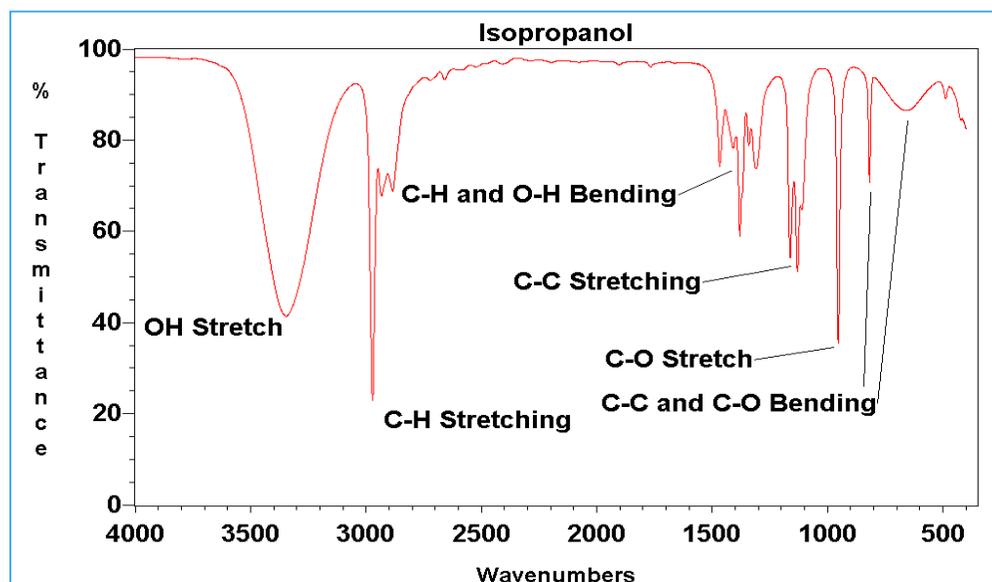
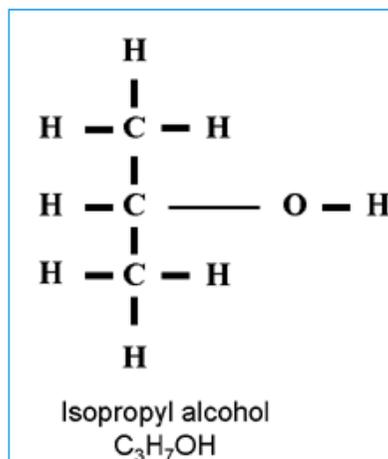


SPETTROSCOPIA IR

LO SPETTRO IR IDENTIFICA UNIVOCAMENTE LA MOLECOLA (CRISTALLO).

PER UN COMPOSTO NON NOTO, LA PRESENZA DI BANDE DI ASSORBIMENTO IN DATE ZONE SPETTRALI PERMETTE DI INDIVIDUARE I GRUPPI FUNZIONALI CHE LA COMPONGONO.

(ES. ALCOOL ISOPROPILICO, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$)



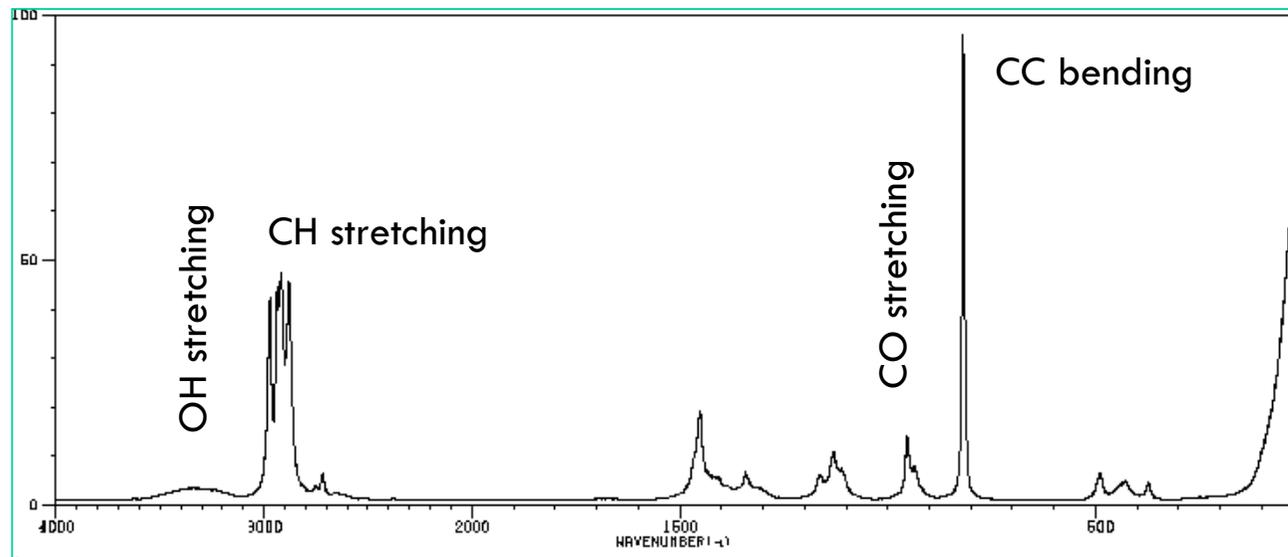
SPETTROSCOPIA RAMAN

LO SPETTRO RAMAN IDENTIFICA UNIVOCAMENTE LA MOLECOLA (CRISTALLO).

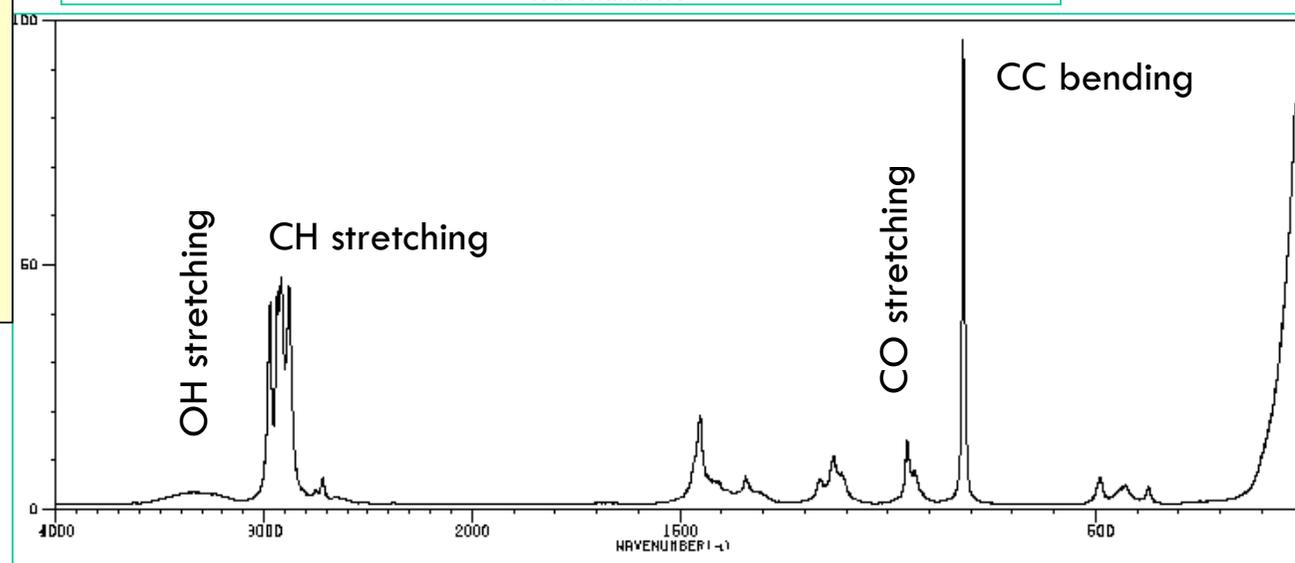
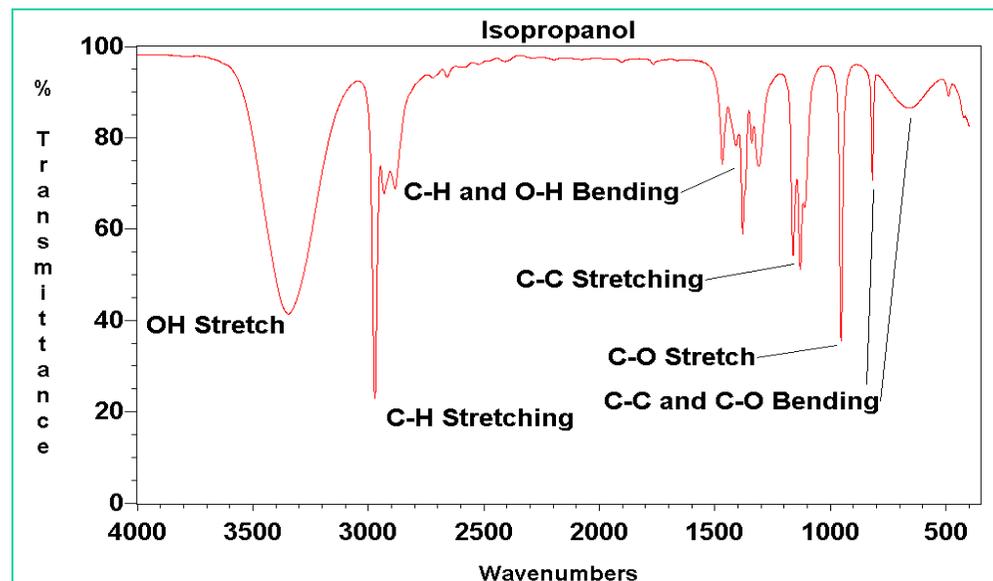
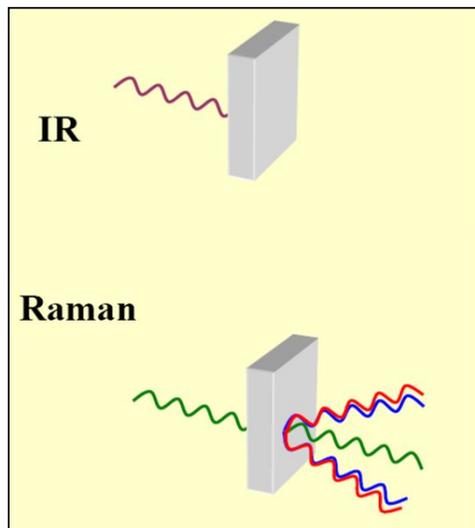
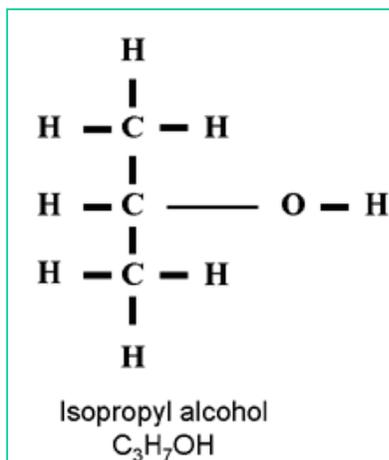
PER UN COMPOSTO NON NOTO, LA PRESENZA DI BANDE DI ASSORBIMENTO IN DATE ZONE SPETTRALI PERMETTE DI INDIVIDUARE I GRUPPI FUNZIONALI CHE LA COMPONGONO.

(ES. ALCOOLO ISOPROPILICO, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$)

Range: 200 - 4000 cm^{-1}



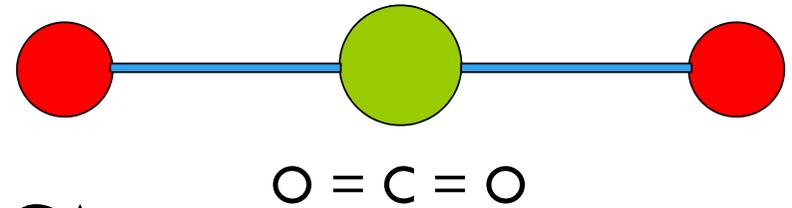
SPETTRO IR vs RAMAN



Functional Group/ Vibration	Region	Raman	InfraRed
Lattice vibrations in crystals, LA modes	10 - 200 cm^{-1}	strong	strong
$\delta(\text{CC})$ aliphatic chains	250 - 400 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Se-Se})$	290 - 330 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{S-S})$	430 - 550 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Si-O-Si})$	450 - 550 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{Xmetal-O})$	150-450 cm^{-1}	strong	med-weak
$\nu(\text{C-I})$	480 - 660 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-Br})$	500 - 700 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-Cl})$	550 - 800 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(\text{C-S})$ aliphatic	630 - 790 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C-S})$ aromatic	1080 - 1100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{O-O})$	845 - 900 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C-O-C})$	800 - 970 cm^{-1}	medium	weak
$\nu(\text{C-O-C})$ asym	1060 - 1150 cm^{-1}	weak	strong

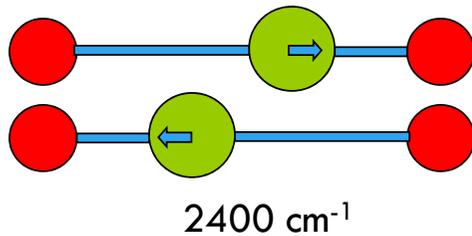
Functional Group/ Vibration	Region	Raman	InfraRed
$\nu(\text{CC})$ alicyclic, aliphatic chain vibrations	600 - 1300 cm^{-1}	medium	Medium
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1000 - 1250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{CC})$ aromatic ring chain vibrations	*1580, 1600 cm^{-1}	strong	medium
	*1450, 1500 cm^{-1}	medium	medium
	*1000 cm^{-1}	strong/medium	weak
$\delta(\text{CH}_3)$	1380 cm^{-1}	medium	strong
$\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_3)$ asym	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\delta(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_3)$ asym	1400 - 1470 cm^{-1}	medium	medium
$\nu(\text{C}-(\text{NO}_2))$	1340 - 1380 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}-(\text{NO}_2))$ asym	1530 - 1590 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aromatic	1410 - 1440 cm^{-1}	medium	-
$\nu(\text{N}=\text{N})$ aliphatic	1550 - 1580 cm^{-1}	medium	-
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	~1640 cm^{-1}	weak broad	strong
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1610 - 1680 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1500 - 1900 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1680 - 1820 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2100 - 2250 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2220 - 2255 cm^{-1}	medium	strong
$\nu(\text{-S-H})$	2550 - 2600 cm^{-1}	strong	weak
$\nu(\text{C-H})$	2800 - 3000 cm^{-1}	strong	strong
$\nu(=\text{C-H})$	3000 - 3100 cm^{-1}	strong	medium
$\nu(\equiv\text{C-H})$	3300 cm^{-1}	weak	strong
$\nu(\text{N-H})$	3300 - 3500 cm^{-1}	medium	medium
$\nu(\text{O-H})$	3100 - 3650 cm^{-1}	weak	strong

ANIDRIDE CARBONICA

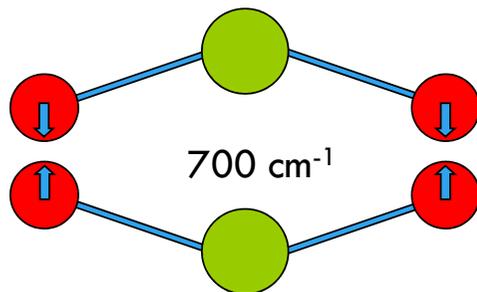


IR

STRETCHING ASIMMETRICO

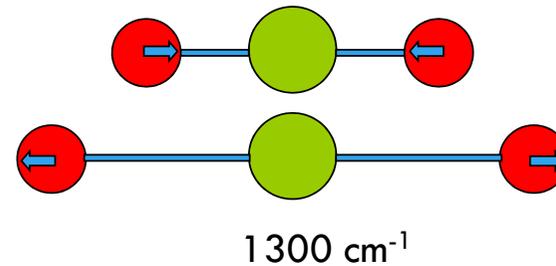


BENDING



RAMAN

STRETCHING SIMMETRICO



UN MOTO DI UNA MOLECOLA È **RAMAN** ATTIVO SE SI HA UN **CAMBIAMENTO DI POLARIZZABILITÀ DELLA MOLECOLA**, MENTRE SARÀ **IR** ATTIVO SE SI HA UN **CAMBIAMENTO DEL DIPOLO DELLA MOLECOLA**.

SPETTROSCOPIA IR

LA SPETTROSCOPIA IR È UNA TECNICA CHE STUDIA **L'ASSORBIMENTO DI UNA RADIAZIONE INFRAROSSA DA PARTE DI UN CAMPIONE.**

SI HA UNA CONDIZIONE DI RISONANZA TRA LE VIBRAZIONI DEL CAMPIONE ED IL CAMPO ELETTRICO OSCILLANTE DELLA RADIAZIONE INCIDENTE. SE LA FREQUENZA È LA STESSA SI HA TRASFERIMENTO DI ENERGIA DA PARTE DELLA RADIAZIONE INCIDENTE CHE VIENE TRASFORMATA IN ENERGIA VIBRAZIONALE DEL CAMPIONE.

I DUE MODI DI VIBRAZIONE PRINCIPALI STUDIATI SARANNO QUELLI DI:

- **STRETCHING** (STIRAMENTO, LUNGO L'ASSE DI LEGAME)
- **BENDING** (PIEGAMENTO, VARIAZIONE DELL'ANGOLO DI LEGAME)

SOLO LE VIBRAZIONI CHE CAUSANO UNA **VARIAZIONE DEL MOMENTO DI DIPOLO** DEL LEGAME PROVOCANO ASSORBIMENTO DI RADIAZIONE IR (IR ATTIVA).

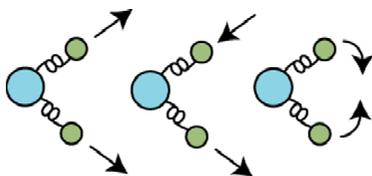
SPETTROSCOPIA IR

LO SPETTRO IR SI PRESENTA COME UNA **SEQUENZA DI BANDE DI ASSORBIMENTO** IN FUNZIONE DELLA LUNGHEZZA D'ONDA.

NON SI HANNO RIGHE MA BANDE A CAUSA DELLE NUMEROSE TRANSIZIONI ROTAZIONALI PRESENTI IN UNA TRANSIZIONE VIBRAZIONALE.

