

Dottorato di Ricerca in Fisica - Tesi per il conseguimento del titolo

IV ciclo

A.A. 1990-1991

**La spettroscopia di assorbimento di raggi X: sviluppo
di un nuovo metodo d'analisi e applicazioni.**

Andrea Di Cicco

Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza"
P.le Aldo Moro 2, 00185 Roma, Italia.

Indirizzo attuale: Dipartimento di Matematica e Fisica, Università degli Studi di Camerino,
Via Madonna delle Carceri, 62032 Camerino (MC), Italia.

Dedico questo lavoro a mio padre Antonio, scomparso prematuramente, che con la sua vita e le sue opere ha costituito il mio costante punto di riferimento umano e guida preziosa nell'attività di ricerca.

INDICE

Introduzione	iii
I) Calcolo ab-initio di spettri di assorbimento X	1
I.1) Scrittura della sezione d'urto.	1
I.2) Sezione d'urto in teoria della diffusione multipla.	3
I.3) Scrittura del contributo strutturale alla sezione d'urto.	11
I.3.1) Regione XANES.	12
I.3.2) Regione EXAFS.	13
I.4) Stato finale in approssimazione di Muffin-Tin.	15
I.4.1) Generalità, parte Coulombiana del potenziale.	16
I.4.2) Trattazione degli effetti di scambio e correlazione.	19
I.5) Limiti dell'approssimazione "one-electron"	24
I.5.1) Effetti a molti corpi.	25
I.5.2) Fotoeccitazione di due elettroni.	27
II) Analisi strutturale degli spettri di assorbimento di raggi X.	32
II.1) Analisi EXAFS tradizionale.	32
II.2) Metodi avanzati di analisi EXAFS.	36
II.2.1) Uso di potenziali complessi.	37
II.2.2) Relazione tra struttura e segnale EXAFS.	38
II.2.3) Calcolo effettivo per un "cluster".	42
II.2.4) Media configurazionale.	49
II.3) Programmi per l'analisi EXAFS: GNXAS.	53
II.3.1) CRYMOL: determinazione del "cluster".	53
II.3.2) PHAGEN: calcolo dei "phase-shifts".	54
II.3.3) GNPEAK: divisione in "picchi" del segnale.	55
II.3.4) GAMCAL: calcolo dei contributi propri.	55
II.3.5) FITHEO: "fit" dei dati sperimentali.	57

III) EXAFS su sistemi dalla struttura nota.	65
III.1) Molecole semplici.	65
III.1.1) Calcolo del segnale modello di molecole tetraedriche.	66
III.1.2) Analisi dei dati EXAFS delle molecole Si(X) ₄ (X=Cl,F,CH ₃).	70
III.2) Strutture periodiche.	81
III.2.1) Spettroscopia di assorbimento X su superconduttori ad alta temperatura critica.	83
III.2.2) Il caso dei superconduttori della classe Bi ₂ Sr ₂ Ca _{1-x} Y _x Cu ₂ O _{≈8} ; la struttura.	85
III.2.3) Analisi dei dati EXAFS del Bi ₂ Sr ₂ Ca _{1-x} Y _x Cu ₂ O _{≈8} .	89
IV) I sistemi disordinati: la spettroscopia di assorbimento X come sonda della funzione di distribuzione a tre corpi.	101
IV.1) Struttura dei sistemi disordinati: oltre la funzione di distribuzione di coppia.	
IV.1.1) Cenni di teoria della struttura dei sistemi disordinati.	101
IV.1.2) Unicità della spettroscopia di assorbimento per investigare la funzione di distribuzione a tre corpi.	104
IV.2) Il caso del silicio amorfo.	107
IV.2.1) Modelli per il silicio amorfo.	107
IV.2.2) Analisi EXAFS del silicio amorfo.	111
IV.3) I metalli liquidi con basso punto di fusione: il caso del gallio.	117
IV.3.1) Proprietà fisiche del gallio. Una discussione sulla struttura.	117
IV.3.2) Preparazione dell'esperimento di assorbimento di raggi X.	123
IV.3.3) Discussione dei risultati ottenuti sul Ga. Il gallio superraffreddato.	128
Conclusioni.	155
Appendici	
1) Termine di autoenergia	157
2) Funzioni di distribuzione	161
3) Analisi statistica dei dati di assorbimento di raggi X	164
Ringraziamenti	

INTRODUZIONE

La spettroscopia di assorbimento di raggi X è una tecnica sperimentale per l'indagine della struttura della materia oggi molto diffusa. Lo sviluppo di questo tipo di spettroscopia è stato strettamente legato alla sempre crescente disponibilità di anelli d'accumulazione di elettroni o positroni dedicati almeno parzialmente all'uso della radiazione di sincrotrone.

Le caratteristiche peculiari della radiazione di sincrotrone consentono infatti di acquisire rapidamente misure della sezione d'urto di assorbimento di raggi X in funzione dell'energia caratterizzate da un alto rapporto segnale-rumore.

La semplicità di principio della tecnica ha portato ad accumulare in circa venti anni di attività sperimentale una ricchissima casistica di applicazioni ai più disparati materiali: solidi cristallini ed amorfi, liquidi, soluzioni, molecole biologiche, gas ed altro ancora.

Parallelamente allo sviluppo dell'attività sperimentale c'è stato un grande lavoro per elaborare delle teorie adeguate all'analisi delle misure di assorbimento.

La sezione d'urto d'assorbimento di raggi X mostra delle oscillazioni che si estendono in un'ampia zona di energie dopo una prescelta soglia atomica profonda (in letteratura ciò va sotto il nome di EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Queste oscillazioni sono legate alla struttura atomica intorno agli atomi fotoassorbitori. In analogia al fattore di struttura $S(q)$ della diffrazione, si definisce perciò un termine strutturale $\chi(k)$ dell'EXAFS.

Il fenomeno fisico che sta alla base delle oscillazioni del termine strutturale $\chi(k)$ è l'interazione del fotoelettrone generato nel processo di assorbimento con gli atomi circostanti. Il fotoelettrone diventa una sonda *locale* che a causa delle energie in gioco interagisce *fortemente* con la materia. Si vede perciò che la spettroscopia di assorbimento di raggi X è in grado di fornire informazioni sulla struttura locale attorno ad un dato sito fotoassorbitore senza necessità di avere ordine a lungo raggio.

La prima interpretazione del processo è stata di trattare l'interazione del fotoelettrone con la materia in uno schema di diffusione singola di onde piane. Una tecnica di analisi dei dati basata su questa interpretazione semplificativa è stata usata per molti anni nell'analisi dei dati di assorbimento X. In questo schema si può invertire il segnale strutturale $\chi(k)$ per avere informazioni sulla funzione di distribuzione di coppia.

Più recentemente è stato possibile dimostrare l'esistenza di consistenti effetti di diffusione multipla che rendono più complessa l'interpretazione dei dati sperimentali. Allo stesso tempo lo studio di questi effetti consente in linea di principio di ottenere informazioni sulle funzioni di distribuzione a più di due corpi. Si capisce come questo sia importante in special modo nello studio dei sistemi disordinati, dove le conoscenze

strutturali dovute alle tecniche "standard" si fermano alla funzione di distribuzione di coppia.

All'inizio del presente lavoro di tesi era possibile disporre di calcoli piuttosto sofisticati di diffusione multipla che si potevano confrontare con i dati sperimentali. Questi calcoli saranno qui chiamati "ab-initio" nel senso che presuppongono soltanto la conoscenza della geometria e delle specie chimiche presenti in un determinato "modello" strutturale, senza richiedere l'uso di parametri empirici.

La ricerca condotta dall'autore, che si inserisce nel contesto sopra accennato e si è avvalsa dell'importante apporto di alcuni collaboratori, è nata principalmente con due obiettivi: 1) lo sviluppo di un metodo d'analisi dei dati EXAFS che, usando calcoli di diffusione multipla, potesse raggiungere un accordo quantitativo con le sezioni d'urto d'assorbimento X misurate; 2) l'applicazione di questo metodo a sistemi disordinati dove le informazioni sulle funzioni di distribuzione di ordine superiore risultano d'interesse fondamentale.

Il primo obiettivo nasce con l'intento di superare i limiti delle tecniche di analisi dei dati correnti includendo in modo appropriato i termini di diffusione multipla. Il nuovo metodo d'analisi mette in luce, come vedremo, la relazione tra struttura, rappresentata dalle funzioni di distribuzione a più corpi, ed il segnale $\chi(k)$, rappresentato dai contributi di diffusione multipla. Il calcolo di questi contributi è attuato attraverso calcoli "ab-initio" piuttosto sofisticati in cui si tiene conto anche delle interazioni anelastiche del fotoelettrone con la materia. L'analisi del segnale sperimentale è realizzata attraverso una procedura di minimizzazione, nello spazio dei parametri strutturali, dello scarto con il segnale modello di diffusione multipla. I contributi di diffusione multipla sono sottoposti alla media configurazionale appropriata per la geometrie considerate.

Il raggiungimento del primo obiettivo della ricerca è stato conseguito applicando questo nuovo metodo d'analisi dei dati EXAFS, denominato GNXAS, ad un certo numero di sistemi dalle caratteristiche strutturali note e verificando la correttezza dei risultati ottenuti. In questa tesi vengono descritte alcune applicazioni di questo tipo a sistemi molecolari e cristallini.

Il secondo obiettivo nasce dalla peculiarità della sensibilità di questa tecnica alla funzione di distribuzione a tre corpi. L'assorbimento di raggi X si propone infatti come l'unica tecnica sperimentale in grado di fornire informazioni sulla distribuzione a tre corpi nel caso di sistemi disordinati. La prima applicazione presentata dimostra come sia possibile estrarre i parametri del primo "picco" della funzione di distribuzione a tre corpi nel caso del silicio amorfo. Questo è stato cronologicamente il primo sistema al quale è stato applicato il metodo generale d'analisi qui presentato. Una seconda applicazione

originale è stata eseguita su di un metallo liquido (il gallio) ed è presentata a completamento dell'indagine sui sistemi disordinati.

Questi due lavori dimostrano che è effettivamente possibile studiare la funzione di distribuzione a tre corpi attraverso la spettroscopia d'assorbimento X. Esse rappresentano un passo decisivo verso il raggiungimento del secondo obiettivo proposto.

L'esposizione è articolata in quattro capitoli divisi a loro volta in paragrafi e sottoparagrafi.

Il primo capitolo è dedicato alla presentazione della teoria della diffusione multipla che sta alla base del calcolo da principi primi della sezione d'urto d'assorbimento X da soglie profonde. Si discutono i criteri di validità dello sviluppo in serie di diffusione multipla e la connessione con le quantità strutturali. Viene presentata in dettaglio la costruzione del potenziale di Muffin-Tin e la trattazione degli effetti di scambio-correlazione dell'elettrone nello stato finale. Viene descritto l'uso di termini di autoenergia complessi e dipendenti dall'energia, che includono appropriatamente effetti anelastici e di scambio. I limiti dell'approssimazione di singolo elettrone sono presentati a fine capitolo.

Il secondo capitolo contiene l'esposizione del nuovo metodo d'analisi di raggi X proposto in questa tesi. Vengono evidenziati i limiti delle tecniche tradizionali. Vengono descritte le motivazioni teoriche che stanno alla base del nuovo metodo d'analisi. Si riporta in dettaglio lo schema completo dei calcoli necessari allo svolgimento dell'analisi degli spettri d'assorbimento X. Viene dato particolare risalto alla relazione tra EXAFS e funzioni di distribuzione ed al modo di eseguire la media configurazionale dei segnali di diffusione multipla. Una descrizione completa dell'insieme dei programmi che eseguono realmente l'analisi strutturale è data a fine capitolo. Particolare attenzione è rivolta alla descrizione del programma di "fit" che determina i parametri strutturali dai dati sperimentali.

Nel terzo capitolo sono riportate alcune applicazioni di "prova" che testimoniano la precisione dell'analisi eseguita nell'ambito del metodo d'analisi proposto. Nel primo paragrafo vengono analizzate misure di gas di molecole tetraedriche. Viene evidenziata la necessità di tenere conto di eccitazioni a due elettroni e dei vari contributi di diffusione multipla. Si mostra anche la possibilità di ottenere informazioni, di precisione paragonabile ai dati di diffrazione, sulla distribuzione di coppia. Si riportano anche determinazioni della funzione di distribuzione a tre corpi. Nel secondo paragrafo viene trattato il caso di sistemi periodici. Si fa cenno al caso di strutture cristalline semplici (caso del rame). Viene trattato in dettaglio il caso di una classe particolare di superconduttori ad alta temperatura critica, dove possono essere estratti parametri

strutturali locali di un certo interesse. Anche in questo caso si trova un buon accordo con i dati di diffrazione.

Il quarto capitolo è dedicato alle applicazioni più interessanti del nuovo metodo d'analisi: i sistemi disordinati. Il primo paragrafo illustra in dettaglio le motivazioni dell'interesse di un'indagine EXAFS di sistemi disordinati. L'applicazione al silicio amorfo è presentata nel secondo paragrafo. Le informazioni strutturali derivate dai dati sperimentali vengono paragonate con i dati ricavabili da modelli della struttura del silicio amorfo. Segue la discussione dei dati ricavati sulla funzione di distribuzione a tre corpi e mostrato il confronto con i risultati della diffrazione. Altri risultati su campioni diversi di silicio amorfo sono riportati a fine paragrafo. Il terzo paragrafo riporta una relazione preliminare, non pubblicata, su una serie di esperimenti EXAFS eseguiti su metalli allo stato liquido. Viene esaminato in dettaglio il caso del gallio, che è stato misurato in fase cristallina, liquida e nello stato superraffreddato. È riportata la descrizione della preparazione dei campioni e dell'esecuzione delle misure, che ha richiesto un consistente impegno sperimentale. Viene commentata la qualità e l'estensione in energia delle misure a paragone con i dati esistenti di diffrazione. A conclusione di paragrafo è riportata l'analisi preliminare dei dati delle misure, confrontati con i modelli correnti delle strutture cristalline del gallio (sistema polimorfo). Si evidenzia l'esistenza di un segnale misurabile dovuto alla distribuzione a tre corpi in grado di chiarire alcune caratteristiche dell'ordine locale nella fase liquida.

Si è voluto chiudere il lavoro con un paragrafo di conclusioni.

Qui sono brevemente riassunti i risultati ottenuti, la loro portata in un contesto più generale e le prospettive future di questo lavoro.

Capitolo I - Calcolo *ab-initio* di spettri di assorbimento X

In questo capitolo viene presentato lo schema di calcolo della sezione d'urto di assorbimento dei raggi X in prossimità delle soglie profonde di fotoionizzazione. La panoramica qui presentata ha lo scopo di fornire gli strumenti necessari alla comprensione degli sviluppi recenti della spettroscopia XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) presentati in questa tesi. Vengono trattati con qualche dettaglio alcuni aspetti della teoria che solo recentemente sono stati utilizzati per l'interpretazione dei dati. L'ampia bibliografia di fine capitolo consente comunque un approfondimento dei temi che non è possibile trattare con completezza in questa sede.

I.1) Scrittura della sezione d'urto.

Il processo d'interazione tra un fotone X e la materia si descrive efficacemente utilizzando l'hamiltoniana d'interazione fermata al primo ordine perturbativo $H_{int} = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$. Il punto di partenza è rappresentato dalla cosiddetta "regola d'oro" che permette di calcolare la probabilità per unità di tempo di osservare una transizione del sistema da uno stato iniziale $|i\rangle$ ad un insieme di stati finali $|f\rangle$:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(-E_f + E_i)$$

dove E_i è l'energia totale della configurazione iniziale ed E_f è l'energia totale di quella finale.

Per raggi X di energia non troppo elevata l'approssimazione di dipolo è soddisfatta e l'espressione per la sezione d'urto di assorbimento di radiazione elettromagnetica diventa (unità atomiche di Rydberg):

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle f | \underline{\epsilon}^* \cdot \sum_{i=1}^N \underline{r}_i | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (I.1)$$

dove $\alpha = 1/137$ è la costante di struttura fine, ω è l'energia del fotone, $|i\rangle$ ed $|f\rangle$ sono stati del sistema ad n -elettroni nella configurazione iniziale (stato fondamentale) e finale (stato eccitato).^{1,2,3,4}

La funzione δ proviene dall'assunzione che lo stato finale abbia vita media infinita. Per transizioni a stati legati essa è rimpiazzata da una Lorentziana di larghezza $\Gamma \approx \hbar/\tau$ mentre per transizioni a stati del continuo si deve adottare una densità degli stati finali $N(E)$.

Una maniera semplice di esprimere la sezione d'urto è di considerare la cosiddetta approssimazione "one-electron", nella quale agli stati a molti elettroni vengono sostituite funzioni d'onda di singolo elettrone calcolate in un potenziale efficace. Questa sostituzione è giustificata dall'osservazione sperimentale della $\sigma(\omega)$, che mostra l'esistenza di definite soglie di assorbimento la cui energia corrisponde a quella degli autovalori degli orbitali atomici ottenuti con calcoli autoconsistenti. E' perciò naturale associare le soglie di assorbimento all'apertura di canali di eccitazione di un singolo elettrone dai livelli profondi di "core" ai primi stati non occupati.

Un'espressione per la sezione d'urto in approssimazione "one-electron" si ottiene adottando il naturale approccio di particelle indipendenti e perciò sostituendo le funzioni d'onda a molti corpi $|i\rangle$ ed $|f\rangle$ con determinanti di Slater in cui si esplicitano le funzioni d'onda di singolo elettrone stato iniziale e finale.⁵

Si ha allora⁶ per lo stato iniziale:

$$|i\rangle = \sqrt{N!} \sum_n c_n \hat{A} \{ \phi_c(\underline{r}) \Phi_n^{N-1}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N-1}) \}$$

dove $\phi_c(\underline{r})$ è la funzione d'onda del livello di 'core', Φ_n^{N-1} è il determinante di Slater dei rimanenti N-1 elettroni, \hat{A} è l'operatore di antisimmetrizzazione ($\hat{A} = \hat{A}^2$):

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}$$

e la somma in n è eseguita sulle differenti configurazioni iniziali.

Per lo stato finale si ha un'espressione analoga:

$$|f\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} \{ \sum_\alpha \phi_f^\alpha(\underline{r}) \Phi_{f,\alpha}^{N-1}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N-1}) \}$$

dove ϕ_f^α è la funzione d'onda del fotoelettrone nello stato finale, $\Phi_{f,\alpha}^{N-1}$ è il determinante di Slater dei restanti N-1 elettroni nello stato eccitato (una buca in un livello profondo), la somma in α è compiuta sulle diverse configurazioni finali (date ad esempio in accoppiamento LS).

Andando ora a sostituire le espressioni trovate nella formula per la sezione d'urto si trova un elemento di matrice piuttosto complesso che dà luogo a vari termini. Nello schema dell'approssimazione "sudden" (vedi Par. I.6.1) si definisce un set di N-1 elettroni "passivi" che non partecipano al fenomeno di fotoassorbimento, mentre il solo elemento di matrice diverso da zero è quello della transizione principale che coinvolge lo stato di 'core' $\phi_c(\underline{r})$.^{7,8}

Assumendo per semplicità una sola configurazione di stato iniziale, si arriva così alla seguente espressione per la sezione d'urto:⁶

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f \left| \sum_\alpha \langle \phi_f^\alpha(\underline{r}) | \underline{\varepsilon}^* \underline{r} | \phi_c(\underline{r}) \rangle S_{\alpha 0} \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i)$$

dove compare un elemento di matrice "one-electron" ed un integrale di sovrapposizione:

$$S_{\alpha 0} = \langle \Phi_{f,\alpha}^{N-1}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N-1}) | \Phi_G^{N-1}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N-1}) \rangle$$

che rappresenta la probabilità che lo stato finale 'rilassi' nella particolare configurazione α .

Nel limite in cui vi sia un sola configurazione dominante nello stato finale si arriva a scrivere l'usuale formula "one-electron":

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_f |\langle \phi_f(\underline{r}) | \underline{\varepsilon}^* \underline{r} | \phi_c(\underline{r}) \rangle|^2 |S_0|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (I.2)$$

in cui il fattore $|S_0|^2$ rappresenta una riduzione dell'ampiezza effettiva del canale principale di eccitazione dovuta al rilassamento degli elettroni 'passivi' nello stato finale. Generalmente si ha⁹ $|S_0|^2 \approx 0.8-1$, con una dipendenza debole dall'energia nella regione di alte energie, perciò il calcolo effettivo della sezione d'urto si esegue usualmente considerando il solo elemento di matrice e introducendo $|S_0|^2$ come parametro empirico. La formula (I.2) rappresenta il punto di partenza dei calcoli ab-initio di sezioni d'urto presentati in questa tesi.

I.2) Sezione d'urto in teoria della diffusione multipla.

Il calcolo diretto dell'espressione (I.2) consiste di fatto nella valutazione dell'elemento di matrice di dipolo che essa contiene. Lo stato iniziale $\phi_c(\underline{r})$ è dato banalmente dalla funzione d'onda 1s nel caso di soglie K, 2s (soglie L_1), e così via. Lo stato finale $\phi_f(\underline{r})$ sarà un'autofunzione dello spettro continuo di energia $E_f = \hbar\omega - E_e$ (dove E_e è l'energia della soglia).

E' ben noto che spettri di assorbimento di atomi aggregati (molecole e stato condensato) presentano delle caratteristiche modulazioni della sezione d'urto, chiamate EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), mentre spettri di atomi isolati (gas monoatomici) presentano un' andamento dolce della sezione d'urto d'assorbimento (vedi Fig.I.1, I.2).

Queste oscillazioni sono solo un'effetto di stato finale che risente della configurazione degli atomi vicini al fotoassorbitore. E' chiaro dunque che vi è la possibilità di estrarre informazioni sulla struttura atomica locale. Inoltre l'informazione sarà anche selettiva sullo specifico sito nel quale è situata la particolare specie chimica scelta come atomo fotoassorbitore, essendo le soglie profonde caratteristiche di ciascuna specie atomica. L'analisi delle sezioni d'urto si esegue normalmente considerando le oscillazioni

percentuali $\chi(k)=[\alpha(\omega)-\alpha_0(\omega)]/\alpha_0(\omega)$ del coefficiente di assorbimento in funzione del momento del fotoelettrone $\hbar k = \sqrt{2m(\hbar\omega - E_e)}$ ($\alpha(\omega)=n\sigma(\omega)$, dove n è la densità di centri fotoassorbitori, $\alpha_0(\omega)$ rappresenta l'assorbimento atomico). Il "fattore di struttura" $\chi(k)$ dell'EXAFS differisce dall'analogo $S(q)$ della diffrazione in quanto qui l'accoppiamento è dato non dal fotone ma dal fotoelettrone uscente, che è in grado di interagire fortemente con la materia. Questo spiega anche la natura "locale" dell'informazione strutturale perchè le dimensioni del "cluster" di atomi che si deve considerare sono limitate dalla vita media dello stato finale.

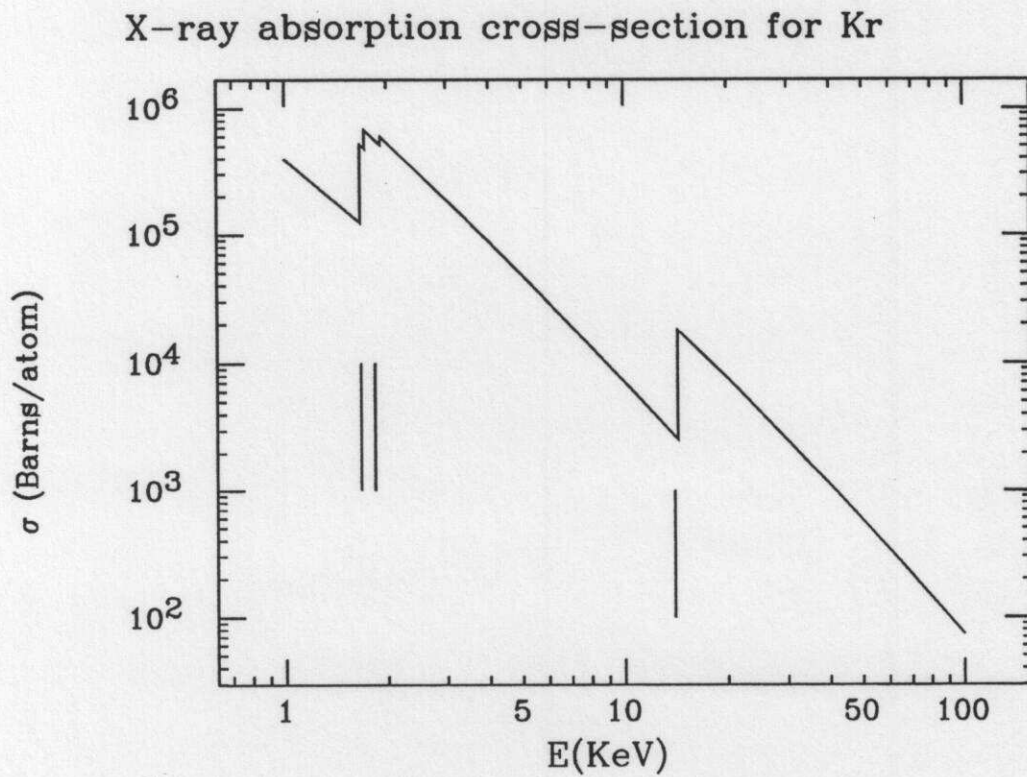


Fig.I.1 Sezione d'urto d'assorbimento per l'atomo di Kr, sono evidenti le soglie K, L etc.

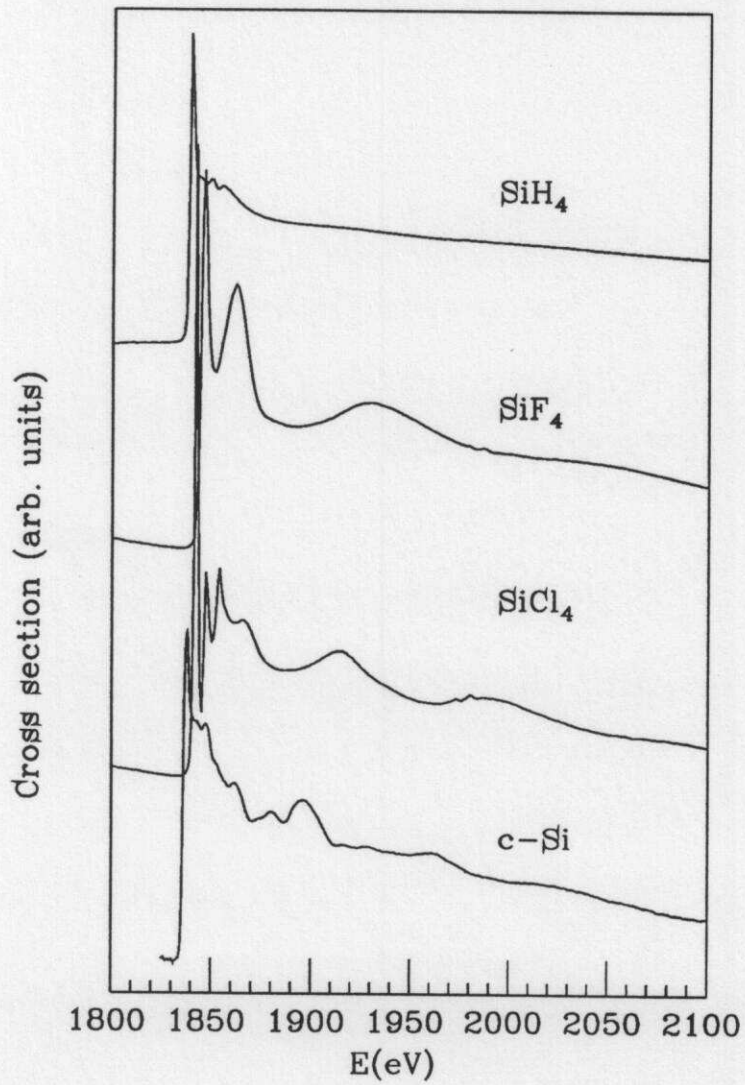


Fig.I.2 Soglia K del Si nel Silano (SiH_4), tetrafluoruro (SiF_4) e tetracloruro di Silicio (SiCl_4), silicio cristallino (c-Si).

In letteratura sono riportati diversi schemi di calcolo della sezione d'urto che usano la teoria della diffusione, il formalismo delle funzioni di Green, e la struttura a bande (nel caso di sistemi cristallini).⁴ In questa sede saranno date le nozioni fondamentali del calcolo nell'ambito della teoria delle funzioni di Green richiamandoci a concetti di teoria della diffusione quando necessario.

Formalmente la funzione di Green per un sistema descritto da una hamiltoniana H può essere scritta come:

$$G(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H - i\eta} = PP\left(\frac{1}{E - H}\right) + i\pi\delta(E - H)$$

dove con PP si intende la Parte Principale della singolarità.

Nella sezione d'urto di assorbimento di raggi X descritta dalla formula (I.2) compare la funzione δ di conservazione dell'energia che può essere espressa come:

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \Im \frac{1}{E_i + \hbar\omega - E_f - i\eta} = \frac{1}{\pi} \Im G(E_i + \hbar\omega)$$

dove compare la funzione di Green calcolata all'energia dello stato finale del fotoelettrone.

Sfruttando la relazione di chiusura si ha:

$$\sum_f |f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle f| = \frac{1}{\pi} \Im G(E_i + \hbar\omega)$$

e si può scrivere la sezione d'urto tramite la funzione di Green:

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \Im \langle i | (\boldsymbol{\varepsilon}^* \cdot \mathbf{r}') \frac{1}{\pi} G(E_i + \hbar\omega) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle \quad (I.3)$$

dove $|i\rangle$ è lo stato iniziale (livello profondo) di singola particella e la funzione di Green può essere scritta esplicitamente come:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E_i + \hbar\omega) = \sum_f \int \dots \int \prod_{i=1}^{N-1} d^3 r_i \prod_{i=1}^{N-1} d^3 r'_i \Phi_G^{N-1*}(\vec{r}, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{N-1}) \cdot \frac{\Phi_f^{N*}(\vec{r}', \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{N-1}) \Phi_f^N(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1})}{E_f - \hbar\omega - E_f - i\eta} \cdot \Phi_G^{N-1}(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1})$$

Questa è la funzione di Green di singola particella che descrive la propagazione di una "quasi-particella" (fotoelettrone) nello stato finale di energia E_f dal punto \mathbf{r} al punto \mathbf{r}' . La natura a molti corpi del processo è tenuta in conto automaticamente nell'espressione formale.

La funzione di Green di singola particella soddisfa la seguente equazione di Dyson:¹⁰

$$(\nabla^2 + E - V_c(\vec{r}))G(\vec{r}, \vec{r}', E) - \int d^3 r'' \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'', E)G(\vec{r}'', \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

dove la funzione $\Sigma(\mathbf{r},\mathbf{r}',E)$ è detta autoenergia e gioca il ruolo di un potenziale di scambio e correlazione in generale complesso, dipendente dall'energia e non-locale, e dove $V_c(\mathbf{r})$ è l'usuale potenziale Coulombiano locale (di tipo Hartree) dovuto all'interazione elettrostatica con i nuclei e con gli altri elettroni.

Nel calcolo della sezione d'urto di assorbimento è utile considerare la funzione di Green relativa ad un sistema descritto da una collezione di potenziali a simmetria sferica separati da regioni a potenziale costante (approssimazione di Muffin-Tin). Questo è un problema molto complesso che illustreremo nei suoi passi principali.

L'introduzione dei potenziali a simmetria sferica è un passo importante perchè consente di sviluppare il calcolo in autofunzioni di momento angolare sfruttando la veloce convergenza in onde parziali che si ha nel caso di potenziali a limitato raggio d'azione. E' infatti ben noto dalla teoria della diffusione che se E è l'energia dell'elettrone incidente il numero di momenti angolari rilevanti è $\ell_{\max} \approx R_{MT}\sqrt{E}$, dove R_{MT} è il raggio d'azione del potenziale, detto raggio di Muffin-Tin.

Una generalizzazione del problema della diffusione al caso di potenziali generici è stata comunque sviluppata anche se il calcolo pratico della sezione d'urto diventa necessariamente più impegnativo.¹¹ Questa generalizzazione può diventare importante specialmente nella regione a basse energie (regione XANES).

La funzione di Green, nell'intorno di un dato sito n , può essere allora scritta, usando un'opportuna normalizzazione delle funzioni d'onda, come $(L=\ell,m)$:^{12,13}

$$\frac{1}{\pi} G(\vec{r}_n, \vec{r}'_n, E) = \sum_{L'L} R_L^n(\vec{r}_n, E) \tau_{LL}^{nn} R_L^n(\vec{r}'_n, E) + \sum_L R_L^n(\vec{r}_n, E) S_L^n(\vec{r}'_n, E) \quad (I.4)$$

dove R_L^n e S_L^n sono le soluzioni, rispettivamente regolari ed irregolari all'origine ($\mathbf{r}_n=0$), dell'equazione di Schrödinger per $\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n$ comprese nella sfera di Muffin-Tin Ω_n (la parte angolare è data dalle armoniche sferiche $Y_L(\hat{r}_{ij})$). Queste soluzioni si raccordano con continuità ai bordi delle sfere di Muffin-Tin con le opportune combinazioni di funzioni di Bessel, Neumann ed Hankel necessarie a descrivere la funzione d'onda in un potenziale costante.^{4,14} Le grandezze τ_{LL}^{nn} sono gli operatori di cammino di diffusione (scattering-path operators)^{15,16} che rappresentano in questo caso la diffusione da un'onda entrante L ad una uscente L' dal sito n .

In generale tali operatori sono definiti a partire dall'equazione di Lippmann-Schwinger per le funzioni di Green $G(E)=G_0+GVG_0$ (dove $H=H_0+V$ è l'hamiltoniana del sistema) e dalla matrice di transizione $T=V+TG_0V$ ($TG_0=VG(E)$), che è legata agli "scattering-path operators" da $T = \sum_{i,j} \tau_{LL}^{ij}$.

Gli operatori di cammino di diffusione sono dati in funzione della matrice di diffusione T_a e della matrice dei propagatori G :

$$t_{LL'}^{ij} = [T_a^{-1} - G]^{-1}{}_{LL'}^{ij} = [I - T_a G]^{-1} T_a{}_{LL'}^{ij}$$

La matrice di diffusione descrive l'ampiezza di diffusione di un'onda sferica parziale di momento angolare L in un'onda uscente di momento L' . Avendo scelto i potenziali a simmetria sferica essa è naturalmente diagonale sugli indici di momento angolare. La matrice si scrive in funzione dell'operatore t_ℓ^i che dipende semplicemente dai "phase shifts" atomici δ_ℓ^i :

$$T_a{}_{LL'}^{ij} = t_\ell^i \delta_{ij} \delta_{LL'} = \exp(i\delta_\ell^i) \sin(\delta_\ell^i) \delta_{ij} \delta_{LL'}$$

ed è diagonale anche sugli indici di sito:

$$T_a = \begin{pmatrix} t^0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & t^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & t^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & t^{N-1} \end{pmatrix}$$

I propagatori di onda sferica sono definiti da:

$$G_{LL'}^{ij} = 4\pi i \sum_{L''} i^{\ell+\ell'-\ell''} C_{L,L''}^{L'} h_{\ell''}^+(kr_{ij}) Y_{L''}(\hat{r}_{ij})$$

dove

$$C_{LL'}^{L''} = \int d\Omega Y_L(\theta, \varphi) Y_{L'}^*(\theta, \varphi) Y_{L''}(\theta, \varphi)$$

sono i coefficienti di Gaunt (descritti dai simboli $3j$, vedi 17) mentre le $h_\ell^+(kr_{ij})$ sono le funzioni sferiche di Hankel che hanno andamento asintotico ($kr_{ij} \gg 1$):

$$h_\ell^+(kr_{ij}) \approx (i)^{-(\ell+1)} \exp(ikr_{ij}) / kr_{ij}$$

La matrice $G_{L,L'}^{i,j}$ descrive lo sviluppo in onde parziali dell'onda sferica centrata nel sito i rispetto ad un secondo sito j . Essa accoppia solo siti distinti perciò esplicitando gli indici di sito è nulla in diagonale:

$$G = \begin{pmatrix} 0 & G^{0,1} & G^{0,2} & \dots & G^{0,N-1} \\ G^{1,0} & 0 & G^{1,2} & \dots & G^{1,N-1} \\ G^{2,0} & G^{2,1} & 0 & \dots & G^{2,N-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G^{N-1,0} & G^{N-1,1} & G^{N-1,2} & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

Ai fini del calcolo della sezione d'urto d'assorbimento da un livello profondo si vuole conoscere la funzione di Green solo nella sfera centrata sul sito fotoassorbitore in quanto $\phi_c(\mathbf{r})$ è fortemente localizzata. Ciò riduce il calcolo a considerare il caso $n=0$ nell'espressione (I.4).

In particolare ha interesse cercare di valutare la sezione d'urto nel caso in cui $\phi_c(\mathbf{r}) = R_{\ell_0}^{0,C}(\mathbf{r})Y_{\ell_0 m_0}^0(\hat{\mathbf{r}})$, orbitale di un livello profondo di definito momento angolare ℓ_0 . In spettroscopia si chiamano $K, L_1, M_1 \dots$ le soglie corrispondenti alla fotoeccitazione di un elettrone $1s, 2s, 3s \dots$ ($\ell_0=0$) rispettivamente. Analogamente si definiscono le soglie di livelli di più alto momento angolare (per es. L_2 è riferito ai livelli $2p_{1/2}, L_3$ ai $2p_{3/2}$).

Con gli strumenti sinora acquisiti si può finalmente cercare l'espressione per la sezione d'urto d'assorbimento. Nell'espressione (I.3) si può sostituire la (I.4) che descrive la funzione di Green.

Tenendo conto del fatto che l'operatore di dipolo si scrive sotto forma di armoniche sferiche come:

$$\underline{\varepsilon} \cdot \underline{r} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) & = rY_{1,-1}\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \\ z & = rY_{1,0}\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) & = rY_{1,1}\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \end{cases}$$

della seguente regola per gli elementi di matrice di armoniche sferiche:¹⁸

$$\frac{4\pi}{3} \sum_{m_0, m_\gamma} \langle Y_{\ell_0 m_0}^0 | Y_{\ell_0 m_0}^0 Y_{1 m_\gamma} \rangle \langle Y_{\ell_0 m_0}^0 Y_{1 m_\gamma} | Y_{\ell_0 m}^0 \rangle = \delta_{LL} \left\{ \frac{\ell_0}{2\ell+1} \delta_{\ell, \ell_0-1} + \frac{\ell_0+1}{2\ell+1} \delta_{\ell, \ell_0+1} \right\}$$

e definendo gli elementi di matrice radiali atomici come:

$$\langle R_{\ell}^0 | R_{\ell_0}^{0,C} \rangle = M_{\ell, \ell_0} \qquad \langle S_{\ell}^0 | R_{\ell_0}^{0,C} \rangle = \bar{M}_{\ell, \ell_0}$$

si può scrivere la sezione d'urto (I.3) in questo modo:

$$\sigma = 2 \cdot 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \left[\frac{1}{3} \right] \sum_L \left\{ \left[\frac{\ell_0}{2\ell+1} \delta_{\ell, \ell_0-1} + \frac{\ell_0+1}{2\ell+1} \delta_{\ell, \ell_0+1} \right] \Im \left[M_{\ell_0 \ell}^* \tau_{LL}^{00} M_{\ell_0} + M_{\ell_0 \ell}^* \bar{M}_{\ell_0} \right] \right\} \quad (I.5)$$

dove il fattore $[1/3]$ viene dalla media sulle polarizzazioni m_γ del fotone, che si deve eseguire quando si usa radiazione non polarizzata oppure quando il campione non presenta una direzione preferenziale (sistemi disordinati, polveri non orientate).

Nell'espressione (I.5) la degenerazione di spin dell'orbitale di partenza è tenuta in conto introducendo un fattore 2, mentre è evidente dalla scrittura la regola di selezione di dipolo $\ell_0 \Rightarrow \ell_0 \pm 1$.

Se il potenziale di scambio e correlazione usato nella determinazione delle funzioni d'onda e dei phase shifts è reale la formula (I.5) si recupera nella forma:

$$\sigma = (\ell_0 + 1) \sigma_0^{\ell_0+1} \chi^{\ell_0+1} + \ell_0 \sigma_0^{\ell_0-1} \chi^{\ell_0-1} \quad (I.6)$$

dove i due canali di fotoeccitazione sono scomposti in una parte dall'andamento dolce in energia $\sigma_0^{\ell_0 \pm 1}$, che non dipende dalla struttura atomica, e da un contributo strutturale che si scrive, utilizzando l'espressione esplicita di τ , come:

$$\chi^{\ell_0 \pm 1} = \Im \left[\frac{1}{\sin^2 \delta_{\ell_0 \pm 1}^0} \left(\sum_m (I - T_a G)^{-1} T_a \Big|_{\ell_0 \pm 1, m, \ell_0 \pm 1, m}^{00} \right) \frac{1}{2(\ell_0 \pm 1) + 1} \right] \quad (I.7)$$

indicato nella formula tra parentesi quadre.

La sezione d'urto atomica $\sigma_0^{\ell_0 \pm 1}$ è data da:

$$\sigma_0^{\ell_0 \pm 1} = \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \hbar \omega (M_{\ell_0 \ell_0 \pm 1})^2 \Im \left(T_a \Big|_{\ell_0 \pm 1, m, \ell_0 \pm 1, m}^{00} \right) = \frac{8}{3} \pi^2 \alpha \hbar \omega (M_{\ell_0 \ell_0 \pm 1})^2 \sin^2 \delta_{\ell_0 \pm 1}^0 \quad (I.8)$$

ed è naturale aspettarsi una debole dipendenza dall'energia. Questa formula è ottenuta semplicemente ponendo $G=0$ (assenza di propagazione da atomi vicini) nell'espressione completa.

Nel caso della fotoeccitazione di livelli s (soglie $K, L_1, M_1 \dots$) le formule divengono particolarmente semplici in quanto rimane il solo canale $\ell_0 \Rightarrow \ell_0 + 1$.

Se viene usato un potenziale complesso le formule precedenti si complicano in quanto non è più verificato $\Im(M_{\ell_0 \ell_0} \bar{M}_{\ell_0 \ell_0}) = 0$. Questo comporta la presenza di un termine addizionale nella sezione d'urto atomica che quindi deve essere considerato per estrarre il segnale strutturale. Questo termine descrive in parte il contributo di canali di eccitazione anelastici dovuti all'interazione del fotoelettrone nello stato finale.

Nel seguito di questo lavoro si farà un uso intensivo di potenziali complessi e dipendenti dall'energia, implementati praticamente in programmi dedicati al calcolo della sezione d'urto d'assorbimento, che meglio descrivono lo stato finale.

I.3) Scrittura del contributo strutturale alla sezione d'urto.

L'informazione strutturale contenuta negli spettri di assorbimento di raggi X è contenuta nel termine $\chi^{6\pm 1}$ descritto dalla formula (I.7). Il calcolo esatto di questo contributo prevede l'inversione della matrice (I-TG), o almeno la conoscenza degli elementi diagonali della matrice inversa. In effetti ciò che si calcola è una somma sui momenti magnetici degli elementi di matrice corrispondenti al sito fotoassorbitore 0 e al particolare canale di dipolo selezionato $\ell_0 \pm 1$. Per conoscere questi elementi di matrice deve essere completamente nota la matrice (I-TG) su tutti gli indici di sito e di momento angolare considerati. Si intuisce immediatamente che la relazione tra struttura e segnale è molto più intricata che nel caso della diffrazione, dove la debole interazione tra le particelle usate come sonda (fotoni X, neutroni lenti, elettroni veloci) e la materia consente di scrivere un'espressione lineare. Qui la "sonda" effettiva è il fotoelettrone, che in generale può avere un'interazione *forte* con gli atomi circostanti.

Si distinguono in generale due regioni della struttura fine degli spettri di assorbimento per le quali si possono usare differenti schemi di calcolo del termine strutturale $\chi^{6\pm 1}$: regione XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) e regione EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Questa distinzione è utile in quanto vicino alla soglia le funzioni di Hankel sono grandi in modulo (come si può vedere anche dall'andamento asintotico nel limite $k \approx 0$), la matrice I-TG ha gli elementi fuori diagonale grandi e l'inversione contiene termini che accoppiano tutti gli atomi. In tali condizioni gli effetti di particolari disposizioni strutturali si fondono in un segnale totale che è l'unico ad avere significato. Nel limite di alte energie si ha invece che TG può essere trattato come perturbazione alla matrice identità e si arriva ad una serie di "scattering multiplo" che di fatto disaccoppia i contributi provenienti da varie configurazioni atomiche. E' chiaro come in questo caso sia più facile ottenere informazioni strutturali dirette.

Si deve comunque ricordare che la distinzione tra regione EXAFS e XANES è alquanto sfumata e viene usata a volte impropriamente: infatti non è vero in generale che gli effetti di diffusione multipla siano trascurabili nella regione EXAFS. Questo argomento si trova spesso nella letteratura e genera confusione. Talvolta sono stati osservati effetti di diffusione multipla dominanti nella regione EXAFS, come si vedrà anche in un esempio trattato in questa tesi. La distinzione tra le due regioni si può fare sulla base della conoscenza della regione di convergenza della serie di diffusione multipla e risulta comunque utile ai fini della chiarezza del discorso.

I.3.1) Regione XANES

Metodi di calcolo diretto della regione XANES sono stati sviluppati per molecole¹⁹ e solidi²⁰ applicati praticamente in un notevole numero di casi (vedi rif. ²¹ e articoli in esso citati). In tutti i casi il calcolo si esegue in approssimazione di Muffin-Tin accelerando la procedura d'inversione della matrice $(I-T_aG)$ sia utilizzando una base simmetrizzata delle funzioni d'onda (si ottiene un minore numero di indici di sito atomico)²² sia adottando metodi iterativi del tipo Gauss-Seidel-Aitken per l'inversione della matrice.^{23,20} Recentemente, uno schema di calcolo molto veloce che fa uso dello sviluppo in frazioni continue della matrice inversa si è dimostrato molto utile almeno nel caso di sistemi semplici.²⁴

Si può così vedere che vi sono numerosi lavori teorici e sperimentali sull'interpretazione della regione XANES. Nonostante la gran mole di lavoro svolta e alcuni successi della tecnica in casi specifici vi sono alcuni problemi che rendono la tecnica allo stato attuale utile soltanto a livello qualitativo.

Una limitazione intrinseca nasce dalla descrizione ad elettrone singolo della sezione d'urto. Processi detti di "shake-up" che coinvolgono l'eccitazione di un secondo elettrone di valenza possono dare contributi visibili nella regione vicino alla soglia. Questi processi danno luogo quindi a strutture che si possono facilmente confondere con le oscillazioni dovuti alla diffusione multipla nello schema "one-electron".

Del resto vi è comunque il problema di costruire un modello sufficientemente accurato di potenziale pur restando nello schema "one-electron". E' questo un problema molto intricato poichè molte sono le approssimazioni che vengono eseguite nel costruire i termini di potenziale di Hartree e di scambio-correlazione nelle equazioni per le funzioni d'onda.

Il calcolo della sezione d'urto "statica" (ad atomi fissi) può essere migliorato seguendo questi quattro punti:

- 1) uso di un potenziale autoconsistente (allo stato attuale la maggior parte dei conti sono eseguiti senza questo requisito);
- 2) inclusione di correzioni di tipo non-Muffin-Tin sia nelle regioni interstiziali che in quelle delle sfere atomiche;
- 3) inclusione degli effetti di correlazione tra elettroni attraverso l'uso della teoria di "scattering" multiplo a molti canali;⁶
- 4) miglioramento del funzionale di scambio-correlazione (autoenergia) attraverso l'introduzione di effetti non locali.

Tali miglioramenti del potenziale sono ancora materia di dibattito scientifico ed in particolare non è ben chiaro quali siano i cambiamenti rilevanti da introdurre nella teoria allo scopo di ottenere una migliore accordo con i dati sperimentali. In ogni modo ciò

comporterebbe un uso pesante delle risorse di calcolo e per il momento non è possibile usare queste correzioni per studi di routine. In questa tesi saranno considerati i potenziali così come si calcolano seguendo le procedure che attualmente sono lo "stato dell'arte" che sono descritte nei prossimi paragrafi.

Un'ultima fondamentale limitazione che si riscontra nell'analisi classica delle XANES è dovuta al fatto che i calcoli vengono eseguiti ad "atomi fissi". Ciò è particolarmente carente in sistemi disordinati dove la media configurazionale può dar luogo ad effetti importanti. Allo stato attuale delle conoscenze non esiste una teoria analitica in grado di tenere conto delle medie configurazionali per un conto XANES. Si può pensare ad un'approccio numerico di tipo MonteCarlo per la simulazione di spettri XANES che però risulta particolarmente pesante visti i lunghi tempi di calcolo di ciascun conto totale.

Da quanto detto risulta perciò che bisogna aspettarsi un'accordo qualitativo tra calcoli *ab-initio* XANES e dati sperimentali.

I.3.2) Regione EXAFS

Del tutto diversa è la situazione per la regione EXAFS. In questo caso infatti si ha che da un lato le grandi energie cinetiche in gioco rendono la funzione d'onda di stato finale meno sensibile ai dettagli del potenziale, dall'altro possibili effetti dell'apertura di canali d'eccitazione di più elettroni ("shake-up" e "shake-off") sono più facilmente riconoscibili. La caratteristica più importante risiede però nella possibilità di trattare perturbativamente l'inversione della matrice (I-TG). Si ha infatti:⁴

$$(I - T_a G)^{-1} = \sum_n (T_a G)^n$$

dove la serie geometrica è convergente se il raggio di convergenza della matrice generatrice è in modulo minore di 1. La serie non converge nel limite di bassa energia ma è utile a partire da qualche decina di eV sopra la soglia d'assorbimento. Il valore di energia a partire dal quale la serie comincia a convergere e il numero di termini che occorre considerare nello sviluppo dipendono criticamente dai "phase-shift" (matrice T_a) e dalle coordinate atomiche (distanze interatomiche).

Dove la serie è convergente posso scrivere:

$$\sigma = (\ell_0 + 1) \sigma_0^{\ell_0 + 1} \sum_n \chi_n^{\ell_0 + 1} + \ell_0 \sigma_0^{\ell_0 - 1} \sum_n \chi_n^{\ell_0 - 1}$$

che nei casi più usuali di soglie K, L₁ ... ($\ell_0=0$) si riduce al solo primo termine.

Il termine strutturale n-esimo è dato da:

$$\chi_n^{\pm 1} = \Im \left[\frac{1}{\sin^2 \delta_{\ell_0 \pm 1}^0} \left(\sum_m (T_a G)^n T_a \Big|_{\ell_0 \pm 1, m, \ell_0 \pm 1, m}^{00} \right) \frac{1}{2(\ell_0 \pm 1) + 1} \right] \quad (I.9)$$

e rappresenta tutti i fenomeni di diffusione che coinvolgono n-1 atomi più il fotoassorbitore. Il termine n=0 dà luogo al contributo atomico (assenza dei fenomeni di diffusione) mentre il termine n=1 è nullo poichè la matrice G non ha termini diagonali. Ne segue che il primo termine dal significato strutturale è il χ_2 che contiene l'espressione:

$$(T_a G)^2 T_a = \sum_{i=1}^{N-1} t^0 (G^{0i} t^i G^{i0}) t^0$$

che significa una somma su tutti gli N-1 cammini percorribili dal fotoelettrone che partono dal sito fotoassorbitore (0), passano per il sito i e tornano al sito fotoassorbitore. N rappresenta il numero totale di atomi da considerare nel calcolo. E' chiaro la natura di "coppia" di questi termini.

Il secondo termine non banale dello sviluppo è:

$$(T_a G)^3 T_a = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N-1} t^0 (G^{0i} t^i G^{ij} t^j G^{j0}) t^0$$

che corrisponde alla somma di tutti gli (N-1)(N-2) cammini che coinvolgono due atomi i e j ed è perciò sensibile alla distribuzione di triplette di atomi.

Analogamente si possono scrivere i termini di ordine superiore con l'accortezza di osservare che a partire dal χ_4 è possibile avere cammini che tornano più volte sul sito fotoassorbitore e perciò, in dipendenza dalla particolare geometria del cammino, si può avere un numero di atomi coinvolti inferiori all'ordine di diffusione. In effetti vi sono ad esempio cammini χ_4 che sono sensibili alla distribuzione di coppia o a quella di tripletto (vedi par. II.2.2).

L'uso della serie di "scattering" multiplo, grazie alla più elegante connessione con le quantità strutturali di interesse, sembra perciò soddisfacente in relazione alla convergenza rapida che si aspetta nella regione EXAFS.

In relazione a questo è stato possibile sviluppare nella letteratura una tecnica molto semplice di analisi dei dati EXAFS che teneva in conto del solo termine di "scattering" singolo χ_2 nell'ulteriore ipotesi semplificativa di approssimazione di onda piana per i propagatori G_{ij} . Questo porta ad un'espressione del segnale strutturale $[\chi(k)-1]$ come somma di semplici contributi sinusoidali. Questa tecnica d'analisi EXAFS puramente sperimentale, proposta negli anni '70²⁵ e basata sull'analisi di Fourier e sul confronto

con sistemi modello dalla struttura nota, è stata applicata per molti anni su moltissimi sistemi. Ciò è avvenuto grazie alla semplicità della tecnica stessa ed al contemporaneo sviluppo delle sorgenti dedicate alla spettroscopia X (anelli di accumulazione).

Questo tipo di analisi è intrinsecamente carente in quanto il segnale strutturale $[\chi(k)-1]$ viene estratto "sperimentalmente" dai dati modellando "opportunamente" fondo e assorbimento atomico, dimenticando il rumore statistico sui dati con procedure di "filtro", e trascurando del tutto effetti di onda sferica e di diffusione multipla.

Vedremo nel seguito di questo lavoro come si è cercato di superare questi problemi sfruttando tutte le conoscenze che nel tempo si sono accumulate.

C'e' solo da rimarcare come specialmente l'ultima condizione (il trascurare fenomeni di "scattering" multiplo), la cui verifica è essenziale per credere ad un'analisi accurata di uno spettro EXAFS, sia il più spesso delle volte disattesa. Questo è noto sin dagli albori dei calcoli dei termini χ_3 e χ_4 ed è stato messo in evidenza in moltissimi sistemi molecolari e dello stato solido (vedi cap. II).² In particolare si è verificato che la presenza di questi effetti rende spesso priva di senso un'analisi EXAFS tradizionale estesa a distanze maggiori della primo guscio di coordinazione. Le nuove tecniche di analisi EXAFS che sono presentate in questo lavoro di tesi intendono superare le difficoltà sinora incontrate aprendo nel contempo la possibilità di una determinazione diretta delle funzioni di distribuzione a più di due corpi che è una caratteristica unica di questo tipo di spettroscopia.

I.4) Stato finale in approssimazione di Muffin-Tin.

Come accennato nei precedenti paragrafi la teoria della diffusione multipla si applica con semplicità solo nel caso di potenziali a simmetria sferica. In questo caso ℓ è un buon numero quantico e si ha la semplificazione di una matrice di scattering T_a diagonale sugli indici di momento angolare. Sebbene una teoria che include termini non-sferici sia stata già sviluppata,⁶ l'uso pratico dei conti di diffusione multipla è limitato a sistemi che si descrivono con potenziali sferici. Anche in quest'ultimo caso, infatti, il tempo di calcolo utilizzato su grandi calcolatori può essere rilevante.

L'applicazione della teoria della diffusione multipla nell'ambito dell'approssimazione di Muffin-Tin è avvenuta dapprima nel caso di stati legati in sistemi molecolari²⁶ ed è poi estesa alla regione del continuo.¹⁹ La convergenza in ℓ che limita il numero effettivo dei momenti angolari rilevanti è assicurata dal raggio finito d'azione del potenziale. L'ingrediente principale del calcolo della sezione d'urto è la valutazione dei "phase-shifts" δ_ℓ che definiscono gli elementi di matrici T_a nella formula (I.7). Si ha poi necessità di calcolare gli elementi di matrice atomici $M_{\ell_0, \ell_0 \pm 1}$ che sono definiti dalle

funzioni d'onda radiali dello stato iniziale di 'core' e da quella di stato finale. Per calcolare queste due quantità è sufficiente conoscere la funzione d'onda radiale R_ℓ di stato finale entro le sfere atomiche.

Imponendo la continuità di funzione d'onda e della sua derivata ai bordi delle sfere si definiscono esattamente i phase-shift δ_ℓ^i come funzione dell'energia dello stato finale. Definendo $C_\ell^i R_\ell^i$ come soluzione dell'equazione di Schrödinger all'interno di una data sfera atomica i e osservando che dalla teoria della diffusione si ha come soluzione esterna $j_\ell + it_\ell h_\ell^+$ (j_ℓ e h_ℓ^+ sono le usuali funzioni di Bessel ed Hankel usate in teoria della diffusione) si trova $C_\ell^i = t_\ell^i$:

$$t_\ell^i = \frac{W[j_\ell(kr), R_\ell^i(r)]}{W[h_\ell^+(kr), R_\ell^i(r)]} \Big|_{r=R_{\text{at}}^i}$$

dove W è il Wronskiano ($W[f,g]=fg'-f'g$).

In fig. I.3 sono riportati, in funzione dell'energia, i "phase shift" δ_ℓ^i relativi ad un atomo di Ga immerso in una data struttura atomica.

Il problema è così ricondotto alla determinazione della funzione d'onda radiale $R_\ell(r)$ che viene eseguita per integrazione numerica di un'equazione di Schrödinger che per la parte radiale si scrive:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + E - V_c(r) - V_{xc}(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_\ell(r) = 0$$

in cui deve essere definito il termine di potenziale $V=V_c+V_{xc}$ formato dalla parte Coulombiana e da quella di scambio e correlazione, in questo caso approssimata come locale. Il termine di potenziale V_{xc} tiene conto degli effetti di polarizzazione e di schermo dovuti all'interazione tra l'elettrone nello stato finale e gli altri elettroni atomici.

Nel seguito di questo paragrafo si indicheranno gli ingredienti che si usano per costruire i termini di potenziale.

I.4.1) Generalità, parte Coulombiana del potenziale.

Lo schema seguito per la costruzione del potenziale di una molecola o "cluster" rappresentativo di un dato solido, è:

- 1) divisione dello spazio in 3 zone: la zona I composta da sfere centrate sui siti atomici; la zona II formata dallo spazio interstiziale non coperto dalle sfere atomiche; una zona III esterna alla circonferenza che racchiude tutte le sfere atomiche ("outer sphere") e definisce il limite su cui si estende la zona II;
- 2) uso di un potenziale a simmetria sferica dentro ciascuna sfera atomica (zona I).
- 3) uso di una media di volume sul potenziale nella zona II che definisce un potenziale medio interstiziale.

4) soluzione numerica dell'equazione di Schrödinger all'interno di ciascuna sfera (zona I) e soluzione analitica per la zona II di potenziale costante.

La soluzione data dalla teoria di diffusione multipla per questo modello di tipo "muffin-tin" può essere calcolata con una precisione limitata solo dalle capacità numeriche di calcolo. Si capisce perciò come specialmente per la regione XANES l'accuratezza dipenda grandemente dalla scelta dei potenziali di muffin-tin.

Il criterio che generalmente si usa per la scelta del potenziale va sotto il nome di "prescrizione di Mattheis",²⁷ che consiste nei seguenti passi:

- 1) calcolo delle densità di carica elettroniche per gli atomi neutri da calcoli auto-consistenti del tipo Hartree-Fock-Slater;
- 2) le densità di carica poste su ciascun sito atomico vengono sommate e mediate sfericamente intorno a ciascun sito atomico per il quale è richiesto il potenziale. Si definisce così una densità di carica $\rho(r)$ per ogni atomo del cluster o molecola;
- 3) viene risolta l'equazione di Poisson $\nabla^2 V_c(r) = -4\pi\rho(r)$ per ottenere la parte Coulombiana del potenziale e si usa generalmente un'approssimazione "locale" del potenziale di scambio e correlazione.

La stessa approssimazione si ottiene introducendo una correzione sui potenziali atomici data da un'espansione intorno al sito considerato di termini centrati su altri siti, originariamente dovuta a Löwdin.^{28,29}

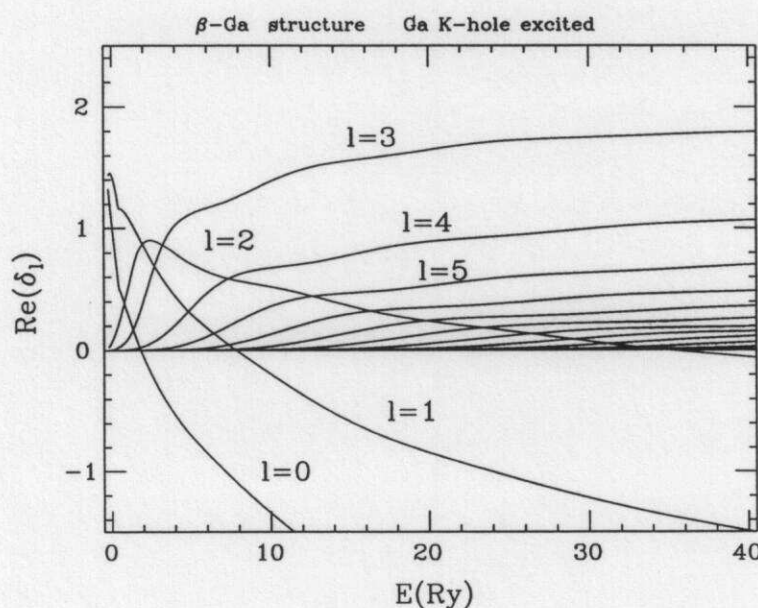


Fig. I.3 Phase-shift (parte reale) per vari momenti angolari di un atomo di gallio Ga*, con un livello K ionizzato, in funzione dell'energia dello stato finale.

Questo schema è generalmente considerato un'approssimazione del risultato ottenibile da un conto auto-consistente di tipo LDA (Local Density Approximation). Come è noto infatti, l'approccio "one-electron" più naturale, molto usato nei calcoli a bande, è rappresentato dall'applicazione della teoria del funzionale densità.^{30,31} Nell'LDA si ottengono un set di equazioni autoconsistenti³¹ sulla densità elettronica che consentono di ottenere una descrizione efficace della struttura elettronica dello stato fondamentale.

Si è in realtà osservato (vedi ad esempio rif.³²) che per la maggior parte dei sistemi le differenze ottenute nelle sezioni d'urto calcolate a partire da potenziali autoconsistenti e non autoconsistenti sono piccole e in generale ridotte alla parte a basse energie.

In questo lavoro verranno perciò considerati potenziali ottenuti sulla base della prescrizione di Mattheis.

Per calcolare il potenziale di stato finale, che presenta una buca in un livello profondo, si applica lo stesso schema calcolando la densità di carica atomica del fotoassorbitore in modo autoconsistente o applicando l'approssimazione $Z+1$. Quest'ultima, usata spesso con successo, consiste nel prendere per buone le funzioni d'onda dell'atomo successivo nella tabella periodica e rimuovere un elettrone dalla soglia considerata. Sono comunque disponibili, e sono state usate in tutti i casi presentati in questa tesi, rapide integrazioni relativistiche autoconsistenti che generano la densità di carica atomica.³³

Il problema che nasce in un qualsiasi conto di tipo Muffin-Tin è la valutazione dei raggi delle sfere atomiche R_{MT} . E' inevitabile che vi siano delle ambiguità nella definizione di questa procedura, che nascono essenzialmente dalla richiesta di frammentare lo spazio in zone sferiche. Si richiede infatti che i potenziali siano piuttosto piatti ai bordi delle sfere e che il valore del potenziale interstiziale (media del potenziale sul volume escluso) sia tale da non generare discontinuità rilevanti. Soddisfare queste condizioni in caso di sistemi complessi può essere molto difficile. L'approssimazione di Muffin-Tin è poi messa a dura prova nel caso di presenza di legami covalenti. In sistemi "aperti" (basso numero di primi vicini) si può avere l'ulteriore problema di avere una regione interstiziale (volume escluso) grande rispetto ai volumi delle sfere e perciò una descrizione meno fedele del potenziale. Si può affrontare questo problema con l'uso di "sfere vuote" in cui di nuovo si definisce una densità di carica sferica dovuta agli elettroni di valenza.

In un lavoro di Norman³⁴ si trova descritto un criterio per la scelta del rapporto dei raggi delle sfere atomiche basato sulla definizione dei cosiddetti "raggi di carica". Il raggio di carica assegnato ad un dato sito in un "cluster" o molecola è definito come raggio della sfera che contiene esattamente Z (numero atomico dell'atomo che occupa il sito) elettroni. Con questa scelta si fissano i valori relativi dei raggi delle sfere atomiche

e si esaudisce il principio di considerare per ciascun atomo superfici con minimi valori di densità di carica. La scelta finale dei raggi di Muffin-Tin si fa imponendo che vengano ottenuti livelli di energia di ionizzazione corretti e venga soddisfatto il teorema del viriale $-2\langle T \rangle / \langle V \rangle = 1$. Come osservato da molti autori (vedi per esempio rif. 34, vedi Natoli et al. in rif. 19) è a volte necessario considerare sfere atomiche che si sovrappongono in modo da soddisfare queste condizioni. Si è trovato che una percentuale fissata del raggio di carica (70-80%) è generalmente in grado di rispondere alle condizioni richieste minimizzando opportunamente la regione interstiziale.

Scelti i raggi di Muffin-Tin e determinata la parte Coulombiana del potenziale occorre definire una di scambio e correlazione che può essere modellata in molti modi (vedi paragrafo seguente).

I.4.2) Trattazione degli effetti di scambio e correlazione.

Il problema trattato in questo paragrafo riguarda il trattamento dell'interazione di scambio e della buca di polarizzazione causata dall'interazione del fotoelettrone in uno stato eccitato del continuo con gli altri elettroni.

Il problema a molti corpi si può trasformare in un problema di singola particella (ansatz di "particelle indipendenti") che si muove in un potenziale efficace, chiamato spesso in teoria della diffusione "potenziale ottico". Per sistemi atomici e molecolari sono stati utilizzati con successo procedure di autoconsistenza del tipo Hartree-Fock in cui si cerca la soluzione sotto forma di determinanti di Slater. In realtà si è dimostrato che all'aumentare del numero di elettroni la funzione d'onda di Hartree-Fock diventa ortogonale a quella esatta a molti corpi:³⁵

$$|\langle \Psi_{\text{exact}} | \Psi_{\text{H-F}} \rangle| \sim \exp(-\alpha N) ; \alpha > 0$$

In particolare la descrizione dei livelli delocalizzati di valenza e conduzione non è possibile nello schema Hartree-Fock e si usano di solito delle approssimazioni per il termine di scambio che risultano più fedeli (ad esempio X_{α} Slater). Il problema si pone in termini di una quasi-particella, l'elettrone in cui è inclusa parte dell'interazione con il mare di Fermi, con delle eccitazioni collettive del sistema.

Richiamerò in questa sede concetti e risultati di una trattazione avanzata dell'interazione tra elettroni rimandando la trattazione più approfondita del problema a molti corpi ai testi citati. I riferimenti originali sono il lavoro di Hedin e Lundqvist del 1969¹¹ e l'applicazione della teoria dell'interazione al problema degli spettri di assorbimento X introdotta prima da Lee e Beni³⁶ ed in seguito perfezionata da Chou et al.⁹ e Natoli et al.³⁷.