- **POSIZIONE PICCHI:** FREQUENZA VIBRAZIONALE CARATTERISTICA
- **INTENSITÀ PICCHI:** VARIAZIONE DEL MOMENTO DI DIPOLO
- **FORMA DEI PICCHI:** FINGERPRINT

SI PUÒ LAVORARE CON CAMPIONI LIQUIDI (NON ACQUOSI PERCHÉ L'ACQUA NON È TRASPARENTE ALL'IR) O SOLIDI (PASTICCHE KBr)

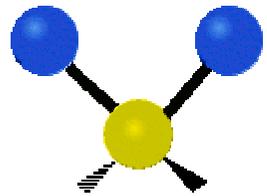


Raman + IR: 3657 cm^{-1}

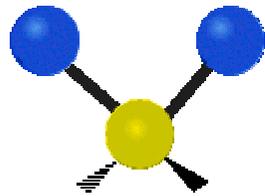
Raman + IR: 3756 cm^{-1}

Raman + IR: 1594 cm^{-1}

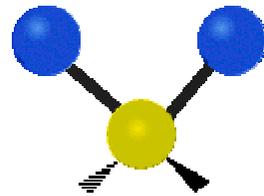
VIBRAZIONI IR



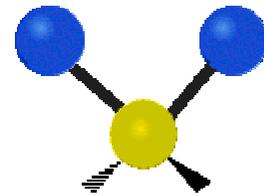
Stretching
simmetrico



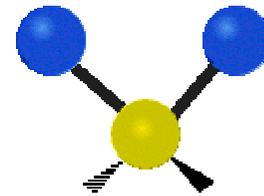
Stretching
asimmetrico



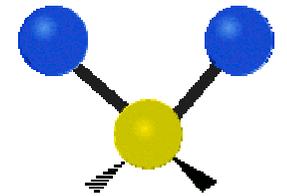
Scissoring



Rocking

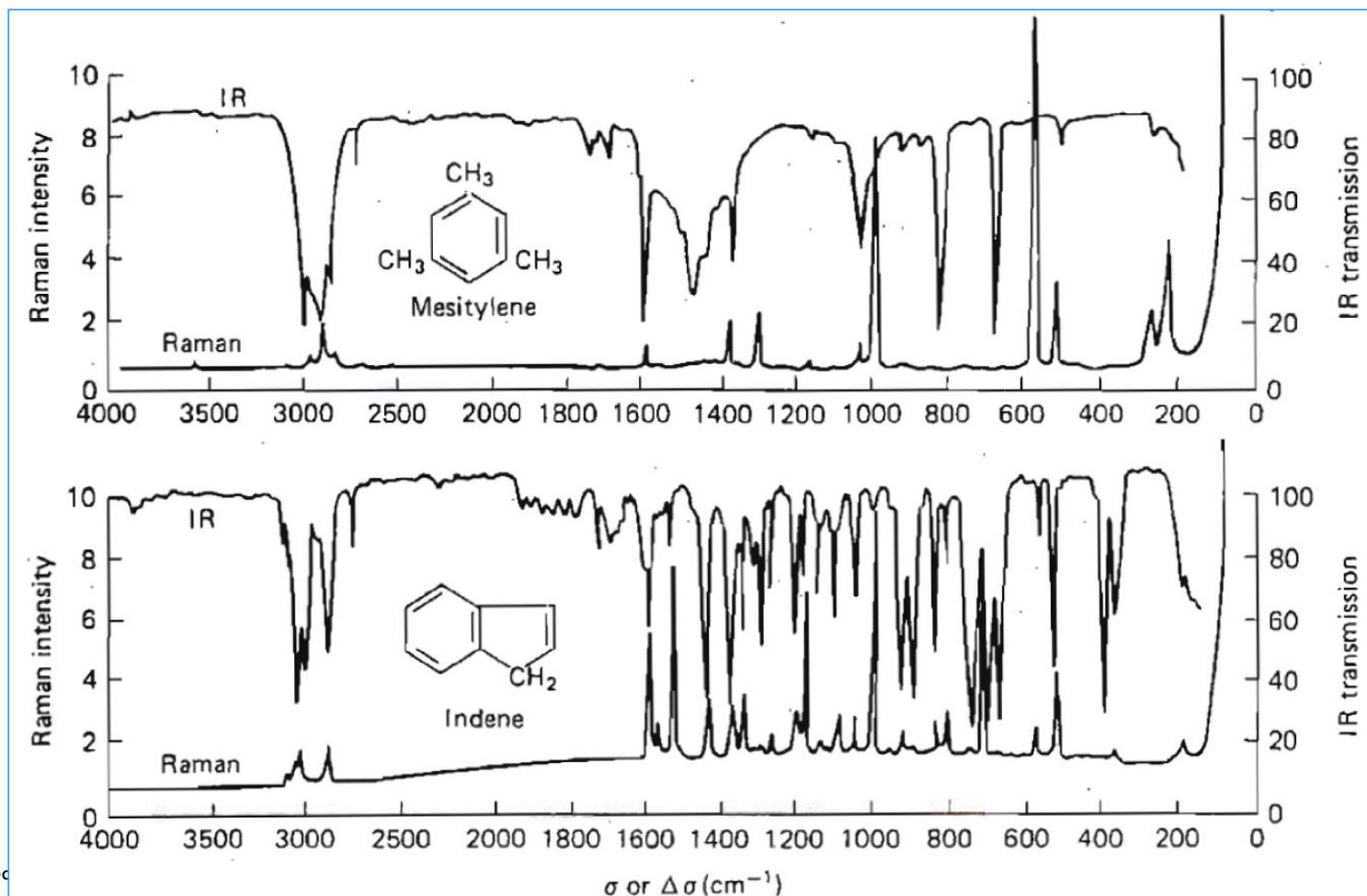


Wagging

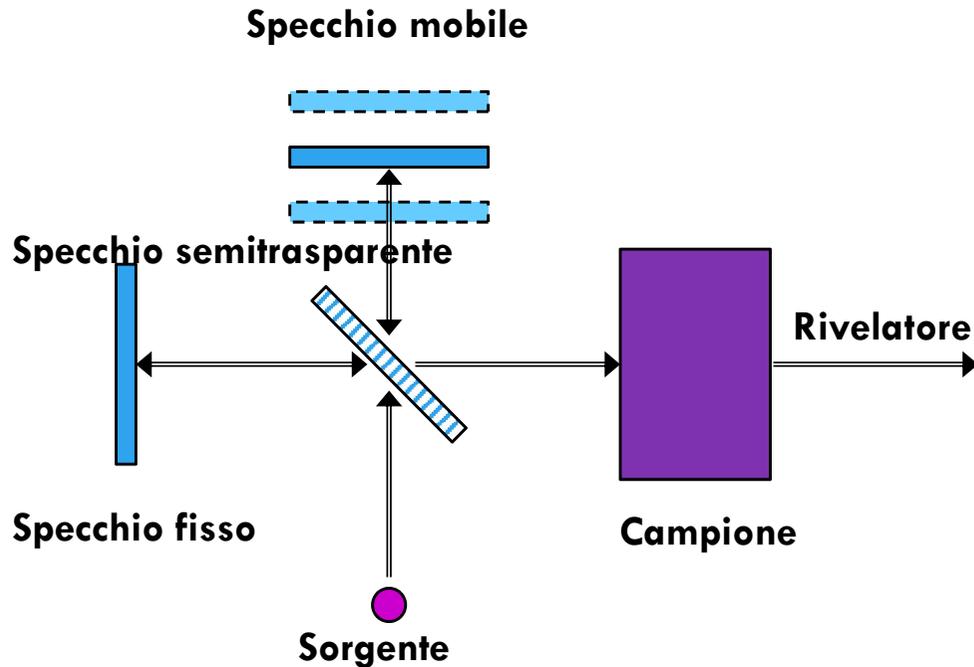


Twisting

SPETTRI RAMAN-IR (COMPLEMENTARI)



SCHEMA STRUMENTO: FT IR



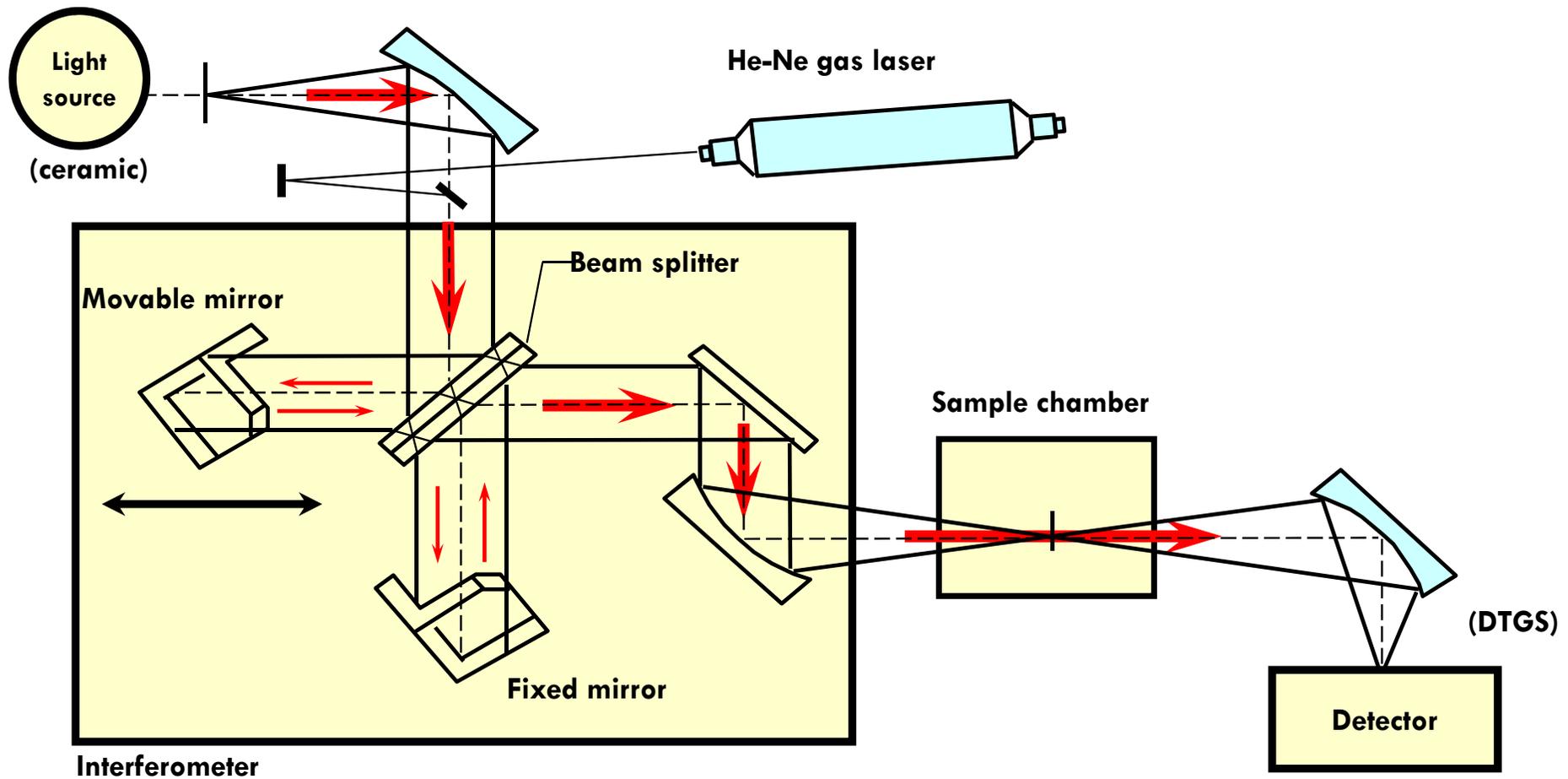
INTERFEROMETRO DI MICHELSON

- **SORGENTE:** FILAMENTO (SiC, Ossidi, Ni/Cr, W)
- **MONOCROMATORE:** PRISMA O RETICOLO DI DIFFRAZIONE
- **RIVELATORE:** DETECTOR A SEMICONDUTTORI (CCD)

I RAGGI RIFLESSI VENGONO COMBINATI DALLO SPECCHIO SEMIRIFLETTENTE ED INVIATI AL RIVELATORE.

INTERFEROGRAMMA: VIENE TRASFORMATO NELLO SPETTRO ATTRAVERSO LA TRASFORMATA DI FOURIER (FT).

SCHEMA STRUMENTO: FT RAMAN

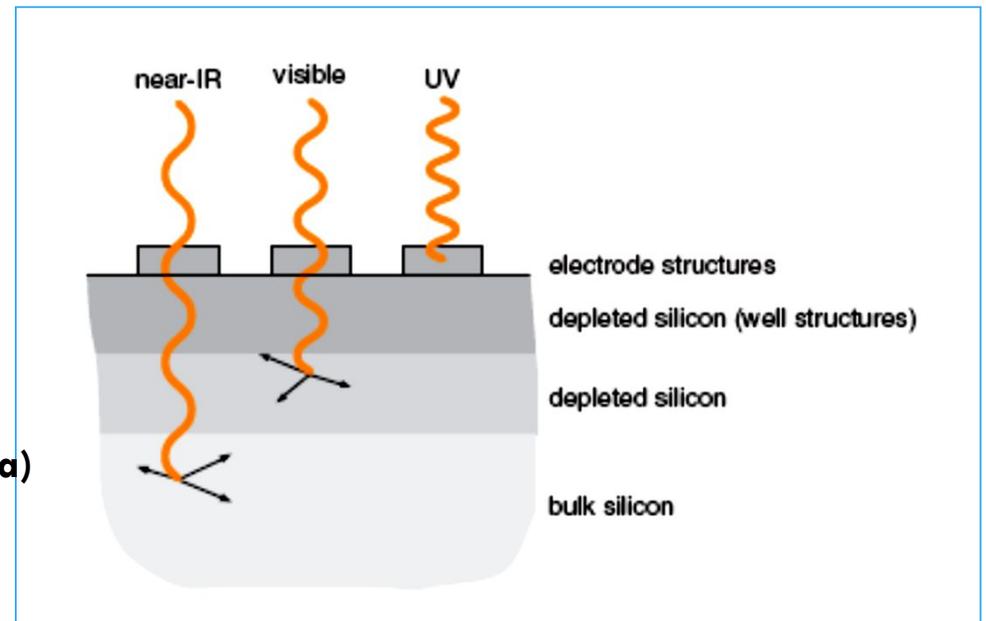


COMPONENTI SPETTROSCOPIO RAMAN

- **SORGENTE LASER:** UV (244-325 nm), Visibile (Ar 488-514 nm, He-Ne 633 nm, Rubino 694 nm), NIR (Nd-YAG 1064 nm)
- **MONOCROMATORE A RETICOLO**
- **RIVELATORE CCD**

Laser verde: 514 nm (non da luminescenza)

Laser rosso: 633 nm (scalda molto e può dare fluorescenza)



RAMAN E FRODI

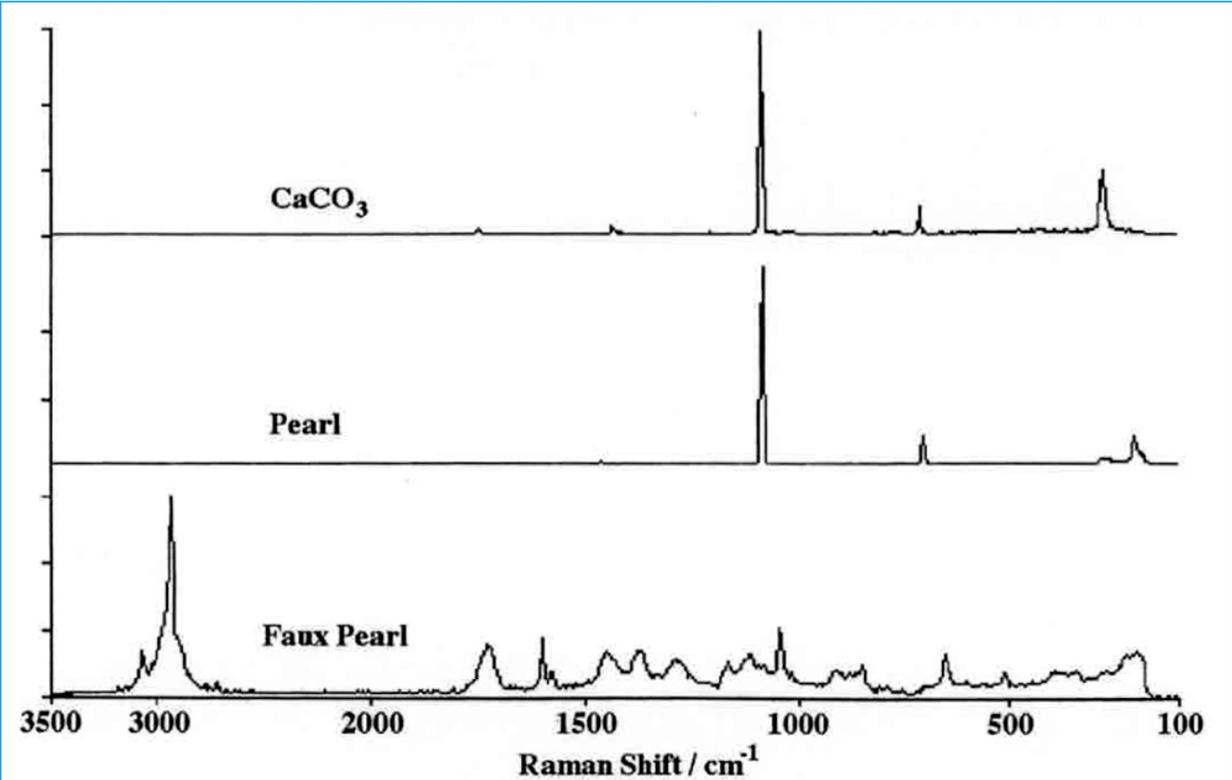


Figure 3 The Raman spectra of calcium carbonate (top), natural pearl (middle), and faux pearl (bottom). (Adapted with permission from Ref. 9.)

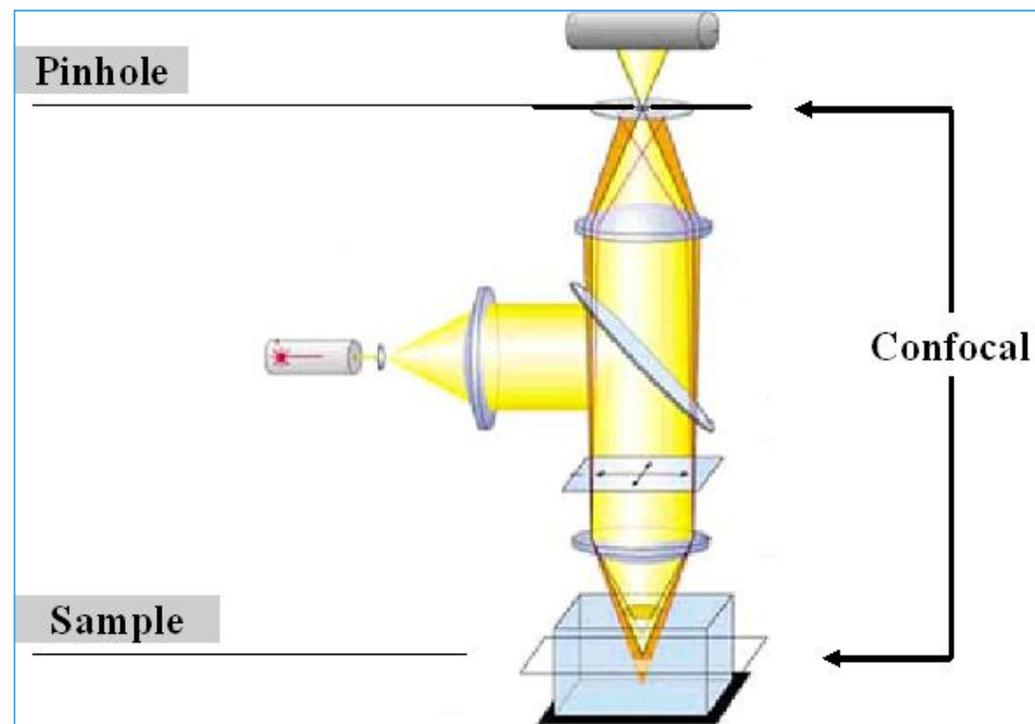
MICRO RAMAN

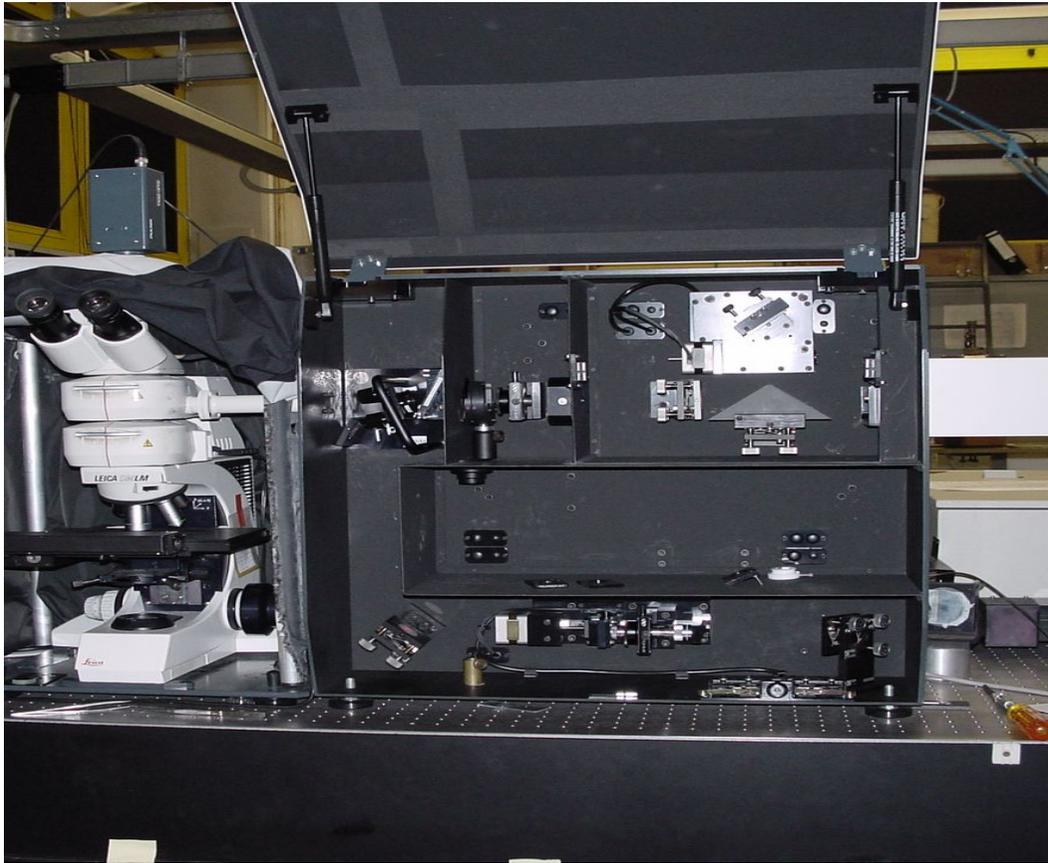
LA TECNICA DEL μ -RAMAN LAVORA IN **MODALITÀ CONFOCALE**, MISURANDO PORZIONI DISCRETE DEL CAMPIONE.