La propagazione del fotoelettrone è descritta come eccitazione elementare la cui funzione d'onda soddisfa l'equazione:

$$[T + E - V_c(\vec{r})]\phi(\vec{r}) - \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E)\phi(\vec{r}')d\vec{r}' = 0$$

dove E è l'energia del fotoelettrone, $V_c(\mathbf{r})$ è il potenziale effettivo di Coulomb e Σ è il termine di autoenergia in generale non-locale. Per una trattazione più approfondita di questo problema ci si può riferire all'appendice 1 riportata a conclusione del lavoro. Nel nostro caso $\phi(\mathbf{r})$ potrà essere rappresentata come prodotto di una parte radiale $R_l(r)$ ed una angolare $Y_{lm}(\mathbf{r})$. Nel limite in cui la densità di carica $\rho(\mathbf{r})$ è una funzione lentamente variabile sulla scala della lunghezza d'onda di Fermi $\lambda_F = 2\pi/k_F$ e del raggio di schermo di Thomas-Fermi ($\lambda_{TF} \approx 1/\rho^{1/3}$) si può usare un'approssimazione locale per l'autoenergia Σ .³¹ L'equazione diventa allora:

$$[T + E - V_c(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r})]\phi(\vec{r}) = 0$$

dove V_{xc} è il potenziale di scambio-correlazione efficace.

Una prima approssimazione del potenziale V_{xc} indipendente dall'energia e reale è data dal cosiddetto potenziale X_α di Dirac-Slater:^{38,31}

$$V_{x_\alpha}(\vec{r}) = -\frac{3\alpha}{2\pi} k_F(\vec{r}) \quad [k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}]$$

dove il parametro α si ottiene per ciascun atomo eguagliando l'energia totale con quella che risulta da un calcolo autoconsistente di tipo Hartree-Fock. L'espressione di Dirac-Slater con un coefficiente $\alpha=2/3$ viene dall'esprimere nell'equazione di Hartree-Fock gli autostati come onde piane e dal sostituire ciascun potenziale di scambio sperimentato dagli N elettroni del sistema con un solo potenziale medio efficace. La media è compiuta su tutti gli autostati dello stato fondamentale.

Questo tipo di potenziale è chiaramente semplice da usare e poco dispendioso di tempo di calcolo. Esso è stato applicato in calcoli di spettri di assorbimento ottenendo un accordo semiquantitativo con gli spettri sperimentali. Un calcolo eseguito con il potenziale di scambio ha comunque grossi limiti:

1) la media del potenziale X_α è eseguita su tutti gli stati occupati ed è chiaramente indipendente dall'energia. Ne segue che il potenziale descriverà con sufficiente approssimazione l'interazione di scambio di un elettrone eccitato di bassa energia. All'aumentare dell'energia vi è una sovrapposizione sempre minore tra la funzione d'onda dello stato eccitato e quelle degli elettroni nello stato fondamentale. Ne consegue che il potenziale deve decrescere all'aumentare dell'energia. L'inclusione di questo effetto porta a sostanziali miglioramenti del calcolo nella regione di alte energie;

2) il potenziale è per sua definizione reale. In tal modo si tratta lo stato finale come autostato del sistema di vita media infinita. In realtà l'interazione tra elettroni ha luogo, in un linguaggio di teoria della diffusione, tramite urti anelastici nei quali vi è un trasferimento di energia. L'inclusione di tali effetti è essenziale per trovare un accordo nelle ampiezze del segnale strutturale della sezione d'urto d'assorbimento X.

Un'approssimazione decisamente più avanzata è costituita dall'adottare il potenziale di scambio e correlazione complesso e dipendente dall'energia che si ottiene nella descrizione della propagazione di un quasi-elettrone in un gas libero di Fermi.³⁹

In questo caso si ha:

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E) \approx \Sigma_h(\vec{k}(\vec{r}), k^2(\vec{r}); \rho(\vec{r})) = V_{xc}(\vec{r})$$

dove Σ_h è l'autoenergia del gas di elettroni, $p(\mathbf{r})$ è il momento locale, mentre scrivere $p^2(\mathbf{r})$ ($p^2(\mathbf{r}) \approx E - V_c(\mathbf{r})$) significa trascurare il contributo di scambio e correlazione nell'energia E. In questo modo si può fare un'approssimazione di densità locale pur includendo la dipendenza dall'energia ed eventuali fenomeni anelastici.

Seguendo Hedin e Lundqvist^{10,37} si approssima l'autoenergia Σ_h usando la cosiddetta approssimazione GW (vedi App. 1), che dà in generale:

$$\Sigma_h(\vec{k}, E) = \frac{i}{(2\pi)^4} \int W(\vec{k}', E') G(\vec{k} + \vec{k}'; E + E') e^{i\delta E'} dE' d\vec{k}'$$

che corrisponde a trattare l'autoenergia tramite l'uso di un potenziale di schermo efficace W. Questo viene approssimato nel modo usuale introducendo la funzione dielettrica e come schermo per l'interazione Coulombiana nuda V: $W = V/\epsilon$. La struttura della funzione dielettrica, nei materiali in cui l'approssimazione di gas di elettroni liberi è sensata, è generalmente dominata da strutture alle energie proprie del sistema. Parte immaginaria e reale sono legate tra loro dalle relazioni di Kramers-Krönig. L'approssimazione di singolo plasmon è generalmente in grado di riprodurre le caratteristiche salienti del potenziale schermato nella regione di energie di interesse per l'EXAFS:

$$[\epsilon^{-1}(\vec{k}, E)] = 1 + E_p(E - E_1(\vec{k}))^{-1}$$

dove ω_p è l'energia di plasmon (usualmente dell'ordine di 10-15 eV):

$$E_p = 4E_F \left(\frac{\beta r_s}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{41.7}{(r_s)} \text{ eV } (r_s - \text{a. u.}) \quad r_s(\vec{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}$$

ed $E_1(k)$ è la relazione di dispersione del plasmane:³⁶

$$E_1(k) = E_p + E_F \left[\frac{4}{3} \left(\frac{k}{k_F} \right)^2 + \left(\frac{k}{k_F} \right)^4 \right]$$

In questo modo si arriva ad un'espressione per parte reale e parte immaginaria dell'autoenergia che rende conto della diminuzione dell'interazione di scambio ad alte energie e degli effetti di perdita di energia. In particolare per energie molto maggiori di quella di Fermi si trova per la parte reale dell'autoenergia:⁹

$$\Re \Sigma_h \approx \frac{\rho}{k^2}$$

anzichè avere un'interazione di scambio costantemente proporzionale a $\rho^{1/3}$.

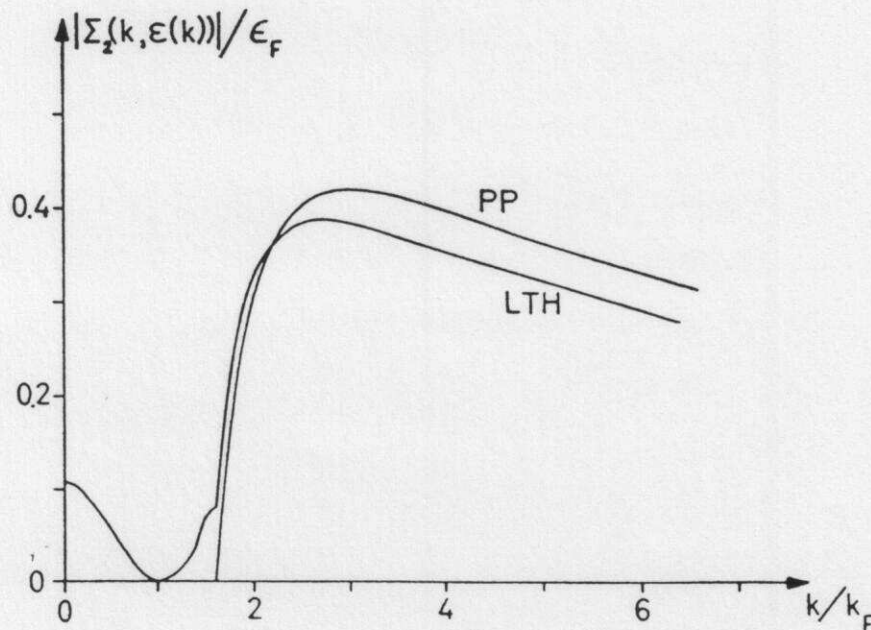


Fig. I.4 Parte immaginaria della autoenergia di un gas di elettroni secondo l'approssimazione di polo di singolo plasmane (PP) e usando la funzione dielettrica di Lindhard (LTH).

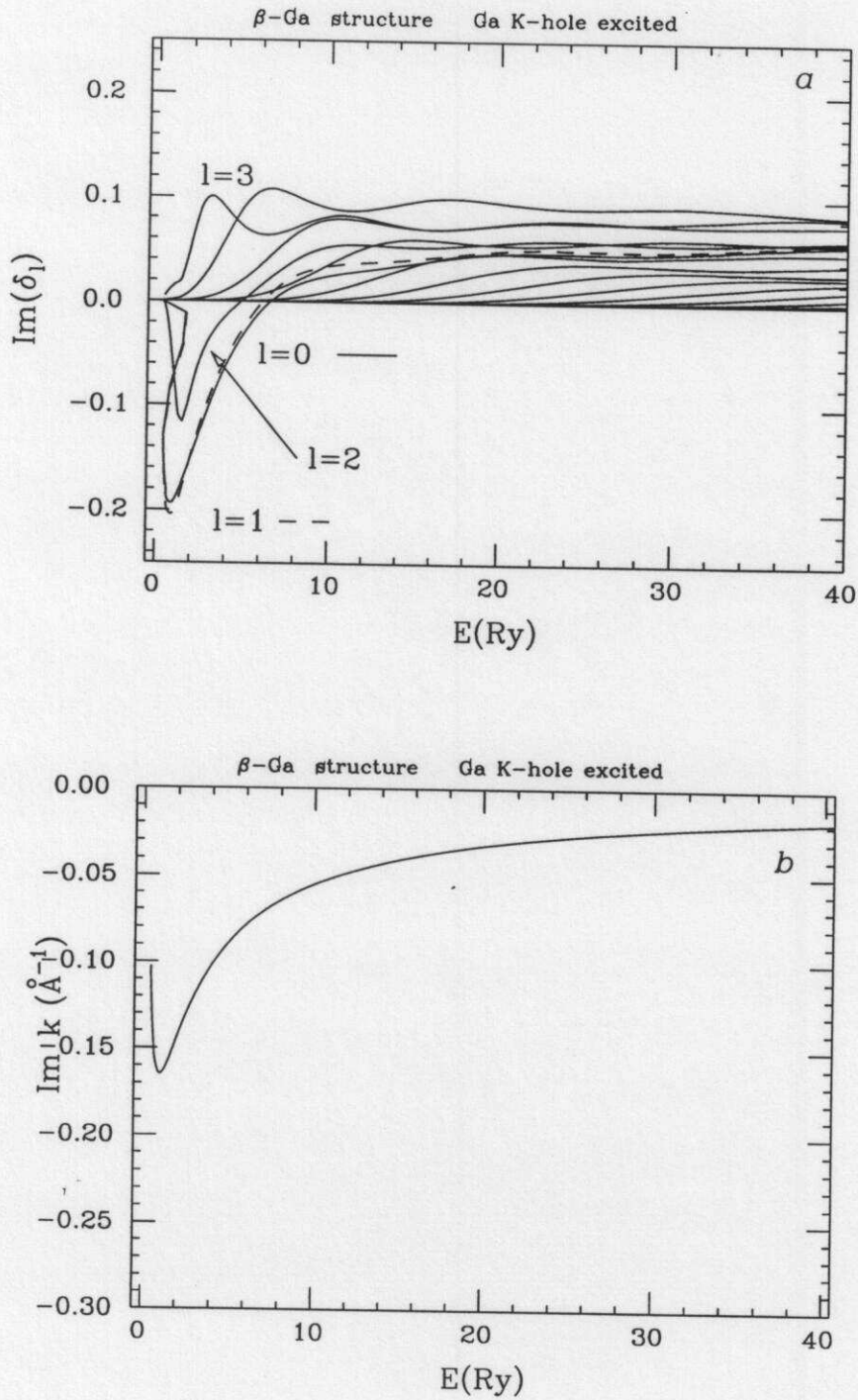


Fig. I.5

Parte a: Componente immaginaria dei phase-shift di un atomo di Ga* per vari momenti angolari. Parte b: componente immaginaria del vettore d'onda k , dovuta all'uso di un potenziale complesso di scambio-correlazione.

Nell'approssimazione di singolo plasmone la parte immaginaria è diversa da zero se e solo se l'energia è maggiore di E_p . Questo è da aspettarsi vista l'assunzione fatta sulla funzione dielettrica. Di fatto comunque gli effetti di eccitazione buca-particella sono piuttosto piccoli e ridotti alla zona di energie vicino alla superficie di Fermi. In Fig. I.4 sono confrontate la parte immaginaria dell'autoenergia calcolata in approssimazione di singolo plasmone (PP) ed usando la funzione dielettrica di Lindhard (LTH), basata sulla risposta di un sistema trattato in modo autoconsistente (schema di Hartree).¹⁰

Utilizzando allora l'autoenergia calcolata per un gas di elettroni nello spirito dell'approssimazione di densità locale (LDA) si ottiene un'equazione di Schrödinger con potenziale complesso che dà luogo a delle autofunzioni e a degli autovalori complessi dell'energia, sia nella zona di potenziale interstiziale che nelle sfere di Muffin-Tin. In questo modo vengono definiti dei phase-shift complessi ed una parte immaginaria del vettore d'onda, definito in questo schema da $k = \sqrt{E - E_F}$. In fig. I.5 sono riportate la parte immaginaria dei phase shift δ_l e del vettore d'onda k nel caso specifico di un cristallo di gallio.

La presenza di questi termini immaginari si risolve nel calcolo della sezione d'urto in un'attenuazione del segnale strutturale dovuta alla perdita di coerenza, alla vita media, dello stato eccitato finale. In particolare in questo modo si tiene conto automaticamente del termine di cammino libero medio del fotoelettrone che precedentemente si doveva introdurre "a mano" nelle formule che descrivono il segnale strutturale EXAFS. Gli effetti dovuti alla diseccitazione, tramite processi radiativi (fluorescenza) e non radiativi (Auger), della buca nel livello profondo si tengono in conto introducendo la 'larghezza' di tali processi ($\Gamma = \hbar/\tau$) come termine costante nella parte immaginaria del vettore d'onda del fotoelettrone. Per soglie non troppo profonde questo introduce una piccola correzione nell'attenuazione del segnale strutturale EXAFS.

I.5) Limiti della teoria "one-electron".

Lo schema di calcolo sin qui presentato è basato su alcune ipotesi fondamentali: trascurare effetti non lineari nell'operatore potenziale vettore A , applicazione dell'approssimazione di dipolo, trascurare effetti espliciti a molti corpi nell'elemento di matrice.

La prima ipotesi è abbondantemente soddisfatta per tutte le sorgenti comunemente usate di raggi X, per quanto intense possano essere. L'applicabilità dell'approssimazione di dipolo è giustificata dalla localizzazione della funzione d'onda dell'elettrone del livello profondo che viene fotoionizzato. Per fotoni X di lunghezza d'onda non troppo elevata ($E < 20$ KeV) essa è soddisfatta con ottima precisione.

Il trascurare effetti a molti corpi è invece un passo cruciale, in quanto la risposta degli elettroni all'eccitazione è in realtà una risposta collettiva. Si vedrà nel seguito in quale limite è valida l'espressione (I.2) ricavata nel par. I.1, in cui compare il fattore $|S_0|^2$ che tiene conto dei processi di rilassamento subiti dagli elettroni "passivi" dello stato finale. Gli effetti dovuti alla vita media del fotoelettrone "attivo" nello stato finale si possono invece considerare utilizzando un'espressione adeguata dell'autoenergia. Occorre però rimarcare l'esistenza di altri contributi espliciti alla sezione d'urto che derivano dalla possibilità di un'eccitazione simultanea di più elettroni con un singolo fotone.

Questo tipo di effetti hanno un duplice interesse: da una parte essi alterano in modo non conosciuto il segnale che si vuole analizzare dal punto di vista della struttura atomica dall'altra essi contengono un'informazione addizionale di struttura elettronica che può essere interessante studiare.

Questo paragrafo è organizzato in due sottoparagrafi: il primo dedicato agli effetti a molti corpi nell'elemento di matrice di dipolo, ed il secondo dedicato ad una descrizione qualitativa dei canali di fotoassorbimento addizionali di eccitazione di due elettroni. Si rimanda alla letteratura citata per un approfondimento ed alla tesi di dottorato di T.A. Tyson in cui si trova una trattazione piuttosto estesa.⁴⁰

I.5.1) Effetti a molti corpi.

Uno schema teorico che ha avuto un certo successo è quello della cosiddetta approssimazione "sudden", sviluppata inizialmente da Åberg⁷, che si basa sostanzialmente su due ipotesi fondamentali:

- 1) uso di combinazioni di determinanti di Slater (in accoppiamento LS)⁴¹ al posto delle funzioni esatte nello schema a particelle indipendenti;
- 2) divisione degli elettroni in "attivi", che rispondono all'eccitazione, e "passivi" per i quali tutti gli elementi di matrice di dipolo vengono trascurati.

Rigorosamente, imponendo che a cambiare di stato ($|n_0 \ell_0\rangle \rightarrow |n' \ell'\rangle$) sia una sola particella, si avrebbe che l'elemento di matrice che compare nella sezione d'urto:

$$\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | i \rangle$$

è dato dalla seguente somma in cui compaiono elementi di matrice tra i determinanti di Slater Φ^{N-1} degli N-1 elettroni "passivi" e tra le funzioni d'onda di stato iniziale e finale e degli altri stati $|a\rangle$ dell'atomo:

$$\begin{aligned} \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | i \rangle = & \langle n' \ell' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | n_0 \ell_0 \rangle \langle \Phi_f^{N-1} | \Phi_i^{N-1}(n_0 \ell_0) \rangle \\ & - \sum_{a \neq n_0 \ell_0} (-1)^{n(a)} \langle n' \ell' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | a \rangle \langle \Phi_f^{N-1} | \Phi_i^{N-1}(a) \rangle \end{aligned}$$

$$-\sum_{a \neq n_0, \ell_0} (-1)^{n(a)} \langle n' \ell' | a \rangle \langle \Phi_f^{N-1} | \sum_{n(b), b \neq n_0, \ell_0} \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{n(b)} | \Phi_i^{N-1}(a) \rangle$$

dove $n(a)$ è il numero d'ordinamento della funzione $|a\rangle$ nella data permutazione del determinante di Slater, calcolato senza considerare la funzione d'onda $|a\rangle$ ($\Phi^{N-1}(a)$).

Applicare l'approssimazione "sudden" significa trascurare l'eccitazione degli elettroni passivi cioè tutti i termini che connettono gli stati $|a\rangle$ con lo stato finale $|n' \ell'\rangle$. In questo modo si arriva alla espressione:

$$\langle f | \vec{\epsilon}^* \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | i \rangle \approx \langle n' \ell' | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | n_0 \ell_0 \rangle \langle \Phi_f^{N-1} | \Phi_i^{N-1}(n_0 \ell_0) \rangle$$

che dà luogo al termine $|S_0|^2$ della formula (I.2).

I limiti dell'approssimazione "sudden" sono stati discussi da vari autori^{7,42,43} che hanno dimostrato come essa sia soddisfatta con sempre maggiore precisione all'aumentare dell'energia trasferita. Infatti se esiste un processo di eccitazione secondario (eccitazione di un livello $|a\rangle$) con energia ΔE , la condizione che deve essere soddisfatta perchè esso possa avvenire è:

$$\Delta E \tau / \hbar \ll 1$$

dove τ è il tempo di fuga dell'elettrone attivo dalla regione di localizzazione della funzione d'onda $|a\rangle$. Chiamando R l'estensione della funzione d'onda (diametro atomico) si approssima il tempo di fuga come $\tau \approx R/v = R/\sqrt{2(\hbar\omega - E_b)/m}$, dove E_b è l'energia necessaria per l'eccitazione principale. E' evidente dalle formule scritte che, compatibilmente con il principio di conservazione dell'energia, per una data energia ΔE , l'approssimazione "sudden" è violata per energie $\hbar\omega$ vicine alla soglia d'assorbimento.

Quest'argomento qualitativo non esaurisce comunque la discussione in corso. Infatti è pur vero che eccitazioni secondarie sono state scoperte e studiate soprattutto nella regione di bassa energia, ma c'è da sottolineare come l'esistenza di canali secondari di debole intensità relativa (qualche per cento rispetto all'eccitazione principale) nella regione a più alta energia sia stata recentemente dimostrata (vedi paragrafo seguente). In particolare questi canali secondari possono influire sulla determinazione dei parametri strutturali che sono l'oggetto di questa tesi.

Un'approccio più formale a questo problema è costituito dalla teoria delle perturbazioni a molti corpi.^{44,40} In questo caso l'hamiltoniana è separata in una parte 'libera' H_0 ed una d'interazione H' che è costituita dai termini elettrone-elettrone e da quelli elettrone-fotone. Lo stato 'interagente' si descrive perturbativamente attraverso l'hamiltoniana d'interazione che ha una semplice interpretazione diagrammatica. L'applicazione di questa teoria al calcolo della sezione d'urto per eccitazione di un solo elettrone porta, all'ordine zero dello sviluppo ed in assenza di fenomeni di rilassamento, al risultato in approssimazione "one-electron". La presenza del rilassamento dello stato finale (cambiamento delle funzioni d'onda degli elettroni "passivi") introduce termini

supplementari dovuti alla non'ortogonalità delle funzioni d'onda come nel caso dell'approssimazione "sudden". Ciò si traduce nel considerare termini di monopolo del tipo $\langle n'l'a \rangle$ che rappresentano l'interazione Coulombiana diretta dovuta al potenziale creato nel processo di eccitazione dal livello profondo.

I.5.2) Fotoeccitazione di due elettroni.

In questa sede si cercherà di dare una descrizione qualitativa del fenomeno delle doppie eccitazioni che è importante ai fini dell'esecuzione di un'analisi strutturale raffinata della sezione d'urto d'assorbimento X.

In letteratura si trovano poche ricerche approfondite in questo campo sebbene il problema dell'eccitazione multielettronica sia noto da molto tempo specie nel campo della spettroscopia di fotoemissione. L'attenzione si è concentrata sulle più visibili eccitazioni di bassa energie che coinvolgono l'eccitazione di un secondo elettrone da livelli di valenza. Nella spettroscopia di assorbimento i primi lavori riguardano alcuni gas nobili (He, Ne, Ar) ed hanno dimostrato l'esistenza di soglie KK (He) in cui due elettroni vengono eccitati dal livello $1s$,⁴⁵ $KL_{2,3}$ (Ne) in cui oltre all'elettrone $1s$ viene eccitato anche un $2p$, e $KM_{2,3}$ (Ar) con eccitazione di un $3p$.^{46,47,41} Nel sodio è stata evidenziata anche l'esistenza di un canale KM_1 . Più recentemente, effetti dovuti alle eccitazioni multiple sono stati riscontrati a più alta energia dalla soglia "one-electron" principale nel silicio amorfo,⁴⁸ in molecole SiX_4 ($X=H,CH_3,F,Cl,Br$),⁴⁹ in argon⁵⁰ ed in altri sistemi.

Di seguito diamo qualche cenno sulle principali caratteristiche delle doppie eccitazioni in spettroscopia dei assorbimento.

L'apertura di questi nuovi canali di fotoassorbimento, chiamati in letteratura shake-up (transizioni al discreto) e shake-off (transizioni al continuo), può avvenire solo se l'energia del fotone è sufficiente a promuovere i due elettroni negli stati vuoti disponibili. Questo significa che se E_b è l'energia necessaria ad eccitare il processo principale di fotoassorbimento (per es. un livello profondo K) e ΔE è quella necessaria a lasciare l'atomo in una configurazione a due buche, l'energia minima necessaria per osservare il fenomeno di doppia eccitazione sarà $\hbar\omega = E_b + \Delta E$. In un'esperienza di fotoemissione si osserverà un picco principale ad energia cinetica $\hbar\omega - E_b$ ed un picco secondario (dovuto alla presenza di uno shake-up o shake-off) ad energia $\hbar\omega - E_b - \Delta E$.

L'energia ΔE alla quale si presenta la possibilità di ionizzare due volte l'atomo fotoassorbitore può essere calcolata considerando l'energia di legame dell'elettrone che subisce una seconda eccitazione. In prima approssimazione quest'energia è data dall'energia del corrispondente livello relativo all'atomo successivo nella tavola

periodica $(Z+1)$.⁷ Il cambiamento di potenziale subito con la ionizzazione sarà tanto più intenso al crescere della sovrapposizione degli orbitali atomici coinvolti.

In approssimazione di dipolo la regola di selezione $\Delta l = \pm 1$ impone che in una delle due transizioni il momento angolare non cambi. Ad esempio nel caso di una soglia $KL_{2,3}$ questo significa considerare transizioni del tipo $1s, 2p \rightarrow np, n'p$ (trascurando i canali più deboli). In una descrizione accurata occorre considerare i possibili multipletti di stato iniziale e finale.

Ad esempio volendo ricavare l'energia delle eccitazioni a due elettroni $KL_{2,3}$ del silicio si deve considerare l'energia di tali livelli nell'atomo $(Z+1)$ di fosforo $E(P, L_{2,3}) \approx 135$ eV e l'energia della soglia principale K $E(Si, K) \approx 1840$ eV. Ci si aspetta dunque di osservare tali eccitazioni ad un'energia di circa 1975 eV. In effetti questo tipo di transizione⁴⁸ è osservata in tutti i sistemi contenenti silicio sinora investigati a conoscenza dell'autore. L'intensità di questa transizione è dell'ordine del 2% rispetto alla soglia principale K e la sua posizione in energia varia a seconda dell'intorno chimico del silicio.

Un'analisi accurata della struttura fine a multipletti di questa struttura è stata pubblicata recentemente.⁴⁹ In questo tipo di trattazione si include il rilassamento dello stato finale ma si trascurano completamente gli effetti di correlazione (interazione diretta elettrone-elettrone) che possono essere importanti per coppie di elettroni di valenza.

Ai fini del tipo di analisi strutturale oggetto di questa tesi è stato riconosciuto che è sufficiente introdurre una funzione a scalino di ampiezza e salita opportuni per tenere conto del grande effetto che tali soglie hanno sul segnale (che è al massimo dell'ordine del 10-20% della soglia principale).⁵¹ In alcuni casi è comunque necessario tenere conto della forma di riga che può presentare strutture rilevanti.

BIBLIOGRAFIA

- 1 E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 2nd. Ed. (Wiley, New York, 1970), p.466.
- 2 P.A. Lee, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B* **11**, 2795 (1975).
- 3 C.A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev. B* **11**, 1279 (1975).
- 4 C.R. Natoli, M. Benfatto, *J. Phys. (Paris)* **C8**, 11 (1986).
- 5 U. Fano, J.W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- 6 C. R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M.F. Ruiz Lòpez, D. L. Foulis, *Phys. Rev. B* **42**, 1944 (1990).
- 7 T. Åberg, *Phys. Rev.* **156**, 35 (1967).
- 8 R.J.W. Henry, L. Lipsky, **153**, 51 (1967).
- 9 S.-H. Chou, J.J. Rehr, E.A. Stern, and E.R. Davidson, *Phys. Rev. B* **35**, 2604 (1987).
- 10 L. Hedin, and S. Lunqvist, *Solid State Physics* **23**, 1 (1969).
- 11 C.R. Natoli, M. Benfatto, and S. Doniach, *Phys. Rev. A* **34**, 4682 (1986).
- 12 J. S. Faulkner, and G. M. Stocks, *Phys. Rev. B* **21**, 3222 (1980).
- 13 C.R. Brouder, "*Multiple Scattering Theory*", Appunti delle lezioni di C.R. Natoli, Nancy (Francia), 1986.
- 14 P. Roman, "*Advanced Quantum Theory*", Addison-Wesley Publishing Company (1965).
- 15 B.L. Gyoffry, *Phys. Rev. B* **5**, 2382 (1972).
- 16 P. Lloyd, and P.V. Smith, *Adv. in Phys.* **21**, 69 (1972).
- 17 A.R. Edmonds, "*Angular momentum in Quantum Mechanics*", Princeton (1957).
- 18 W.L. Schaich, *Phys. Rev. B* **29**, 6513 (1984).
- 19 D. Dill, and J.L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **61**, 692 (1974).
J.L. Dehmer, and D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 5327 (1977).
C.R. Natoli, D.K. Misemer, S. Doniach, and F.W. Kutzler, *Phys. Rev. A* **22**, 1104 (1980).
- 20 P.J. Durham, J. B. Pendry, and C.H. Hodges, *Solid State Comm.* **38**, 159 (1981).
P.J. Durham, J. B. Pendry, and C.H. Hodges, *Comp. Phys. Comm.* **25**, 193 (1982).
D.D. Vvedensky, D. K. Saldin, and J. B. Pendry, *Comp. Phys. Comm.* **40**, 421 (1986).

- P.J. Durham, pag. 53 e segg., in "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, edited by D.C. Koningsberger and R. Prins, J. Wiley & Sons, New York, 1988.
- 21 A. Bianconi, pag. 573 e segg., in "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, edited by D.C. Koningsberger and R. Prins, J. Wiley & Sons, New York, 1988.
- 22 F.W. Kutzler, C.R. Natoli, D.K. Misemer, S. Doniach, and K.O. Hodgson, J. Chem. Phys. **73**, 3274 (1980).
- 23 D.L. Adams, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 789 (1981).
- 24 A. Filippini, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 6489 (1991).
- 25 D.E. Sayers, E.A. Stern, and F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
E.A. Stern and D. E. Sayers, Phys. Rev. Lett. **30**, 174 (1973).
- 26 K.H. Johnson, Adv. Quantum Chem. **7**, 143 (1973).
- 27 L.F. Mattheis, Phys. Rev. **133**, A1399 (1964).
L.F. Mattheis, Phys. Rev. **134**, A970 (1964).
- 28 P. O. Löwdin, Adv. Phys. **5**, 1 (1956).
- 29 L.I. Yastrebov and A.A. Katsnelson, "*Foundations of one-electron theory of solids*", Ed. Mir (Mosca, 1987).
- 30 "*Theory of the inhomogeneous electron gas*", Ed. S. Lundqvist and N.H. March, Plenum Press, N.Y. (1983).
R.O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. of Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 31 W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 32 L.T. Wille, P.J. Durham, and P.A. Sterne, J. Phys. (Paris) C8 **47**, 47 (1986).
- 33 J.P. Desclaux, Comp. Phys. Comm. **9**, 31 (1975).
- 34 J.G. Norman, Mol. Phys. **31**, 1991 (1976).
- 35 N.M. Hugenholtz, Physica **23**, 481 (1957).
- 36 P.A. Lee, and G. Beni, Phys. Rev. B **15**, 2862 (1977).
- 37 C.R. Natoli, M. Benfatto, T.A. Tyson, and K.O. Hodgson, non pubblicato (1991).
Ph. Saintcavit, J. Petiau, M. Benfatto, and C.R. Natoli, non pubblicato (1991).
- 38 J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- 39 L. Hedin, and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, 2064 (1971).
- 40 T.A. Tyson, Ph. D. Thesis, Cap. 5, Stanford University (1991).

- 41 V. L. Sukhorukov, A. N. Hopersky, I. D. Petrov, V.A. Yavna and V.F. Demekhin, *J. Phys. (Paris)* **48**, 1677 (1987).
- 42 T.A. Carlson, and M. O. Krause, *Phys. Rev.* **140**, A1057 (1965).
- 43 T. D. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 417 (1984).
- 44 H.P. Kelly, *Phys. Rev.* **131**, 684 (1963).
H. P. Kelly, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 129 (1969).
- 45 R.P. Madden and K. Codling, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 516 (1963).
- 46 J. M. Esteva, B. Gauthé, P. Dhez, and R. C. Karnatak, *J. Phys. B* **16**, L263 (1983).
- 47 R.D. Deslattes, R.E. LaVilla, P.L. Cowan, and A. Henins, *Phys. Rev A* **27**, 923 (1983).
- 48 A. Filipponi, E. Bernieri, and S. Mobilio, *Phys. Rev. B* **38**, 3298 (1988).
- 49 S. Bodeur, P. Millié, E. Lizon à Lugrin, I. Nenner, A. Filipponi, F. Boscherini, and S. Mobilio, *Phys. Rev. A* **39**, 5075 (1989).
- 50 U. Kuetgens and J. Hormes, *Phys. Rev. A* **44**, 264 (1991).
- 51 A. Di Cicco, S. Stizza, A. Filipponi, F. Boscherini, and S. Mobilio, in stampa *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.* (1992).

Capitolo II - Analisi strutturale degli spettri di assorbimento di raggi X

In questo capitolo viene presentata una nuova metodologia di analisi degli spettri EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) al fine di estrarre informazioni strutturali. Vengono evidenziate le potenzialità della nuova tecnica e i limiti degli approcci sinora adottati. La relazione tra segnale misurato e le quantità strutturali statiche e dinamiche viene precisata consentendo una diretta indagine dei contributi a due, a tre e più corpi. Vengono illustrate le possibilità pratiche d'indagine delle funzioni di distribuzione a due ed a tre corpi. L'insieme dei programmi che attuano praticamente la procedura di analisi dei dati EXAFS è presentato in dettaglio.

II.1) Analisi EXAFS tradizionale.

Sebbene l'esistenza delle cosiddette "strutture di Kronig"¹ sia nota fin dai primi esperimenti di assorbimento compiuti con i raggi X, è solo negli ultimi venti anni che la spettroscopia EXAFS si è sviluppata come mezzo di indagine strutturale. Il suo impiego, oggi molto diffuso, è stato largamente favorito dalla disponibilità sempre crescente di sorgenti intense dotate di uno spettro continuo di energie nella regione dei raggi X, gli anelli di accumulazione ed i sincrotroni. E' sempre in questi ultimi anni che sono stati pubblicati i necessari studi teorici sull'argomento.

Il metodo empirico originariamente proposto da Sayers, Stern, e Lytle (vedi cap.I, par. I.3.2, rif. 25) si basa sull'ipotesi che il segnale strutturale EXAFS $\chi(k) = (\alpha - \alpha_0) / \alpha_0$ sia rappresentato, nello spazio dei vettori d'onda $\hbar k = \sqrt{2m(\hbar\omega - E_e)}$, da una somma di contributi sinusoidali:

$$\chi(k) = \sum_j A(R_{j0}, k) \sin[2kR_{j0} + \phi(k)] \quad (\text{II.1})$$

di frequenza proporzionale alle distanze atomiche e di ampiezza proporzionale ai numeri di coordinazione. La formula fu derivata originariamente considerando solo i fenomeni di diffusione singola in approssimazione di onda piana. La trasformata di Fourier (FT) del segnale $\chi(k)$, in analogia con le tecniche di diffrazione, sarebbe perciò una quantità direttamente collegata alla funzione di distribuzione radiale.