SI UTILIZZANO FASCI LASER DI DIMENSIONE DI $1\ \mu\text{m}$ DI DIAMETRO.

SI HANNO **PROFONDITÀ DI ANALISI DI 2-3 μm** .

SI HANNO INFORMAZIONI DA STRATI SOTTILI DI CAMPIONE, MA L'UTILIZZO DI LUCE LASER CONFOCALE CAUSA DANNEGGIAMENTO AL CAMPIONE.



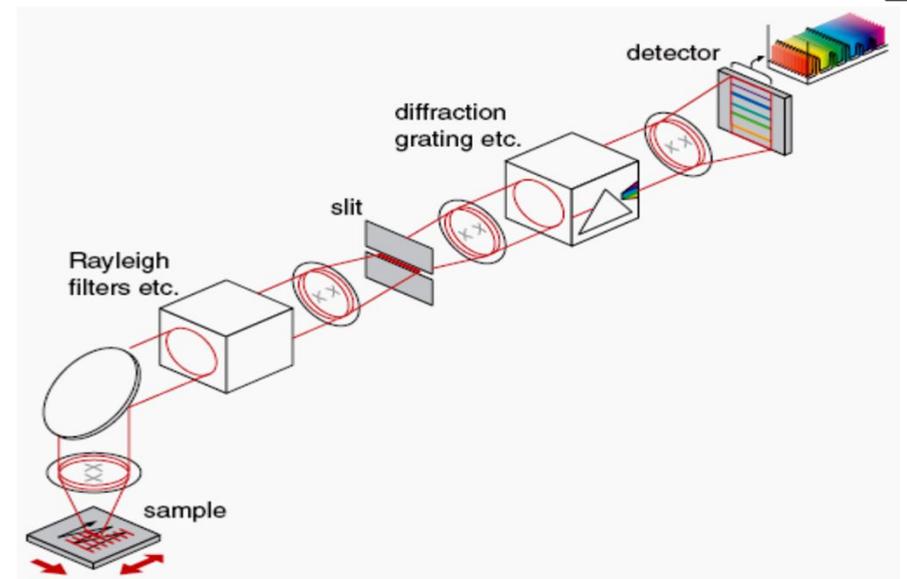
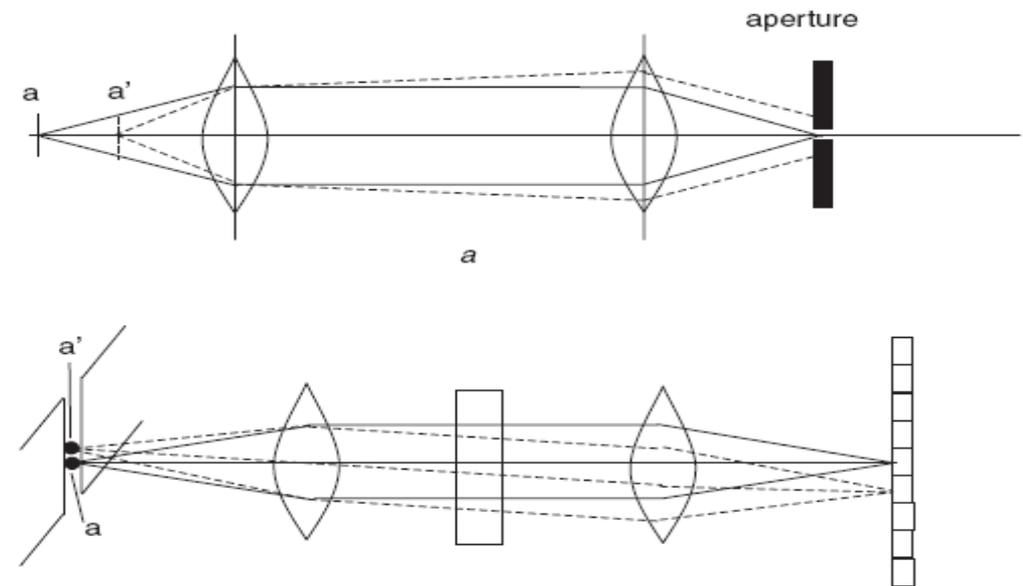


μ -Raman

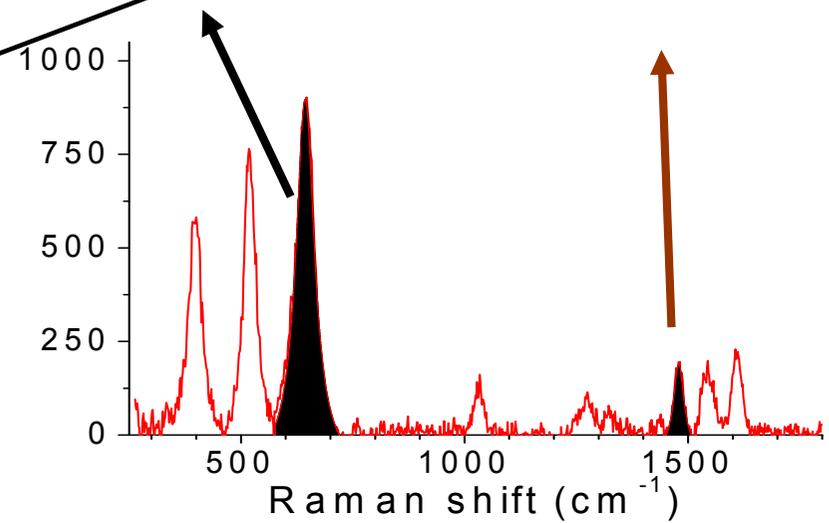
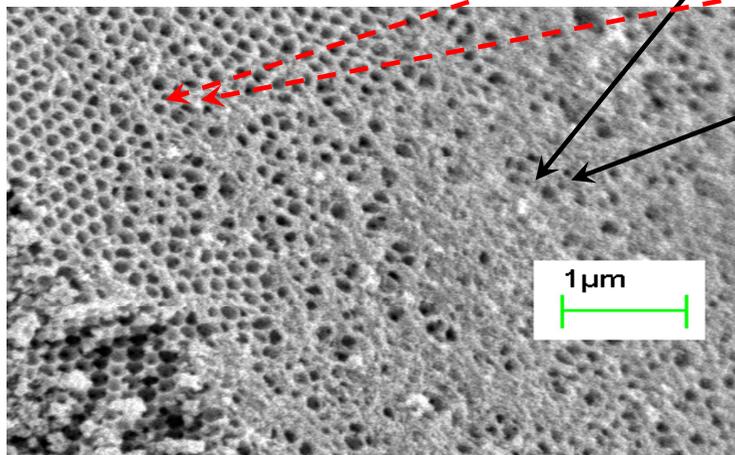
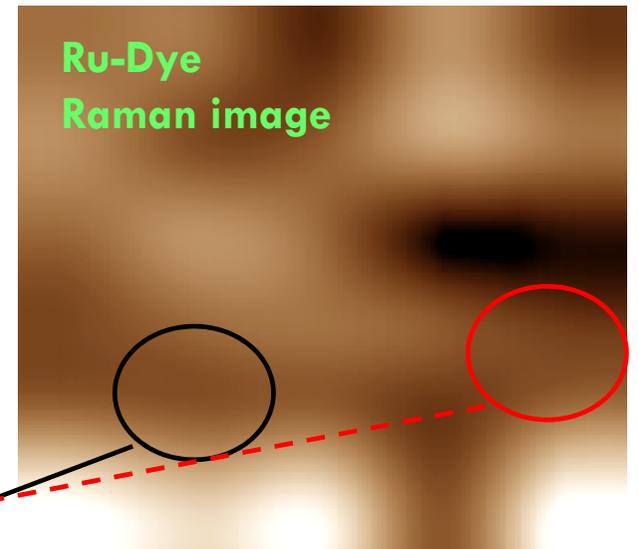
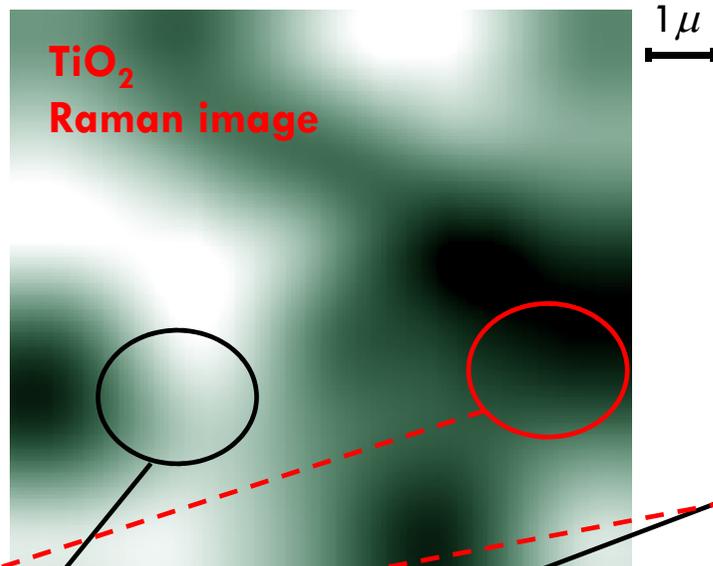
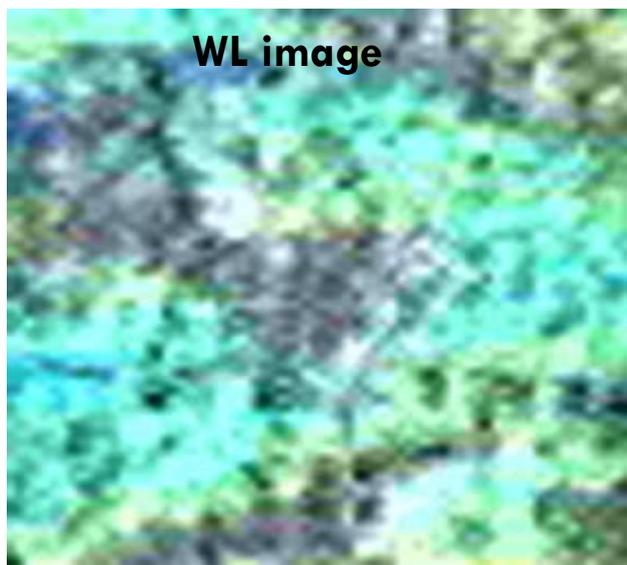
633, 514, 488 nm

10 - 400 K

2D Raman imaging



Confocal μ -Raman spectroscopy and microscopy



CONFRONTO IR-RAMAN

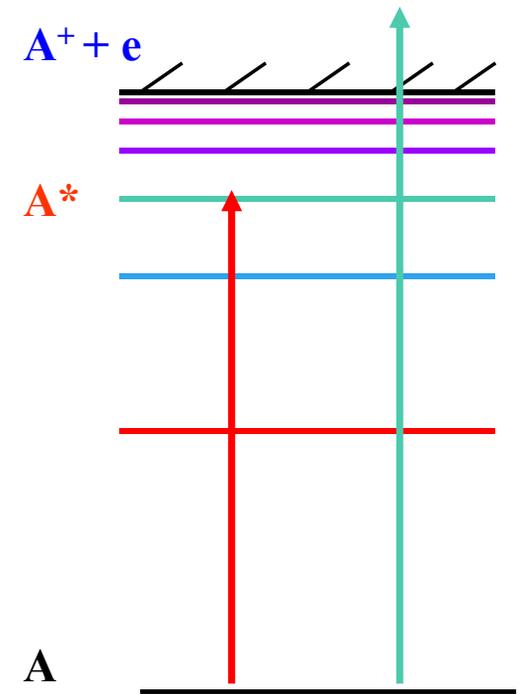
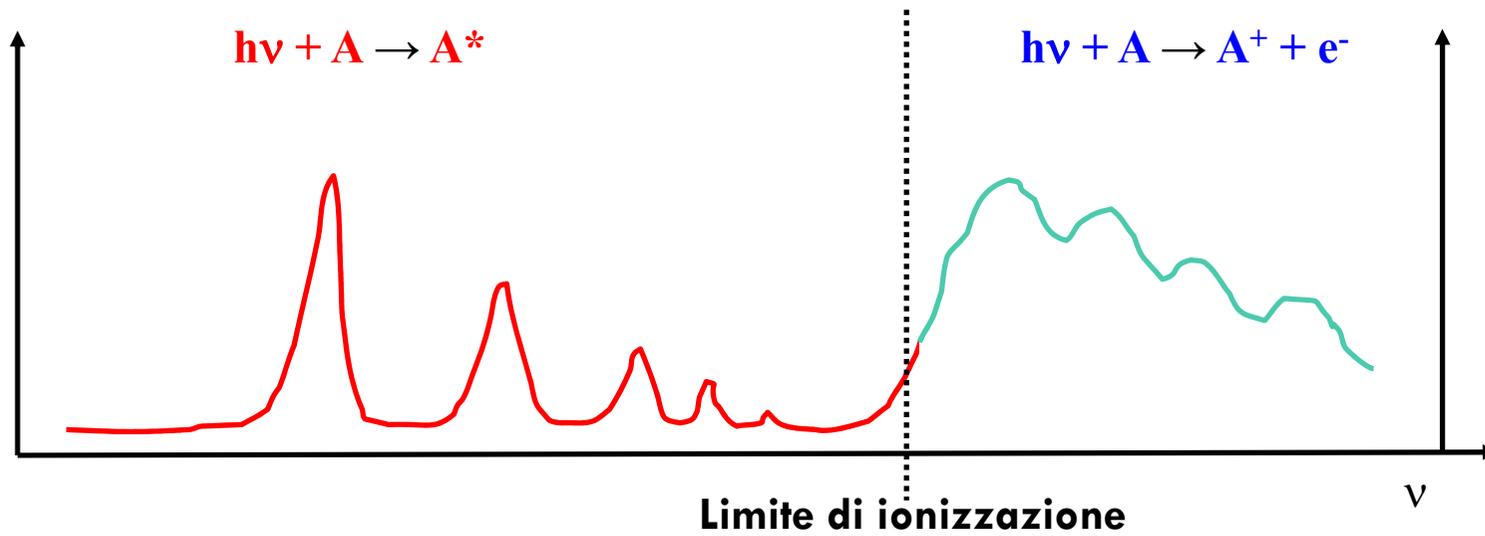
	IR	RAMAN
EFFETTO FISICO	ASSORBIMENTO, VARIAZIONE DEL MOMENTO DI DIPOLO (legami ionici O-H, N-H)	DIFFUSIONE ANELASTICA, VARIAZIONE DELLA POLARIZZABILITÀ (legami covalenti C=C, C-S)
PREPARAZIONE DEL CAMPIONE	SPESSORE OTTIMALE (TRASMISSIONE) O CONTATTO CON IL CAMPIONE (ATR)	NESSUN CONTATTO, NESSUNA DISTRUZIONE DEL MATERIALE, (ANCHE ACQUA O CELLE DI VETRO)
VANTAGGI	SPETTRI PIÙ RICCHI	LINEE SPETTRALI PIU' STRETTE (PIU' FACILI DA IDENTIFICARE)
PROBLEMI	FORTE ASSORBIMENTO DELL'ACQUA, DEL VETRO E DELLA CO ₂	FLUORESCENZA
MATERIALI	PRINCIPALMENTE COMPOSTI ORGANICI	SENZA LIMITI
INTERVALLO DI FREQUENZE	4000-400 cm ⁻¹	4000-50 cm ⁻¹

PER LE SOSTANZE INORGANICHE, i segnali Raman relativi ai legami metallo-legante sono generalmente nel range 100-700 cm⁻¹ (regione spettrale di difficile utilizzo nell'IR)

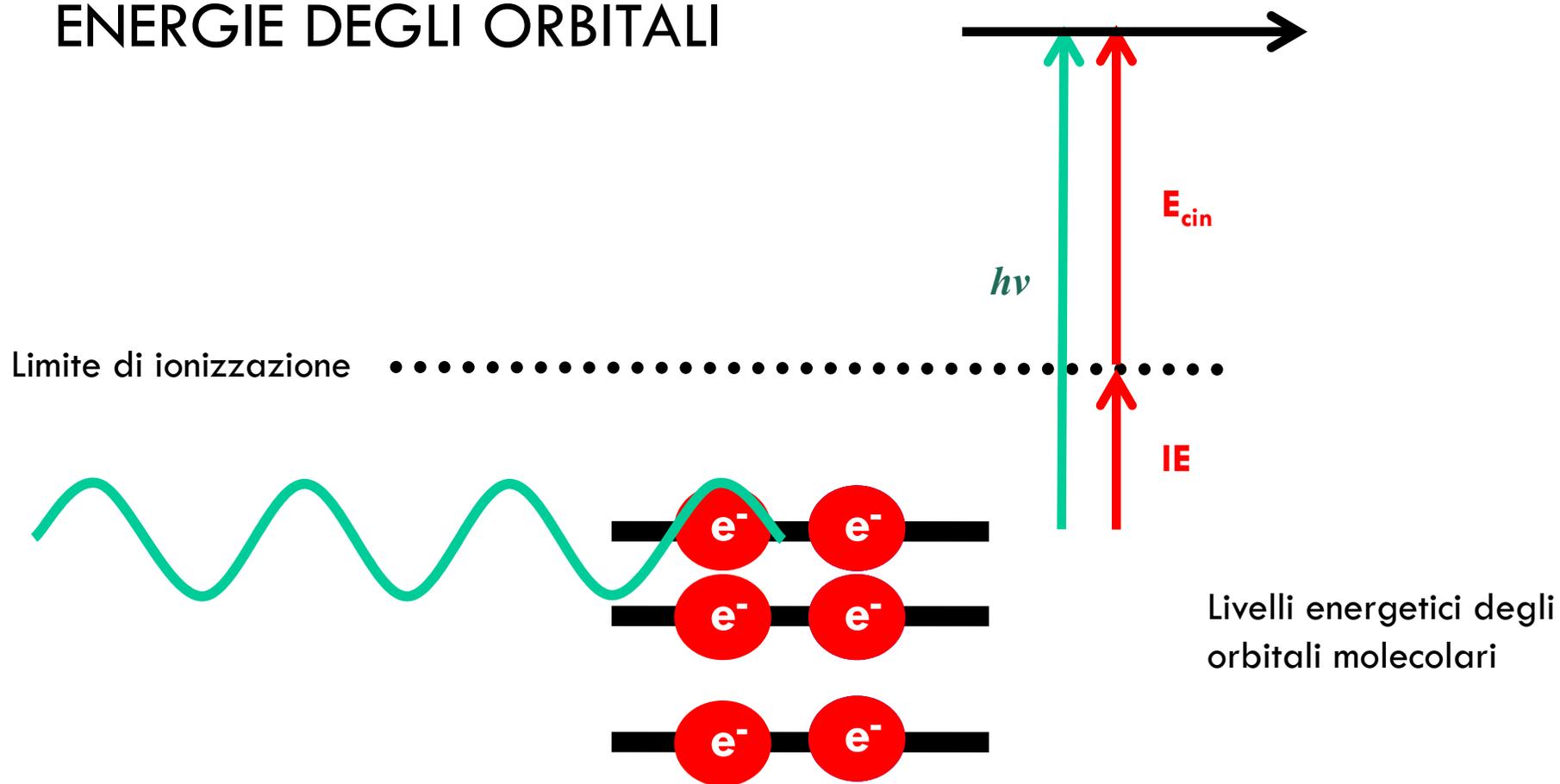
SPETTROSCOPIA DI FOTOEMISSIONE AI RAGGI X (XPS)

INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

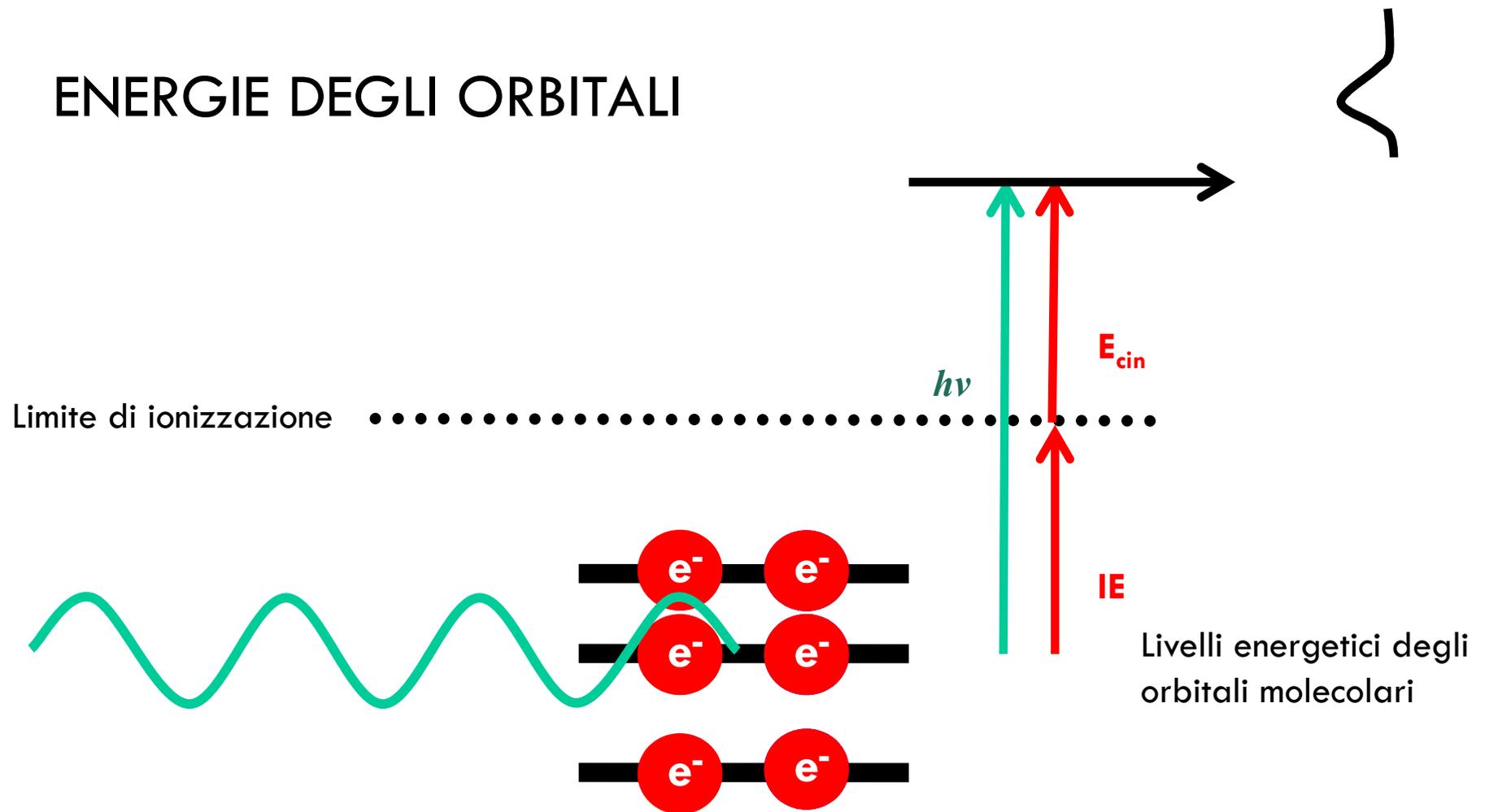
Atomo + $h\nu \rightarrow$ **Assorbimento** - **Ionizzazione**:



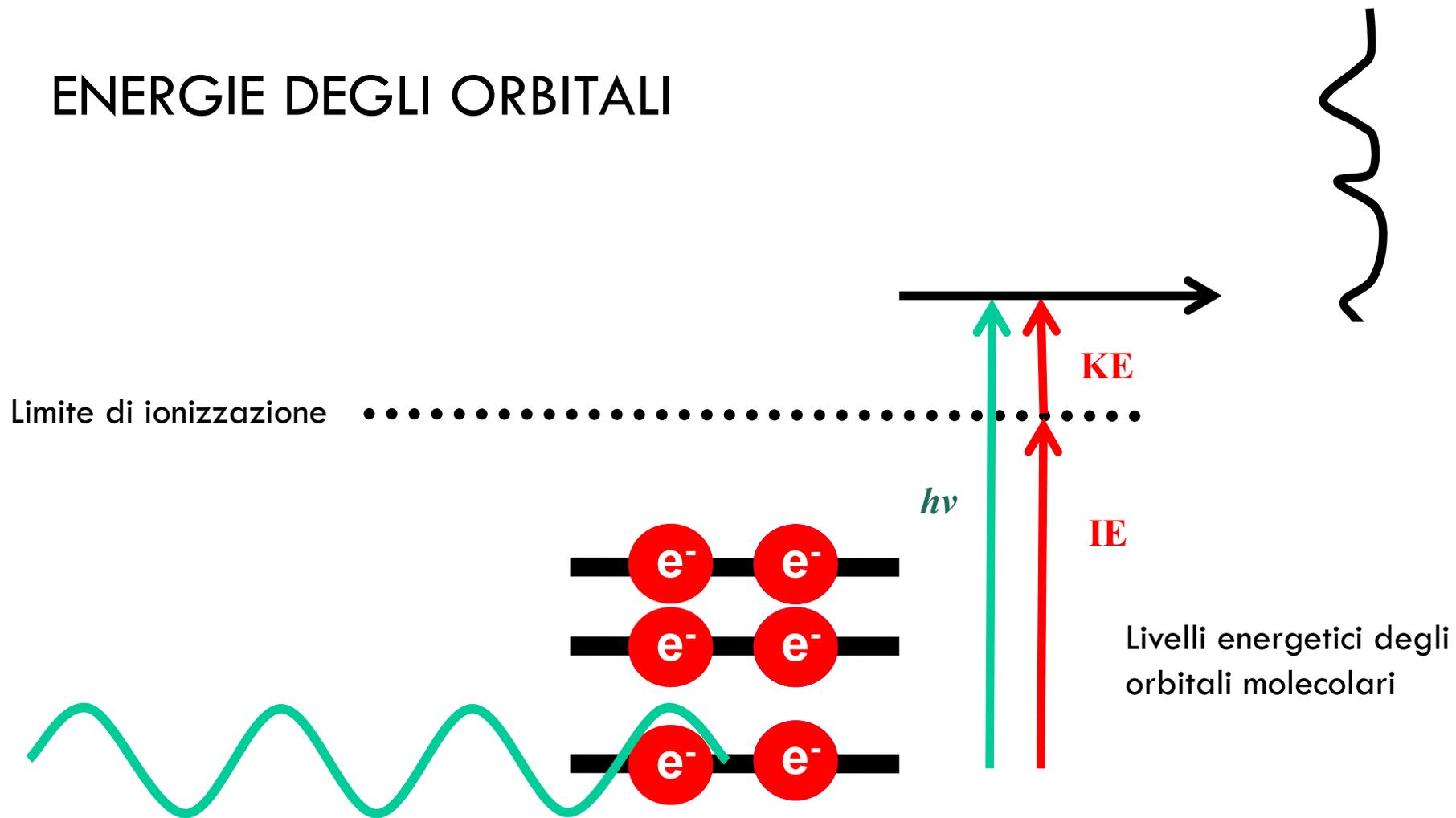
ENERGIE DEGLI ORBITALI



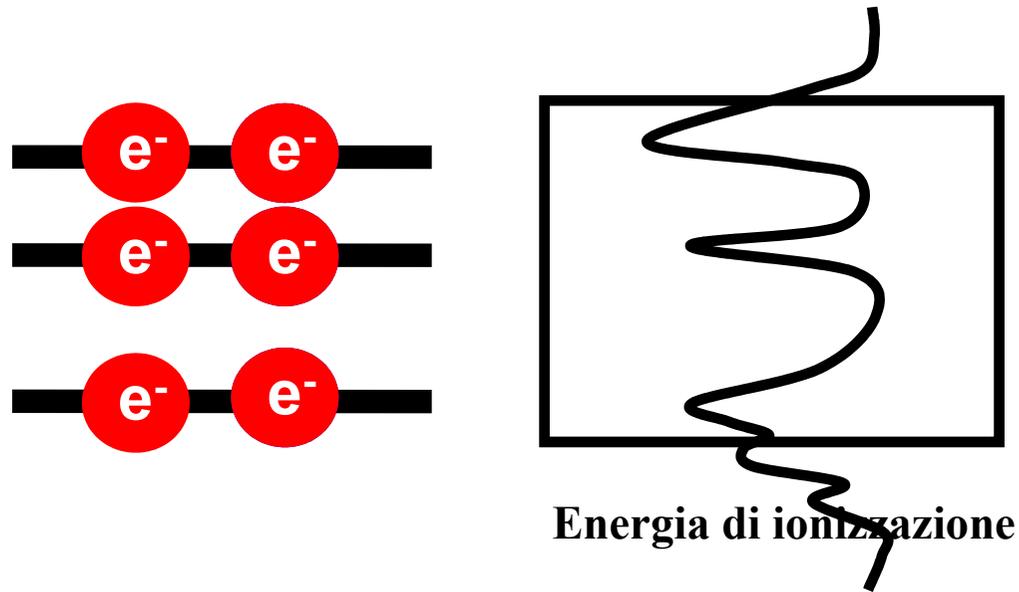
ENERGIE DEGLI ORBITALI



ENERGIE DEGLI ORBITALI



ENERGIE DI IONIZZAZIONE = ENERGIE DEGLI ORBITALI

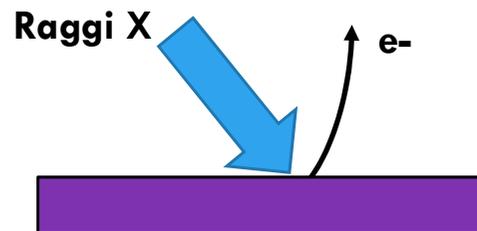


SPETTROSCOPIA DI FOTOEMISSIONE AI RAGGI X

LA SPETTROSCOPIA DI FOTOEMISSIONE SI BASA SULL'EFFETTO FOTOELETTRICO: QUANDO UN FASCIO LUMINOSO DI FREQUENZA OPPORTUNA INCIDE SULLA SUPERFICIE DI UN MATERIALE, ESSO VIENE ASSORBITO E CEDE LA PROPRIA ENERGIA AGLI ELETTRONI DEL MATERIALE STESSO.



LA RADIAZIONE INCIDENTE È COSTITUITA DA UN FASCIO DI RAGGI X.



$$KE = h\nu - BE - \Phi$$

L'energia cinetica KE degli elettroni fotoemessi è legata alla loro energia di legame BE. KE è l'energia cinetica dell'elettrone, $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, BE l'energia di legame e Φ la funzione lavoro.

FOTOEMISSIONE

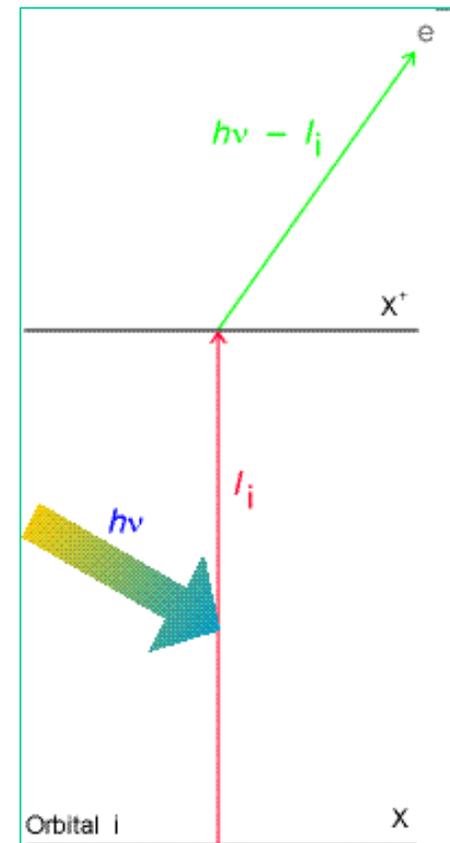
IL PROCESSO DI FOTOEMISSIONE AVVIENE IN TRE PASSAGGI:

1. FOTOECCITAZIONE DELL'ELETTRONE

DESCRITTA DALLA PROBABILITÀ CHE AVVENGA IL TRASFERIMENTO DI ENERGIA TRA IL FOTONE E L'ELETTRONE, E SEGUE DELLE REGOLE DI SELEZIONE PER CUI SOLO ALCUNE TRANSIZIONI NEI LIVELLI DEGLI ELETTRONI SARANNO PERMESSE.

SOLITAMENTE GLI ELETTRONI FOTOECCITATI DERIVANO DALLO STATO DI VALENZA DEL MATERIALE.

LA QUANTITÀ DI ELETTRONI FOTOECCITATI DIPENDERÀ FORTEMENTE DALL'ENERGIA DEI FOTONI.



FOTOEMISSIONE

2. TRASPORTO VERSO LA SUPERFICIE

GLI ELETTRONI DEVONO RAGGIUNGERE LA SUPERFICIE PER POTER ESSERE EMESSI, MA NEL LORO MUOVERSI INTERAGISCONO CON IL MATERIALE E POSSONO PERDERE ENERGIA (URTI ANELASTICI).

SE RIESCONO A MANTENERE UNA ENERGIA SUPERIORE AI 10 eV RAGGIUNGONO LA SUPERFICIE SENZA SUBIRE INTERAZIONI (COME SE FOSSERO ELETTRONI LIBERI).

3. EMISSIONE

LA SUPERFICIE SI COMPORTA COME UNA BARRIERA DI POTENZIALE, E SOLO GLI ELETTRONI CON UNA COMPONENTE DEL MOMENTO PERPENDICOLARE ALLA SUPERFICIE STESSA ELEVATA RIESCONO A "SCAPPARE".

XPS – X-RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

SE LA RADIAZIONE INCIDENTE È DATA DA RAGGI X ($h\nu$ È IN QUESTO CASO DELL'ORDINE DELLE MIGLIAIA DI eV), L'ENERGIA FORNITA È SUFFICIENTE PER LIBERARE GLI ELETTRONI DEI LIVELLI ENERGETICI ATOMICI (ORBITALI) **PIÙ PROFONDI** (CIOÈ QUELLI CHE, TROVANDOSI PIÙ VICINO AL NUCLEO ATOMICO, SONO PIÙ **FORTEMENTE LEGATI AD ESSO**).

PER OGNI SPECIE ATOMICA, L'ENERGIA DI LEGAME DEGLI ELETTRONI DEI LIVELLI ATOMICI PROFONDI (**LIVELLI DI CORE**) HA VALORI BEN PRECISI, CARATTERISTICI DI CIASCUN ELEMENTO, E NE COSTITUISCE UNA SORTA DI CARTA DI IDENTITÀ.

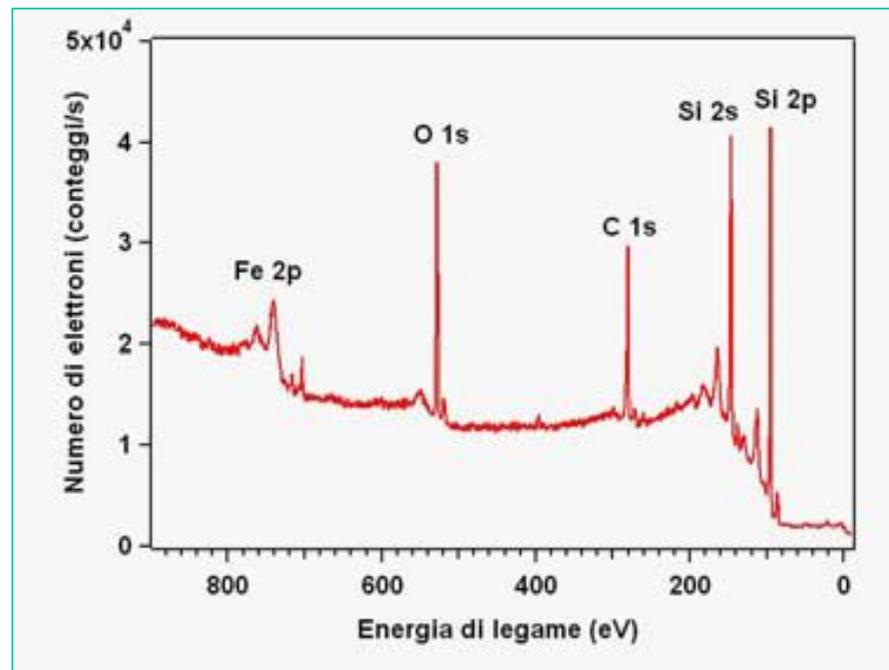
$$KE = h\nu - BE - \Phi$$

CON LA TECNICA XPS È POSSIBILE, MISURANDO L'ENERGIA CINETICA DEGLI ELETTRONI FOTOEMESSI, RISALIRE ALLA LORO ENERGIA DI LEGAME, INDIVIDUANDO COSÌ IN MODO UNIVOCO LA SPECIE CHIMICA DEGLI ATOMI PRESENTI NEL CAMPIONE.

XPS – X-RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

PER FARE QUESTO, GLI ELETTRONI FOTOEMESSI SONO RACCOLTI DA UN **ANALIZZATORE DI ELETTRONI**, UNO STRUMENTO IN GRADO DI MISURARE L'ENERGIA E IL NUMERO DI ELETTRONI CHE ESCONO DALLA SUPERFICIE DEL CAMPIONE.

NEL GRAFICO È RIPOSTATO IL NUMERO DI ELETTRONI FOTOEMESSI E RACCOLTI DALL'ANALIZZATORE IN FUNZIONE DELL'ENERGIA DI LEGAME CHE ESSI AVEVANO ALL'INTERNO DEL MATERIALE



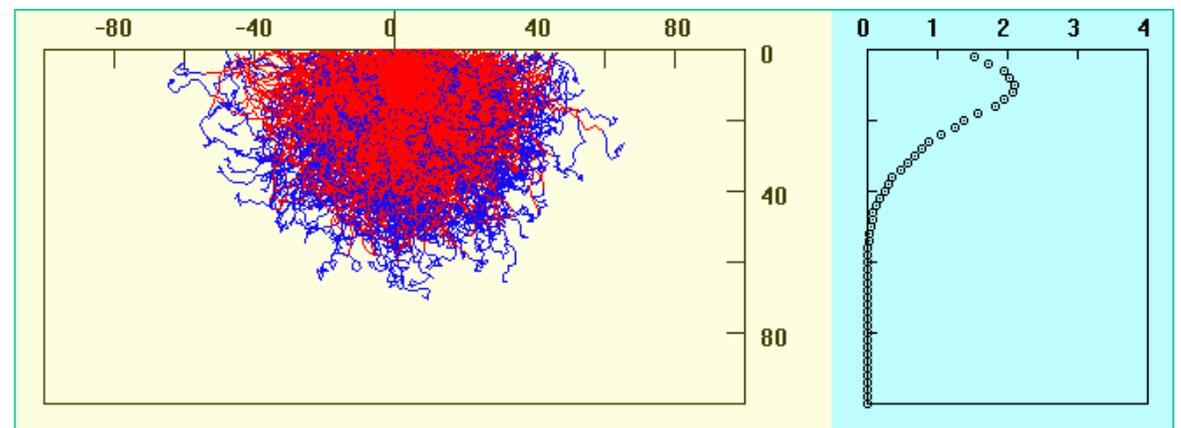
XPS – X-RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

LO SPETTRO È COSTITUITO DA DIVERSI PICCHI AD ENERGIE BEN PRECISE: CIASCUNO DI ESSI CORRISPONDE AD UN LIVELLO ENERGETICO E QUINDI AD UN ELEMENTO CHIMICO.

PER ESEMPIO IL PICCO A 284.6 eV CORRISPONDE AL LIVELLO 1s DEL CARBONIO E QUELLO A 532.5 eV CORRISPONDE AL 1s DELL'OSSIGENO.

L'INTENSITÀ DEI PICCHI DI FOTOEMISSIONE DIPENDERÀ DA DIVERSI FATTORI TRA CUI:

- **ASSORBIMENTO DEL FASCIO INCIDENTE.**
- **SEZIONE D'URTO DI FOTOEMISSIONE.**
- **CONTRIBUTO DELLO SPESSORE.**



SEZIONE D'URTO DI FOTOEMISSIONE

QUESTA QUANTITÀ È PROPORZIONALE ALLA PROBABILITÀ CHE UN FOTONE INCIDENTE RIESCA EFFETTIVAMENTE A INTERAGIRE CON L'ATOMO IN QUESTIONE E A FARE FOTOEMETTERE UN ELETTRONE DA QUEL PARTICOLARE LIVELLO ENERGETICO.