Usando un approccio di questo tipo occorre tenere conto di alcuni elementi: l'esistenza dei "phase-shift" il cui effetto è quello di variare leggermente la fase della sinusoidale e perciò la posizione dei picchi della FT; il disordine termico e configurazionale (fattore di tipo Debye-Waller) che diminuisce l'ampiezza effettiva della sinusoidale ed allarga i picchi della FT; il cammino libero medio del fotoelettrone che diminuisce l'ampiezza effettiva e

limita il numero di componenti armoniche a quelle corrispondenti a piccole distanze (5-10 Å) intorno al fotoassorbitore.

In queste ipotesi l'analisi EXAFS si riduce a considerare fasi ed ampiezze di composti "modello", ad esempio cristalli di struttura nota, ottenute sperimentalmente tramite una procedura di filtro (antitrasformata di un picco della FT) e trasferirle sullo spettro del materiale di struttura ignota in esame. In questo modo si ottengono facilmente distanze e fattori di tipo Debye-Waller di composti non noti.² Seguendo queste semplici procedure sono stati analizzati spettri di moltissimi sistemi di interesse.

In realtà la semplicità di questo metodo d'analisi si scontra con alcuni grandi problemi: 1) la difficoltà di trovare un'adatto sistema modello per il quale valga un criterio di "trasferibilità"³ dell'ampiezza e della fase $\phi(k)$; 2) la difficoltà di poter risolvere un picco corrispondente ad una data distanza, almeno per distanze superiori al primo guscio di coordinazione; 3) la definizione empirica e arbitraria del "fondo" atomico α_0 che si usa per estrarre il segnale strutturale; 4) la presenza nel segnale strutturale di contributi di diffusione multipla.

Si può discutere l'origine e la portata di questi problemi punto per punto.

E' utile per la discussione del primo punto ricordare la formula esplicita (I.9) calcolata per il caso della diffusione singola ($n=2$, per un dato canale $\ell=\ell_0\pm 1$):⁴

$$\chi_2^\ell = (-1)^\ell \Im \left[e^{2i\delta_\ell^0} \sum_{j \neq 0} \sum_{\ell'} t_{\ell'}^j (2\ell'+1) (-1)^{\ell'} \sum_{\ell''} (2\ell''+1) \begin{pmatrix} \ell & \ell' & \ell'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left(\underline{h}_{\ell'}^+(kR_{j0}) \right)^2 \right] \quad (\text{II.2})$$

dove j indica gli atomi intorno al sito fotoassorbitore. Nella II.2 sono stati introdotti i simboli $3j^5$ e le funzioni ridotte di Hankel:

$$\underline{h}_{\ell'}^+(kR_{j0}) = i^{\ell'+1} h_{\ell'}^+(kR_{j0}) = \frac{e^{ikR_{j0}}}{kR_{j0}} \sum_{m=0}^{\ell''} \frac{(\ell''+m)!}{(\ell''-m)!} \frac{1}{m!} \left(\frac{i}{2kR_{j0}} \right)^m$$

che hanno il noto andamento asintotico per $kR_{j0} \gg 1$ (cfr. par. I.2).

Si deduce facilmente che il segnale può essere posto anche in questo caso nella forma di una somma di funzioni sinusoidali del tipo (II.1). La fase globale è data da:

$$\Phi(k, R_{j0}) = 2kR_{j0} + \phi(k, R_{j0}) = 2kR_{j0} + 2\delta_\ell^0(k, R_{j0}) + \Psi_j(k, R_{j0})$$

dove Ψ_j è il termine di fase dovuto alla diffusione sull'atomo j . In generale il termine di fase ϕ è dipendente dalla distanza R_{j0} .

L'ampiezza del segnale è anch'essa una funzione piuttosto complessa del vettore d'onda k e della distanza R_{j0} . Una opportuna media configurazionale è necessaria per confrontare questi segnali con uno spettro EXAFS sperimentale.

Si noti che la trasformata di Fourier del segnale (II.2) presenta un picco ben definito ad una distanza $(2R_{j0}-a)$ solo se l'andamento della ϕ è lineare in k ($\phi \approx c-ak$). E' comunque

ben noto che la fase totale calcolata in questo modo contiene rilevanti termini non lineari in k , specialmente nella regione di basse energie (vedi ad esempio rif. 4, cap. I). Risulta perciò evidente che la trasformata di Fourier può essere distorta in modo non banale. È possibile comunque, includendo direttamente la fase ϕ nella FT, ottenere corrette informazioni strutturali anche in presenza di tali distorsioni.

A causa della natura "atomica" dei "phase-shift", il termine di fase ϕ dipende sostanzialmente dal tipo di atomi coinvolti nel processo di diffusione. Esso però dipende, in seconda approssimazione, anche dal numero, dalla distanza e dalla qualità degli atomi vicini a ciascun atomo coinvolto nel processo. Ciò si intuisce facilmente quando si pensa ad un calcolo dei "phase-shift" del tipo di quello presentato nel par. I.4. In ogni caso, ammesso che sia possibile trovare un opportuno sistema modello di simile chimica e struttura del sistema in esame, bisogna tenere presente che la "trasferibilità" di fasi ed ampiezze è un'approssimazione abbastanza grossolana poichè anche i "phase-shift" dipendono in generale dalla struttura locale.

Il secondo problema nasce da varie concause. In effetti vi sono ragioni tecniche (limitata finestra di trasformazione della trasformata di Fourier, estrazione non corretta del segnale strutturale) e motivi essenziali (effetti di disordine termico e configurazionale, cammino libero medio, esistenza di distanze tra loro vicine, esistenza di contributi di diffusione multipla) che rendono a volte impossibile il riconoscimento di segnali specifici nella trasformata di Fourier. Questo avviene generalmente già considerando il secondo guscio di coordinazione intorno al fotoassorbitore. Ne segue che risulta impossibile estendere il tipo di analisi "empirico" menzionato ai gusci non risolti nella trasformata di Fourier.

La corretta valutazione del fondo (3) è un problema in generale di difficile soluzione. In effetti oltre all'assorbimento atomico dato dalla formula (I.8) vi possono essere contributi addizionali di varia origine. Quello che si usa fare è di calcolare un segnale $\chi(k)$ "a-priori" usando come contributo atomico una funzione polinomiale liscia e normalizzando poi il segnale in modo opportuno. Quest'operazione può portare a degli errori sistematici sulla determinazione del segnale strutturale.

L'ultimo punto, la presenza di effetti di diffusione multipla, merita una menzione speciale. Questi effetti sono considerati come un 'disturbo' di lieve entità nel tipo di analisi empirica menzionata. In realtà, come vedremo in questo lavoro di tesi, gli effetti di diffusione multipla sono in generale rilevanti; inoltre, mediante un'analisi più accurata degli spettri di assorbimento X, essi possono fornire delle informazioni uniche sulla funzione di distribuzione a tre corpi.

I limiti qui descritti della semplice analisi empirica del segnale EXAFS sono venuti presto alla luce, ciò nonostante l'uso di questo tipo di analisi è piuttosto diffuso.

Bisogna qui rimarcare che l'affidabilità dei risultati che si ottengono con tale tecnica è limitata spesso al primo guscio di coordinazione. Manca inoltre un metodo corretto di valutazione dell'errore ottenuto sui parametri strutturali.

Il successo di calcoli da principi primi del segnale EXAFS (vedi ad es. rif. 2,3; cap. I) ha consentito già da molto tempo di disporre di metodi di analisi più raffinati.

Nei primi lavori venivano presentate analisi dei dati compiute tenendo conto del solo termine di singola diffusione χ_2 calcolato approssimando il propagatore G con la forma asintotica della funzione di Hankel (small-atom plane-wave approximation, vedi rif. 2; cap. I, e rif. 6 dove si trova un catalogo di funzioni di fase ed ampiezza). L'uso dei segnali di singola diffusione $\chi_2(k)$, dipendenti dai parametri strutturali come distanza e fattore di tipo Debye-Waller, ha consentito di coprire i problemi 1) sull'uso di composti modello già citati. Inoltre l'impiego di una procedura di "fit" multiparametrici del segnale filtrato consente anche di superare le difficoltà 2) connesse con l'assenza di picchi definiti.

L'uso intensivo di funzioni di fase ed ampiezza teoriche ha consentito di stabilire che è necessario considerare l'espressione esatta del propagatore per ottenere un buon accordo con i dati sperimentali. In effetti è stato dimostrato che fasi ed ampiezze calcolate considerando la funzione sferica di Hankel completa (exact "spherical-wave" theory) differiscono notevolmente da quelle calcolate in approssimazione di onda piana (vedi rif. 4; cap. I, e rif. 7 per un esempio applicativo).

E' opportuno qui citare un programma (EXCURVE) che applica questo tipo di procedura più avanzata.⁸ L'uso di questo programma, basato su di un fit che minimizza lo scarto tra un segnale sperimentale filtrato e i contributi teorici $\chi_2(k)$, consente anche di dare una stima degli errori sui parametri strutturali.⁹

Il metodo di analisi contenuto in EXCURVE e in altri programmi analoghi usati negli ultimi anni è però carente sotto molti aspetti. Esso non risolve i problemi 3) e 4) collegati al contributo del fondo e dei segnali di diffusione multipla. Il segnale EXAFS da analizzare si estrae seguendo le usuali procedure empiriche. I contributi di diffusione multipla, che possono essere calcolati sfruttando lo sviluppo in serie (I.9) troncato al terzo ordine (χ_4) nel caso di EXCURVE, hanno il problema della corretta media configurazionale. In questo caso infatti non è corretto usare un semplice fattore di tipo Debye-Waller $\exp(-ak^2)$. Inoltre vi è un'altra serie di problemi connessi alle approssimazioni sul potenziale nel calcolo dei termini χ_n . L'uso di un potenziale di scambio di tipo X_α costringe infatti ad introdurre altri parametri, non direttamente legati alla struttura, che tengono conto degli effetti di cammino libero medio (vita media) del fotoelettrone. Usualmente questo si fa introducendo un fattore esponenziale del tipo

$\exp(-R/\lambda)$ con R lunghezza percorsa dal fotoelettrone e λ proporzionale al vettore d'onda (vita media non dipendente dall'energia).

Il recente sviluppo di metodi di calcolo sempre più raffinati (cfr. cap.I) ha consentito di fare ulteriori passi avanti nella direzione di rendere la tecnica EXAFS più affidabile ed al tempo stesso di mettere in luce le nuove informazioni che essa è in grado di dare.

Il lavoro svolto in questi anni dall'autore in collaborazione con altri ricercatori si è concentrato proprio in questo settore ed i risultati esposti in questa tesi di dottorato dimostrano che molti problemi interpretativi sono stati risolti efficacemente.

In particolare è stato sviluppato un metodo di analisi EXAFS di notevole generalità che fa perno sui calcoli di diffusione multipla già citati.

Il resto di questo capitolo è dedicato alla spiegazione di questo metodo innovativo che è stato realizzato mediante una serie di programmi FORTRAN di notevole complessità nell'ambito di una collaborazione scientifica. Una vasta serie di applicazioni dimostra l'affidabilità di questo metodo e la sua generale applicabilità.

II.2) Metodi avanzati di analisi EXAFS.

Come anticipato nel precedente paragrafo il metodo più avanzato correntemente utilizzato per l'analisi strutturale di dati spettroscopici di assorbimento X prevede l'uso di calcoli "ab-initio" del segnale strutturale $\chi(k)$. E' stato dimostrato come in moltissimi sistemi l'approssimazione di diffusione singola, rappresentata dall'uso della formula II.2, sia inadeguata a spiegare i dati sperimentali. Effetti di diffusione multipla sono stati identificati in molti spettri sperimentali: ioni di Mn in soluzione,¹⁰ molecole tetraedriche,¹¹ composti molecolari complessi,¹² molecole biologiche,¹³ silicio cristallino¹⁴ ed amorfo¹⁵. Questa serie di lavori hanno dimostrato che è sperimentalmente possibile riconoscere ed analizzare gli effetti di diffusione multipla, legati alla distribuzione di più di due atomi, finanche in sistemi disordinati.

Alla base del presente lavoro è proprio il riconoscimento dell'opportunità di sviluppare un metodo di analisi EXAFS capace di estrarre informazioni di questo tipo dai dati sperimentali. L'attuazione di un tale progetto ha richiesto l'impiego di strumenti concettuali nuovi per l'analisi dei dati ed il calcolo del segnale teorico.

Sinteticamente, il metodo di analisi EXAFS¹⁶ riportato nella presente tesi di dottorato contiene tre caratteristiche nuove:

- 1) Il modello per il potenziale di stato finale del fotoelettrone è costruito seguendo l'approssimazione di singolo plasmon di Hedin-Lundqvist per la parte di potenziale di scambio-correlazione (vedi par. I.4.2). Ciò consente di tenere in conto automaticamente del libero cammino medio del fotoelettrone nella materia.

2) I segnali di diffusione multipla sono classificati in base alla loro relazione con le funzioni di distribuzione ad n-corpi (vedi par. seguenti ed appendice 2). In particolare è possibile calcolare il segnale totale associato ad una data configurazione di n atomi seguendo algoritmi di calcolo accelerati.

3) L'analisi dei dati si esegue tramite una procedura di "fit" non lineare tra segnale modello e segnale sperimentale. La funzione da minimizzare è rappresentata da una quantità proporzionale alla somma degli scarti tra lo spettro di assorbimento misurato e la sezione d'urto modello. In tal modo l'ambiguità sulla forma del segnale di fondo è fortemente ridotta. Non è prevista nessuna procedura di filtro dei dati consentendo una diretta valutazione dell'errore statistico.

I prossimi paragrafi illustrano in dettaglio il significato di questi miglioramenti, mettendo a fuoco quelle che sono le basi del presente metodo di analisi.

II.2.1) Uso del potenziale complesso.

Un'ampia panoramica dello schema di costruzione del potenziale di Muffin-Tin per il calcolo ab-initio della sezione d'urto è stata data nel par. I.4. Come anticipato, l'uso di potenziali di scambio e correlazione reali porta in generale a delle ampiezze eccessive dei segnali di diffusione multipla. Questo a causa di interazioni anelastiche subite dal fotoelettrone che non sono incluse nella teoria della diffusione.

Questi effetti si includono efficacemente considerando un potenziale complesso del tipo di quello di Hedin-Lundqvist presentato nel par. I.4.2. In questo caso la presenza di una parte immaginaria dell'autoenergia comporta l'esistenza di phase-shift e autovalori dell'energia (vettori d'onda) complessi (vedi Fig. I.5).

Per capire l'effetto che ha l'introduzione di queste parti immaginarie sui segnali calcolati consideriamo ad esempio la parte rilevante del contributo n-esimo dello sviluppo in serie del contributo strutturale (I.9):

$$(T_a G)^n T_a$$

che si può esprimere per un particolare cammino di diffusione comprendente gli atomi i, j, \dots, m :

$$t_\ell^0 G_{LL}^{0m} t_{\ell'}^m \dots G_{L\beta L^\alpha}^{ji} t_{\ell''}^i G_{L^\alpha L}^{i0} t_\ell^0$$

dove sono state esplicitate le matrici di diffusione $t_{\ell j}$ ed i propagatori G_{LL} .

Ogni termine di propagazione porta un fattore esponenziale del tipo $\exp(ikR_{ij})/kR_{ij}$. La presenza di una componente immaginaria del vettore d'onda porta ad un fattore di smorzamento esponenziale $\exp(-\Im(k)/R_{tot})$, dove $R_{tot} = R_{0m} + \dots + R_{ji} + R_{i0}$ è la lunghezza globale del cammino. $\Im(k)$ rappresenta l'inverso della "lunghezza media" di interazione nella zona di potenziale costante (interstiziale).

Considerando l'espressione esplicita di $t_{\ell j}$ in termini dei phase-shift si ha:

$$t_l^j = e^{i\delta_l^j} \text{sen} \delta_l^j = e^{-2\Im\delta_l^j} e^{i\Re\delta_l^j} \text{sen} \Re\delta_l^j + \frac{i}{2} (1 - e^{-2\Im\delta_l^j})$$

dove $\Re\delta_l^j$ e $\Im\delta_l^j$ son parte reale ed immaginaria dei phase-shift.

Questi termini danno luogo ad uno smorzamento (quando $\Im\delta_l^j > 0$) che dipende dalla chimica del cammino di diffusione, cioè di fatto le perdite di energia subite dal fotoelettrone dipendono dalla densità di carica locale realmente sperimentata.

Mediando opportunamente l'effetto dovuto a questi ultimi termini si può recuperare¹⁷ un'espressione di decadimento esponenziale $\exp(-R_{\text{tot}}/\lambda_{\text{eff}})$ che definisce un cammino libero medio (efficace) del fotoelettrone nella materia che risulta dipendente dall'energia. Questo giustifica in parte l'uso di termini fenomenologici di cammino libero medio usati in precedenza nell'analisi del segnale EXAFS. Ciò nonostante, l'uso dei potenziali complessi dipendenti dall'energia risulta essere un'approccio più elegante e corretto al problema del trattamento dei fenomeni anelastici. Inoltre esso si è dimostrato in grado, nonostante le semplificazioni usate nel costruire il potenziale, di spiegare efficacemente le riduzioni di ampiezza osservate negli spettri sperimentali mostrati in questo ed in altri lavori. L'uso di questi potenziali consente inoltre di ridurre il numero dei parametri liberi della teoria eliminando quelli usati correntemente per descrivere il cammino libero medio.

II.2.2) Relazione tra struttura e segnale EXAFS.

Come già accennato nel Cap. I la relazione tra segnale EXAFS e quantità strutturali è alquanto involuta. Il forte accoppiamento tra il fotoelettrone e la materia rende non lineare la relazione tra sezione d'urto, proporzionale alla matrice inversa $(I - T_a G)^{-1}$, e geometria locale collegata alla matrice dei propagatori G.

Questa caratteristica rende la spettroscopia di assorbimento (XAS - X-ray Absorption Spectroscopy) di più difficile interpretazione delle usuali tecniche di diffrazione, per le quali è lecito considerare una semplice relazione lineare tra struttura e segnale:

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho_0 \int [g_2(\vec{r}) - 1] e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3r$$

dove $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ è il vettore d'onda scambiato nel processo di diffusione.

La possibilità di scrivere una relazione lineare tra fattore di struttura $S(\vec{q})$ e funzione di correlazione di coppia $g_2(\vec{r})$ è una conseguenza del aver trascurato i termini superiori della serie di Born che descrive il processo di diffusione da parte di un atomo, descritto da un termine di potenziale localizzato.¹⁸ I processi di diffusione di fotoni della regione dei raggi X, di neutroni termici o elettroni energetici sono ben trattati in regime lineare. La funzione di distribuzione di coppia $g_2(\vec{r})$ misura il grado di correlazione delle coppie di atomi nella materia, cioè la probabilità di trovare un atomo nel sito \vec{r} tenendo fissato l'altro nell'origine. Per correlazione nulla, nel limite di grandi distanze r , si ha $g_2(\vec{r}) \rightarrow 1$.

Per un approfondimento sul tema delle funzioni di distribuzione si rimanda comunque all'appendice 2 riportata a conclusione del lavoro.

Nel caso di campioni policristallini o di sistemi disordinati si ha la semplice dipendenza dai valori assoluti r e q , ed in questo caso la funzione di distribuzione è data da :

$$g_2(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi q^2 dq$$

che è una semplice trasformata di Fourier della $S(q)$.

Nel caso della spettroscopia di assorbimento non si può trovare un'espressione altrettanto semplice per la funzione di distribuzione. E' necessario adottare una strategia più articolata per l'inversione del segnale strutturale EXAFS che tenga conto dei contributi dovuti alle distribuzioni a più corpi. Ciò consente in linea di principio di studiare funzioni di distribuzione di ordine superiore in sistemi non dotati di ordine a lungo raggio. Questa caratteristica specifica della XAS risponde al problema della mancanza di tecniche strutturali idonee all'analisi della struttura locale di sistemi disordinati.

Un approccio che consente di trovare un legame intuitivo tra segnale e struttura è quello della serie di diffusione multipla (I.8) riportato nel par. I.3.2. Questo sviluppo converge a partire da una data energia, 10-30 eV sopra la soglia, in quanto sia gli elementi di matrice di T che di G decrescono in modulo.

Il segnale strutturale è dato allora da:

$$\chi(k) = \sum_n \chi_n(k)$$

dove

$$\chi_n \left[\begin{smallmatrix} 0j \dots k_0 \\ n \text{ atomi} \end{smallmatrix} \right] (k) = \Im \left[\frac{e^{2i\delta_{\ell_0 \pm 1}^0}}{2(\ell_0 \pm 1) + 1} \sum_{m_0 = -(\ell_0 \pm 1)}^{\ell_0 \pm 1} (G_{(\ell_0 \pm 1)m_0 \ell_m}^{0i} t_{\ell_m}^i G_{\ell_m \ell'_m}^{ij} t_{\ell'_m}^j \dots G_{\ell'_m m''(\ell_0 \pm 1)m_0}^{k0}) \right] \quad (\text{II.3})$$

per un dato canale di dipolo $\ell_0 \pm 1$.

I termini $\chi_n^{0i..0}$ rappresentano il contributo alla sezione d'urto dato dai cammini di diffusione, che cominciano e finiscono sul fotoassorbitore 0, definiti dagli atomi i, j, \dots . I siti successivi devono essere distinti ma in generale indici eguali possono ripetersi nella definizione del cammino di diffusione.

La relazione tra struttura e segnali χ_n è comunque piuttosto complessa. Infatti, come è mostrato in Fig. II.1, mentre i termini χ_2 e χ_3 sono direttamente collegati rispettivamente con le distribuzioni di due e tre corpi, già il termine χ_4 può essere collegato a distribuzioni di ordine compreso tra 2 e 4, in dipendenza della particolare geometria dei cammini di diffusione. In generale si vede che l'ordine n dello sviluppo in serie include cammini che coinvolgono un numero di atomi da 2 ad n se n è pari e da 3 ad n se n è dispari.

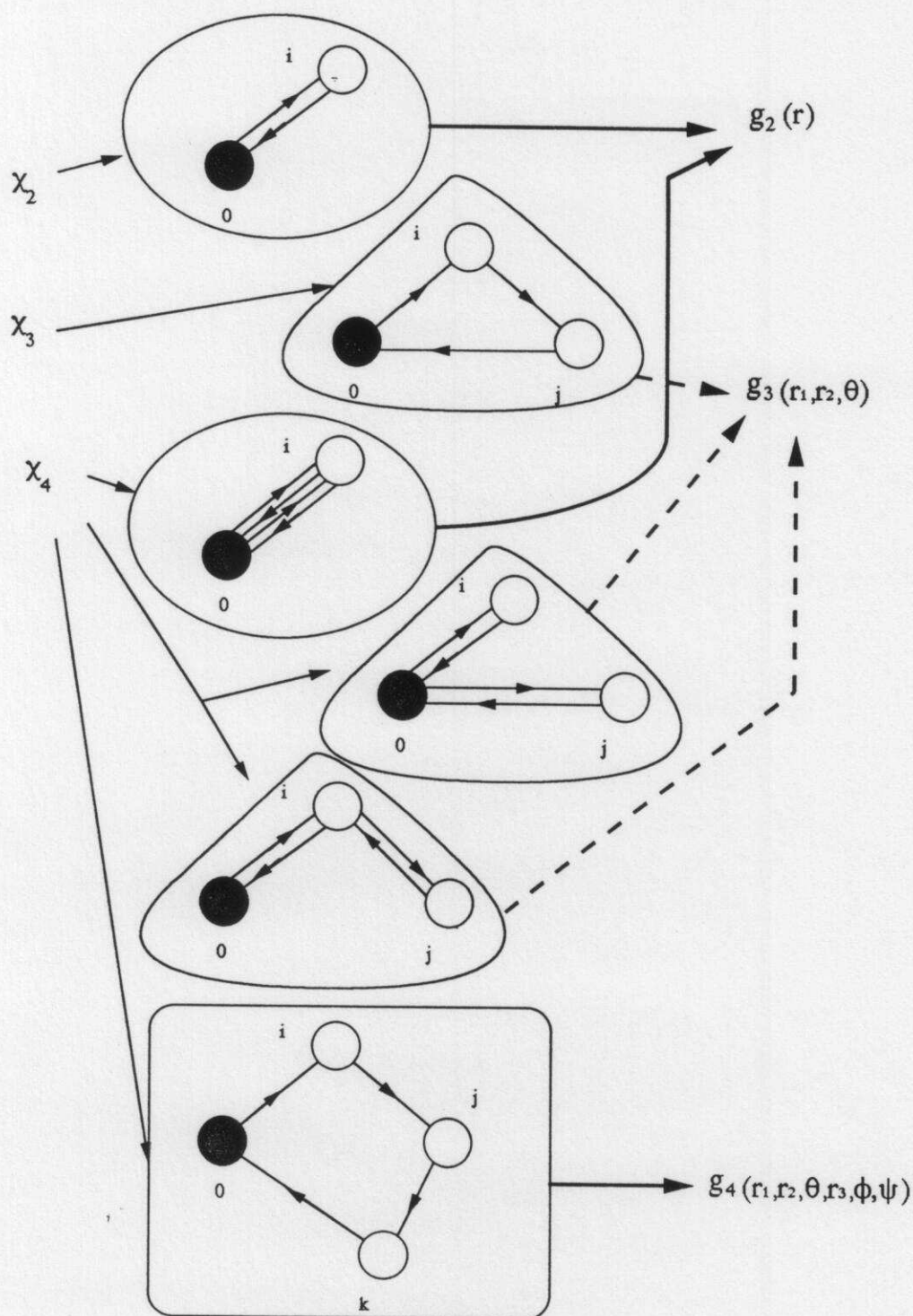


Fig.II.1

Relazione tra cammini di diffusione χ_n e configurazioni a due tre e quattro atomi. Si vede che mentre i segnali χ_2 e χ_3 sono legati rispettivamente alle distribuzioni di due e tre corpi, il contributo χ_4 può essere collegato a distribuzione di ordine inferiore a seconda del particolare cammino di diffusione considerato.

Se le proprietà di convergenza della serie di diffusione multipla lo consentissero, si potrebbe troncare lo sviluppo di diffusione multipla al terzo ordine χ_3 ed ottenere ancora una relazione lineare tra segnale e funzione di distribuzione a tre corpi (g_3). Si è però verificato che in tutti i casi reali sinora incontrati i termini di ordine superiore contribuiscono con un segnale dello stesso ordine di grandezza della χ_3 .

Nello spirito di cercare ancora una relazione lineare tra segnale e distribuzioni di particelle è allora evidente che non è possibile l'uso diretto della serie di diffusione multipla. Si rende necessario un riordinamento e una ridefinizione dei segnali di diffusione multipla collegati con le distribuzioni di particelle.

Interessa quindi definire i segnali "propri" legati ad una data distribuzione di n atomi.¹⁹ Si può fare questo induttivamente considerando gruppi di atomi di numero crescente. Il segnale strutturale per un sistema composto dal solo atomo 0 è per definizione nullo: $\chi^{(0)}=0$. Ne segue che è nullo anche il contributo proprio di singolo atomo $\gamma_{(0)}^{(1)} = \chi^{(0)}=0$. Considerando una sistema di due atomi si definisce:

$$\gamma_{(0,1)}^{(2)} = \chi^{(0,1)} - \gamma_{(0)}^{(1)} = \chi^{(0,1)}$$

come "segnale proprio" a due corpi, in questo caso uguale al segnale strutturale totale.

Per il segnale proprio a tre corpi si segue lo stesso procedimento.

Considerando un sistema di tre atomi si ha:

$$\gamma_{(0,1,2)}^{(3)} = \chi^{(0,1,2)} - \gamma_{(0,1)}^{(2)} - \gamma_{(0,2)}^{(2)}$$

dove si omette il termine nullo $\chi^{(0)}$ per chiarezza.

Gli altri contributi si definiscono induttivamente, ad esempio il quarto è:

$$\gamma_{(0,1,2,3)}^{(4)} = \chi^{(0,1,2,3)} - \gamma_{(0,1,2)}^{(3)} - \gamma_{(0,1,3)}^{(3)} - \gamma_{(0,2,3)}^{(3)} - \gamma_{(0,1)}^{(2)} - \gamma_{(0,2)}^{(2)} - \gamma_{(0,3)}^{(2)}$$

e così via.

In generale per trovare il contributo proprio ad n corpi di una data distribuzione di n atomi occorre calcolare il segnale totale e sottrarre tutti i contributi di ordine inferiore.

Sfruttando questi concetti si ottengono le desiderate relazioni lineari tra segnale e distribuzioni di atomi nella materia. Si ha infatti che il segnale totale è dato, per un sistema composto da N atomi in posizioni fissate, dall'espressione:

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{N-1} \gamma_{(0,i)}^{(2)} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N-1} \gamma_{(0,i,j)}^{(3)} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^{N-1} \gamma_{(0,i,j,k)}^{(4)} + \dots = \gamma^{(2)} + \gamma^{(3)} + \gamma^{(4)} + \dots$$

che contiene esplicitamente i termini propri ad n corpi.

Nel linguaggio delle funzioni di distribuzione si deduce che per un sistema reale il termine di struttura EXAFS è:

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} \gamma^{(2)}(r,k) \rho_0 g_2(r) 4\pi r^2 dr + \tag{II.4}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int \gamma^{(3)}(r_1, r_2, \vartheta, k) \rho_0^2 g_3(r_1, r_2, \vartheta, k) 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 \sin \vartheta \, dr_1 dr_2 d\vartheta + \\
 & + \int \gamma^{(4)}(r_1, r_2, \vartheta, r_3, \Omega, k) \rho_0^3 g_4(r_1, r_2, \vartheta, r_3, \Omega, k) 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 r_3^2 \sin \vartheta \, dr_1 dr_2 dr_3 d\vartheta d\Omega + \dots
 \end{aligned}$$

che nel caso di un sistema ordinato descrivibile da funzioni delta si riduce all'espressione precedente.

Anche questa formula, come quella della diffrazione, collega una funzione unidimensionale misurabile alle grandezze strutturali, che nel caso della $g_{n>2}$ hanno carattere multidimensionale. Il carattere "locale" dei nuclei integrali rende la XAS sensibile solo all'ordine a corto raggio (5-10 Å nell'intorno del fotoassorbitore). Queste caratteristiche rendono la tecnica fondamentale per lo studio di sistemi disordinati. In sistemi a molti componenti si può anche facilmente studiare i contributi parziali tramite la XAS. Inoltre è spesso estremamente facile e rapido eseguire misure di alto rapporto segnale-rumore evidenziando contributi deboli della $\chi(k)$.

Si vede perciò come la spettroscopia di assorbimento contenga informazioni strutturali complementari a quelle della diffrazione. Il problema principale della XAS consiste nella difficoltà di valutare il nucleo degli integrali, cioè di fatto le funzioni $\gamma^{(n)}$, che hanno struttura più complessa di quello della $S(q)$. Disponendo della teoria e degli algoritmi necessari per calcolare le funzioni $\gamma^{(n)}$, l'impresa di estrarre informazioni sulle funzioni di distribuzione di ordine superiore non è improba. Infatti, vedremo che nella maggior parte dei casi i segnali legati alle funzioni di correlazione $g_{n>2}$, possono essere separati da quelli della g_2 in quanto contribuiscono in regioni di frequenze distinte.

II.2.3) Calcolo effettivo per un "cluster".

Le funzioni $\gamma^{(n)}$ che compaiono nel nucleo degli integrali (II.4) definiscono il segnale strutturale e sono le quantità d'interesse da calcolare per un'analisi "ab-initio" degli spettri d'assorbimento di raggi X. Questi segnali presentano notevoli difficoltà di calcolo.

L'approccio dello sviluppo in serie della matrice $(I - T_a G)^{-1} = \sum_n (T_a G)^n$ risulta già essere un problema computazionale molto pesante a partire da $n=4$.

Del resto il calcolo di un segnale completo a n corpi può risultare un compito proibitivo anche per calcolatori potenti sia come tempo di calcolo che come dimensioni delle matrici dei propagatori coinvolte. In effetti è ben noto che l'inversione completa della matrice $(I - T_a G)$ viene eseguita nel limite di basse energia per limitare il numero di momenti angolari da utilizzare nello sviluppo in onde parziali.

In realtà sono stati sviluppati dei metodi di calcolo accelerati dei segnali $\gamma^{(n)}$ che forniscono un'adeguata soluzione a questo problema.^{19,20}

In un recente lavoro²⁰ è stato mostrato che l'inversione della matrice $(I-T_aG)$ effettuata usando il metodo ricorsivo delle frazioni continue ha buone proprietà di convergenza. Ciò consente di accelerare enormemente il calcolo del segnale totale per "cluster" non troppo grandi. Infatti mentre l'inversione diretta della matrice implica M^3 passi di calcolo, quella eseguita col metodo delle frazioni continue M^2 per ogni iterazione. Nel nostro caso $M \approx \sum_i (\ell_i^{\max} + 1)^2$, dove la somma è sul numero di atomi del cluster e ℓ_i^{\max} è il numero massimo di momenti angolari da utilizzare. E' chiaro che numero delle operazioni da fare e dimensioni delle matrici coinvolte aumentano molto con l'energia a causa dell'incremento di ℓ_i^{\max} . L'accorgimento numerico implementato è stato di usare un numero di momenti angolari proporzionato all'energia ($\ell_i^{\max} \approx k \cdot R_{MT}$) del punto da calcolare. Inoltre si è scelta una spaziatura esponenzialmente crescente dei punti di energia in modo da avere un numero di punti proporzionale alle strutture osservate nelle diverse regioni d'energia dello spettro. Si è poi verificato che la convergenza del metodo delle frazioni continue è molto veloce ad alte energie, cosa che consente di ridurre ulteriormente il tempo di calcolo in quelle regioni dello spettro.