ESSA DIPENDE PRINCIPALMENTE DALLA **SPECIE ATOMICA**, DAL **LIVELLO ENERGETICO** IN QUESTIONE E DALL'**ENERGIA DEL FOTONE INCIDENTE**.

LA SEZIONE D'URTO PUÒ VARIARE DI QUALCHE ORDINE DI GRANDEZZA DA UNA SPECIE ATOMICA AD UN'ALTRA.

A PARITÀ DI CONCENTRAZIONE PERCENTUALE, IL PICCO XPS RELATIVO AD UNA SPECIE ATOMICA CON SEZIONE D'URTO ALTA SARÀ MOLTO PIÙ INTENSO DI UNO CON SEZIONE D'URTO INFERIORE.

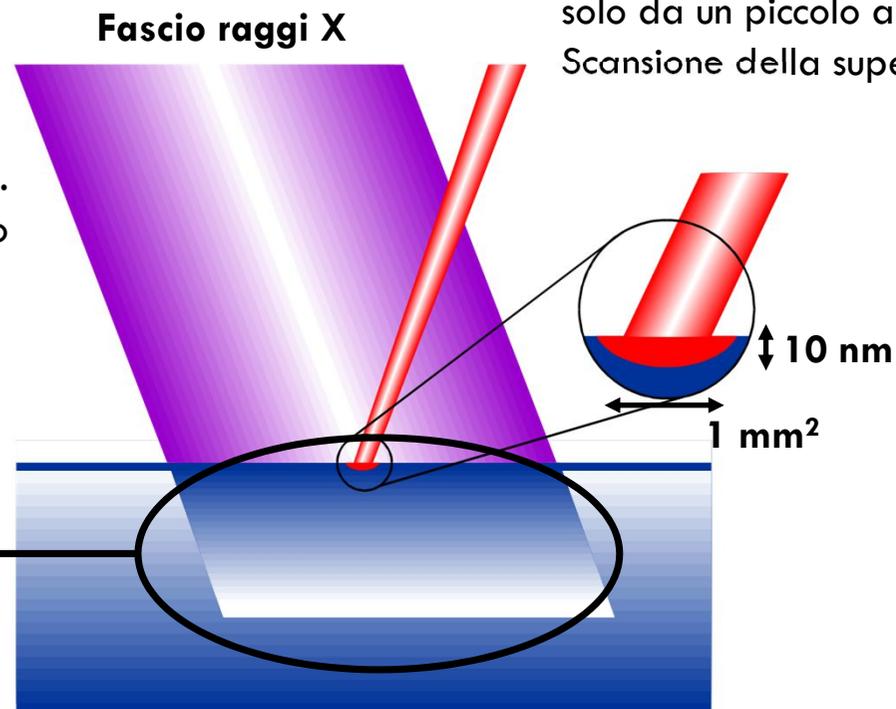
XPS : TECNICA PER LO STUDIO DELLE SUPERFICI

I RAGGI X PENETRANO IN PROFONDITÀ NEL CAMPIONE, MA GLI ELETTRONI CHE ESCONO SONO SOLO QUELLI CHE PARTONO A POCHI NANOMETRI DALLA SUPERFICIE.

L'analizzatore estrae gli elettroni solo da un piccolo angolo solido. Scansione della superficie.

Profondità di penetrazione dei raggi X ~ 1 mm.
Gli elettroni possono essere eccitati in tutto questo volume

Area di eccitazione dei raggi X $\sim 1 \times 1$ cm².
Gli elettroni sono emessi da questa area



INFORMAZIONI OTTENIBILI DAL XPS

- ANALISI QUALITATIVA DI UNA SUPERFICIE
- IDENTIFICAZIONE DI CONTAMINANTI DI UNA SUPERFICIE E COMPOSIZIONE
- STUDIO DELLA COMPOSIZIONE IN FUNZIONE DELLA PROFONDITÀ
- CATALISI ETEROGENEA
- DIFFERENZE TRA STRUTTURA DELLA SUPERFICIE E DEL CAMPIONE MASSIVO

INFORMAZIONI OTTENIBILI DAL XPS

CARATTERISTICHE DEI PICCHI XPS:

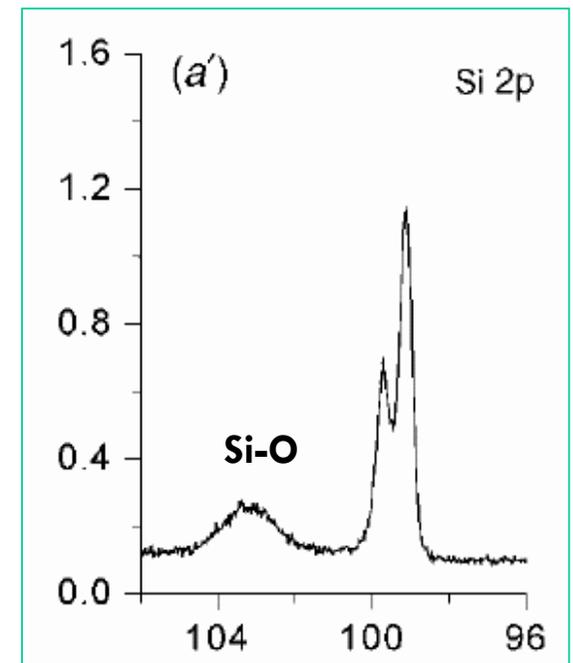
- **POSIZIONE** (BE, BENDING ENERGY): STATO CHIMICO
- **INTENSITÀ**: CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI
- **LARGHEZZA**: DIVERSI CONTRIBUTI (TEMPO DI VITA DEGLI STATI ECCITATI 10^{-13} - 10^{-15} s, ALLARGAMENTO DELLA RADIAZIONE INCIDENTE, RISOLUZIONE)
- FINGERPRINT DEGLI ELEMENTI DEL MATERIALE (ELEVATA SENSIBILITÀ)
- SHIFT NELLA BE DOVUTO AL LEGAME CHIMICO (STATO CHIMICO)

INFORMAZIONI OTTENIBILI DAL XPS

UNA MISURA PRECISA DELL'ENERGIA DI CIASCUN PICCO FORNISCE **INFORMAZIONI SULLO STATO CHIMICO** (PER ESEMPIO DI OSSIDAZIONE) DELL'ELEMENTO STESSO.

INFATTI, L'ENERGIA DI LEGAME DI UN ELETTRONE IN UN ORBITALE ATOMICO PUÒ VARIARE DI QUALCHE eV A SECONDA DELL'INTORNO CHIMICO E DELLO STATO DI OSSIDAZIONE DELL'ELEMENTO.

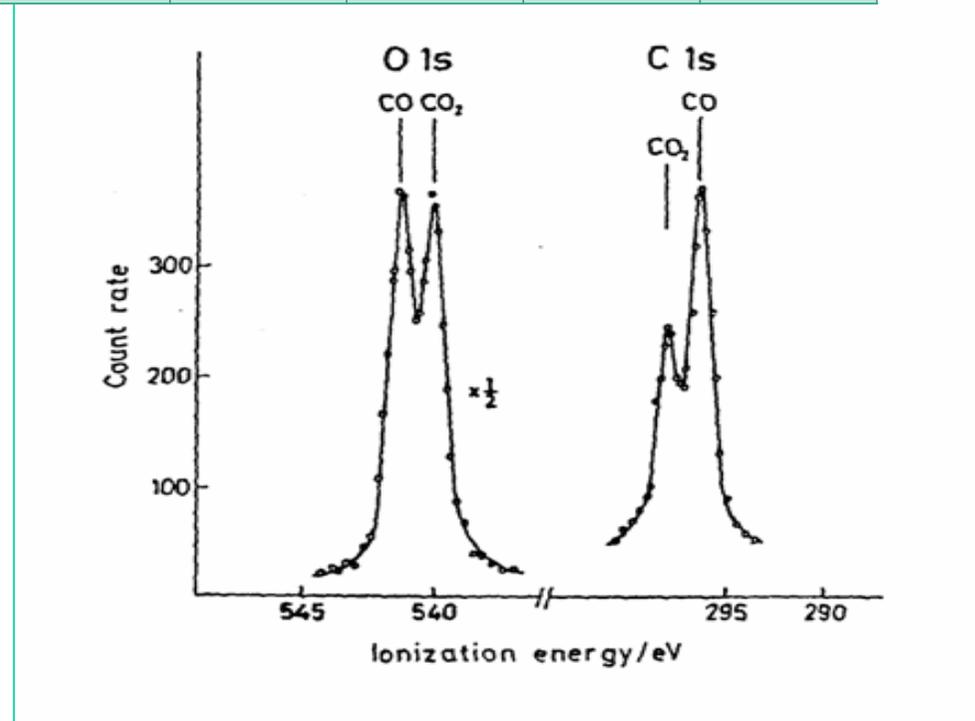
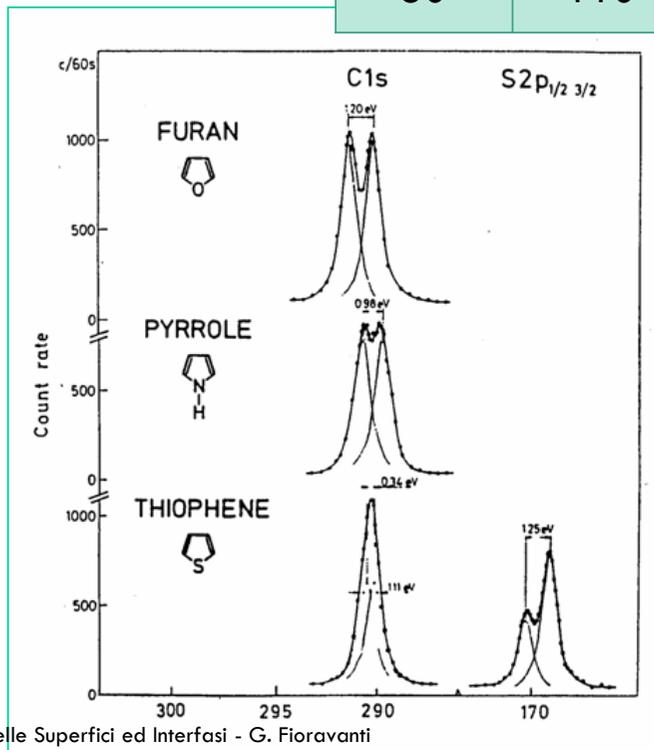
PER ESEMPIO IL PICCO DI FOTOEMISSIONE RELATIVO ALL'ORBITALE 2p DEL Si, CHE SOLITAMENTE HA ENERGIA DI LEGAME DI 99 eV, SI SPOSTA A CIRCA 104 eV QUANDO IL SI È LEGATO ALL'OSSIGENO NELL'OSSIDO (SiO₂).



INFORMAZIONI OTTENIBILI DAL XPS

VALORI CARATTERISTICI

Li	Be	B	C	N	O	F
50	110	190	290	400	540	680



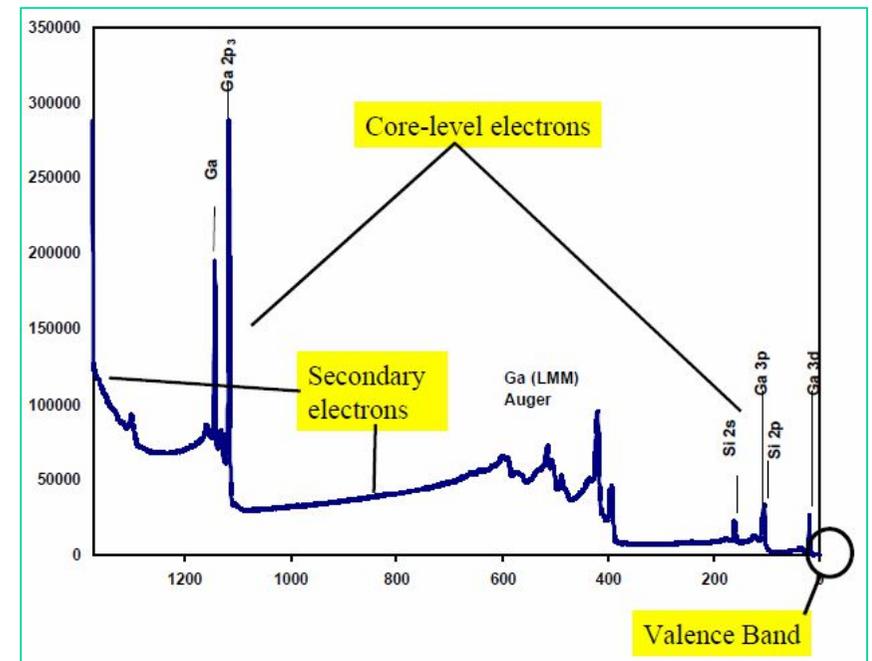
XPS – X-RAY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

LO SPETTRO XPS È COSTITUITO DA UNA SERIE DI PICCHI, SOVRAPPOSTI AD UN **FONDO CRESCENTE**.

QUESTO FONDO È COSTITUITO DA QUEGLI ELETTRONI CHE, PRIMA DI RIUSCIRE AD USCIRE DAL CAMPIONE, HANNO SUBITO DEGLI **URTI ANELATICI CON GLI ATOMI CIRCOSTANTI PERDENDO COSÌ PARTE DELLA LORO ENERGIA (BREMSSTRAHLUNG)**.

A CAUSA DEGLI URTI SUBITI QUESTI ELETTRONI, DETTI **SECONDARI**, HANNO ‘PERSO MEMORIA’ DELLA LORO ENERGIA INIZIALE, CIOÈ DEL LIVELLO ENERGETICO DI PROVENIENZA E SONO QUINDI DISTRIBUITI IN MODO QUASI UNIFORME SU TUTTE LE ENERGIE.

IL FONDO DOVUTO AGLI ELETTRONI SECONDARI È PIÙ ALTO NELLA REGIONE DELLE ENERGIE DI LEGAME MAGGIORI.

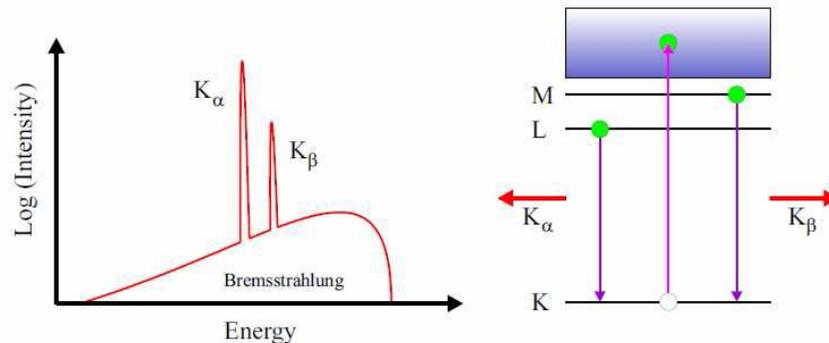


SCHEMA STRUMENTO: XPS

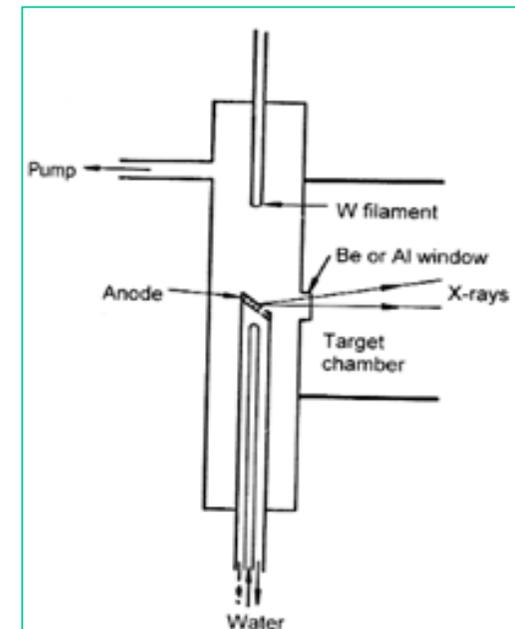


SORGENTE: LE SORGENTI A RAGGI X SONO ANODI METALLICI, IN GENERE DI Al O Mg, CHE VENGONO BOMBARDATI DA ELETTRONI AD ALTA ENERGIA (~15 KV) CON LA CONSEGUENTE IONIZZAZIONE DI UN LIVELLO INTERNO (CORE LEVEL) ED IL SUCCESSIVO RILASSAMENTO RADIATIVO.

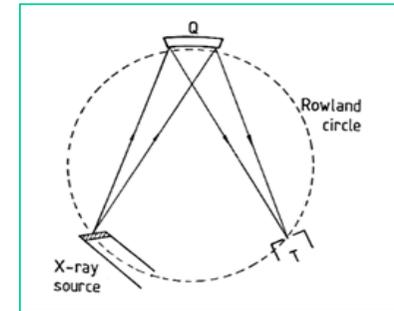
k_{α} , k_{β}



LA SORGENTE NON È MAI PERFETTAMENTE MONOCROMATICA (DEVO USARE UN SISTEMA DI MONOCROMATORI MA PERDO IN INTENSITÀ).



SCHEMA STRUMENTO: XPS



ANALIZZATORE: È COSTITUITO DA UNA **LENTE ELETTROSTATICA**, DA UN **CONDENSATORE EMISFERICO** E DA UN **RIVELATORE DI ELETTRONI**.

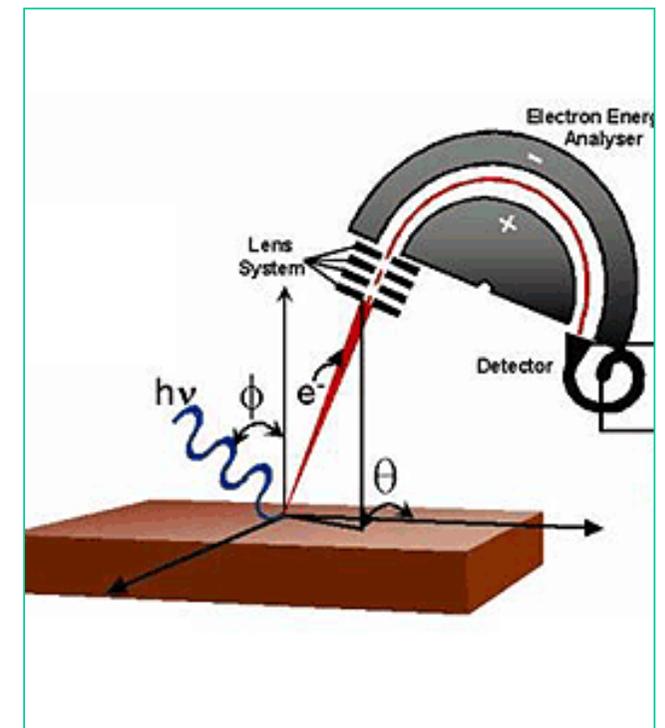
- **SISTEMA DI FOCALIZZAZIONE:** LENTE ELETTROSTATICA, RACCOGLIE GLI ELETTRONI EMESSI ENTRO UN CERTO ANGOLO E LI CONVOGLIA ALL'INGRESSO DEL CONDENSATORE CILINDRICO. È ANCHE IN GRADO DI ACCELERARE O RITARDARE GLI ELETTRONI IN MODO DA VARIARE IN MODO CONTROLLATO L'ENERGIA CINETICA CON CUI ESSI GIUNGONO ALL'INGRESSO DEL CONDENSATORE ELETTROSTATICO.
- **CONDENSATORE EMISFERICO:** È COSTITUITO DA DUE ARMATURE METALLICHE EMISFERICHE, A CUI VIENE APPLICATA UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE VARIABILE. LA TRAIETTORIA DEGLI ELETTRONI ALL'INTERNO DELLE ARMATURE DEL CONDENSATORE DIPENDE SIA DAL VALORE DI QUESTA DIFFERENZA DI POTENZIALE, SIA DALLA ENERGIA CINETICA DI INGRESSO DEGLI ELETTRONI STESSI. QUESTO FA SÌ CHE GLI ELETTRONI POSSANO ESSERE SELEZIONATI IN ENERGIA, PERCHÉ SOLO QUELLI CON UNA CERTA ENERGIA CINETICA (DETTA PASS ENERGY) AVRANNO UNA TRAIETTORIA TALE DA ATTRAVERSARE TUTTA LA EMISFERA, ARRIVANDO ALL'USCITA, MENTRE GLI ALTRI URTANO CONTRO LE ARMATURE E SI PERDONO.

SCHEMA STRUMENTO: XPS

- **RIVELATORE:** MOLTIPLICATORE

IL NUMERO DI ELETTRONI CHE ARRIVA SUL RIVELATORE È MOLTO PICCOLO ED È QUINDI DIFFICILE RIUSCIRE MISURARNE LA CORRENTE CORRISPONDENTE (DELL'ORDINE DEL **PICOAMPERE**) CON PRECISIONE.

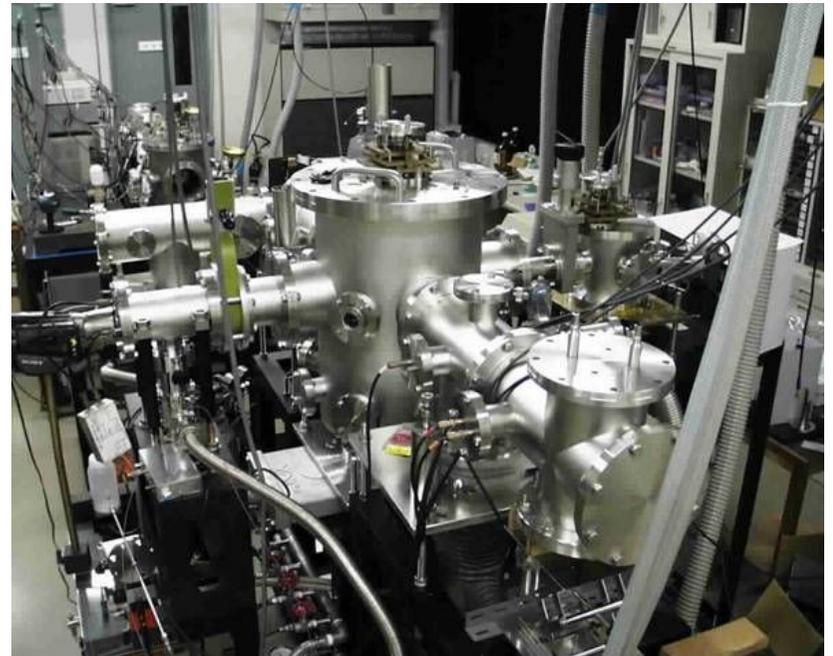
IL RIVELATORE DI ELETTRONI È UNO STRUMENTO CHE È IN GRADO DI MOLTIPLICARE GLI ELETTRONI CHE INCIDONO SU DI ESSO IN MODO DA PRODURRE UNA CORRENTE ELETTRICA FACILMENTE MISURABILE.



STRUMENTAZIONE

UN APPARATO PER UNA MISURA DI FOTOEMISSIONE È COSTITUITO DA UNA "**CAMERA DA VUOTO**" OVVERO UN INVOLUCRO DI ACCIAIO IN CUI PUÒ ESSERE FATTO IL VUOTO, ATTRAVERSO L'USO DI POMPE DI VARIO TIPO.

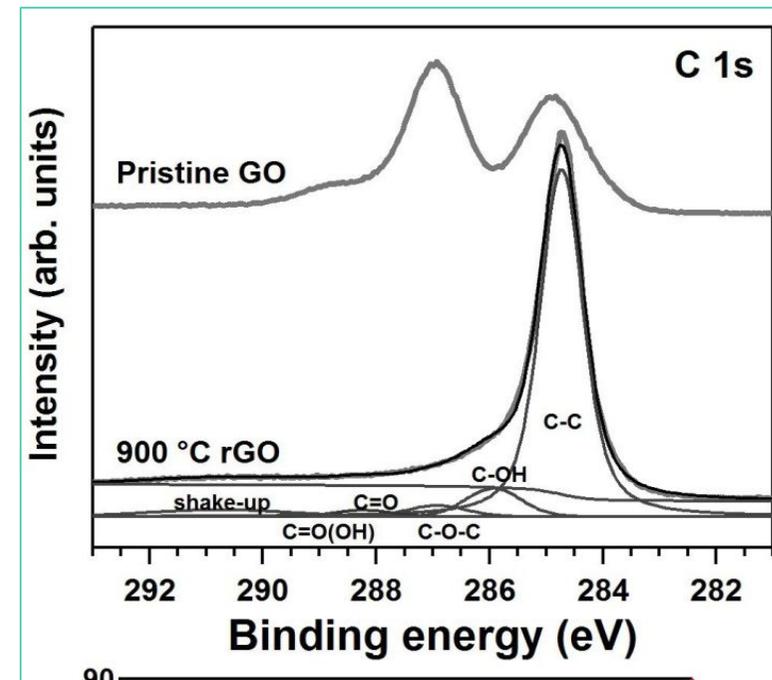
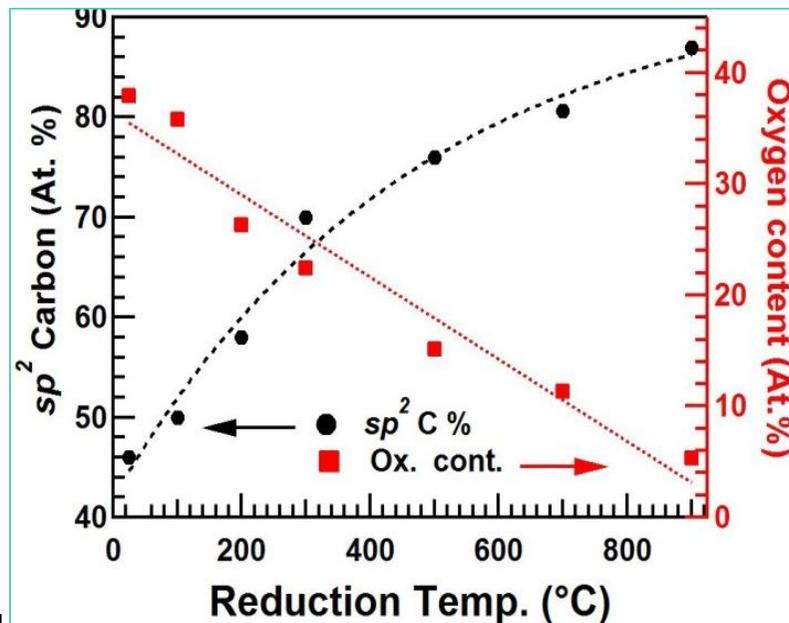
LA PRESSIONE ALL'INTERNO DI QUESTO INVOLUCRO, CHE DI SOLITO HA FORMA CILINDRICA CON DIAMETRO DELL'ORDINE DEL MEZZO METRO E LUNGHEZZA DI QUALCHE METRO, È DI CIRCA **10^{-3} - 10^{-6} Pa** (ALTO VUOTO).



ESEMPIO DI ANALISI XPS

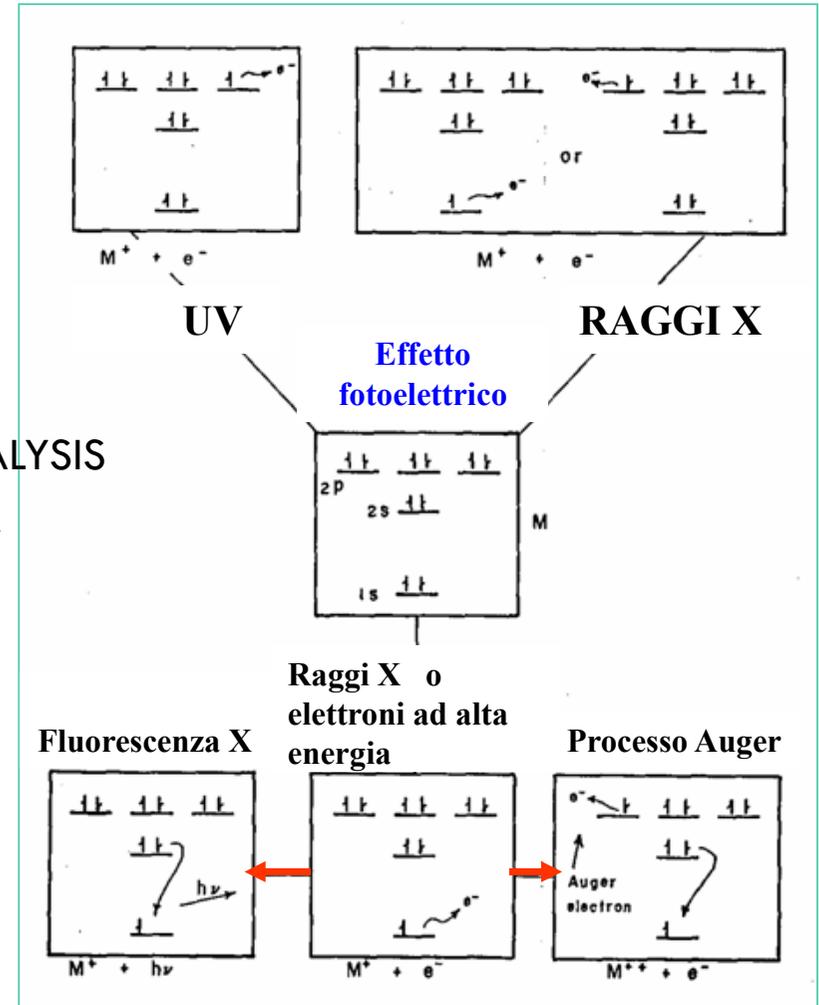
XPS C 1s SPECTRA OF PRISTINE GO AND 900 °C rGO.

OXYGEN TOTAL CONTENT AND sp^2 CARBON ATOMS PERCENTAGE EVOLUTION AS A FUNCTION OF THE REDUCTION TEMPERATURE.



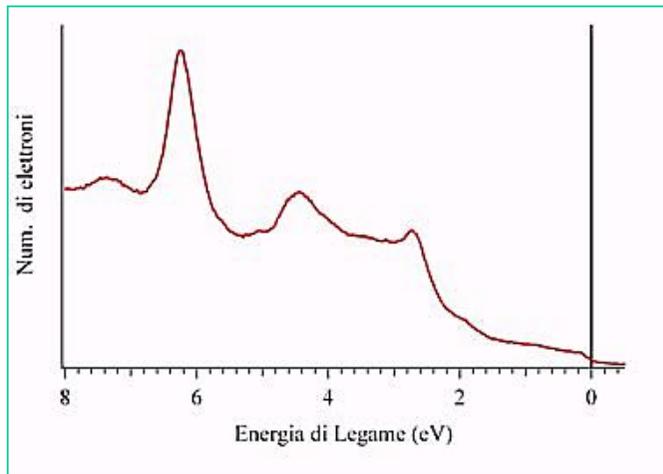
TIPI DI SPETTROSCOPIE IN FOTOEMISSIONE

- X** XPS X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY
- ESCA ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS
- UV** UPS ULTRAVIOLET PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

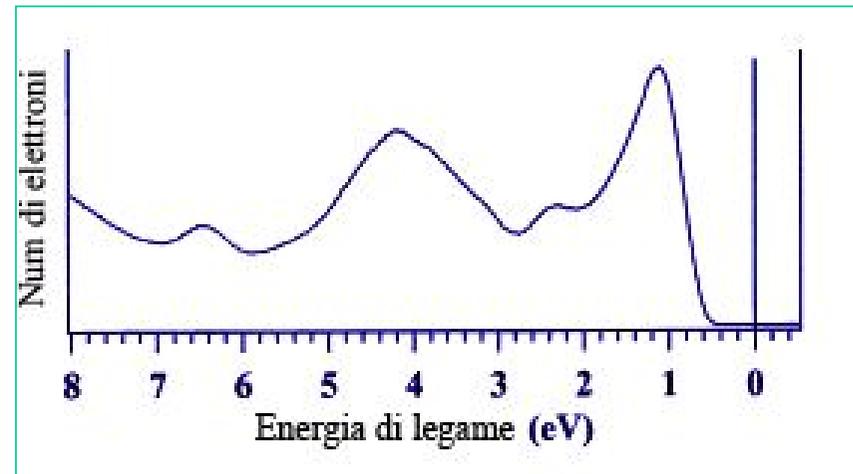


UPS - ULTRAVIOLET PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

SE INVECE DEI RAGGI X VENGONO UTILIZZATI **RAGGI ULTRAVIOLETTI** (UV), CHE HANNO UNA ENERGIA DI QUALCHE DECINA DI ELETTRONVOLT, GLI ELETTRONI FOTOEMESSI SONO QUELLI CHE SI TROVANO NELLA **BANDA DI VALENZA** DEL MATERIALE E IN QUESTO CASO SI POSSONO OTTENERE INFORMAZIONI SULLE **PROPRIETÀ ELETTRONICHE** DEL MATERIALE STESSO, COME PER ESEMPIO SE ESSO È CONDUTTORE O ISOLANTE.



Metallo



Semiconduttore

SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA

IONIZZAZIONE DI UN CAMPIONE DI MOLECOLE CON $h\nu \gg I$ PRODUCE IONI CON UNA DISTRIBUZIONE DI ENERGIE INTERNE.

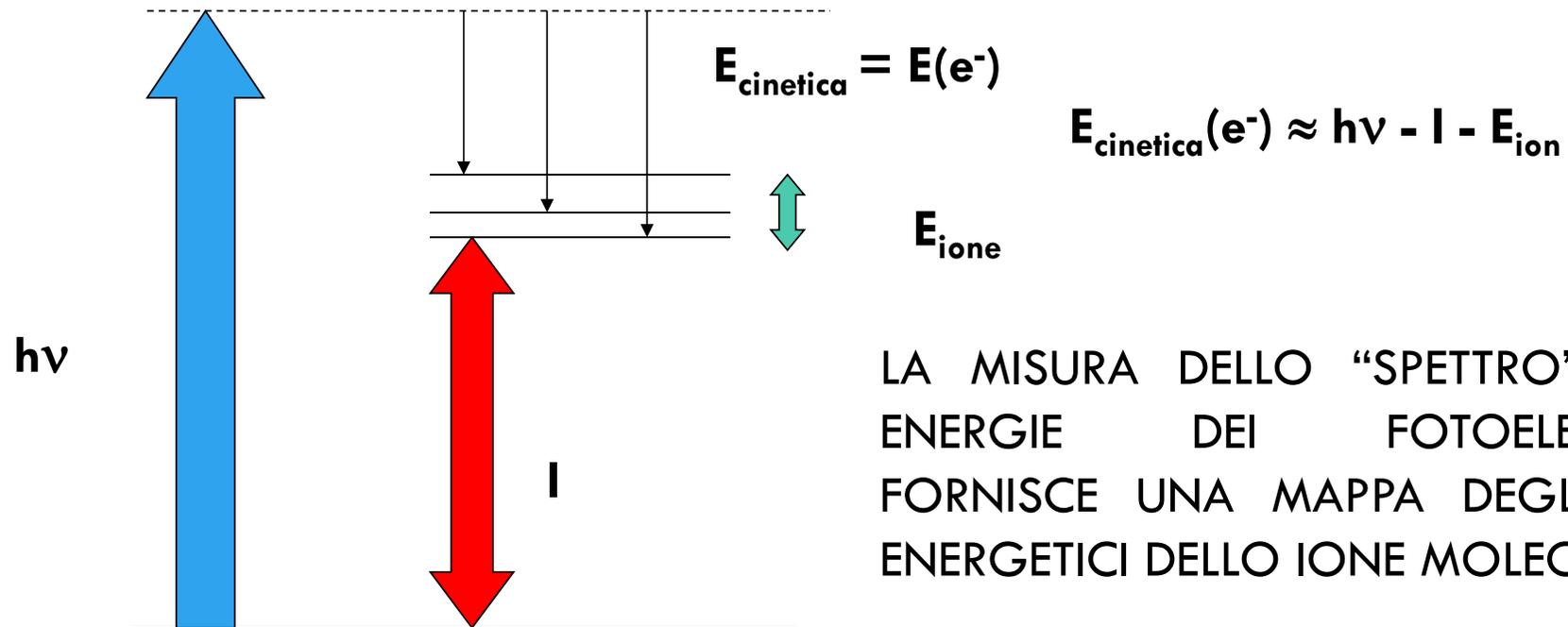
GLI ELETTRONI EMESSI HANNO UN INTERVALLO DI ENERGIE CINETICHE TALI CHE

$$E_K(e^-) \approx h\nu - I - E_{ion}$$

TIPICAMENTE SI USA: $h\nu = 21.22 \text{ eV}$ (He I) $h\nu = 40.81 \text{ eV}$ (He II)

PER LA MAGGIOR PARTE DELLE MOLECOLE $I \approx 10 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$)

SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA



UPS - ULTRAVIOLET PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

LA TECNICA UPS È PARTICOLARMENTE ADATTA A STUDIARE COME SI MODIFICA LA BANDA DI VALENZA DEI MATERIALI DURANTE LA **CRESCITA DI FILM SOTTILI**.

PER ESEMPIO SI PUÒ STUDIARE COME VARIA LA FUNZIONE LAVORO DI UN CAMPIONE E COME SI MODIFICANO I LIVELLI ENERGETICI AL VARIARE DELLO SPESSORE DEL FILM DEPOSITATO.

QUESTE INFORMAZIONI SONO MOLTO UTILI PER COMPRENDERE I **MECCANISMI DI TRASPORTO DEGLI ELETTRONI** ATTRAVERSO LA SUPERFICIE DI SEPARAZIONE (INTERFACCIA) FRA IL SUBSTRATO E IL MATERIALE DEPOSITATO.

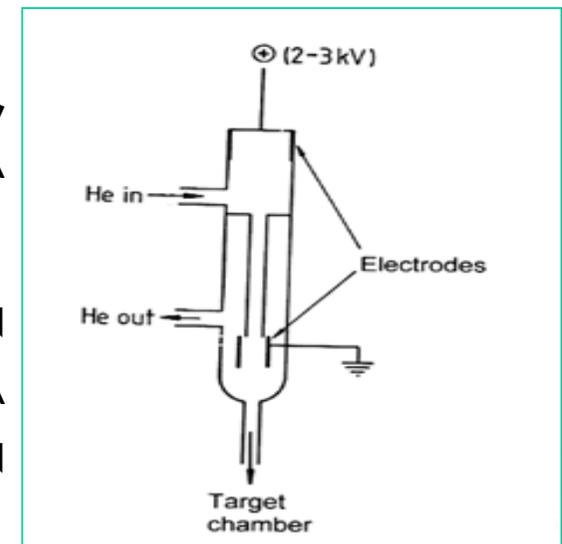
UPS - ULTRAVIOLET PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

SORGENTE: LAMPADA AD ELIO

NEL CASO DI UNA LAMPADA UV IL PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO È SIMILE A QUELLO DELLA SORGENTE A RAGGI X, MA GLI ATOMI ECCITATI UTILIZZATI SONO GENERALMENTE DI ELIO E SI TROVANO SOTTO FORMA GASSOSA.

IL GAS È CONTENUTO IN UN PICCOLO TUBO DI MATERIALE ISOLANTE, COLLEGATO CON LA CAMERA PRINCIPALE, AI CUI CAPI È APPLICATA UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE ELEVATA (QUALCHE KV).

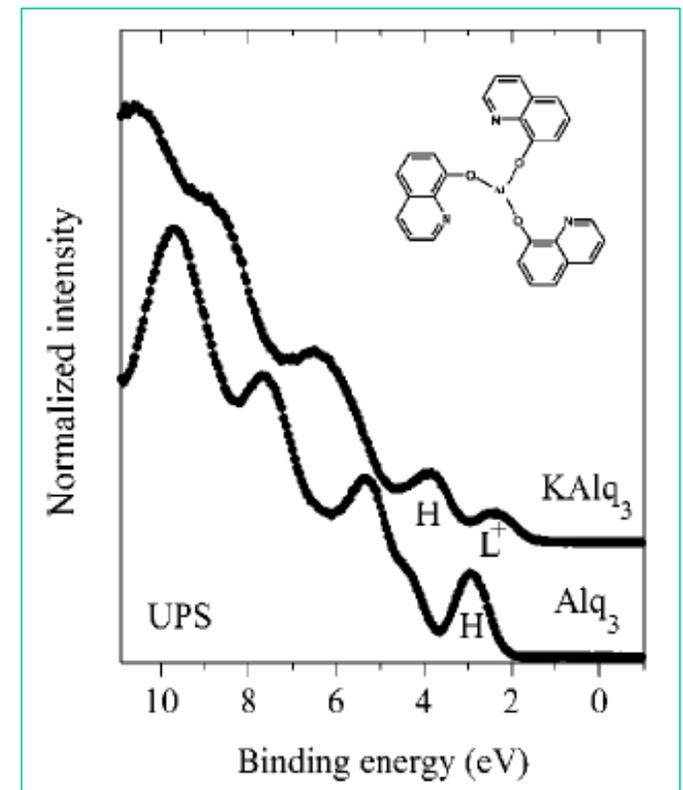
ALL'INTERNO DEL GAS SI PRODUCE UNA SCARICA ELETTRICA (UN PO' COME IN UN TUBO AL NEON) CHE ECCITA GLI ATOMI DI ELIO. LA RADIAZIONE EMESA A CAUSA DELLA DISECCITAZIONE ATOMICA È NELL'ULTRAVIOLETTO ED HA UN ENERGIA TIPICAMENTE DI: $h\nu = 21.22 \text{ eV (He I)}$, $h\nu = 40.81 \text{ eV (He II)}$.