Lo sviluppo in frazioni continue si può mettere in relazione con i segnali χ_n dello sviluppo in serie. In effetti si vede che gli approssimanti n-esimi dello sviluppo in frazioni continue contengono tutto lo sviluppo in serie fino all'ordine n più vari termini dominanti di ordine $m > n$. La convergenza delle frazioni continue è perciò nettamente più rapida di quella dello sviluppo in serie.

I segnali $\gamma^{(n)}$ precedentemente definiti sono perciò calcolabili rapidamente a partire dal segnale totale di un sistema di n atomi. L'interesse dello sviluppo in segnali propri (II.4) ad n corpi consiste nel poter considerare solo i primi ordini dello sviluppo in n, cioè i contributi a due e a tre corpi principalmente. Risulta così evidente come in questo spirito un calcolo ab-initio del segnale totale legato ad un "cluster" di N atomi si riduca al calcolo esplicito dei contributi a n corpi sino all'ordine voluto ($m \leq N$). La convergenza dei contributi ad n corpi è evidente quando converge assolutamente la serie di diffusione multipla. Infatti, lo sviluppo in $\gamma^{(n)}$ fermato all'ordine m contiene tutti i contributi fino all'ordine m di diffusione più infiniti altri di ordine superiore legati alle configurazioni ad n corpi.

Ciò significa che il resto della serie dei $\gamma^{(n)}$ è minore in modulo del resto della serie di diffusione multipla:

$$\sum_{i>n} \gamma^{(i)} \leq \sum_{i>n} |\gamma^{(i)}| \leq \sum_{i>n} |\chi_i| < \infty$$

e perciò che lo sviluppo in segnali $\gamma^{(n)}$ è assolutamente convergente. Ciò suggerisce che in generale le proprietà di convergenza della sviluppo in contributi propri ad n corpi

siano migliori di quelle della serie di diffusione multipla. Inoltre i segnali $\gamma^{(n)}$ sono sempre definiti dalle relazioni stabilite nel precedente paragrafo mentre i segnali χ_n lo sono solo nella regione di convergenza.

Talvolta, specialmente nel caso del calcolo dei termini a due corpi, risulta comunque utile usare lo sviluppo in cammini χ_n . Infatti da una parte ad alte energie si ha solitamente una rapida convergenza e si può sfruttare il calcolo immediato dei segnali χ_2 ; d'altro canto, come vedremo in seguito, il contenuto in frequenze di un segnale è complesso e nel caso del termine a due corpi vi sono contributi che è bene trattare separatamente.

È perciò necessario stabilire una corrispondenza tra contributi propri $\gamma^{(n)}$ e segnali χ_n . Nel caso del contributo a due corpi si vede facilmente che:

$$\gamma^{(2)} = \chi_2^{0i0} + \chi_4^{0i0i0} + \chi_6^{0i0i0i0} + \chi_8^{0i0i0i0i0} + \dots O(\chi_{10}) \dots \quad (\text{II.5})$$

cioè la serie di diffusione multipla relativa ad un sistema di due particelle comprende soltanto i cammini di ordine pari, che cominciano e finiscono sul fotoassorbitore. Per i termini a più di due corpi la cosa è più complicata e qui riportiamo soltanto lo sviluppo troncato al terzo ordine (χ_4) di un contributo proprio a tre corpi:¹⁹

$$\gamma^{(3)} = 2\chi_3^{0ij0} + 2\chi_4^{0i0j0} + \chi_4^{0ijj0} + \chi_4^{0jjj0} + \dots O(\chi_5) \dots \quad (\text{II.6})$$

si noti che alcuni termini son degeneri in quanto le sequenze di atomi sono diverse per inversione temporale (es. $0ij0$ e $0ji0$) ma essi risultano equivalenti come segnale di diffusione multipla (simmetria per inversione temporale).

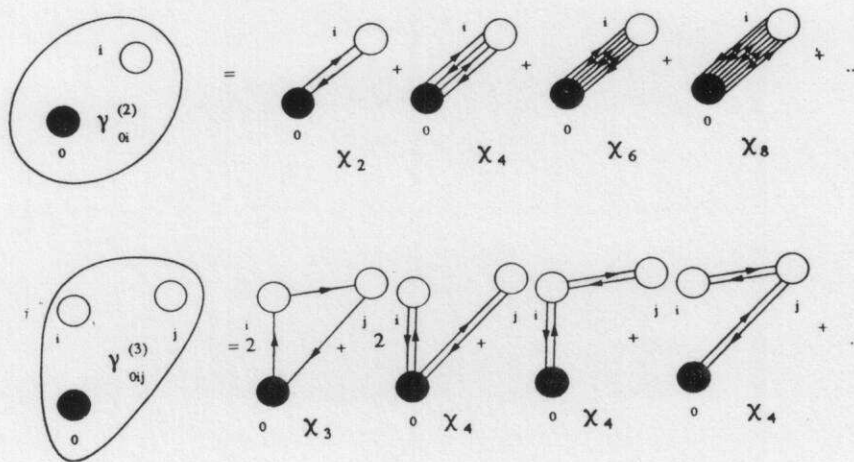


Fig.II.2

Relazione tra contributi "propri" $\gamma^{(n)}$ e segnali χ_m dovuti ai cammini di diffusione multipla. Ogni segnale $\gamma^{(n)}$ si può sviluppare, nella regione di convergenza, come somma di infiniti contributi $\chi_{m \leq n}$ legati alla stessa distribuzione di atomi.

Già in questo caso si vede come l'espressione in termini di cammini di diffusione χ_n sia molto pesante, poichè in generale è necessario considerare moltissimi termini dello sviluppo. Espressioni di analoga complessità si ottengono per i contributi propri di un numero maggiore di atomi.

In generale è evidente, per indagine diretta, che il segnale proprio a n corpi è dato da tutti i segnali $\chi_{m(\geq n)}$ che coinvolgono tutti e soltanto gli n corpi considerati.

Si vede così che esistono due metodi per calcolare il contributo proprio ad n corpi: l'inversione completa della matrice tramite ad esempio il metodo delle frazioni continue e lo sviluppo in cammini di diffusione. Il secondo metodo diventa interessante specialmente nella regione di alte energie.

Come sarà più chiaro nel prossimo paragrafo, è importante conoscere l'andamento dei segnali $\gamma^{(n)}$ in funzione del vettore d'onda k . Si è già incontrata la forma esplicita del segnale χ_n nella formula (II.3). È facile verificare che per un particolare cammino p_n di ordine n $0ij\dots k0$, definito dall'insieme di coordinate R_{p_n} , l'espressione generale diventa:

$$\chi_n(k) = A(k, R_{p_n}) \sin(kR_{p_n} + \phi(k, R_{p_n})) \quad (\text{II.7})$$

che è una funzione oscillante di frequenza dominante caratteristica data dal perimetro del cammino di diffusione R_{p_n} .

È chiaro così che il segnale $\gamma^{(n)}$ ha uno spettro di frequenze che sebbene sia abbastanza complesso presenta una frequenza dominante corrispondente a quella del cammino di diffusione di ordine inferiore (più corto). Un'analisi di Fourier del contributo proprio ad n atomi fissi presenterebbe perciò una serie di picchi di intensità gradualmente decrescente. Già nel caso del segnale $\gamma^{(3)}$ non è comunque possibile separare i cammini di diverso ordine in quanto le frequenze sono in generale molto vicine.

Da quanto detto sinora si evince che lo schema di calcolo proposto della sezione d'urto di assorbimento X riferita ad un determinato insieme di N atomi è basato sull'individuazione di tutte le configurazioni distinte ad $m < N$ corpi che includono l'atomo fotoassorbitore.

Assumiamo allora che vi sia un solo tipo di atomo fotoassorbitore. In effetti, presentandosi il caso di più tipi di atomi fotoassorbitori (stesso numero atomico, diverso sito geometrico-chimico) si può facilmente estendere il ragionamento.

Le configurazioni ad n atomi si identificano semplicemente contando tutte le possibili coppie, terne etc. di atomi presenti. Il numero di coppie, terne etc. *distinte* si trova applicando delle rotazioni spaziali e verificando l'eventuale equivalenza tra le configurazioni. In tal modo si definiscono le configurazioni geometriche ad n vertici (atomi) che in seguito chiameremo "picchi" della distribuzione ad n corpi. L'insieme di coordinate spaziali più convenienti sono rappresentate da quantità invarianti per rotazioni

e traslazioni (vedi app. 2) che sono: distanza interatomica R per i picchi della g_2 ; distanze interatomiche R_1 ed R_2 ed angolo θ tra esse compreso per i picchi della g_3 ; e così via.

Seguendo queste procedure si arriva però, anche nel caso di sistemi molto simmetrici, a definire un grande numero di configurazioni distinte ad n corpi. Si ha infatti che il numero di coppie, terne e quaterne distinte precedentemente definite sono per un sistema di N atomi rispettivamente $(N-1)$, $(N-1)(N-2)/2$, $(N-1)(N-2)(N-3)/3!$. L'esistenza di simmetrie particolari diminuisce poi il numero effettivo di "picchi" di ciascuna distribuzione ad n corpi.

Fortunatamente, vi sono dei criteri di selezione del contributo che ciascun "picco" porta alla sezione d'urto d'assorbimento.

1) Ciascun "picco" delle funzioni di distribuzione è caratterizzato da una frequenza dominante nel segnale strutturale, legata di fatto alla lunghezza totale del principale cammino di diffusione, che consente di riconoscere nel segnale il contributo delle diverse configurazioni atomiche. Si ha così che la frequenza più bassa è data dal contributo del primo "picco" della g_2 a cui è associata il più corto cammino di diffusione di lunghezza $2R$ (R distanza del primo vicino). È chiaro che per una qualsiasi disposizione degli atomi la frequenza minima dovuta ad un segnale a tre corpi sarà data da $3R$. Questo è un triangolo equilatero composto di tre legami di primo vicino che è presente in alcune strutture, ma in generale la minima frequenza dovuta ai segnali a tre corpi è maggiore di $3R$. L'argomento si generalizza ai successivi ordini e chiarifica come sia possibile localizzare i contributi provenienti dalle diverse funzioni di distribuzione in funzione del loro contenuto in frequenza (vedi Fig. II.3 per il caso di un reticolo FCC e per quello del diamante).

2) Al primo argomento si associa l'osservazione che i segnali strutturali reali mostrano un taglio alle frequenze più alte dovuto agli effetti di vita media e di risoluzione sperimentale. Ciò significa che vi è una selezione naturale dei contributi a più corpi per cui solo un limitato numero di segnali associati ai picchi delle funzioni di distribuzione di ordine più basso sopravvive. Questo consente di limitare "a-priori" il numero di configurazioni strutturali da considerare.

3) Vi è poi un criterio di selezione "a-posteriori" che tiene conto della reale intensità del segnale dovuto a determinate configurazioni a più corpi nella sezione d'urto d'assorbimento. Si ha infatti che l'ampiezza effettiva del segnale di diffusione multipla associato ad una particolare configurazione a più corpi è fortemente dipendente dalla chimica e dalla geometria degli atomi coinvolti. In tal modo si può determinare quali sono i segnali 'dominanti' realmente analizzabili in uno spettro EXAFS ed eventualmente escludere i segnali più deboli. Un esempio noto in

letteratura è la grande ampiezza riscontrata per configurazioni atomiche quasi-collineari, che risultano dar luogo a segnali grandissimi nello spettro di assorbimento ("focusing effect").

Questi argomenti riducono enormemente il numero di variabili strutturali in gioco e rendono possibile un'analisi del segnale EXAFS in termini di contributi propri ad n corpi associati a "picchi" determinati delle funzioni di distribuzione.

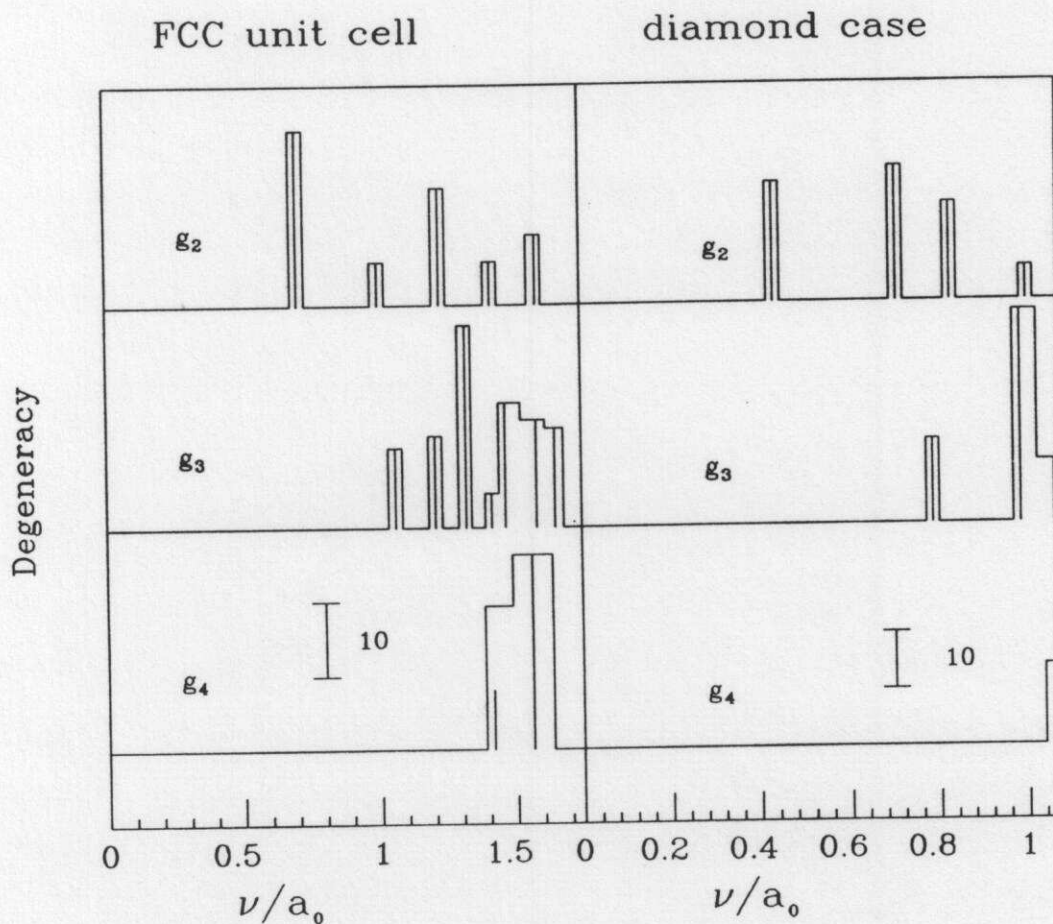


Fig.II.3

La figura mostra i contributi in frequenza ($\nu=R_{tot}/2$, dove R_{tot} è il perimetro del cammino di diffusione più corto) per le distribuzioni a due a tre e a quattro corpi nel caso FCC (figura a sinistra) e nel caso del diamante (figura a destra). La frequenza è normalizzata al parametro di cella a_0 . L'intensità di ciascun "picco" delle funzioni di distribuzione è data dalla molteplicità del picco divisa per il quadrato della distanza per mimare l'attenuazione dello spettro in frequenza propria dell'EXAFS. Per motivi di presentazione grafica i "picchi della g_3 e della g_4 sono stati rispettivamente divisi per un fattore 2 ed un fattore 3.

C'è poi un ulteriore aspetto da tenere in considerazione per "cluster" in cui sono presenti più atomi del tipo fotoassorbitore (di dato numero atomico Z). Ogni configurazione che contiene due o più di questi atomi darà luogo a tanti "segnali propri" quanti sono gli atomi fotoassorbitori inclusi. Ciò quindi accade sempre nel caso di sistemi periodici dove c'è un numero infinito di atomi fotoassorbitori equivalenti (cristallo ideale). Perciò per un dato "picco" di una funzione di distribuzione di un certo ordine, che contiene più di un atomo del tipo del fotoassorbitore, dovranno essere considerate tutte le diverse permutazioni dell'atomo fotoassorbitore sui siti occupati. In strutture di alta simmetria si ha spesso degenerazione nelle permutazioni (non cambia la geometria di sito permutando la posizione del fotoassorbitore). Sebbene ogni permutazione distinta dell'atomo fotoassorbitore dia luogo ad un diverso contributo proprio a n corpi $\gamma^{(n)}$ è pur vero che tali segnali sono collegati al medesimo picco della funzione di distribuzione. Comunque tutti questi segnali conterranno la stessa frequenza dominante e potranno perciò essere trattati insieme come contributo generato da tutte le permutazioni distinte possibili del fotoassorbitore. Supponendo che vi siano m permutazioni possibili del fotoassorbitore per una data configurazione di n atomi si definisce il segnale totale:

$$\gamma_{\text{tot}}^{(n)} = \sum_{i_0=1,m} \gamma_{i_0}^{(n)}$$

come "contributo proprio" ad n corpi di tale configurazione.

Un ultimo punto importante da considerare è la relazione gerarchica che esiste tra una configurazione ad n corpi e quella ad $n+1$ corpi che si ottiene aggiungendo un atomo alla precedente. È abbastanza evidente che la configurazione $n+1$ contiene quella di ordine n e che in particolare le coordinate di quest'ultima sono un sottoinsieme della configurazione di ordine superiore. Questo ha la conseguenza di poter rendere più efficiente l'assegnazione dei parametri strutturali, le coordinate, che definiscono i "picchi". Ad esempio si consideri una configurazione a due corpi in cui vi sono il fotoassorbitore e un atomo appartenente al secondo guscio di coordinazione R_2 . Aggiungendo ora un atomo appartenente al primo guscio R_1 si può realizzare una configurazione a tre corpi in cui vi sono tre distanze interatomiche R_1, R_1, R_2 . Questa configurazione dà luogo ad un contributo proprio a tre corpi $\gamma^{(3)}$ di frequenza molto simile a quello del contributo a due corpi $\gamma^{(2)}_L$ definito da R_2 . In questo caso ha quindi senso fisico considerare il segnale complessivo che definiamo;

$$\eta^{(3)} = \gamma^{(3)} + \gamma^{(2)}_L$$

e che contiene informazioni sulla configurazione di ordine inferiore. $\eta^{(3)}$ si definisce come contributo efficace del secondo guscio di coordinazione. La conseguenza dell'uso

di questo segnale complessivo è che il segnale a due corpi $\gamma^{(2)}$ viene ad essere definito dalle coordinate della distribuzione a tre corpi g_3 , nel caso menzionato R_1, R_1, θ . In tal modo si introducono soltanto distanze che sono quelle dei legami chimici e veri angoli di legame che sono grandezze di immediato senso fisico.

La nozione di segnale complessivo si può generalizzare ad una distribuzione di n corpi come:

$$\eta^{(n)} = \gamma^{(n)} + \sum_{i < n} \gamma^{(i)}$$

dove la somma è estesa a tutti i contributi di ordine inferiore di frequenza comparabile a quello di ordine n .

Le regole sinora descritte consentono di ottenere il corretto sviluppo del segnale strutturale totale associato alla sezione d'urto d'assorbimento X in termini di contributi propri a due, tre e più corpi. Tali contributi si suppongono calcolati per un "cluster" modello in cui gli atomi occupano posizioni fisse. L'applicazione ai sistemi reali richiede però l'attuazione di una media configurazionale (II.4) in quanto le posizioni atomiche sono soggette ad una trattazione statistica. L'argomento del prossimo paragrafo è proprio incentrato sulle tecniche usate per attuare la media configurazionale.

II.2.4) Media configurazionale.

Per fissare le idee, consideriamo il termine a due corpi del segnale strutturale (II.4) di cui è necessario calcolare la media configurazionale. Supponiamo che la funzione di distribuzione radiale $4\pi r^2 g_2(r)$ sia una Gaussiana centrata in $r=R_j$ e di varianza σ_j^2 . Si consideri ora lo sviluppo (II.5) del contributo proprio a due corpi fermandolo al primo termine (χ_2).

Trascurando del tutto la dipendenza dalla distanza nei termini di fase ed ampiezza dell'espressione (II.7) per χ_2 si ha:

$$\langle \chi_2^j(k) \rangle = A_2(k, R_j) e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \phi_2(k, R_j))$$

che è l'espressione usuale contenente il termine di tipo Debye-Waller molto usata nell'interpretazione dei dati EXAFS. Il fattore di tipo Debye-Waller porta ad una sostanziale riduzione delle ampiezze del segnale ad alte energie. È ben noto che vi è una differenza sostanziale tra il fattore di Debye-Waller misurato in diffrazione di cristalli e quello dell'EXAFS.²¹ Nel primo caso si misura l'ampiezza quadratica media vibrazionale $\langle \mathbf{u}_j^2 \rangle$ (\mathbf{u}_j misura lo spostamento dell'atomo j dalla posizione di equilibrio) mentre nel secondo caso lo scarto quadratico medio relativo $\langle (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_0)^2 \rangle$. Quest'ultima è proprio la larghezza del picco i -esimo della funzione di distribuzione di coppia, che in generale dipende dalla correlazione del moto delle coppie di atomi $0-j$.

Nel calcolo dell'espressione della riduzione di ampiezza sono state fatte due approssimazioni: la distribuzione è Gaussiana e fasi ed ampiezze non dipendono dalla distanza (approssimazione di ordine zero). Inoltre la formula è stata derivata soltanto per lo specifico contributo χ_2 .

Vediamo adesso come si può trattare il caso generale di distribuzioni di n corpi descritto dall'espressione (II.4) usando ancora l'approssimazione Gaussiana e tenendo conto della variazione di fasi ed ampiezze in funzione della geometria delle configurazioni atomiche.²²

Definiamo allora come $\mathbf{R}^{(n)}$ l'insieme di coordinate necessarie a descrivere le configurazioni ad n corpi di un sistema modello. Per n=2 sarà sufficiente una sola coordinata, per distribuzioni a tre corpi n=3 saranno necessarie tre coordinate (ad esempio $\mathbf{R}^{(3)} = \{R_1, R_2, \theta\}$), per 4 corpi se ne avranno sei (ad esempio $\mathbf{R}^{(4)} = \{R_1, R_2, \theta, R_3, \phi, \psi\}$). Usando il linguaggio introdotto nel precedente paragrafo queste coordinate definiscono i "picchi" delle funzioni di distribuzione di un "cluster" preso come modello. Sia $\mathbf{R}_0^{(n)}$ quell'insieme di coordinate particolari che definiscono una data configurazione ad n atomi fissati nelle posizioni di equilibrio.

Senza perdita di generalità consideriamo un dato "picco" j della funzione di distribuzione ad n corpi $g_n(\mathbf{R}^{(n)})$. In accordo con quanto suggerito nel precedente paragrafo il contributo proprio ad n corpi $\gamma^{(n)}_j$ potrà essere scritto nella forma:

$$\gamma^{(n)}_j(k, \mathbf{R}^{(n)}) = A^{(n)}_j(k, \mathbf{R}^{(n)}) \sin[\phi^{(n)}_j(k, \mathbf{R}^{(n)})] \quad (\text{II.8})$$

che vale a maggior ragione per i singoli cammini di diffusione $\chi_{m>n}$.

La funzione di distribuzione Gaussiana si scrive invece come:

$$P^{(n)}(\underline{\mathbf{r}}) d\underline{\mathbf{r}} = \frac{e^{-(\underline{\mathbf{r}} M^{-1} \underline{\mathbf{r}})/2}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}} \det[M^{1/2}]}$$

dove M è la matrice di covarianza ed $\underline{\mathbf{r}} = \mathbf{R}^{(n)} - \mathbf{R}_0^{(n)}$ è lo scarto dalla configurazione di equilibrio.

La matrice di covarianza si riduce a

$$M = \sigma^2$$

nel caso di funzione di distribuzione a due corpi, ed alla matrice simmetrica 3x3

$$M = \begin{pmatrix} \sigma_{R_1}^2 & \sigma_{R_1 R_2}^2 & \sigma_{R_1 \theta}^2 \\ \sigma_{R_1 R_2}^2 & \sigma_{R_2}^2 & \sigma_{R_2 \theta}^2 \\ \sigma_{R_1 \theta}^2 & \sigma_{R_2 \theta}^2 & \sigma_{\theta}^2 \end{pmatrix}$$

nel caso di distribuzioni a tre corpi.

Per valutare l'integrale che compare nella (II.4) in una forma numericamente rapida è necessario sviluppare in serie di Taylor la funzione $\gamma^{(n)}_j(k, \mathbf{R}^{(n)})$. Questa è una funzione rapidamente variabile mentre ampiezza $A^{(n)}_j(k, \mathbf{R}^{(n)})$ e fase $\phi^{(n)}_j(k, \mathbf{R}^{(n)})$ sono

generalmente funzioni dolci sia nello spazio dei parametri che in quello dell'energia. Si preferisce perciò sviluppare in serie di Taylor intorno alle posizioni di equilibrio ampiezze e fasi:

$$A(k, \mathbf{R}^{(n)}) = A(k, \mathbf{R}_0^{(n)}) + \vec{\nabla}^{(n)} A(k, \mathbf{R}^{(n)}) \Big|_{\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{R}_0^{(n)}} (\mathbf{R}^{(n)} - \mathbf{R}_0^{(n)}) + \dots$$

$$\phi(k, \mathbf{R}^{(n)}) = \phi(k, \mathbf{R}_0^{(n)}) + \vec{\nabla}^{(n)} \phi(k, \mathbf{R}^{(n)}) \Big|_{\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{R}_0^{(n)}} (\mathbf{R}^{(n)} - \mathbf{R}_0^{(n)}) + \dots$$

cosa che consente anche l'uso di una larga spaziatura in energia dei punti del calcolo numerico. I gradienti di fase ed ampiezza sono vettori con numero di colonne pari al numero di coordinate necessarie a descrivere la configurazione.

Si ha allora che l'espressione della media configurazionale del contributo proprio $\gamma_j^{(n)}$, fermata al primo ordine dello sviluppo in serie di Taylor è data da:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_j^{(n)}(k) \rangle &= \int d\mathbf{r} P^{(n)}(\mathbf{r}) A(k, \mathbf{r}) \sin(\phi(k, \mathbf{r})) = \\ &= A_0 \underbrace{\sqrt{1 + \left[\frac{(A_1 M \phi_1)}{A_0} \right]^2}}_{A_{\text{eff}}} e^{-(\phi_1 M \phi_1)/2} + \underbrace{\sin \left[\phi_0 + \frac{(A_1 M \phi_1)}{A_0} \right]}_{\phi_{\text{eff}}} \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

dove

$$\begin{cases} A_0 = A(k, \mathbf{R}^{(n)}) \Big|_{\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{R}_0^{(n)}} \\ \phi_0 = \phi(k, \mathbf{R}^{(n)}) \Big|_{\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{R}_0^{(n)}} \end{cases} \quad \begin{cases} A_1 = \vec{\nabla}^{(n)} A(k, \mathbf{R}^{(n)}) \Big|_{\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{R}_0^{(n)}} \\ \phi_1 = \vec{\nabla}^{(n)} \phi(k, \mathbf{R}^{(n)}) \Big|_{\mathbf{R}^{(n)} = \mathbf{R}_0^{(n)}} \end{cases}$$

sono ampiezze e derivate calcolate nella posizione di equilibrio.

Se la distribuzione della configurazione è spostata della quantità $\Delta \mathbf{R}_0^{(n)}$ si ha:

$$\langle \gamma_j^{(n)}(k) \rangle = \left[A_0 + A_1 \cdot (\Delta \mathbf{R}_0^{(n)}) \right] \frac{A_{\text{eff}}}{A_0} \sin \left[\phi_{\text{eff}} + \phi_1 \cdot (\Delta \mathbf{R}_0^{(n)}) \right]$$

che è una formula utile per piccoli spostamenti delle coordinate d'equilibrio.

L'espressione per la media configurazionale (II.9) è molto utile perchè consente di calcolare rapidamente il segnale mediato $\langle \gamma_j^{(n)} \rangle$. Il calcolo del nucleo integrale (II.8) per una data configurazione $\mathbf{R}^{(n)}$ può richiedere infatti parecchio tempo. Inoltre si vuole avere la possibilità di calcolare il segnale variando i parametri che definiscono la funzione di distribuzione. La validità dell'espressione (II.9) è limitata ai piccoli spostamenti dalla posizione di equilibrio ed alla forma Gaussiana della funzione di distribuzione.

Un caso particolare in cui lo sviluppo al primo ordine non è valido è quando si annullano le derivate prime. Ciò accade ad esempio quando gli atomi sono in posizione collineare ed il valore dell'angolo di legame è 0 o 180 gradi. In tal caso si ha un estremo del segnale in funzione dell'angolo e quindi è richiesta un'estensione delle formule al second'ordine. Questo si può fare introducendo le derivate seconde delle sole variabili

per cui la funzione mostra un estremo (ad esempio quella angolare) ed arrivare così ad espressioni della media configurazionale piuttosto semplici.²³

Distribuzioni non-Gaussiane si possono introdurre in modo naturale con il metodo della funzione caratteristica della distribuzione, molto usato nella teoria analitica della probabilità. Questa si definisce in generale come trasformata di Fourier della distribuzione di probabilità e la media configurazionale dà:

$$\langle \gamma_j^{(n)}(k) \rangle = \mathfrak{S} \left[A_0 e^{i\phi_0} \Phi_c(\phi_1) - i e^{i\phi_0} \left(\frac{d}{d\phi_1}, A_1 \right) \Phi_c(\phi_1) \right]$$

dove:

$$\Phi_c(\phi_1) = \int d\mathbf{r} P^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\phi_1}$$

definisce la funzione caratteristica.

Un'espressione utile della funzione caratteristica si ottiene usando lo sviluppo in cumulanti, che nel nostro caso si legge:

$$\Phi_c(\phi_1) = \exp \left(-\frac{1}{2} \phi_1^{(i)} K_2^{(ij)} \phi_1^{(j)} - \frac{i}{3!} \phi_1^{(i)} K_3^{(ijk)} \phi_1^{(j)} \phi_1^{(k)} + \frac{1}{4!} \phi_1^{(i)} K_4^{(ijkl)} \phi_1^{(j)} \phi_1^{(k)} \phi_1^{(l)} + \dots \right)$$

dove viene evidenziata la natura vettoriale delle derivate ϕ_1 e matriciale dei cumulanti K_n . Nel caso di distribuzione Gaussiana K_2 è la matrice di covarianza M ed i cumulanti di ordine superiore sono nulli. Un termine K_3 diverso da zero indica un'asimmetria del picco della funzione di distribuzione (Skewness), mentre K_4 misura il peso delle larghe fluttuazioni rispetto a quelle Gaussiane (Kurtosis).

Si può quindi superare l'approssimazione Gaussiana usando lo sviluppo in cumulanti per eseguire la media configurazionale.²³ Il grande numero di elementi di matrice che compongono i cumulanti di ordine superiore rendono difficile l'applicazione di espressioni di natura così generale. Una grande semplificazione si ottiene imponendo che i cumulanti di ordine superiore siano diagonali:

$$K_3^{ijk} = \delta_{ijk} K_3^i \quad ; \quad K_4^{ijkl} = \delta_{ijkl} K_4^i$$

che rappresenta il limite di correlazioni nulle.

Considerando queste semplificazioni si ottiene allora la formula che contiene i cumulanti sino al quart'ordine:

$$\langle \gamma_j^{(n)} \rangle = A_0 \sqrt{1 + (DA_2)^2 + \frac{1}{4} (DA_3)^2 - DA_3 + \frac{1}{36} (DA_4)^2 - \frac{1}{3} (DA_4)(DA_2)} \times \\ e^{-\frac{1}{2} DW_2} e^{-\frac{1}{4!} DW_4} \sin \left(\phi_0 + \frac{DA_2 - \frac{1}{3!} DA_4}{1 - \frac{1}{2} DA_3} - \frac{1}{3!} DW_3 \right)$$

dove:

$$DW_2 = (\phi_1 K_2 \phi_1) \quad ; \quad DW_3 = (\phi_1 K_3 \phi_1 \phi_1) \quad ; \quad DW_4 = (\phi_1 K_4 \phi_1 \phi_1 \phi_1)$$

$$DA_2 = \left[\frac{(A_1 K_2 \phi)}{A_0} \right] ; \quad DA_3 = \left[\frac{(A_1 K_3 \phi_1 \phi)}{A_0} \right] ; \quad DA_4 = \left[\frac{(A_1 K_4 \phi_1 \phi_1 \phi)}{A_0} \right]$$

in cui DW_2 e DA_2 sono i fattori correttivi Gaussiani per fase ed ampiezza definiti dalla relazione (II.9). Nel limite Gaussiano si ritrova la formula (II.9) mentre ovviamente nel limite di configurazioni congelate (distribuzioni come somma di funzioni delta) si riottiene il segnale originale ($A_0 \sin \phi_0$). Bisogna però rimarcare che queste espressioni sono valide nell'ipotesi di convergenza dello sviluppo in cumulanti e quindi vanno applicate nel limite di piccole distorsioni dalla forma Gaussiana.

Spesso quindi è utile considerare anziché i cumulanti così definiti i fattori adimensionali

$$\beta^i = \frac{K_3^i}{\sqrt[3]{\sigma_i^2}} ; \quad \kappa^i = \frac{K_4^i}{\sigma_i^4}$$

che misurano quanto la distribuzione considerata si discosta da una Gaussiana di data varianza σ^2 .

II.3) Programmi per l'analisi EXAFS: GNXAS.

Il metodo sviluppato nel paragrafo precedente è stato completamente implementato su calcolatore allo scopo di eseguire l'analisi strutturale degli spettri EXAFS. Un'insieme di programmi FORTRAN dedicati ai vari aspetti del calcolo, chiamati collettivamente GNXAS, sono stati elaborati nell'ambito di una collaborazione.¹⁶

In Fig. II.4 è riportato il diagramma di flusso del programma che comprende una prima parte di calcolo ab-initio ed una seconda di "fit" dei dati sperimentali. L'analisi di uno spettro EXAFS richiede solo la definizione di una struttura modello dalla quale partire, suscettibile di essere raffinata sulla base del dato sperimentale. Per le applicazioni di GNXAS rimandiamo al capitolo successivo. Il seguito di questo paragrafo è diviso in sottoparagrafi dedicati alle caratteristiche di ciascun programma che fa parte di GNXAS.

II.3.1) CRYMOL: determinazione del "cluster".