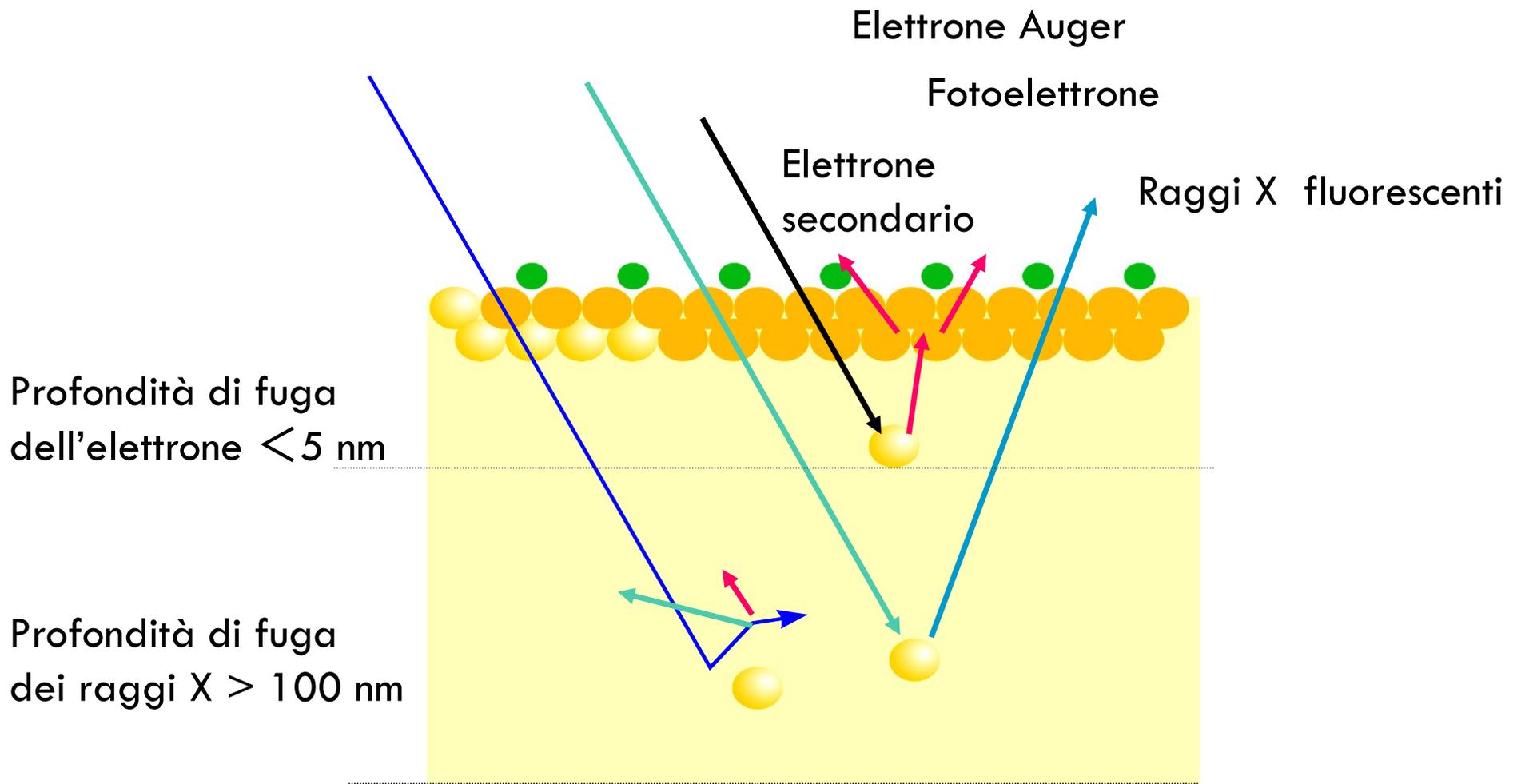


UPS - ULTRAVIOLET PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

SPETTROSCOPIA DELLA BANDA DI VALENZA

- GLI STATI DI VALENZA SONO CARATTERIZZATI DA MINORI ENERGIE DI LEGAME
- DETERMINANO LE PRINCIPALI CARATTERISTICHE CHIMICHE DEI MATERIALI
- PER MATERIALI ORGANICI, È POSSIBILE EVIDENZIARE LE ENERGIE DI LEGAME CARATTERISTICHE DEGLI ORBITALI MOLECOLARI OCCUPATI AD ENERGIA MAGGIORE (**HOMO**)





SPETTROSCOPIA AUGER - AES

OGNI EVENTO DI **FOTOIONIZZAZIONE** È ACCOMPAGNATO DA UN DECADIMENTO DELLE LACUNE DI CORE AL FINE DI DISSIPARE L'ECESSO DI ENERGIA ACQUISTATO DAL SISTEMA IN ESAME CHE PUÒ SVILUPParsi CON DUE DIFFERENTI MODALITÀ, UNA DI TIPO RADIATIVO E UNA NON RADIATIVA.

- **RADIATIVA: FLUORESCENZA DEI RAGGI X**

UN ELETTRONE DI UN LIVELLO ENERGETICO SUPERIORE VA A RIEMPIRE LA LACUNA, CEDENDO L'ENERGIA IN ECCESSO SOTTO FORMA DI UN FOTONE DI LUCE

- **NON RADIATIVA: EMISSIONE AUGER**

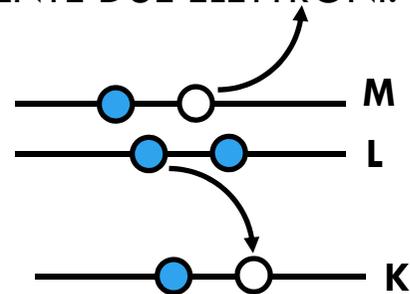
L'ECESSO DI ENERGIA DISPONIBILE DOPO CHE LA LACUNA PUÒ ESSERE TRASFERITA AD UN ALTRO ELETTRONE CHE A SUA VOLTA VIENE EMESSE (GUSCIO SUPERIORE)

LA FLUORESCENZA E L'EMISSIONE AUGER SONO FENOMENI IN COMPETIZIONE TRA LORO.

SPETTROSCOPIA AUGER - AES

L'EMISSIONE DI ELETTRONI AVVIENE DAI LIVELLI DI CORE DEL MATERIALE E SARÀ CARATTERISTICA DEGLI SPECIE CHIMICHE PRESENTI. IL PROCESSO AUGER È **FAVORITO A BASSI NUMERI ATOMICI**, MENTRE AD ALTI NUMERI ATOMICI LA FLUORESCENZA PREVALE.

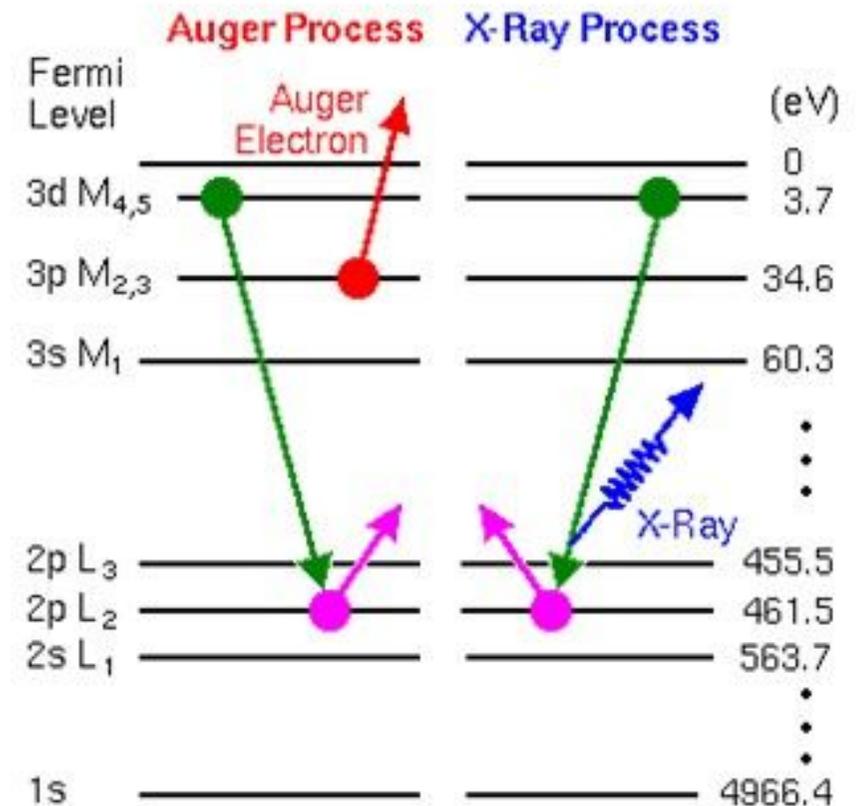
LA CONDIZIONE NECESSARIA PER AVERE EMISSIONE AUGER È LA **PRESENZA DI UNA LACUNA NEL LIVELLO DI CORE** E COINVOLGE CONTEMPORANEAMENTE DUE ELETTRONI.



DURANTE GLI ESPERIMENTI GLI ELETTRONI SECONDARI EMESI IN SEGUITO AL PROCESSO AUGER VENGONO RACCOLTI ED ANALIZZATI AL PARI DEI FOTOELETTRONI, QUINDI NELLO SPETTRO XPS DI UN ELEMENTO COMPAGNONO INEVITABILMENTE LE CARATTERISTICHE SERIE AUGER

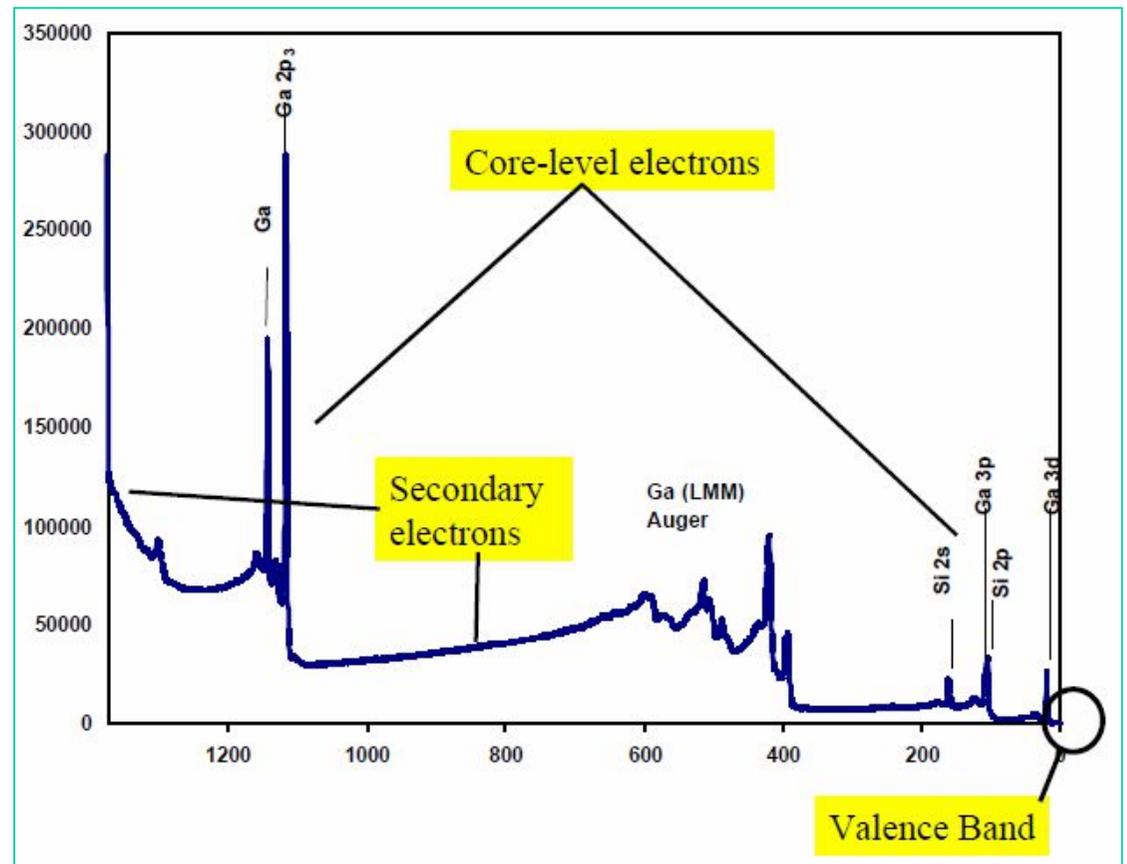
SPETTROSCOPIA AUGER - AES

QUANDO UN ATOMO VIENE COLPITO DA UN ELETTRONE (O DA UN'ALTRA PARTICELLA) CON ENERGIA TRA I 2 KeV E I 50 KeV, UN ELETTRONE DI CORE PUÒ VENIRE ESPULSO, CREANDO UNA LACUNA IN UN ORBITALE INTERNO (AD ES., 1s). DI CONSEGUENZA L'ATOMO RIMANE IN UNO STATO ECCITATO, E LA LACUNA DI CORE VIENE RIEMPITA DA UN ELETTRONE DEGLI ORBITALI ESTERNI. IN QUESTA SITUAZIONE L'ATOMO POSSIEDE ENERGIA IN ECCESSO, CHE PUÒ ESSERE LIBERATA SOTTO FORMA DI RAGGI X (OVVERO FOTONI) O EMETTENDO UN ELETTRONE DEGLI ORBITALI PIÙ ESTERNI, DETTO ELETTRONE AUGER.



PICCHI AUGER NEGLI SPETTRI XPS

I SEGNALI AUGER SONO CARATTERIZZATI DA **MOLTEPLICITÀ** (COINVOLTI PIÙ LIVELLI ALLO STESSO TEMPO) E SONO **SEGNALI PIÙ BASSI E PICCHI ALLARGATI**.

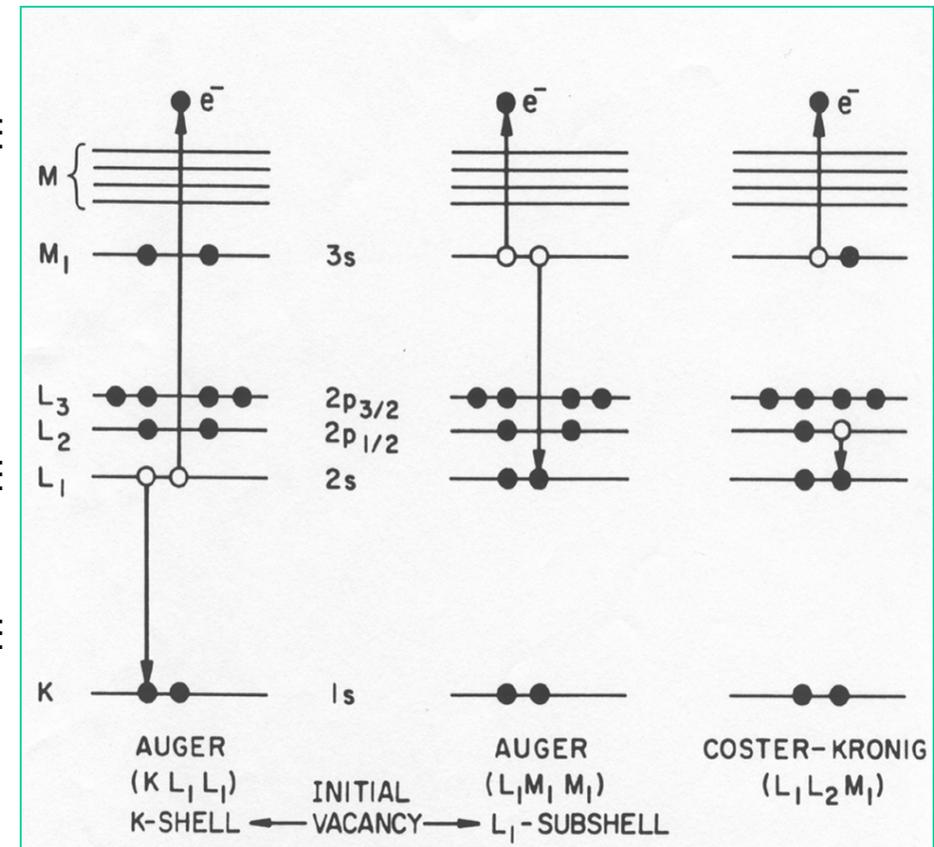


SPETTROSCOPIA AUGER - AES

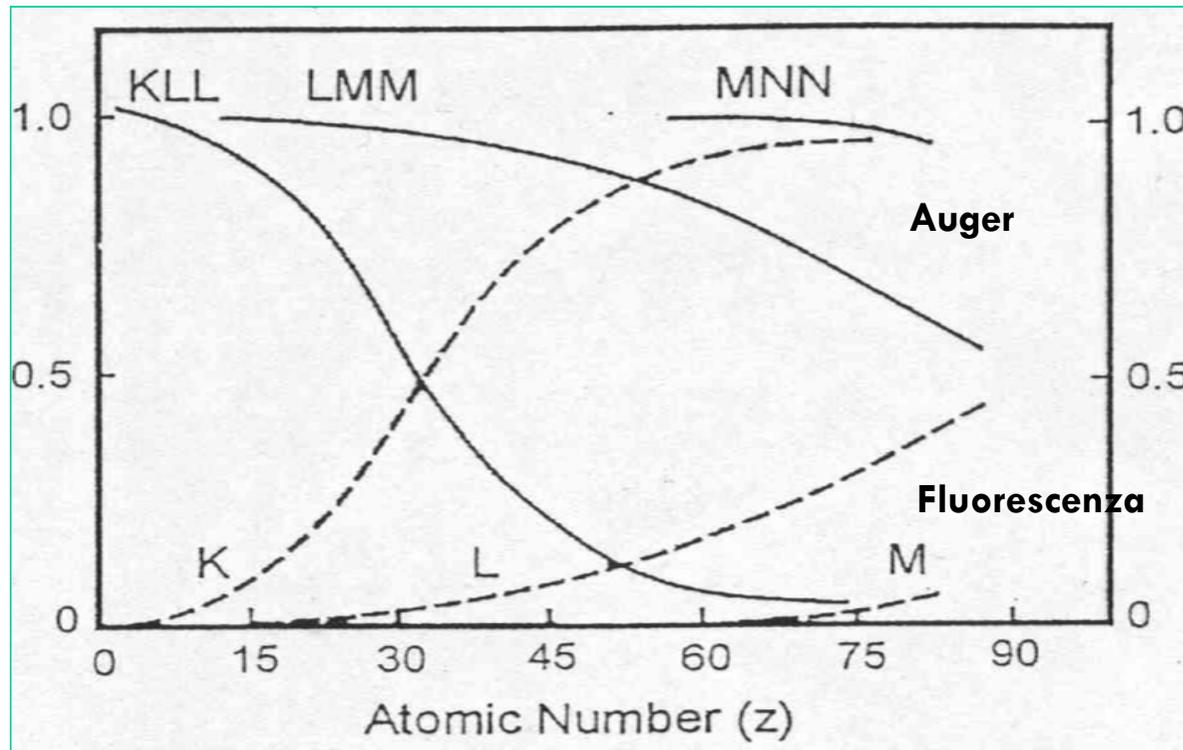
LE TRANSIZIONI AUGER SONO SIMBOLEGGIATE CON TRE LETTERE (NOTAZIONE CARATTERISTICA DEI RAGGI X)

TRE LETTERE (ES.: KLM):