Il primo passo dell'analisi GNXAS dei dati EXAFS consiste nel definire la struttura modello che si pensa sia un buon punto di partenza per l'interpretazione del dato sperimentale. Il programma CRYMOL perciò accetta come dato iniziale tale struttura modello intesa come molecola (coordinate x,y,z) o cella unitaria. Si intende che anche la natura chimica degli atomi dovrà essere specificata. La natura locale del segnale strutturale EXAFS rende possibile l'interpretazione dei dati a partire da un'insieme di atomi centrati su di un atomo fotoassorbitore. Risulta perciò naturale introdurre una distanza di taglio R_c che limita le dimensioni del "cluster". Questa distanza corrisponderà al "taglio" naturale in frequenza che si osserva nello spettro EXAFS.

Una volta che sia definito un qualunque atomo fotoassorbitore il programma CRYMOL produce quindi alcune uscite: seleziona tutti gli atomi con diversa struttura locale allo scopo di calcolare i "phase-shift"; produce le coordinate del "cluster" avente un definito diametro massimo intorno al fotoassorbitore; esegue dei grafici di controllo sulla struttura prodotta (tabelle di distanze, grafici stereoscopici). È inclusa anche la possibilità di trattare diversi atomi fotoassorbitori. La selezione degli atomi prototipici per il calcolo dei phase-shifts può portare, per strutture poco simmetriche, a definirne un numero eccessivo. Per questo motivo si definisce un parametro di tolleranza che specifica entro che percentuale di variazione di distanze interatomiche vengono introdotti nuovi atomi prototipici.

Il tipo di pre-analisi strutturale eseguita da CRYMOL può risultare di notevole complessità specie nel caso di strutture periodiche a basso grado di simmetria e per grandi distanze di taglio R_c .

II.3.2) PHAGEN: calcolo dei "phase-shifts".

Questo programma calcola i "phase-shift" relativi a ciascun atomo prototipico selezionato da CRYMOL. Il calcolo è eseguito seguendo le prescrizioni riportate nel par. I.4: calcolo delle densità di carica atomiche, sovrapposizione e media sferica delle stesse intorno a ciascun sito; approssimazione di Muffin-Tin; valutazione dell'autoenergia in approssimazione X_α o usando il potenziale complesso del tipo di Hedin-Lunqvist.

I raggi di Muffin-Tin sono valutati seguendo il criterio di Norman descritto nel par. I.4.1. Si rimanda comunque al par. I.4 ed alla letteratura in esso descritta per approfondimenti.

Il calcolo di ciascun phase-shift è eseguito considerando un mini-"cluster" associato a ciascun atomo prototipico che comprende solitamente il primo guscio di coordinazione. Tali mini-"cluster" sono generati da CRYMOL. Questo è generalmente sufficiente poichè la sovrapposizione delle densità di carica di atomi lontani è piccola. In caso di strutture a denso impacchettamento può essere necessario considerare anche gli atomi del secondo guscio di coordinazione.

L'uscita principale del programma PHAGEN è rappresentata da parte reale ed immaginaria della matrice t_l che definisce i phase-shift e dalla scala dei vettore d'onda che può contenere una parte immaginaria. Viene assunto come zero dell'energia l'energia potenziale interstiziale. È questa una scelta naturale in quanto il vettore d'onda nella porzione di spazio a potenziale costante è definito come $k \approx \sqrt{E - V_I}$. Il numero di "phase-shift" calcolati per ciascun atomo dipende dall'energia massima per il quale si vuole eseguire il calcolo secondo la regola $l_1^{\max} \approx k \cdot R_{MT}$. Il numero di punti di energia

calcolati è regolato dai limiti e dal tipo di spaziatura voluta della scala delle energie, parametri scelti in CRYMOL. La spaziatura normalmente usata in conti EXAFS è a crescita esponenziale del passo: $E(i)=E_{\min}+\exp[(i-1)\Delta E]-1$, in quanto si è verificato che le variazioni dei phase-shifts avvengono generalmente su questa scala. PHAGEN produce anche altre uscite che comprendono potenziale, densità di carica, carica contenuta in ciascuna sfera e nella regione interstiziale e consentono di verificare i parametri del calcolo specifico.

II.3.3) GNPEAK: divisione in "picchi" del segnale.

Questo programma esegue l'analisi del "cluster" selezionato da CRYMOL allo scopo di identificare le configurazioni distinte a due, tre e quattro corpi, chiamate "picchi" delle rispettive distribuzioni. Esso tiene conto dell'esistenza dell'atomo fotoassorbitore e considera quindi solo quelle configurazioni che includendolo sono realmente "attive" nella sezione d'urto di assorbimento X.

Ad ogni coppia, terna o quaterna di atomi viene associata la corrispondente molteplicità. Ad esempio, la molteplicità di una data terna di atomi corrisponde a quanti triangoli di quel tipo hanno un vertice sul dato sito fotoassorbitore. Per strutture dotate di un basso grado di simmetria e grandi dimensioni R del "cluster" può essere necessario definire una tolleranza anche sull'analisi dei picchi delle distribuzioni a più corpi. Di fatto ciò comporta una riduzione del numero di picchi identificati ed un'operazione di media delle coordinate dei picchi.

L'uscita di questo programma è perciò una tabella contenente i risultati dell'analisi del "cluster": coordinate e molteplicità di ciascun picco della distribuzione a più corpi. Vengono identificate anche le permutazioni (vedi par. II.2.3) del fotoassorbitore all'interno della stessa configurazione. Le coordinate di ciascun picco sono date sia in forma cartesiana che angolare, più naturale per i nostri scopi.

II.3.4) GAMCAL: calcolo dei contributi propri.

Il passo finale della catena che consente di calcolare *ab-initio* il segnale strutturale EXAFS è il calcolo dei contributi propri ad n corpi $\gamma^{(n)}$. GAMCAL consente il calcolo dei $\gamma^{(n)}$ usando il metodo delle frazioni continue oppure lo sviluppo in serie fino al χ_6 (vedi par. II.2.3).

Le informazioni geometrico-chimiche necessarie provengono dall'uso di GNPEAK, mentre i phase-shifts si presuppongono generati da PHAGEN. Il programma usa una serie di accorgimenti per accelerare il calcolo dei segnali, in parte descritti nel par. II.2.3, e dà luogo ad un'uscita articolata che comprende segnali totali $\gamma^{(n)}$, cammini χ_m , nonché le derivate prime di ampiezze e fasi rispetto alle coordinate geometriche.

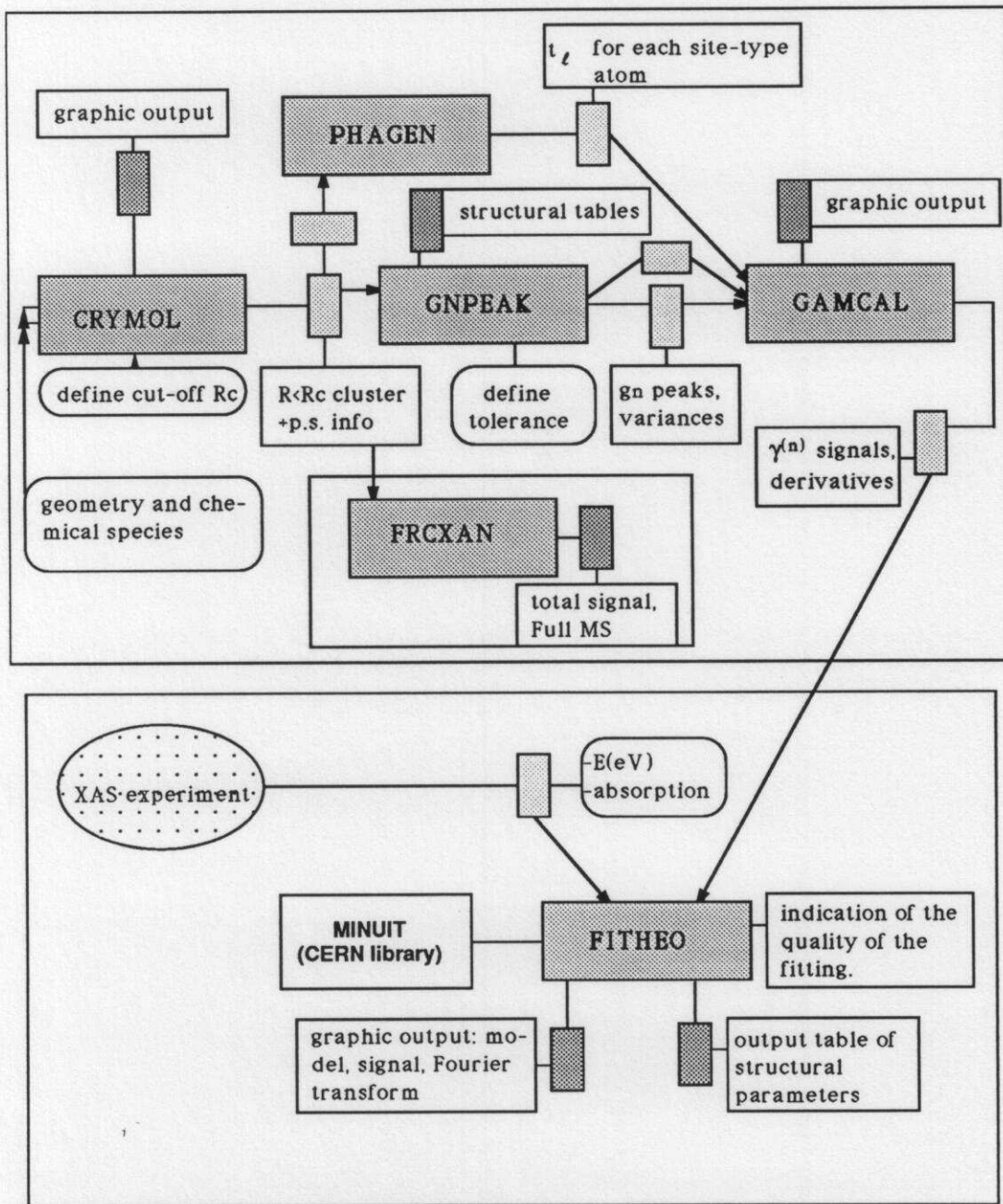


Fig.II.4
 Diagramma di flusso dell'insieme di programmi (GNXAS) che consentono l'analisi degli spettri di assorbimento di raggi X.

Quest'ultime sono calcolate numericamente per piccoli spostamenti delle coordinate d'equilibrio della configurazione in quanto non vi è in generale una semplice relazione analitica tra segnali e derivate. Nel caso di atomi in configurazione collineare la derivata prima rispetto alla variabile angolare del segnale a tre corpi è nulla e viene calcolata la derivata seconda.

In sostanza si ha che per ogni "picco" di una funzione di distribuzione viene calcolato il contributo proprio totale $\gamma^{(n)}$, i segnali totali $\gamma^{(n)}_i$ riferiti alle diverse permutazioni (se esistono) del fotoassorbitore, un segnale complessivo $\eta^{(n)}$ che tiene conto di contributi rilevanti di ordine inferiore (vedi par. II.2.3), e tutti i cammini χ_m associati a quel picco fino al χ_6 . Viene inoltre generata un'uscita grafica che rende conto dei vari contributi al segnale totale ed eseguita un'analisi di Fourier dei vari contributi.

II.3.5) FITHEO: "fit" dei dati sperimentali.

Una volta generato il segnale modello tramite l'uso della catena di programmi precedenti si può eseguire direttamente un "fit" dei dati sperimentali così come si raccolgono da misure di assorbimento. I programmi citati nei paragrafi precedenti provvedono a calcolare "ab-initio" il termine strutturale EXAFS ad atomi fissi con la desiderata precisione. L'uso dei contributi "propri" $\gamma^{(n)}$ permette di porre in relazione in modo molto naturale il segnale misurato ed i parametri fisici d'interesse.

Come anticipato nel par. II.1, l'estrazione del segnale strutturale da uno spettro sperimentale usando le normali procedure non è ben definita e può portare a grossi errori di valutazione. Inoltre l'uso del filtro di Fourier elimina l'informazione sul rumore statistico della misura che consente di stimare gli errori sui parametri strutturali.

Si è scelto così di lavorare direttamente sul coefficiente di assorbimento $\alpha(E)$ che si ricava dai dati sperimentali non elaborati. Ciò consente di eliminare le incertezze connesse all'estrazione del segnale strutturale, di ricavare i parametri strutturali ed un'indicazione sull'errore statistico. In quest'ottica il segnale $\alpha(E)$ viene confrontato con un modello che tiene conto di tutti i contributi presenti nel segnale: sia il contributo di fondo che il segnale strutturale stesso χ . Il confronto viene eseguito nel modo usuale: si definisce una funzione di scarto tra modello e dati sperimentali che dipende da una serie di parametri (strutturali e non) e che deve essere minimizzata.

Vediamo perciò come si definisce la sezione d'urto modello.

Il coefficiente d'assorbimento misurato sperimentalmente si può schematizzare come:

$$\alpha(E) = J\sigma_0(E)\chi(E) + S(E) + \alpha_{\text{add}}(E) \quad (\text{II.10})$$

dove il termine $\chi(E)$ è il segnale che ha diretto significato strutturale ed è una funzione oscillante in energia E. La sezione d'urto atomica σ_0 è in genere una funzione dolce dell'energia ed appare moltiplicata per un fattore J che tiene conto dello spessore del

campione in esame e dell'effettiva densità di centri fotoassorbitori (misure in trasmissione di raggi X).²⁴ Nell'espressione di $\alpha(E)$ si deve anche considerare un contributo di fondo $S(E)$ dovuto al contributo di canali d'assorbimento aperti precedentemente e ad effetti dovuti all'apparato sperimentale (vedi Fig. II.5). E' poi spesso necessario includere direttamente il contributo α_{add} di eventuali soglie ulteriori che compaiono nello spettro considerato, come doppie eccitazioni o altre soglie principali.

La sezione d'urto atomica σ_0 si può calcolare teoricamente seguendo le stesse procedure usate per il calcolo del termine strutturale (vedi cap.I). L'approssimazione di Muffin-Tin, a causa del taglio del potenziale, dà però luogo ad oscillazioni spurie di bassissima frequenza. E' stato scelto perciò di usare una forma analitica della σ_0 che si ottiene in approssimazione di funzioni d'onda idrogenoidi che non presenta tali oscillazioni:²⁵

$$\sigma_0^{idr}(E) = \frac{1}{e^{-4}(1+\epsilon)^4(1-\exp(-2\pi/\sqrt{\epsilon}))} e^{-4 \frac{\arctg(\sqrt{\epsilon})}{\sqrt{\epsilon}}}$$

dove $\epsilon=(E-E_e)/E_e$ ed E_e è l'energia della soglia. Questa è una funzione decrescente dell'energia che assume il valore 1 alla soglia E_e .

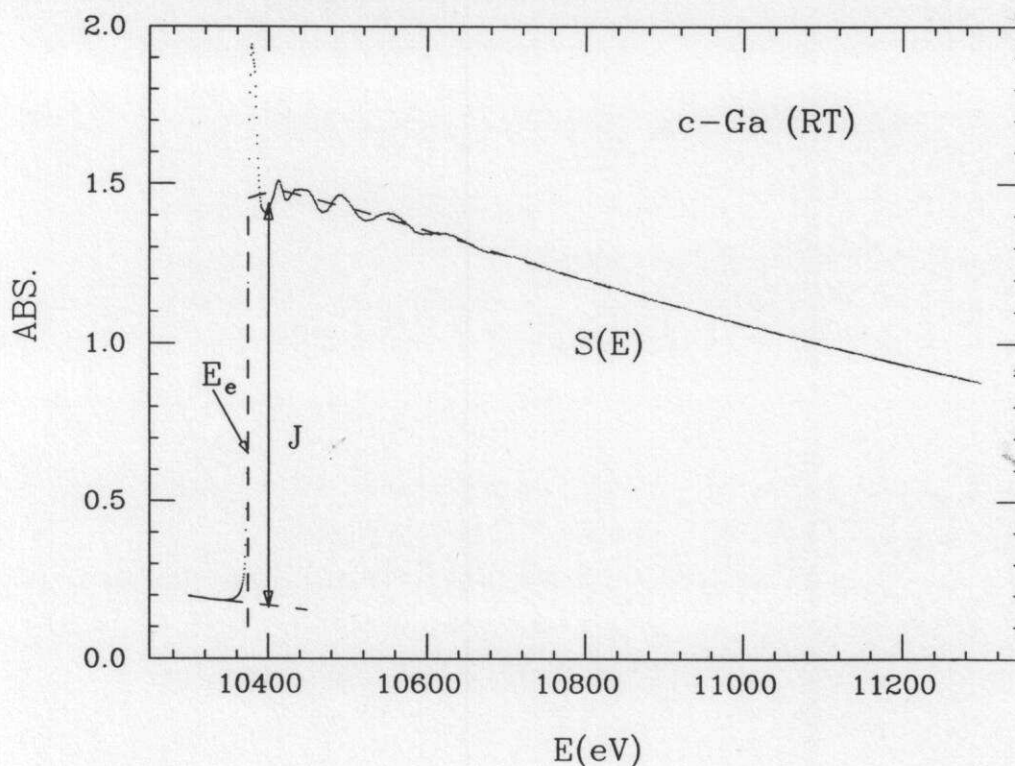


Fig. II.5

Tipica costruzione del fondo di assorbimento $S(E)$ in uno spettro EXAFS. In questo caso $S(E)$ è stato calcolato in una regione che parte da circa 30 eV oltre la soglia di assorbimento. È riportato anche il "salto" J della soglia d'assorbimento calcolato all'energia di soglia E_e .

Il fondo $S(E)$ è costruito come somma di polinomi di grado opportuno che formano una funzione con derivata continua. La funzione così costruita è priva di oscillazioni ma risulta sufficientemente flessibile per seguire l'andamento del fondo. I parametri che regolano il contributo del fondo sono perciò i coefficienti dei polinomi.

Eventuali contributi di soglie ulteriori α_{add} nello spettro di assorbimento si possono tenere in conto usando una funzione scalino con ampiezza decrescente (approssimazione idrogenoide) in energia e con un certo intervallo di salita. Questo consente di riprodurre la salita della sezione d'urto dovuta all'apertura di un nuovo canale di eccitazione ma non la presenza di eventuali strutture. Si possono introdurre altre forme analitiche del tipo arcotangente (transizioni da stato legato al continuo) o lorentziana (transizione a stati quasi-discreti). Usando una qualsiasi di queste forme ogni soglia addizionale è parametrizzata con tre numeri: l'energia iniziale, la "larghezza", l'altezza (intensità) della nuova soglia. Il tenere conto dell'esistenza del termine α_{add} si è dimostrato essenziale per interpretare gli spettri di moltissimi sistemi ed ottenere corrette informazioni quantitative. Approfondiremo il problema nei capitoli III e IV dedicati alle applicazioni.

Si è visto allora quali parametri vanno introdotti per costruire il segnale dovuto al "fondo". Il calcolo del segnale strutturale χ è eseguito partendo dallo sviluppo in contributi propri $\gamma^{(n)}$ descritto nei precedenti paragrafi. Perciò è evidente che i parametri strutturali da considerare saranno esattamente tutte le coordinate dei "picchi" delle funzioni di distribuzione a due, tre e più corpi necessari a spiegare lo spettro sperimentale. Alcuni parametri saranno i medesimi per picchi diversi delle funzioni di distribuzione (sottoinsiemi di coordinate). Gli altri parametri strutturali necessari per il calcolo di χ sono le matrici di covarianza che entrano nella distribuzione di probabilità delle coordinate introdotte per affrontare la media configurazionale (applicazione ad esempio della formula II.9). Ciò significa che in approssimazione Gaussiana si hanno due parametri associati ad ogni picco di $g_2(R, \sigma^2)$, nove ad ogni picco di $g_3(R_1, R_2, \theta, M)$ e così via. È previsto l'uso di cumulanti di ordine superiore (vedi par. II.2.4). È evidente che la descrizione della struttura in termini di "picchi" isolati delle funzioni di distribuzione ad n corpi è del tutto soddisfacente per sistemi cristallini o molecole mentre può non essere appropriata nel limite di sistemi molto disordinati. Ad ogni modo, è stato verificato che anche in questi ultimi casi è possibile usare con successo questo tipo di schematizzazione (vedi cap. IV).

Esistono comunque anche altri parametri di natura non-strutturale che devono essere introdotti nel calcolo del segnale modello.

Il primo definisce la relazione tra la scala delle energie del segnale strutturale definito dalla somma di $\gamma^{(n)}$ e quella del segnale misurato. La difficoltà di una definizione precisa delle scale relative è dovuta ad alcune ragioni di natura pratica e teorica. Infatti da un lato

la scala delle energie sperimentali è spesso mal definita a causa di errori di calibrazione della stazione di misura, dall'altro vi è incertezza anche sulla scala dei contributi teorici. Infatti lo zero dei calcoli di diffusione multipla è definito dal livello di energia potenziale interstiziale, una quantità che è difficile legare precisamente all'energia di Fermi. Così si è scelto di consentire una variazione relativa della scala dell'energie in uno stretto intervallo intorno all'energia di soglia, aggiungendo un ulteriore parametro.

Altri effetti che è necessario introdurre sono dovuti alla vita media τ_h della buca del livello profondo (descritta dalla "larghezza" $\Gamma_h = \hbar/\tau_h$) nonché la risoluzione sperimentale finita. L'azione di questi due fattori è di diminuire l'ampiezza effettiva del segnale strutturale, in special modo nella regione di bassa energia in cui esso oscilla rapidamente. Questi due effetti possono essere riassunti con buona approssimazione in un termine

$$\lambda_{\text{eff}}(k) = \frac{2k}{\Gamma}$$

di cammino libero medio efficace (unità atomiche di Rydberg) che dipende da un solo parametro Γ . Quest'espressione si ottiene rigorosamente considerando la sola semi-"larghezza" della buca (convoluzione del segnale con una Lorentziana). Una trattazione più accurata dell'effetto dovuto alla risoluzione sperimentale si può includere considerando forme di riga più realistiche. Considerando ad esempio una forma di riga Gaussiana si deve introdurre un secondo parametro (la deviazione standard σ_E) che entra in un fattore di attenuazione del tipo $\exp(-R_p^2 \sigma_E^2 / 8k^2)$.

Se si usa un potenziale reale si ha la necessità di includere anche gli effetti di libero cammino medio del fotoelettrone nello stato finale. Il programma permette anche in questo caso una parametrizzazione opportuna nella forma:

$$\lambda_c(k) = a \cdot k^{\text{exp}} + \frac{b}{k^4}$$

che può riprodurre i dati di cammino libero medio correntemente disponibili.

Il libero cammino medio entra come fattore correttivo dell'ampiezza dei singoli contributi di diffusione multipla nella forma $\exp(-R/\lambda_{\text{eff}})$, dove R è la lunghezza totale del cammino di diffusione.

Un ultimo parametro che si può introdurre è il fattore $|S_0|^2$, che moltiplica il termine strutturale ed assume valori prossimi ad 1 (vedi par. I.1 e I.5.1). Esso modifica solo leggermente l'ampiezza del termine strutturale nella sua globalità.

Abbiamo perciò introdotto tutti gli ingredienti necessari a calcolare la sezione d'urto modello da confrontare con i dati sperimentali.

L'analisi dei dati di assorbimento X è effettuata attraverso una procedura di fit che consente di ottenere le seguenti informazioni statistiche: **a)** una stima dei parametri strutturali; **b)** una valutazione della qualità del fit mediante una stima del valore aspettato

del residuo; **c**) una stima della deviazione standard dei parametri strutturali entro uno specificato livello di confidenza; **d**) una valutazione sulla significatività statistica dell'inclusione di particolari parametri strutturali (test F).

Essendo la dipendenza del segnale dai parametri strutturali non-lineare occorre usare adeguati algoritmi di minimizzazione rappresentati nel nostro caso dalla subroutine MINUIT delle librerie del CERN.²⁶ Alcuni parametri possono invece essere trattati direttamente con il metodo dei minimi quadrati e perciò ai fini di una più veloce convergenza si è adottata una procedura mista.

La procedura di minimizzazione è eseguita su di una funzione statistica di tipo χ^2 :

$$\chi_{N-n}^2(v_1, v_2, \dots, v_n) \propto \sum_{i=1}^N [\alpha(k_i) - \alpha_{\text{mod}}(k_i; v_1, v_2, \dots, v_n)]^2 W_i \quad (\text{II.11})$$

dove la somma è eseguita sul numero N di punti sperimentali, (v_1, v_2, \dots, v_n) sono gli n parametri usati per calcolare il modello, k_i sono i valori di vettore d'onda e W_i è una funzione peso che tiene conto della deviazione standard della variabile casuale. N-n è il numero di punti indipendenti ed è dell'ordine di 10^2 - 10^3 .

La forma particolare del peso W_i , e tutti i dettagli dell'analisi statistica sono descritti nell'appendice 3 alla quale si rimanda per l'approfondimento.

La particolare normalizzazione scelta per la II.11 (peso W_i) è tale che il valore atteso è:

$$E[\chi_{N-n}^2] = \sigma_N^2$$

dove σ_N^2 è la varianza dei dati sperimentali (rumore statistico). Valori tipici di σ_N^2 per esperienze di assorbimento di buona qualità sono 10^{-6} - 10^{-8} .

Nel limite in cui la II.11 si possa considerare un'autentica variabile di tipo χ^2 si dispone di tutte le nozioni necessarie per eseguire un'analisi statistica dei dati e rispondere ai punti **a, b, c, d** (vedi app. 3). Il tipo di analisi statistica sviluppata e presentata nell'appendice 3 comprende naturalmente i soli errori casuali. Si trova che per spettri dotati di un adeguato numero di punti e sufficientemente estesi in energia le quantità strutturali vengono misurate con altissima precisione, pur tenendo conto della correlazione tra alcuni parametri. Bisogna anche rimarcare che non vi è di fatto correlazione tra i parametri che definiscono il "fondo" e quelli che definiscono il segnale strutturale. Se analizzati correttamente, vedremo che gli spettri EXAFS possono fornire indicazioni quantitativamente attendibili i cui margini di errore sono competitivi con le tecniche di diffrazione di raggi X e neutroni.

La valutazione di eventuali errori non casuali è più difficile da compiere. A parte gli errori sistematici della misura, dovuti ad esempio alla preparazione dei campioni od

all'apparato di misura (ad es. presenza di armoniche non filtrate dal monocromatore), l'errore sistematico più rilevante si compie calcolando i phase-shift ed è dovuto alle approssimazioni sul potenziale. L'entità di quest'effetto non è facile da stimare ma l'uso del programma GNXAS su diversi sistemi ha dimostrato che l'errore sui parametri strutturali introdotto in questo modo è generalmente molto basso (ad esempio <1% per la determinazione di distanze). Ciò significa che la teoria è sufficientemente sofisticata per dare senso a calcoli di questo tipo. Ad ogni modo è noto che la parte reale dei phase-shift influenza principalmente la fase del segnale strutturale e porta errori sistematici sulla determinazione di distanze. Errori sistematici legati all'ampiezza del segnale sono dovuti sia al calcolo di vettore d'onda e phase-shift immaginari che alla risoluzione sperimentale e alla vita media della buca. Vengono coinvolti allora i parametri legati all'ampiezza del segnale quali matrici di covarianza, ed angoli nel caso quasi-collineare. Un modo per valutare e ridurre questi effetti consisterebbe nell'eseguire le minimizzazioni variando anche i parametri che regolano il calcolo del potenziale e ricalcolare ogni volta il segnale modello. Comunque, gli esempi presentati nel cap. III dimostrano che l'ampiezza del segnale è ben modellata e che è perciò possibile trascurare errori sistematici di questo tipo.

Si è così visto che, potendo disporre di sofisticati calcoli "ab-initio", di una corretta modellizzazione dei diversi contributi alla sezione d'urto, ed usando adeguati metodi di analisi statistica dei dati, è possibile applicare correttamente una metodologia di studio degli spettri di assorbimento X in grado di dare risposte quantitative anche sui contributi a più di due corpi.¹⁶ Nei capitoli dedicati alle applicazioni vedremo quali informazioni questa tecnica è in grado di dare, e come si confrontano con quelle derivate con altre tecniche, sia in sistemi dalla struttura nota che in sistemi non noti.

BIBLIOGRAFIA

- 1 R. de L. Krönig, Z. Phys. **70**, 317 (1931); **75**, 191, 468 (1932).
- 2 D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett. **35**, 584 (1975).
B. M. Kincaid and P. Eisenberger, Phys. Rev. Lett. **34**, 1361 (1975).
- 3 P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, Phys. Rev. Lett. **36**, 1346 (1976).
P.A. Lee, P. Citrin, P. Eisenberger, and B. Kincaid, Rev. Mod. Phys. **53**, 769 (1981).
- 4 J.E. Müller, and W.L. Schaich, Phys. Rev. B **27**, 6489 (1983).
W.L. Schaich, Phys. Rev. B **29**, 6513 (1984)
- 5 A.R. Edmonds, "*Angular momentum in Quantum Mechanics*", Princeton (1957).
- 6 B.-K. Teo, and P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2815 (1979).
- 7 A. Di Cicco, A. Bianconi, and N. V. Pavel, Solid State Comm. **61**, 635 (1987).
- 8 S.J. Gurman, N. Binsted, and I. Ross, J. Phys. C: **17**, 143 (1984).
S. J. Gurman, N. Binsted, and I. Ross, J. Phys. C **19**, 1845 (1986).
- 9 R. Joyner, K. J. Martin, and P. Meehan, J. Phys. C **20**, 4005 (1987).
- 10 M. Benfatto, C.R. Natoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Marcelli, M. Fanfoni, and I. Davoli, Phys. Rev. B **34**, 5774 (1986).
- 11 J. Garcia, M. Benfatto, C.R. Natoli, A. Bianconi, A. Marcelli, and I. Davoli, Solid State Commun. **58**, 595 (1986).
- 12 M.F. Ruiz-Lopez, M.Loos, J. Goulon, M. Benfatto, C. R. Natoli, Chem. Phys. **121**, 419 (1988).
- 13 R.W. Strange, N.J. Blackburn, P.F. Knowles, and S.S. Hasnain, J. Am. Chem. Soc. **109**, 7157 (1987).
- 14 A. Bianconi, A. Di Cicco, N. V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli, P. Pianetta, and J. Woicik, Phys. Rev. B **36**, 6246 (1987).
- 15 A. Filipponi, F. Evangelisti, M. Benfatto, S. Mobilio, and C.R. Natoli, Phys. Rev. B **39**, 1488 (1989).
A. Di Cicco, A. Bianconi, C. Coluzza, P. Rudolf, P. Lagarde, A. M. Flank, and A. Marcelli, Proc. of the 8th Photovoltaic Solar Energy Conference, Eds. I. Solomon, B. Equer, and P. Helm, Vol. I, p. 719, Firenze (1988).
A. Di Cicco, A. Bianconi, C. Coluzza, P. Rudolf, P. Lagarde, A. M. Flank, and A. Marcelli, Physica B **158**, 598 (1989).

- A. Di Cicco, A. Bianconi, C. Coluzza, P. Rudolf, P. Lagarde, A. M. Flank, and A. Marcelli, *J. of Non-Cryst. Sol.* **116**, 27 (1990).
- 16 A. Filipponi, A. Di Cicco, T.A. Tyson, C.R. Natoli, *Solid. State Comm.* **78**, 265 (1991).
- 17 Ph. Saintcavit, J. Petiau, M. Benfatto, and C.R. Natoli, non pubblicato (1991).
- 18 cfr. P. Roman, "*Advanced Quantum Theory*", Addison-Wesley Publishing Company (1965), p.155-157.
- 19 A. Filipponi, Tesi di dottorato, Università di Roma "La Sapienza", 1991.
- 20 A. Filipponi, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 6489 (1991).
- 21 E. Sevillano, H. Meuth, and J.J. Rehr, *Phys. Rev. B* **20**, 4908 (1979).
- 22 M.Benfatto, C. R. Natoli, and A. Filipponi, *Phys. Rev. B* **40**, 9626 (1989).
- 23 A. Filipponi, A. Di Cicco, R. Zanoni, M. Bellatreccia, V.Sessa, C. Dossi, R. Psaro, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 485 (1991).
- 24 Le misure del coefficiente d'assorbimento di raggi X si eseguono generalmente nella configurazione detta di "trasmissione". Questa tecnica consiste nel conteggio del flusso di fotoni incidente (I_0) e trasmesso attraverso il campione (I). Questi nell'ambito di condizioni piuttosto generali soddisfano una legge di decadimento esponenziale: $I(E)=I_0(E)\exp(-\alpha(E)d)$, dove $\alpha(E)$ è il coefficiente di assorbimento e d è lo spessore del campione. $\alpha(E)$ è legato alla sezione d'urto d'assorbimento di una particolare specie atomica dalla densità di atomi fotoassorbitori (N/volume) : $\alpha(E) = n\sigma$.
- 25 B. Lengeler, and P. Eisenberger, *Phys. Rev. B* **21**, 4507 (1980).
- 26 Cern library reference manual: MINUIT subroutine (CERN/DD internal report 75/20).

Capitolo III

EXAFS su sistemi dalla struttura nota.

Il nuovo metodo d'analisi EXAFS introdotto nel cap. II è stato applicato ad una serie di sistemi di struttura nota allo scopo di saggiarne limiti e potenzialità. Ciò che si richiede è che l'analisi EXAFS riesca a riprodurre entro gli errori sperimentali i risultati precedentemente ottenuti con altre tecniche. A questo scopo sono stati analizzati dati relativi a diverse molecole e cristalli trovando sempre un ottimo accordo con le strutture determinate dalle tecniche di diffrazione. In questo capitolo verrà presentata la discussione della classe di molecole tetraedriche in fase gassosa $\text{Si}(\text{X})_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3$) e di materiali superconduttori ceramici del tipo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{\approx 8}$. Questi due casi sono esemplificativi dell'uso del metodo, che è comunque stato applicato a vari altri sistemi molecolari e cristallini. In ambedue i casi presentati sono disponibili misure piuttosto precise dei parametri strutturali. Come vedremo l'analisi EXAFS è da una parte in grado di riprodurre i risultati già noti e dall'altra fornisce una serie d'informazioni nuove piuttosto interessanti. Il capitolo è perciò diviso in due paragrafi dedicati rispettivamente all'analisi del sistema molecolare e di quello cristallino.