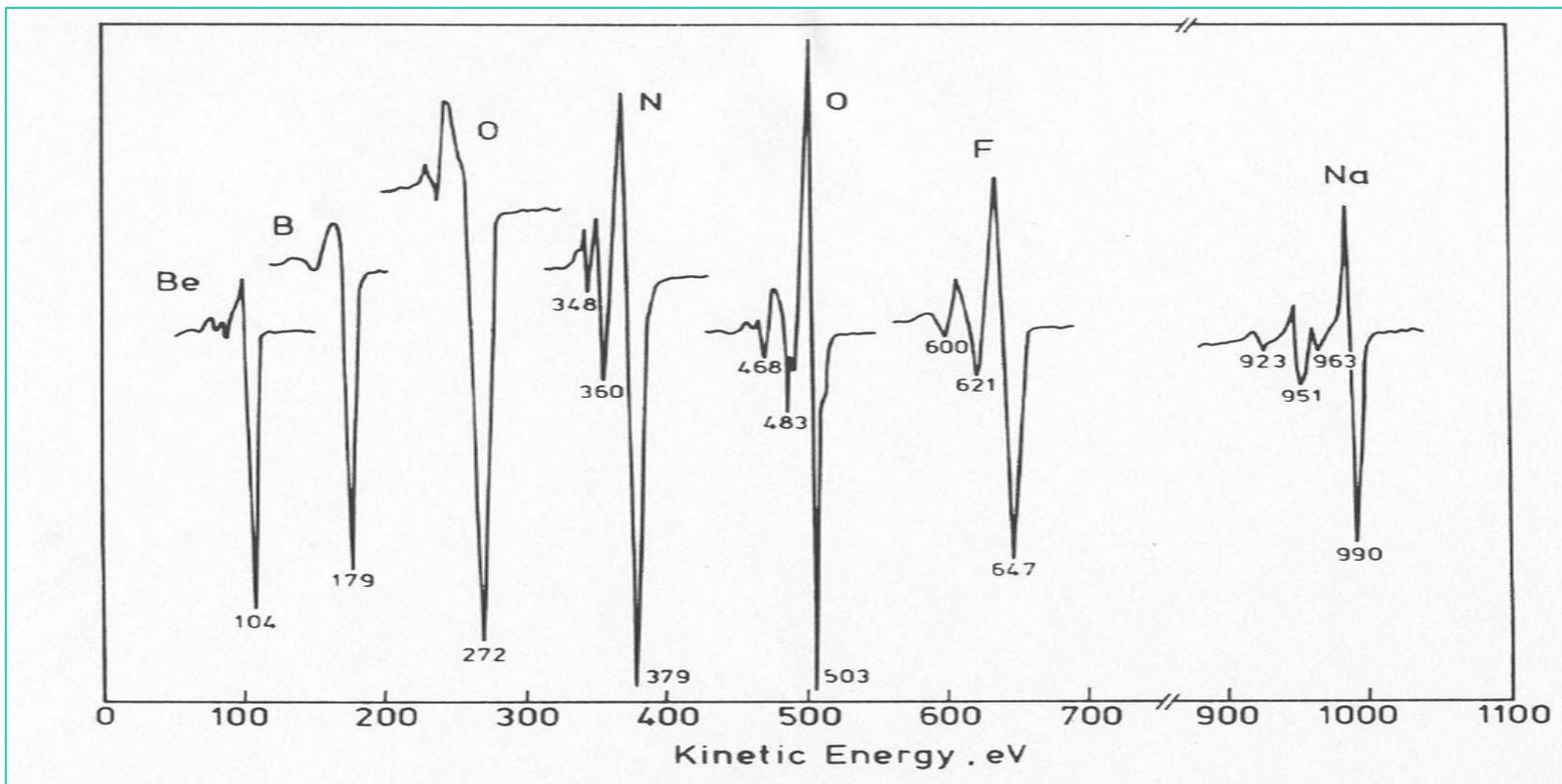
- PRIMA LETTERA (K): LACUNA DI CORE (STATO INIZIALE)
- SECONDA LETTERA (L): LIVELLO INIZIALE DELL'ELETTRONE CHE AVA A RIEMPIRE LA LACUNA DEL CORE
- TERZA LETTERA (M): LIVELLO ENERGETICO DELL'ELETTRONE AUGER EMESSO



AUGER VS FLUORESCENZA



SPETTRI AUGER DI ELEMENTI LEGGERI



VANTAGGI-LIMITI DELLA SPETTROSCOPIA AUGER

LA SPETTROSCOPIA AUGER HA IL VANTAGGIO DI ESSERE APPLICABILE A TUTTI GLI ELEMENTI (ESCLUSO H ED He), E DI AVERE ELEVATA RISOLUZIONE SPAZIALE CHE PERMETTE UNA RAPIDA ANALISI SUPERFICIALE.

L'EMISSIONE AUGER PUÒ ESSERE INDOTTA DA UN FASCIO DI RAGGI X O DA UN FASCIO DI ELETTRONI, MA IN QUESTO CASI IL CAMPIONE PUÒ VENIRE DANNEGGIATO DALL'INTERAZIONE CON IL FASCIO.

- **ENERGIA CINETICA: RICONOSCO IL TIPO DI ELEMENTO PRESENTE**
- **FORMA PICCHI: INDIVIDUO LO STATO CHIMICO DELL'ELEMENTO**
- **INTENSITÀ PICCHI: ANALISI QUANTITATIVA (PIÙ DIFFICILE)**

ALTRE SPETTROSCOPIE DI RAGGI X

- **XAS: SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO DI RAGGI X**

MISURO L'ASSORBIMENTO NEI LIVELLI DI CORE DEL MATERIALE, ED OTTENDO INFORMAZIONI SULLA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ELEMENTI, SUL LORO STATO CHIMICO E SULLA LORO VALENZA.

- **EXAFS (EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE) E NEXAFS (NEAR EDGE X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE)**

SI OTTENGONO INFORMAZIONI SULLA STRUTTURA FINE DEGLI ELEMENTI.

DIFFRAZIONE DI RAGGI X (CENNI)

DIFFRAZIONE DEI RAGGI X

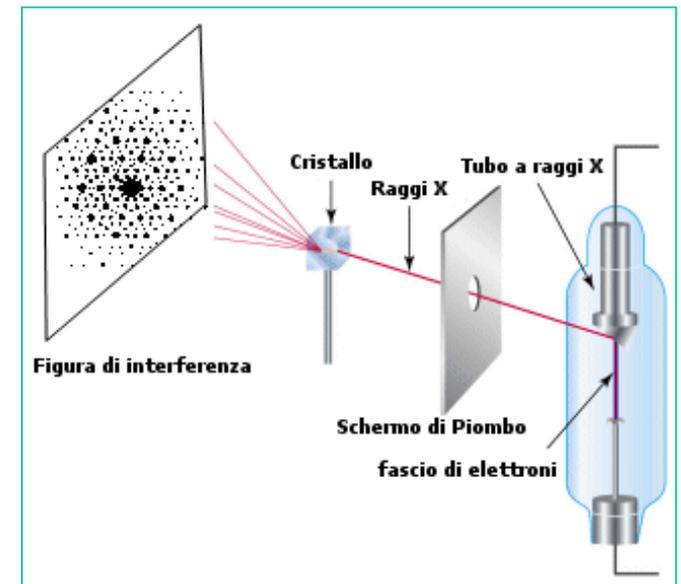
LA DIFFRAZIONE È UNA CARATTERISTICA DEI **MATERIALI CRISTALLINI**.

DALL'INTERAZIONE DI UNA RADIAZIONE A RAGGI X SU UN CAMPIONE CRISTALLINO SI OTTENGONO DEI **PATTERN DI DIFFRAZIONE** (FIGURE DI INTERFERENZA).

LA LUNGHEZZA D'ONDA DEI RAGGI X È DELL'ORDINE DEI **0.1-0.5 Å**.

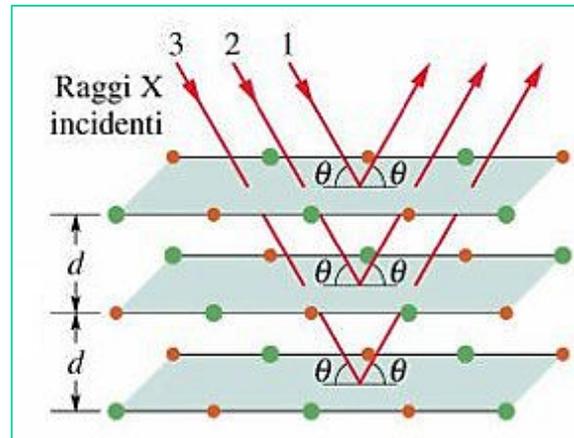
SE IL RETICOLO DEL MATERIALE HA DIMENSIONI PARAGONABILI CON LA λ DELLA RADIAZIONE OGNI ELEMENTO DIFFUSORE EMETTERÀ IN TUTTE LE DIREZIONI.

LUNGO ALCUNE DIREZIONI SI AVRÀ **INTERFERENZA COSTRUTTIVA** E SI FORMERÀ LA FIGURA DI INTERFERENZA.



DIFFRAZIONE DEI RAGGI X

I DIVERSI PIANI DEL CRISTALLO SONO A UNA DISTANZA PROSSIMA A QUELLA DELLA LUNGHEZZA D'ONDA DELLA RADIAZIONE E OGNUNO DI ESSI CONTRIBUISCE ALLA GENERAZIONE DI UN'IMMAGINE (TRASFORMATA) DEL CRISTALLO STESSO.



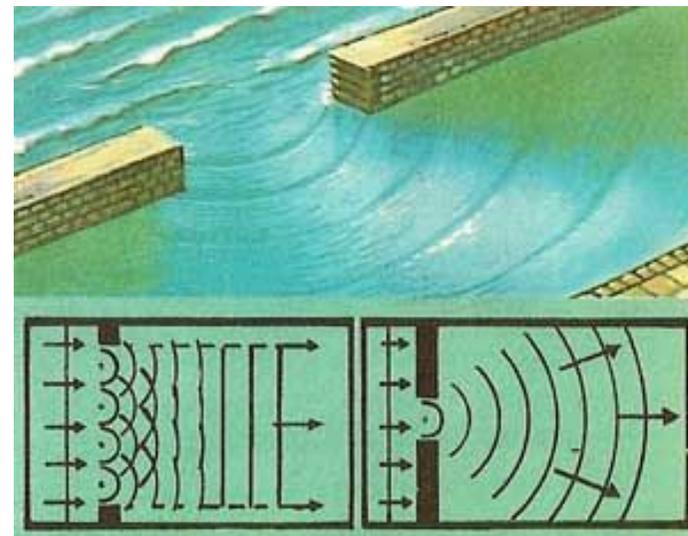
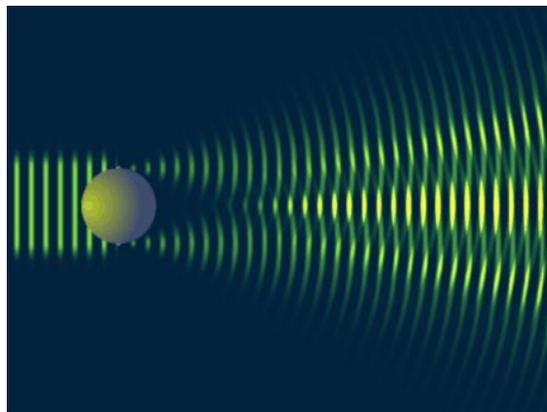
CONSIDERO SOLAMENTE LO **SCATTERING ELASTICO COERENTE**, IN CUI NON SI HA VARIAZIONE DI ENERGIA.

SCATTERING ELASTICO

I FOTONI DELLA RADIAZIONE INCIDENTE VENGONO DEVIATI IN OGNI DIREZIONE DELLO SPAZIO SENZA PERDITA DI ENERGIA (SCATTERING THOMSON).

ESISTE DUNQUE UNA PRECISA RELAZIONE FRA RADIAZIONE INCIDENTE E RADIAZIONE DIFFUSA PER CUI IL PROCESSO VIENE DEFINITO COERENTE.

QUESTO PROCESSO È ALLA BASE DELLA DIFFRAZIONE.



LEGGE DI BRAGG

I RAGGI X VENGONO RIFLESSI SPECULARMENTE DA PARTE DEI PIANI PARALLELI DEGLI ATOMI PRESENTI NEL RETICOLO CRISTALLINO.

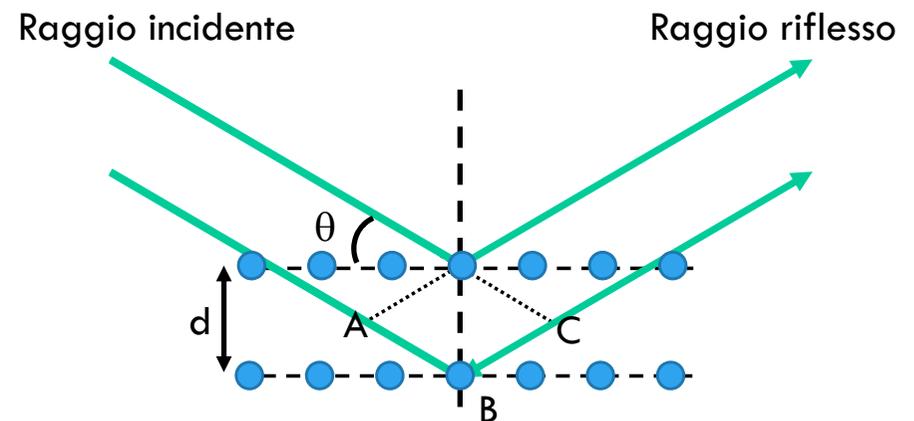
DIFFERENZA DI CAMMINO OTTICO = $AB + BC = 2 d \sin \theta = \lambda$

SI HA INTERFERENZA COSTRUTTIVA QUANDO LA DIFFERENZA DI CAMMINO OTTICO È PARI AD UN NUMERO INTERO DI LUNGHEZZE D'ONDA λ .

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

d = DISTANZA TRA I PIANI

θ = ANGOLO DI INCIDENZA



DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X (XRD)

IL DIFFRATTOMETRO È COMPOSTO DA:

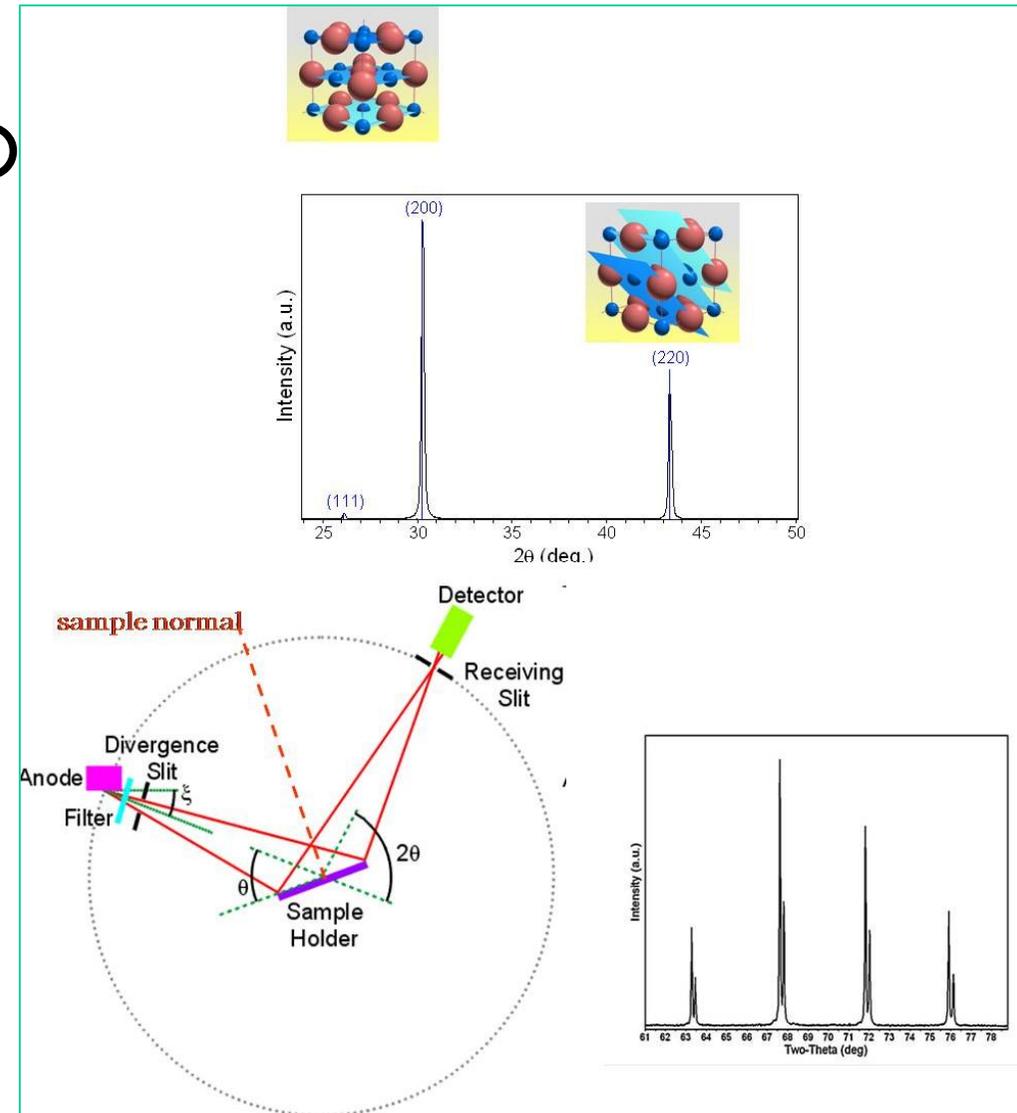
- UN **TUBO A RAGGI X**, CHE FORNISCE LA RADIAZIONE, LA QUALE VIENE MONOCROMATIZZATA E COLLIMATA
- UN **GONIOMETRO** ATTO A POSIZIONARE CRISTALLO E RIVELATORE IN CONDIZIONI PARTICOLARI CHE CONSENTANO LA DIFFRAZIONE
- UN **RIVELATORE DI RADIAZIONE X**, CHE CONSENTE LA MISURAZIONE DELLE INTENSITÀ DIFFRATTE.

GENERALMENTE IL CAMPIONE SI RIDUCE IN POLVERE SOTTILE (1-50 MICRON) E SI POSIZIONA NEL DIFFRATTOMETRO.

SCHEMA DI DIFFRATTOMETRO

CAMMINO DEI RAGGI X IN UN DIFFRATTOMETRO.

- ANODE = SORGENTE DI RAGGI X
- FILTER = FILTRO
- DIVERGENCE SLIT = FENDITURA DI DIVERGENZA
- SAMPLE HOLDER = PORTACAMPIONE DI POLVERI
- RECEIVING SLIT = FENDITURA DI FOCALIZZAZIONE E FENDITURA DI SOLLER



ANALISI XRD

- **SORGENTE: TUBO A RAGGI X** (TUBO CATODICO + ANODO Al, Mg)
- **RIVELATORE**
 - FILM FOTOGRAFICO: ELEVATA ACCURATEZZA RISOLUTIVA, MA SCARSA ACCURATEZZA NELLA MISURA DELL'INTENSITÀ.
 - SCINTILLATORE: MATERIALE CHE EMETTE LUCE QUANDO IRRADIATO CON RAGGI X. UN FOTOMOLTIPLICATORE RIVELA LA LUCE E EMETTE UN PULSO. ACCURATA MISURA DELLE INTENSITÀ ED DELLE POSIZIONI, DIFETTO DI POTER MISURARE UNA SOLA INTENSITÀ DIFFRATTA ALLA VOLTA
 - **RIVELATORI CCD** (CHARGED COUPLE DEVICE): RIVELATORE BIDIMENSIONALE A STATO SOLIDO E DI TIPO QUANTICO LA STESSA "SIMULTANEITÀ" DI UNA LASTRA, CON MIGLIORE MISURA DELLE INTENSITÀ DIFFRATTE. PECCANO IN POTERE RISOLUTIVO, A CAUSA DELLE DIMENSIONI DEI CHIP

IL CAMPIONE PUÒ ESSERE UN **MONOCRISTALLO** (O CRISTALLO SINGOLO PIÙ ADATTO PER L'ANALISI STRUTTURALE) O UN **CAMPIONE POLICRISTALLINO** PIÙ SEMPLICE USATO SOPRATTUTTO PER ANALISI QUALITATIVA E QUANTITATIVA.

DIFFRATTOGRAMMA

- **POSIZIONE DEI PICCHI:** LEGATA AGLI ELEMENTI DELLA CELLA (UN PICCO NON NECESSARIAMENTE CORRISPONDE A UN GRUPPO FUNZIONALE).
- **FORMA DEI PICCHI:** LEGATA ALLA MORFOLOGIA SUPERFICIALE E ALLA PRESENZA O MENO DI RETICOLI CRISTALLINI (SEGNALE MATERIALE AMORFO = GOBBA)