III.1) Molecole semplici.

Le applicazioni di prova naturali del metodo d'analisi presentato nel cap. II sono rappresentate dallo studio di molecole semplici (di pochi atomi) allo stato gassoso. In questi casi si deve infatti considerare un limitato numero di configurazioni "proprie" a due e a tre corpi. È possibile perciò studiare in modo approfondito "picchi" particolari delle funzioni di distribuzione. Inoltre si hanno a disposizione distanze interatomiche ed angoli determinate affidabilmente dalle tecniche standard.

Il primo sistema che può essere considerato sono le molecole biatomiche del tipo A-A o A-B. Questo sistema presenta un solo picco della distribuzione di coppia ed è quindi estremamente semplice da analizzare. Di questa classe di molecole è stato affrontato il problema del bromo gassoso (Br_2), già noto in letteratura (vedi rif. 9, cap. I), che è stato analizzato fornendo risultati in pieno accordo con i dati strutturali conosciuti.¹

Molecole più complesse di tre, quattro o più atomi contengono il contributo di "picchi" delle funzioni di distribuzione di ordine superiore al secondo. Ci sono perciò da considerare contributi di diffusione multipla legati alle configurazioni a più corpi. Limitandoci per semplicità al caso di un solo atomo fotoassorbitore (A), si possono citare, tra gli altri, casi di molecole di particolare simmetria come quelle tetraedriche

AX_4 od ottaedriche AX_6 , che sono molto comuni. Ricordando che la spettroscopia EXAFS sonda solo le configurazioni atomiche che contengono il fotoassorbitore, nel primo caso vi è un solo picco della funzione di distribuzione a tre corpi (angolo $\theta=109.47^\circ$) e nel secondo se ne trovano due (90° e 180°).

In questo capitolo tratteremo in dettaglio il caso di molecole tetraedriche del tipo $Si(X)_4$ ($X=Cl, F, CH_3$),² di cui sono disponibili in letteratura misure d'assorbimento alla soglia K del silicio.^{3,4} È opportuno comunque citare altre applicazioni a sistemi molecolari del metodo d'analisi GNXAS presentato nel cap.II: cluster carbonilici⁵, alcune molecole a base di Bromo⁶.

L'analisi di queste molecole a simmetria tetraedrica è interessante anche perchè in letteratura si trova uno studio dello spettro d'assorbimento del $GeCl_4$ gassoso teso a verificare l'entità degli effetti di diffusione multipla in strutture prive di configurazioni atomiche collineari.⁷ In presenza di tali configurazioni è infatti noto che si trovano effetti rilevanti di diffusione multipla ("focusing effect"). Il tipo di studio riportato nel rif.⁷ è stato eseguito senza usare calcoli di "ab-initio" ma per confronto con spettri modello ($GeClH_3, GeH_4$) sostanzialmente privi di contributi di diffusione multipla (trascurando il contributo dell'atomo di idrogeno e i termini di diffusione di ordine superiore della coppia Ge-Cl). Il lavoro concludeva osservando che gli effetti di diffusione multipla sono piccoli e che i calcoli ab-initio tendono a sovrastimare questi contributi.

Quello che riportiamo in questo paragrafo è invece il risultato di un'analisi eseguita seguendo i criteri esposti nel cap. II: il calcolo "ab-initio" dei termini di diffusione multipla legati alle configurazioni a due ed a tre corpi della struttura modello; il successivo "fit" dei dati sperimentali. A fine paragrafo sarà anche dato l'esempio di come si confronta un'inversione completa della matrice di diffusione multipla (I-GT) con i dati vicino alla soglia di assorbimento, dove non è possibile uno sviluppo in serie.

III.1.1) Calcolo del segnale modello di molecole tetraedriche.

Il primo passo dell'analisi del segnale strutturale modello è rappresentato dall'individuazione delle configurazioni a due, tre, e quattro corpi. Nel caso di molecole tetraedriche di questo tipo (trascurando H nel $Si(CH_3)$) si vede a prima vista che l'alta simmetria esistente impone l'esistenza di un solo picco distinto per ciascuna configurazione. In Tab. III.1 sono riportate le coordinate e le molteplicità dei picchi delle distribuzioni a due, a tre ed a quattro corpi per il caso del $SiCl_4$. Come si vede il triangolo di configurazione Si-F-F è sei volte degenero mentre la quaterna Si-F-F-F lo è quattro volte. In Tab. III.1 sono anche riportati i dati caratteristici dei cammini di diffusione (sino al χ_4) relativi ai vari picchi.

ATOMO CENTRALE 1 TIPO Si

*** PICCHI DISTRIBUZIONE A DUE PARTICELLE ***

PICCO	DISTANZA (Å)	N. ATOMI	TIPO
1	2.01929	4.00000	Cl

*** CAMMINI DI SCATTERING χ_2 E χ_4 ASSOCIATI ***

CAMMINO	TIPO	ATOMI	TIPI	LPATH/2 (Å)	DEG.	PICCO g2
1	χ_2	1-2-1	Si - Cl - Si	2.01929	4.00	1
1	χ_4	1-2-1-2-1	Si - Cl - Si - Cl - Si	4.03859	4.00	1

*** PICCHI DISTRIBUZIONE A TRE PARTICELLE ***

PICCO	COORDINATE	N. TRIANG	TIPO ATOMI	EQUIVALENZA
1	2.01929 2.01929 109.47122	6.00000	Si Cl Cl	1 123

*** CAMMINI DI SCATTERING χ_3 E χ_4 ASSOCIATI ***

ATOMO CENTRALE 1 TIPO Si

CAMMINO	TIPO	ATOMI	TIPI	LPATH/2 (Å)	DEG.	PICCO G3	PERM
1	χ_3	1-2-3-1	Si - Cl - Cl - Si	3.66804	12.00	1	123
1	χ_4 (A)	1-2-1-3-1	Si - Cl - Si - Cl - Si	4.03859	12.00	1	123
2	χ_4 (B)	1-2-3-2-1	Si - Cl - Cl - Cl - Si	5.31679	12.00	1	123

*** PICCHI DISTRIBUZIONE A QUATTRO PARTICELLE ***

PICCO	COORDINATE	N. QUATERNE
1	2.01929 2.01929 109.47122 2.01929 109.47122 109.47122	4.00000
	TIPO ATOMI	EQUIVALENZA
	Si Cl Cl Cl	1 1234

*** CAMMINI DI SCATTERING χ_4 ASSOCIATI ***

CAMMINO	TIPO	ATOMI	TIPI	LPATH/2 (Å)	DEG.	PICCO G4
1	χ_4	1-2-3-4-1	Si-Cl-Cl-Cl-Si	5.31679	24.00	1 1234

Tab. III.1

Dati strutturali relativi alle configurazioni a due, a tre ed a quattro corpi presenti nella molecola tetraedrica SiCl_4 . Per la g_2 è data distanza e molteplicità caratteristica del picco, semilunghezza e degenerazione dei cammini χ_n . È indicata la natura chimica degli atomi coinvolti e l'ordine di numerazione nella molecola (1=fotoassorbitore=Si).

I segnali di diffusione multipla sono stati calcolati usando phase-shifts complessi ($\ell_{\max}=15$) ottenuti con un potenziale di scambio-correlazione di Hedin-Lundqvist (vedi cap. I). I raggi di Muffin-Tin sono stati fissati usando il criterio di Norman ed imponendo la condizione di tangenza delle sfere ai bordi (cap. I). Il calcolo dei termini di diffusione è stato compiuto sino al χ_8 nel caso della g_2 e sino al χ_6 nel caso della g_3 . In Fig. III.1 è riportato il calcolo dei termini χ_n al segnale proprio $\gamma^{(2)}$ relativo alla coppia Si-Cl (caso del SiCl_4). Si nota come la serie di diffusione multipla non sia velocemente convergente anche ad alti valori del vettore d'onda. Oltre al contributo del χ_2 , dominante su tutto lo spettro, si trova un forte contributo del χ_4 . In Fig. III.2 sono riportati tutti i contributi sino al χ_6 relativi all'unica configurazione a tre corpi. Oltre ai ben noti contributi χ_3 e χ_4 vi sono importanti termini a maggiore frequenza che non sono trascurabili.

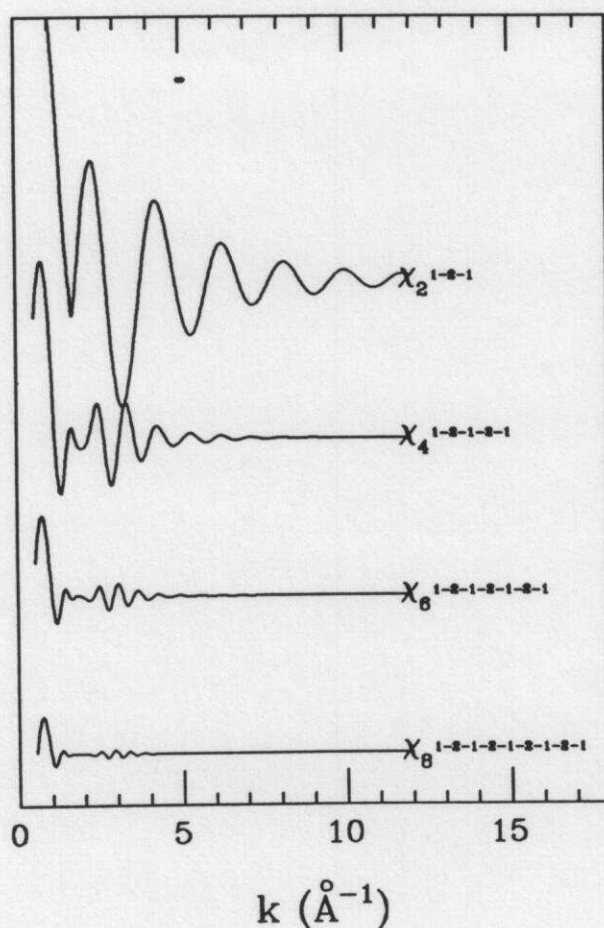


Fig. III.1

Termini dovuti ai cammini di diffusione χ_n relativi al primo picco della g_2 nel caso del SiCl_4 (coppia Si-Cl). La spaziatura tra le curve è 0.3.

In generale i termini che rappresentano cammini di diffusione multipla attuati lungo il legame chimico (distanza di primo vicino), del tipo 1-2-1 o 1-3-1, contribuiscono più degli altri una volta eseguita la media configurazionale (spettro reale). Questo accade poichè la varianza della distanza di legame è senz'altro più piccola di quella, ad esempio, dei secondi vicini. Perciò ci si aspetta che tra i termini di ordine superiore al terzo (χ_4) sia necessario considerare anche alcuni termini χ_6 : quello della g_2 e i primi due associati alla g_3 che compaiono in Fig. III.2.

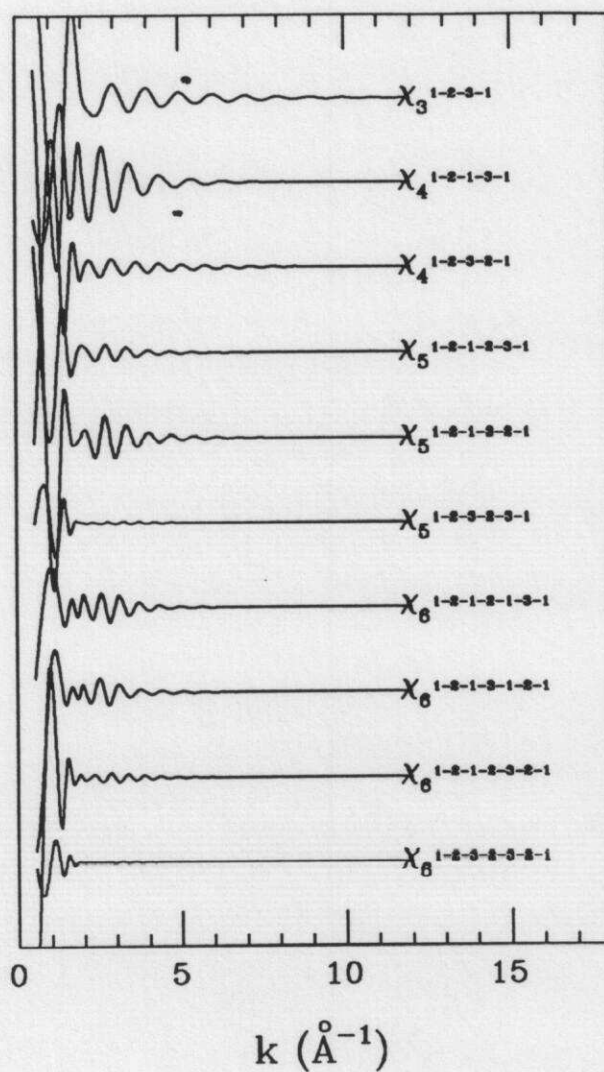


Fig. III.2

Termini dovuti ai cammini di diffusione χ_n relativi al primo picco della g_3 nel caso del SiCl_4 (terna Si-Cl-Cl). La spaziatura tra le curve è 0.15.

La somma dei cammini di Fig. III.1 rappresenta un'approssimazione fermata all'ottavo ordine di diffusione (fino a χ_9) del contributo "proprio" $\chi^{(2)}$. Analogamente la somma dei cammini di Fig. III.2 approssima il contributo "proprio" a tre corpi $\chi^{(3)}$. Nella zona di alte energie (a partire da $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$) i contributi $\chi^{(n)}$ così calcolati sono identici a quelli ricavabili nello schema più esatto dello sviluppo in frazioni continue (cfr. cap. II). Il contributo proprio $\chi^{(4)}$ dovuto alla g_4 , che cade a frequenze più alte (vedi Fig. II.4), è stato anch'esso calcolato e risulta pressochè trascurabile nella regione di energie utile per l'analisi EXAFS.

III.1.2) Analisi dei dati EXAFS delle molecole Si(X)₄.

A. Caratteristiche qualitative delle misure.

Gli spettri di assorbimento vicino alla soglia K del silicio di questa classe di molecole sono caratterizzati dall'esistenza di una o più strutture molto visibili vicino alla soglia di assorbimento ($E_c \approx 1840 \text{ eV}$) seguite da un'andamento a più alte energie dominato dall'oscillazione di bassa frequenza dovuta ai primi vicini (χ_2). In Fig. III.3 è mostrato come esempio lo spettro del tetracloruro di silicio, registrato usando la radiazione di sincrotrone dell'anello ACO (oggi smantellato, L.U.R.E., Orsay, Francia).^{3,4}

La deviazione standard associata ad ogni punto sperimentale, normalizzata al "salto" J della soglia, risulta essere dell'ordine di 10^{-3} per tutti gli spettri considerati. Il coefficiente di assorbimento di queste molecole contiene vari contributi (vedi espressione II.10). Vi è l'assorbimento dovuto alla soglia K atomica, modulato dal termine che contiene l'informazione strutturale χ , ed un termine di fondo S(E) dall'andamento dolce in energia esprimibile da funzioni polinomiali. Si ha però anche la presenza di strutture di un certo rilievo dovute all'eccitazione di due elettroni. Guardando attentamente la Fig. III.3 si può scorgere l'esistenza di piccole anomalie a circa 1970 eV, che sono state identificate essere le strutture di soglia KL_{2,3}, cioè di eccitazione simultanea di un elettrone 1s ed un altro 2p.^{8,3} Le strutture della soglia KL_{2,3} sono state interpretate attraverso lo studio delle possibili configurazioni dei due elettroni negli stati iniziale e finale.³

L'esistenza di questa soglia aggiuntiva nel mezzo del segnale EXAFS complica l'analisi del termine strutturale. Infatti, la soglia KL_{2,3} contribuisce con una sezione d'urto che è circa il 2% di quella del canale principale K. Questo introduce un cambiamento di pendenza della curva di assorbimento (visibile, guardando attentamente Fig. III.3) che deve essere considerato nell'analisi dei dati. Nel caso del silicio amorfo è stato verificato che non tenere conto del "salto" aggiuntivo che è legato alla soglia KL_{2,3} introduce una oscillazione spuria di bassa frequenza nel termine strutturale χ .⁸

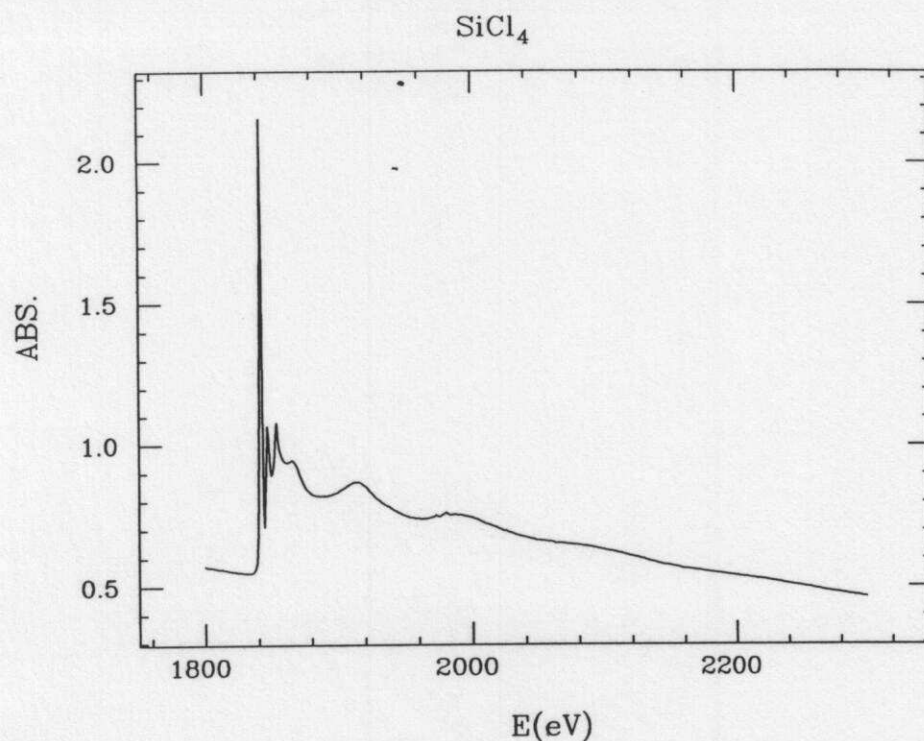


Fig. III.3
Coefficiente d'assorbimento del tetracloruro di silicio in fase gassosa misurato presso i laboratori di Orsay (L.U.R.E., Francia).⁴

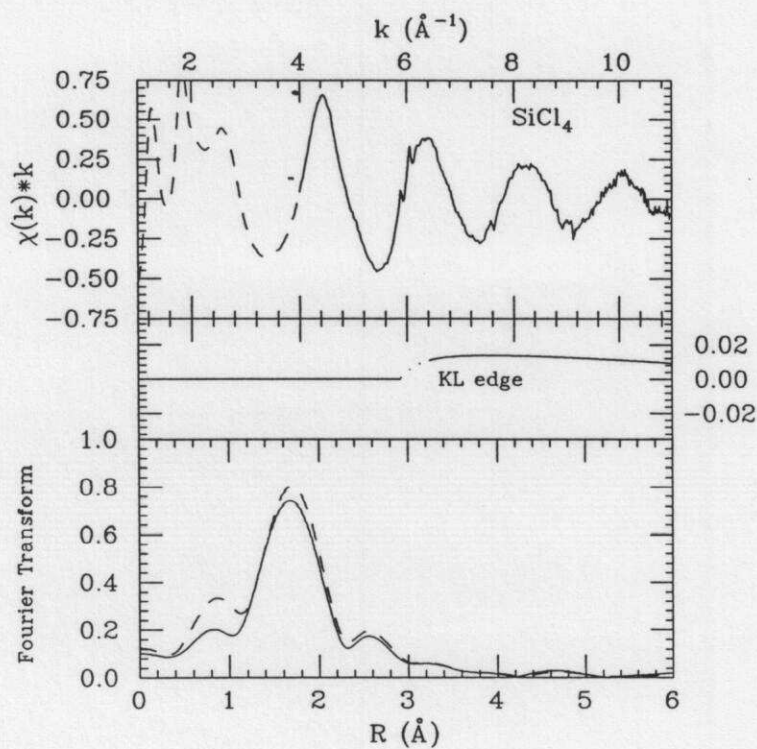


Fig. III.4
Parte alta della figura: termine strutturale $\chi(k)*k$ per il caso del SiCl_4 estratto tenendo conto della soglia KL (i due picchi intorno a $k=6\text{\AA}^{-1}$). Parte mediana: scalino dovuto alla soglia KL. Parte in basso: trasformata di Fourier di $\chi(k)*k$ estratto tenendo conto (linea continua) e non tenendo conto della soglia aggiuntiva (linea tratteggiata).

Per vedere cosa questo comporta si osservi la Fig. III.4. Nella parte alta della figura è riportato il termine strutturale χ in funzione del vettore d'onda k estratto tenendo conto dell'apertura della soglia $KL_{2,3}$ a circa 6 \AA^{-1} . In questa zona sono visibili distintamente le strutture della soglia $KL_{2,3}$. Come si vede il contributo della sezione d'urto $KL_{2,3}$, corrispondente al termine α_{add} nell'espressione II.10, ammonta a poco meno del 2% di quello del canale principale. Qui il termine α_{add} è stato simulato con una funzione scalino di ampiezza decrescente. La parte in basso della figura mostra la trasformata di Fourier eseguita senza considerare il gradino (linea tratteggiata) e considerando il gradino (linea continua). Trascurare α_{add} porta ad introdurre un picco che non ha significato strutturale ($R < 1 \text{ \AA}$) ed una distorsione del segnale dei primi vicini (a $R \approx 1.7 \text{ \AA}$, tenendo conto dello spostamento dovuto ai phase-shifts).

È evidente perciò che l'accuratezza nella determinazione dei parametri strutturali dipende anche da una corretta trattazione del "fondo" della sezione d'urto. È possibile verificare che la procedura di minimizzazione presentata nella prossima sezione conduce a risultati di qualità nettamente inferiore in assenza di un termine α_{add} .

B. Estrazione dei parametri strutturali dai dati sperimentali.

L'analisi strutturale dei dati sperimentali consiste nella procedura di fit discussa nel capitolo II (programma FITHEO), in cui viene costruita una sezione d'urto modello da paragonare con i dati sperimentali non filtrati. La sezione d'urto modello dipende da alcuni parametri dal diverso significato fisico.

I parametri strutturali di distanza, angolo e la matrice di covarianza che permette la media termica e configurazionale regolano la forma dei contributi propri a due e più corpi discussi nel paragrafo precedente, cioè del termine strutturale χ . C'è poi un altro parametro di origine non strutturale che è legato all'ampiezza del segnale. Occorre infatti introdurre un termine che tenga conto della vita media del livello eccitato e della risoluzione sperimentale. In questo caso è stato scelto di usare un termine di libero cammino medio efficace $\Gamma = 1.2 \text{ eV}$ (vedi par. II.3.5). Nella procedura di fit si è scelto di mantenere fissata la geometria (angolo di 109.47°) e il numero di atomi primi vicini (4).

I parametri che determinano il "fondo" del coefficiente d'assorbimento, privo di significato strutturale, sono praticamente scorrelati da quelli strutturali in quanto il fondo contiene solo armoniche di bassissima frequenza (vedi par. II.3.5 per la discussione sul fondo).

Un primo tentativo di fit è stato eseguito considerando i soli termini di diffusione singola χ_2 . Nella parte sinistra della Fig. III.5 sono mostrati, per tutte le molecole considerate, i termini strutturali $\chi(k)$ sperimentale (linea continua) e calcolato con la procedura di fit. La parte destra di Fig. III.5 contiene lo spettro di Fourier dei segnali χ .

Le zone punteggiate sono le regioni escluse dalla procedura di minimizzazione dello scarto. Va qui notato che per ottenere un così buon accordo con i dati sperimentali occorre tenere conto della soglia $KL_{2,3}$ attraverso il termine α_{add} discusso nella sezione precedente. È evidente che il solo χ_2 è già in grado di spiegare piuttosto bene tutto lo spettro a partire da $k \approx 6 \text{ \AA}^{-1}$. Questo corrisponde al fatto ben noto della convergenza della serie di diffusione multipla ad alte energie. Bisogna però notare che specie in sistemi di numero atomico più alto la convergenza è molto più lenta e si possono avere, in dipendenza dalla geometria considerata, delle zone di medie energie in cui si trovano rilevanti effetti di diffusione multipla.

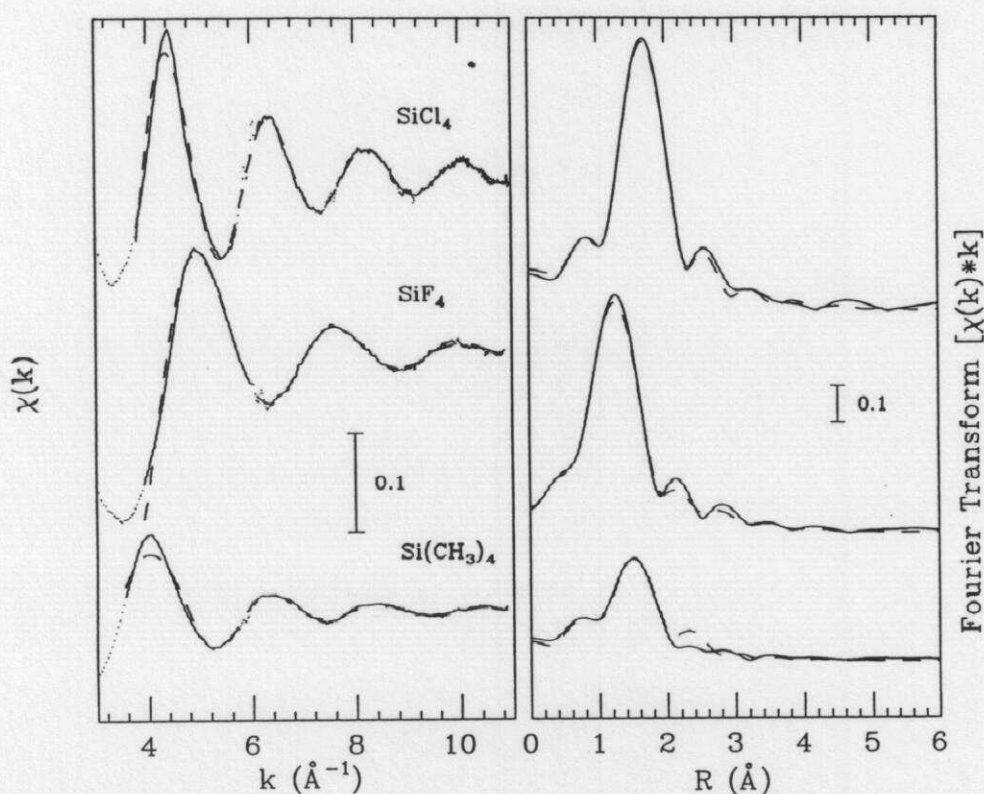


Fig. III.5

La parte a sinistra della figura mostra gli spettri $\chi(k)$ delle tre molecole SiX_4 considerate. I segnali $\chi_2(k)$ sono mostrati tratteggiati. Regioni di spettro escluse dal fit sono punteggiate. Le trasformate di Fourier (FT) di $\chi(k)*k$ (curva continua) e di $\chi_2(k)*k$ (tratteggiata) sono mostrate nella parte destra della figura. Il picco principale della FT è ben riprodotto. Nella regione di alte frequenze si trova un accordo peggiore.

Nella zona di bassa energia si trovano evidenti discrepanze tra segnale di diffusione singola χ_2 e segnale sperimentale $\chi(k)$. Questo è dovuto al fatto di aver trascurato tutti i contributi di alta frequenza legati sia al picco della g_2 che a quello della g_3 .

Un primo livello di approssimazione si raggiunge includendo nella procedura di "fit" i cammini χ_3 e χ_4 legati ai due picchi delle distribuzioni g_2 e g_3 . In Fig. III.6 è mostrato il confronto tra il residuo ad alta frequenza $\chi(k)-\chi_2$ e il contributo dato dalla somma dei termini χ_3 e χ_4 calcolati eseguendo un'appropriata media configurazionale dei corrispondenti segnali di Fig. III.1 e III.2. La geometria dei cammini è indicata schematicamente nella parte alta della figura.

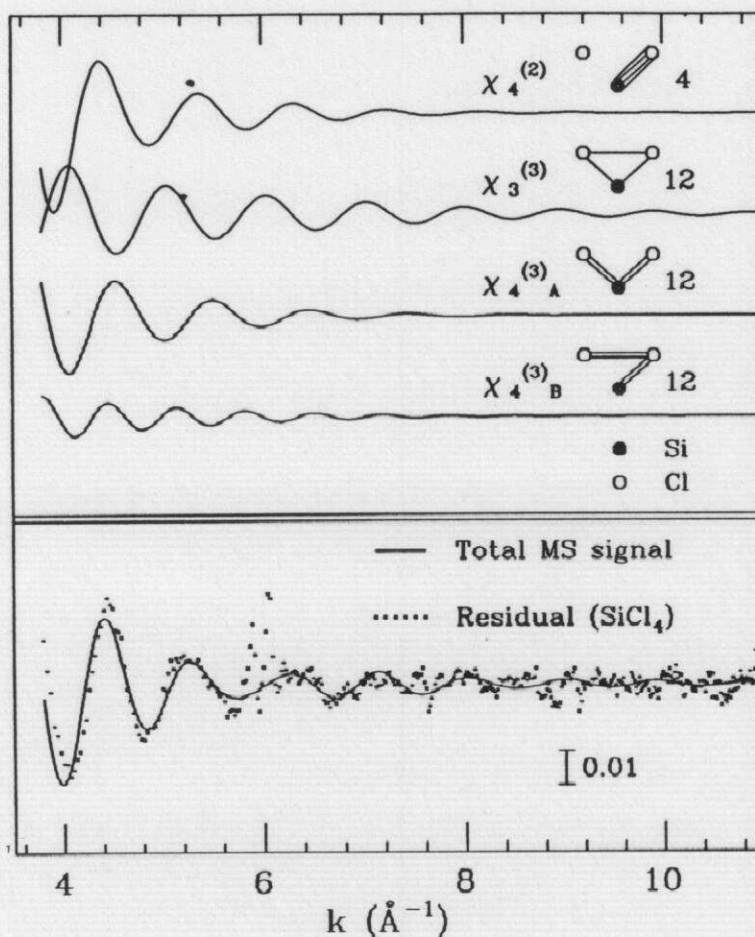


Fig. III.6

Nella parte inferiore della figura è riportato il segnale residuo di alta frequenza $\chi(k)-\chi_2(k)$ nel caso del SiCl_4 (curva a punti). Il residuo è confrontato con la simulazione del segnale di diffusione multipla che comprende tutti i segnali a diffusione multipla a due ed a tre corpi sino al χ_4 (mostrati nella parte superiore della figura). Per ogni termine χ_4 di diffusione è riportato il cammino esemplificativo e la degenerazione.

Si vede come il segnale teorico calcolato tramite i contributi di diffusione multipla possa spiegare molto bene il contributo di alta frequenza contenuto nel segnale sperimentale. È poi evidente, vista l'estensione limitata in energia, che è impossibile analizzare questo segnale usando la procedura di "filtro" di Fourier dei dati sperimentali che viene usualmente eseguita. Si noti che i contributi di diffusione multipla danno luogo ad un segnale che arriva sino al 3% della sezione d'urto totale, cioè circa il 20% di quello di diffusione singola nello stesso intervallo di energie.

I risultati del "fit" eseguito includendo i cammini χ_3 e χ_4 sono riportati in Fig. III.7 dove sono riportati anche i segnali "propri" $\gamma^{(n)}$. Il segnale $\gamma^{(3)}$ è importante per spiegare lo spettro specie nella regione di basse energie.

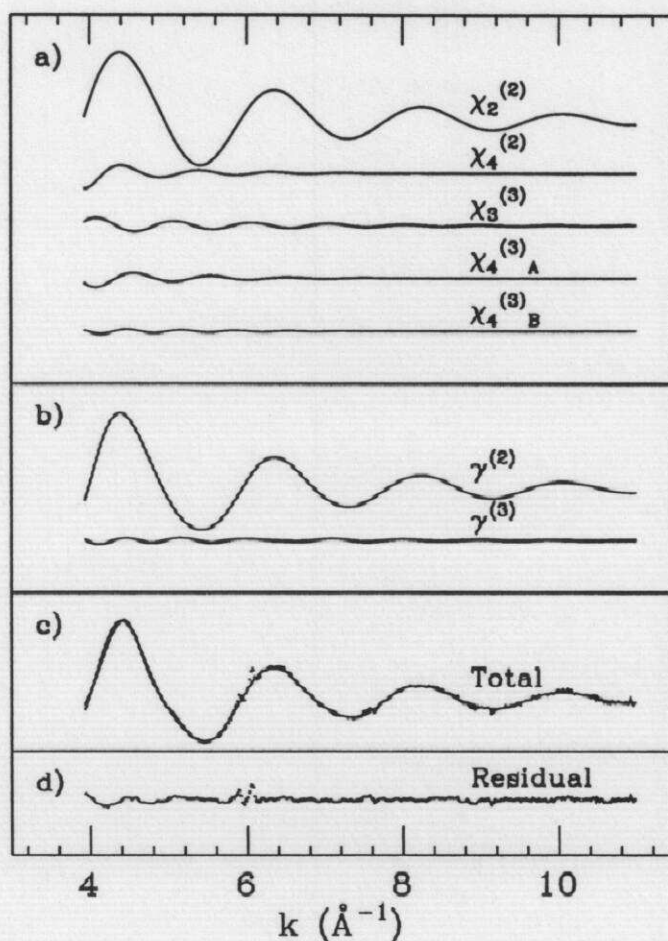


Fig. III.7

Nella parte superiore (a) della figura è riportata la composizione in termini di cammini di diffusione del segnale EXAFS del SiCl_4 . Nella parte centrale (b) sono riportati i segnali "propri" $\gamma^{(2)}$ e $\gamma^{(3)}$ relativi alla configurazione a due corpi Si-Cl ed a tre corpi Si-Cl-Cl rispettivamente. Nella parte inferiore (c) sono confrontati il segnale totale simulato $\gamma^{(2)} + \gamma^{(3)}$ e quello sperimentale $\chi(k)$. L'ultima curva in basso (d) rappresenta l'errore del "fit"; si nota la presenza di una frequenza più elevata.

Bisogna comunque notare che il residuo del fit, espresso dall'ultima curva del riquadro inferiore di Fig. III.7, contiene ancora una frequenza più alta che è necessario includere se si vuole ottenere un accordo perfetto.

Sono stati perciò inclusi anche i cammini χ_6 associati alla g_2 ed alla g_3 che contengono più volte un percorso del legame Si-Cl (o Si-F).

In Fig.III.8 è riportato il "fit" finale dello spettro del SiCl_4 che include tutti i termini rilevanti di diffusione nella regione di vettori d'onda $k > 3.5 \text{ \AA}^{-1}$. L'accordo è soddisfacente in quanto la curva rappresentativa dell'errore (residuo del fit) contiene praticamente il solo rumore statistico.

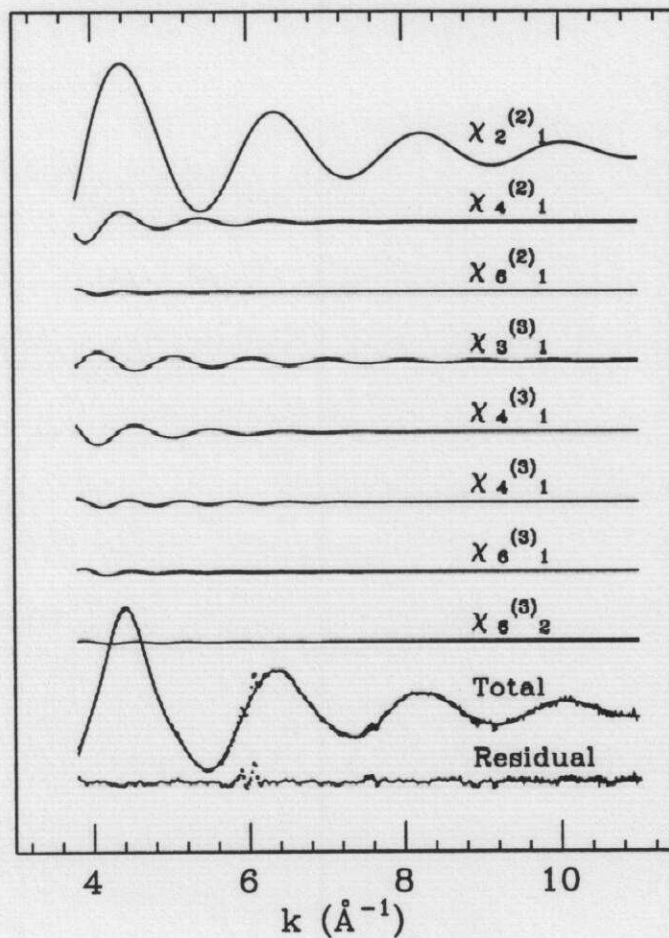


Fig. III.8

Confronto tra segnale EXAFS misurato per il SiCl_4 e segnale simulato sommando tutti i cammini di diffusione legati alle configurazioni di due e tre corpi sino al χ_6 . Nella parte superiore della figura sono riportati tutti i cammini di diffusione usati. L'accordo tra segnale totale calcolato e spettro misurato è soddisfacente: la curva residua (in basso) contiene solo rumore statistico.

Il livello di accordo che si raggiunge nella procedura di fit è misurato dal valore assunto dalla funzione da minimizzare R (vedi par. II.3.5), che nel caso di queste molecole (a parte il tetrametilsilano) è $R=10^{-6}$ cioè esattamente uguale alla varianza dei punti sperimentali dovuta al rumore.

La stessa procedura è stata seguita nel caso del tetrafluoruro di silicio SiF_4 , per il quale possono essere ripetuti tutti gli argomenti esposti per il caso del SiCl_4 . In Fig. III.9 è mostrato il risultato finale del fit, riportando solo i segnali "propri" $\gamma^{(n)}$.

Si noti che in ambedue i casi si possono ottenere gli stessi risultati calcolando direttamente i segnali totali con il metodo delle frazioni continue. L'uso dei cammini di diffusione risulta in questo caso più istruttivo perchè mette in luce il contenuto in frequenza dei diversi segnali.

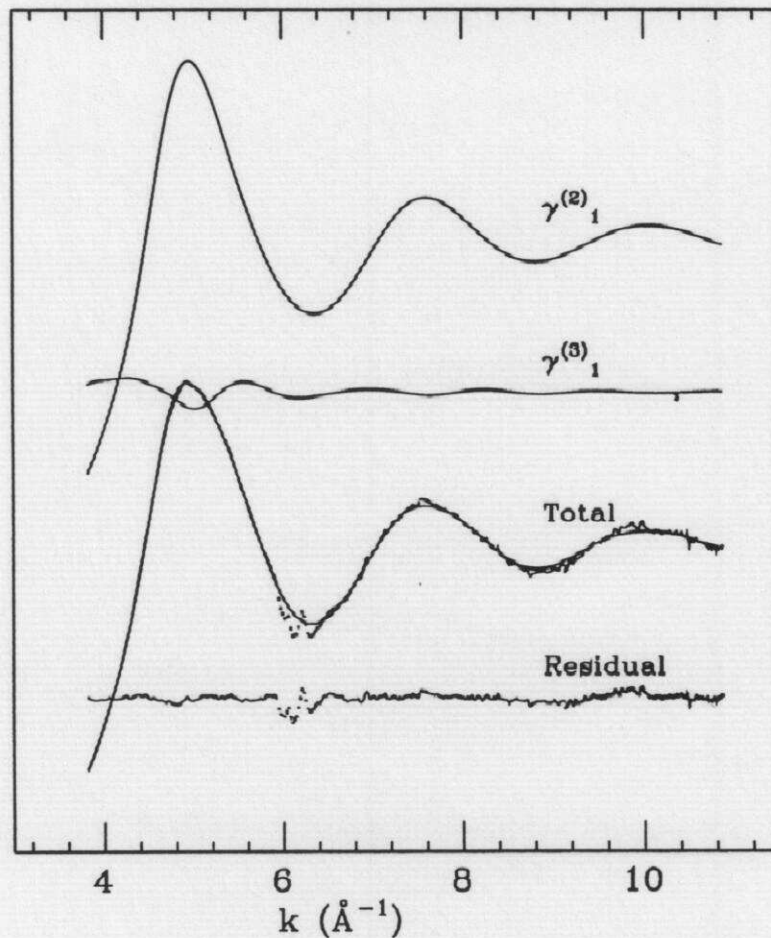


Fig. III.9

Confronto tra i segnali "propri" $\gamma^{(2)}$ e $\gamma^{(3)}$ comprendenti tutti i contributi rilevanti di diffusione multipla ed il segnale EXAFS misurato nel caso della molecola SiF_4 . Anche in questo caso si trova un eccellente accordo.

Nel caso del tetrametilsilano $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ è risultato molto più difficile ottenere livelli di accordo assoluto tra dati sperimentali e segnale di diffusione multipla. La causa principale è la presenza degli atomi di idrogeno che a questi livelli di precisione nell'analisi dei dati non possono essere trascurati. Pur includendo i segnali propri rilevanti dovuti agli atomi d'idrogeno non è stato comunque possibile riprodurre completamente i dati sperimentali. In realtà, come si può notare osservando attentamente Fig. III.5, lo spettro sperimentale mostra delle strutture in una zona di valori di vettore d'onda piuttosto alti ($7-8\text{\AA}^{-1}$) che non possono essere riprodotte dai segnali $\gamma^{(n)}$. L'origine di queste strutture non è chiara. Esse potrebbero anche essere dovute a problemi inerenti la misura sperimentale stessa. Per questi motivi non sono stati riportati i risultati comprensivi dei contributi di alta frequenza.

A questo punto si possono mostrare i risultati strutturali ottenuti dall'analisi EXAFS e compararli con le quantità note dalla letteratura. In Tab. III.2 sono riportate le distanze e i parametri della matrice di covarianza che consente di eseguire la media configurazionale in approssimazione Gaussiana. Come si vede l'accordo sulle distanze interatomiche riportate nelle tabelle di dati strutturali standard⁹ è ottimo.

		SiCl_4	SiF_4	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$R(\text{\AA})$	Diffraction	2.0193 (34)	1.5535 (30)	1.875 (2)
$R(\text{\AA})$	EXAFS	2.0215 (15)	1.556(2)	1.868(8)
$\sigma^2 (10^{-3} \text{\AA}^2)$	"	1.5 (3)	1.1 (3)	1.3 (3)
$\sigma_\theta (\text{deg})$	"	5 (1)	5 (1)	-
$\rho_{R\theta}$	"	-0.5(4)	-0.4(6)	-
ρ_{RR}	"	0.5(4)	-0.2(6)	-

Tab. III.2

Risultati dell'analisi dei dati EXAFS per le molecole SiX_4 descritte nel testo. Sono mostrati i valori di "best-fit" e gli errori statistici delle distanze interatomiche, della varianza e delle correlazioni valutati in approssimazione Gaussiana. I valori di distanza riportati come standard dalle tavole strutturali, ottenuti per diffusione di elettroni, sono mostrati nella prima riga.

Gli errori statistici riportati sui lavori originali di determinazione di queste distanze sono del tutto confrontabili con quelli ricavati dalla presente analisi. Si noti che questo livello di errore sulle distanze si ottiene usando, oltre al segnale di bassa frequenza, anche quello dovuto alla configurazione a tre corpi, che rappresenta un ulteriore vincolo nella misura. Usando solo il segnale di bassa frequenza, come si vede in Tab. III.2 nel caso del tetrametilsilano, si ottiene un livello di errore in linea con quelli tipici dell'EXAFS (0.01 Å). Per quanto riguarda la varianza della distanza interatomica (σ^2) un confronto qualitativo si può fare considerando le bande di assorbimento infrarosso (IR) o Raman connesse ai modi di "stretching" del legame Si-X. Usando un semplice modello di Einstein per le vibrazioni e una frequenza derivata dal baricentro della banda d'assorbimento IR si può stimare un valore $\sigma^2 \approx 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^2$ per il SiCl_4 . Allo stesso modo si ottiene, per il tetrametilsilano, un valore $\sigma^2 \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^2$. Questi valori sono in buon accordo con i dati misurati dall'EXAFS e riportati in Tab. III.2.

La deviazione standard dell'angolo di legame σ_θ è un'informazione nuova che si ottiene sperimentalmente dall'EXAFS ed è legata alle vibrazioni di "bending" della molecola. Misura quanto è "larga" la distribuzione a tre corpi, e nel caso di queste molecole (misurate a temperatura ambiente) si trova un σ_θ piuttosto alto (circa 5 gradi). Le altre informazioni che riguardano la distribuzione a tre corpi, cioè il coefficiente di correlazione distanza-angolo $\rho_{R\theta} = \sigma_{R\theta}^2 / \sigma_R \sigma_\theta$ e quello distanza-distanza $\rho_{RR} = \sigma_{RR}^2 / \sigma_R^2$, non possono essere estratte con sufficiente precisione per consentire una discussione approfondita. Si vede che, nonostante l'altissimo errore statistico, $\rho_{R\theta}$ tende ad essere una quantità negativa. Questo significherebbe che un aumento dell'angolo di legame è statisticamente accompagnato da una diminuzione della distanza di legame.

C. Riassunto dei risultati.

L'analisi strutturale EXAFS delle molecole tetraedriche $\text{Si}(X)_4$ ($X=\text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3$), compiuta basandosi sul metodo d'analisi presentato nel cap. II, si è dimostrata in pieno accordo con i dati già conosciuti dalle tecniche strutturali standard. La determinazione delle distanze interatomiche si è mostrata competitiva e nel caso del SiCl_4 , migliore di quella riportata da precedenti misure. È stato possibile determinare con una certa precisione anche i parametri Gaussiani della distribuzione delle distanze e dell'angolo di legame.

Per ottenere questi risultati è essenziale:

- 1) disporre di un modello realistico della sezione d'urto che include anche l'effetto di eccitazioni a due elettroni $\text{KL}_{2,3}$;

2) considerare gli effetti di diffusione multipla che contribuiscono con: un segnale di alta frequenza legato alla distribuzione di coppia ($\chi_4^{(2)}, \chi_6^{(2)}$); un secondo segnale di alta frequenza legato alla distribuzione a tre corpi ($\chi_3^{(3)}$).

La composizione in frequenze del segnale delle molecole è infatti risultata abbastanza complessa: a bassa frequenza il segnale dominante χ_2 , legato alla g_2 ; in un intervallo di medie frequenze il contributo di segnali del tipo χ_3, χ_4 ; a frequenze ancora più alte i contributi del tipo χ_6 . È una novità importante, riscontrata recentissimamente anche in altre molecole,⁵ che si possa evidenziare un contributo χ_6 nello spettro sperimentale.

Da quanto detto si evince che la classica analisi EXAFS basata sulla trasformata di Fourier del segnale strutturale non può essere in grado di analizzare efficacemente questi spettri, in quanto non vi sono picchi definiti nello spazio delle distanze a parte quello dei primi vicini.

In questo studio viene altresì testimoniata l'importanza dell'inclusione dei termini di diffusione multipla, che contribuiscono con un segnale fino al 20% di quello strutturale ($k < 6 \text{ \AA}^{-1}$). Questo risultato deve essere paragonato con quelli ottenuti da studi empirici precedenti sul tetracloruro di germanio, in cui veniva sostenuto che gli effetti di diffusione multipla sono trascurabili in strutture aperte.⁷ In quel caso la ragione dell'intensità relativamente bassa del segnale di diffusione multipla (6% del segnale strutturale) è dovuta alla vita media più corta ed alla più bassa risoluzione in energia, che limitano il contributo delle frequenze più alte. Inoltre l'andamento dei phase-shift nel germanio è tale da limitare l'ampiezza dei segnali nella regione in cui sono importanti i segnali di diffusione multipla (basse energie). Non ultimo fatto, le più grandi distanze interatomiche tipiche della molecola GeCl_4 limitano l'ampiezza dei propagatori ($\approx \exp(ikR)/kR$) nelle formule della diffusione multipla attenuando ulteriormente il segnale. Alla luce di quanto detto in precedenza, e nonostante la più bassa intensità del segnale di diffusione multipla nella molecola GeCl_4 , è possibile affermare che anche in quel caso, disponendo di misure di alto rapporto segnale-rumore e di un buon metodo di analisi dei dati, si potrebbe studiare il segnale residuo di alta frequenza.

Più in generale, guardando ai casi sinora investigati, si può mostrare che la spettroscopia di assorbimento di raggi X, tramite l'analisi dei contributi di diffusione multipla, è in grado di fornire informazioni strutturali affidabili anche sulla distribuzione a tre corpi. Vedremo nel Cap. IV come questa caratteristica possa essere sfruttata nel caso di materiali disordinati.

III.2) Strutture periodiche.

Un altro campo d'applicazione per il metodo d'analisi EXAFS presentato nel cap. II è rappresentato dai solidi cristallini. Questi sono i sistemi meglio conosciuti dal punto di vista delle proprietà strutturali in quanto è possibile determinare la struttura tridimensionale con le tecniche di diffrazione.

L'ordine a lungo raggio tipico dei solidi cristallini dà luogo in generale ad un contenuto in frequenza molto complesso nel termine strutturale $\chi(k)$ dell'EXAFS. Un esempio del contenuto in frequenze per due strutture tipiche si trova in Fig. II.3, cap. II. Il limite più severo al contenuto in frequenze viene dato dal cammino libero medio del fotoelettrone nella materia. Il cammino libero medio determina di fatto la grandezza del "cluster" da considerare per spiegare lo spettro d'assorbimento. Generalmente il cammino libero medio, alle energie cinetiche tipiche del fotoelettrone dell'EXAFS, è di 5-10 Å (cluster di decine o centinaia di atomi).

Ci si aspetta perciò che sia possibile rilevare nel termine $\chi(k)$ il contributo di moltissime configurazioni a due, a tre e più corpi. Il grande numero dei termini di diffusione multipla dovuto a queste configurazioni rende molto complicato lo studio dei sistemi cristallini. In tali sistemi l'EXAFS non fornisce in genere informazioni di particolare interesse ma essi sono comunque un importante banco di prova della teoria della diffusione multipla.

In molti lavori teorici di EXAFS è stata messa in luce la presenza di effetti di diffusione multipla in cristalli (vedi ad es. rif. 2,36; cap. I) in strutture ad alto impacchettamento (esempio del rame). Più recentemente tali effetti sono stati riscontrati anche nella struttura del diamante (silicio cristallino, vedi rif. 14, cap. II).

L'accordo tra segnale sperimentale e simulazioni teoriche che oggi si può ottenere per sistemi cristallini semplici è molto buono, ma inferiore in generale a quello ottenuto nel precedente paragrafo nel caso delle molecole tetraedriche. Ciò non è dovuto a problemi di natura teorica ma alle difficoltà applicative che si incontrano dovendo considerare moltissime configurazioni atomiche. Per ciascuna di esse vanno infatti calcolati i contributi di diffusione multipla ed applicata la corretta media configurazionale.

In ogni caso lo schema giusto con il quale affrontare una simulazione del segnale EXAFS di un cristallo rimane quello descritto del cap. II. Infatti, affrontare il problema con l'inversione esatta della matrice (I-GT) obbliga a rinunciare alla media termica, che invece già per basse energie può risultare importante. D'altro canto, l'uso dei contributi di sola diffusione singola è in generale scorretto in quanto, a parte il caso dei primi

vicini, i segnali di diffusione multipla contribuiscono nella stessa regione di frequenze (vedi fig. II.3, cap. II).

L'uso dei "contributi propri" $\chi^{(n)}$ per simulare il termine strutturale EXAFS garantisce la necessaria correttezza formale per il trattamento dei cristalli periodici. Nel caso di strutture dense è evidente che i contributi "propri" saranno molti, ma bisogna ricordare che essi dipendono, a fissata geometria, da un limitatissimo numero di parametri strutturali.

Ad esempio, nel caso del rame si vede che per una distanza limite di 5.2 Å esistono 4 "picchi" distinti della funzione di distribuzione di coppia e 4 di quella tre corpi. Gli unici parametri strutturali sono la distanza interatomica di primo vicino e gli angoli di 60°, 90°, 120° e 180° caratteristici della struttura FCC.

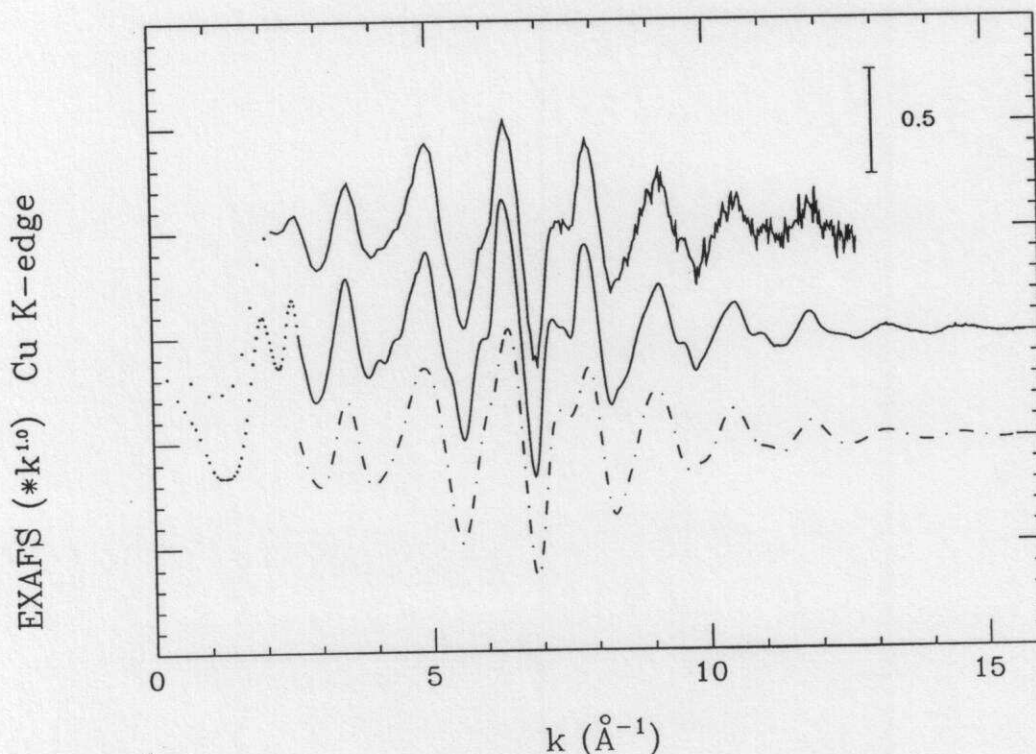


Fig. III.10

Segnale strutturale $\chi(k)$ di rame cristallino a temperatura ambiente vicino alla soglia K. La curva in alto rappresenta la misura effettuata al Centro Interdipartimentale Grandi Apparecchiature dell'Università di Camerino con una sorgente di raggi X ad anodo rotante (EXAFS laboratory system, RIGAKU).* La curva al centro è la misura effettuata presso i laboratori di radiazione di sincrotrone di Orsay (L.U.R.E., Francia). La curva in basso è la simulazione eseguita considerando tutti i "segnali propri" a due ed a tre corpi entro il limite di 5.2 Å di distanza.

* misura effettuata in collaborazione con M. Berrettoni e S. Stizza, Università di Camerino.

In Fig. III.10 è mostrato lo spettro sperimentale del rame cristallino registrato sfruttando la sorgente di radiazione di sincrotrone DCI (L.U.R.E., Orsay, Francia) e quello acquisito con la sorgente EXAFS da laboratorio dell'università di Camerino (di rumore e risoluzione leggermente peggiori). Gli spettri sperimentali sono paragonati con la simulazione eseguita tenendo conto dei segnali propri $\gamma^{(n)}$ dovuti a tutte le configurazioni a due ed a tre corpi comprese entro una distanza di 5.2 Å. L'accordo con gli spettri sperimentali è molto buono e si ottiene un valore di distanza interatomica eguale nell'ambito degli errori a quello della diffrazione. Le discrepanze osservate sono dovute ad un segnale ad alta frequenza essenzialmente connesso ai contributi a più di tre corpi. L'analisi di questi effetti è ancora in corso.

Altri sistemi cristallini semplici (ad esempio Si, Fe) sono stati analizzati con lo stesso metodo ottenendo ottimi risultati e dimostrando la validità generale dell'approccio adottato.

In questo paragrafo si vuole mostrare un'applicazione ad un sistema cristallino complesso per il quale la tecnica EXAFS può fornire informazioni di un certo interesse. I prossimi sottoparagrafi riportano i risultati ottenuti dall'analisi delle proprietà strutturali locali di composti del tipo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8}$, appartenenti alla famiglia dei superconduttori ceramici ad alta temperatura critica.

III.2.1) Spettroscopia di assorbimento X su superconduttori ad alta temperatura critica.

I materiali superconduttori ad alta temperatura critica sono stati oggetto di una delle più intense attività di ricerca scientifica di questi ultimi anni. Non è possibile qui riassumere i vari aspetti che rendono questi materiali di estremo interesse per la ricerca sia di carattere tecnologico che fondamentale.

Si rimanda perciò a libri od articoli di rassegna del campo specifico (vedi ad esempio rif. 10) per l'approfondimento necessario.

Una caratteristica generale dei più noti superconduttori ad alta temperatura critica è di avere una complessa struttura del tipo perovskite con una presenza di piani CuO_2 in cui ogni atomo di rame è legato a quattro ossigeni. Nella maggior parte degli ossidi superconduttori si ha la presenza di un altro ossigeno "apicale" disposto ortogonalmente ai piani formando così una struttura locale piramidale CuO_5 . Queste configurazioni sono del tutto assenti ad esempio nella struttura "ideale" del $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), che presenta degli ottaedri CuO_6 (si noti che per $x=0$ questo sistema non è superconduttore). In altri sistemi si ha la presenza di più siti del rame con diversa geometria, con o senza ossigeno "apicale". Il resto della struttura di questi materiali presenta altri piani formati da ioni di differenti specie chimiche.

Alcune importanti classi di superconduttori sono: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\approx 7}$ (123) con temperatura critica di transizione $T_c \approx 92\text{K}$; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{\approx 8}$ (2212), $T_c \approx 105\text{ K}$; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\approx 10}$ (2223), $T_c \approx 125\text{ K}$. I numeri tra parentesi indicano la stechiometria degli ioni, che è importante sia in quanto determina la struttura sia poichè le proprietà di superconduttività permangono, pur modificate, anche in presenza di una sostituzione di alcune specie chimiche (ad esempio al Tl si può sostituire il bismuto).

Esistono naturalmente numerose altre classi di superconduttori ad alta temperatura critica la cui descrizione si può trovare nella letteratura specializzata (vedi ad es. rif.11). Nel contesto della grande varietà di tecniche spettroscopiche che sono state usate per investigare le proprietà di questi materiali, l'EXAFS si distingue per avere la capacità di sondare le proprietà locali intorno a determinati siti atomici. La struttura locale intorno al sito del rame risulta essere l'elemento comune di moltissimi superconduttori ad alta temperatura critica ed è perciò stata studiata intensivamente con molte tecniche sperimentali.

In particolare anche la spettroscopia EXAFS è stata usata in varie occasioni per studiare proprietà strutturali e dinamiche locali di questi materiali. Ad esempio, misure EXAFS alla soglia K del rame in funzione della temperatura sono state eseguite da diversi gruppi di ricerca su moltissimi materiali (vedi rif.12 per il caso dell'Y-Ba-Cu-O e rif.13 per il caso del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{\approx 8}$). Ciò ha consentito di determinare l'andamento della varianza della distanza interatomica di legame Cu-O sui piani CuO_2 sopra e sotto la temperatura critica. In tal modo sono state messe in luce anomalie legate ai contributi vibrazionali. L'esistenza di anarmonicità del legame tra il rame e l'ossigeno "apicale" nell'Y-Ba-Cu-O è stata messa in luce usando spettroscopia EXAFS polarizzata su cristalli singoli.¹⁴

Altri studi di assorbimento X su materiali superconduttori hanno riguardato l'indagine delle proprietà elettroniche vicino all'energia di Fermi. Ad esempio, l'analisi degli spettri XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) delle soglie L_3 del rame in vari sistemi ha consentito di studiare la simmetria degli orbitali 3d del rame e 2p dell'ossigeno che formano la struttura a bande intorno all'energia di Fermi.¹⁵

In questa sede verrà illustrata l'applicazione dei metodi d'analisi esposti nel cap. II ad una particolare classe di superconduttori che mostrano interessanti proprietà strutturali. Saranno studiati gli spettri EXAFS vicino alla soglia K del rame che per questi sistemi sono particolarmente difficili da esaminare. Infatti il basso grado di simmetria delle strutture in esame rende ad esempio la trasformata di Fourier degli spettri priva di "picchi" assegnabili a distanze ben definite. In questo modo l'applicazione delle usuali procedure di analisi dei dati EXAFS non consente di produrre risultati affidabili. I prossimi sottoparagrafi dimostrano come usando il nuovo metodo d'analisi EXAFS sia

possibile derivare anche in questi casi parametri strutturali di notevole interesse con buona precisione.

III.2.2) Il caso dei superconduttori della classe $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{\approx 8}$; la struttura.

In questo paragrafo verrà trattato il caso degli spettri EXAFS vicino alla soglia K del rame di alcuni campioni superconduttori del tipo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{\approx 8}$. Questo sistema è particolarmente interessante poichè presenta un andamento caratteristico della temperatura critica in funzione del drogaggio x : essa ha un massimo ($T_c \approx 90$ K) per $x \approx 0.15$, poi decresce e si annulla per $x > 0.6$.^{16,17}

L'introduzione degli ioni di ittrio al posto degli ioni calcio determina perciò dei cambiamenti importanti nella struttura elettronica. Consistenti cambiamenti si osservano anche nei parametri della cella unitaria. In Fig. III.11 è mostrata la struttura idealizzata del sistema di partenza con $x=0$ in cui sono evidenziati i piani del rame e del bismuto, inframmezzati da quelli contenenti ioni Sr e Ca. La struttura reale è molto meno simmetrica di quella raffigurata in Fig. III. 11. In particolare, è stata evidenziata l'esistenza di superstrutture¹⁸ (e ad esempio rif. ¹⁹ per un composto simile).

L'introduzione di ioni ittrio comporta un aumento dei parametri a, b (x, y in Fig. III.11) e una riduzione dell'asse c (z) della cella unitaria (vedi Fig. III.12).¹⁶ Riveste perciò un interesse particolare l'indagine delle proprietà strutturali locali intorno al sito del rame in funzione del drogaggio. Vi è infatti motivo di credere che le proprietà di superconduttività siano strettamente collegate alle proprietà strutturali e vibrazionali dei piani di Cu-O e perciò alla distribuzione delle distanze interatomiche locali.

In questa sede non entreremo comunque nel controverso problema delle conseguenze che hanno le determinazioni dei parametri strutturali nelle teorie della superconduttività, limitandoci soltanto ad esporre i risultati dell'analisi EXAFS in paragone con alcuni risultati di diffrazione.

La struttura del composto con $x=0$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{\approx 8}$ ($\text{Bi}2212$) è stata studiata con misure di diffrazione X e di neutroni.^{20,16,21}

Per il calcolo dei contributi "propri" a due ed a tre corpi necessari per eseguire l'analisi dei dati EXAFS è stata scelta la cella unitaria più semplice, in grado comunque di spiegare i tratti caratteristici dello spettro di diffrazione (rif.²⁰, Bordet et al.). Questa struttura modello presenta un solo sito geometrico distinto per l'atomo di rame. La Fig. III.13 mostra la struttura locale intorno al sito del rame nel modello di Bordet.

La selezione dei "picchi" della funzione di distribuzione a due (g_2) ed a tre corpi (g_3) che contribuiscono allo spettro EXAFS è stata fatta considerando tutte le configurazioni geometriche di semiperimetro totale minore di 4 Å (in accordo con la discussione

contenuta nel par. II.2.3 questo pone un limite di circa 4 Å sulla frequenza dei contributi "propri"). Questa scelta è appropriata nel caso in esame, in quanto gli spettri sperimentali presentati nei prossimi paragrafi contengono quasi soltanto contributi di frequenza minore di 4 Å. Sono state trascurate le configurazioni a più di tre corpi.

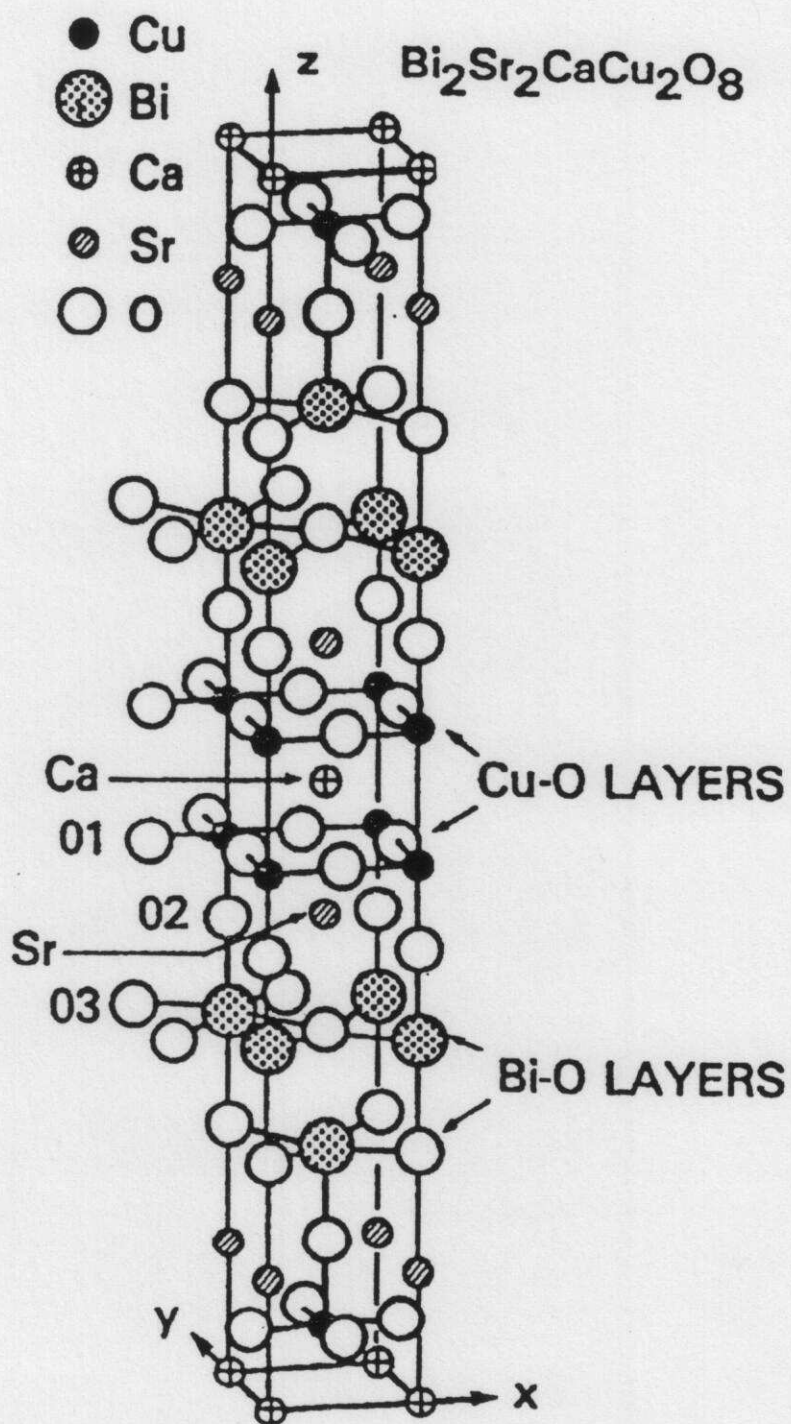


Fig. III.11

Cella unitaria idealizzata del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{\approx 8}$.

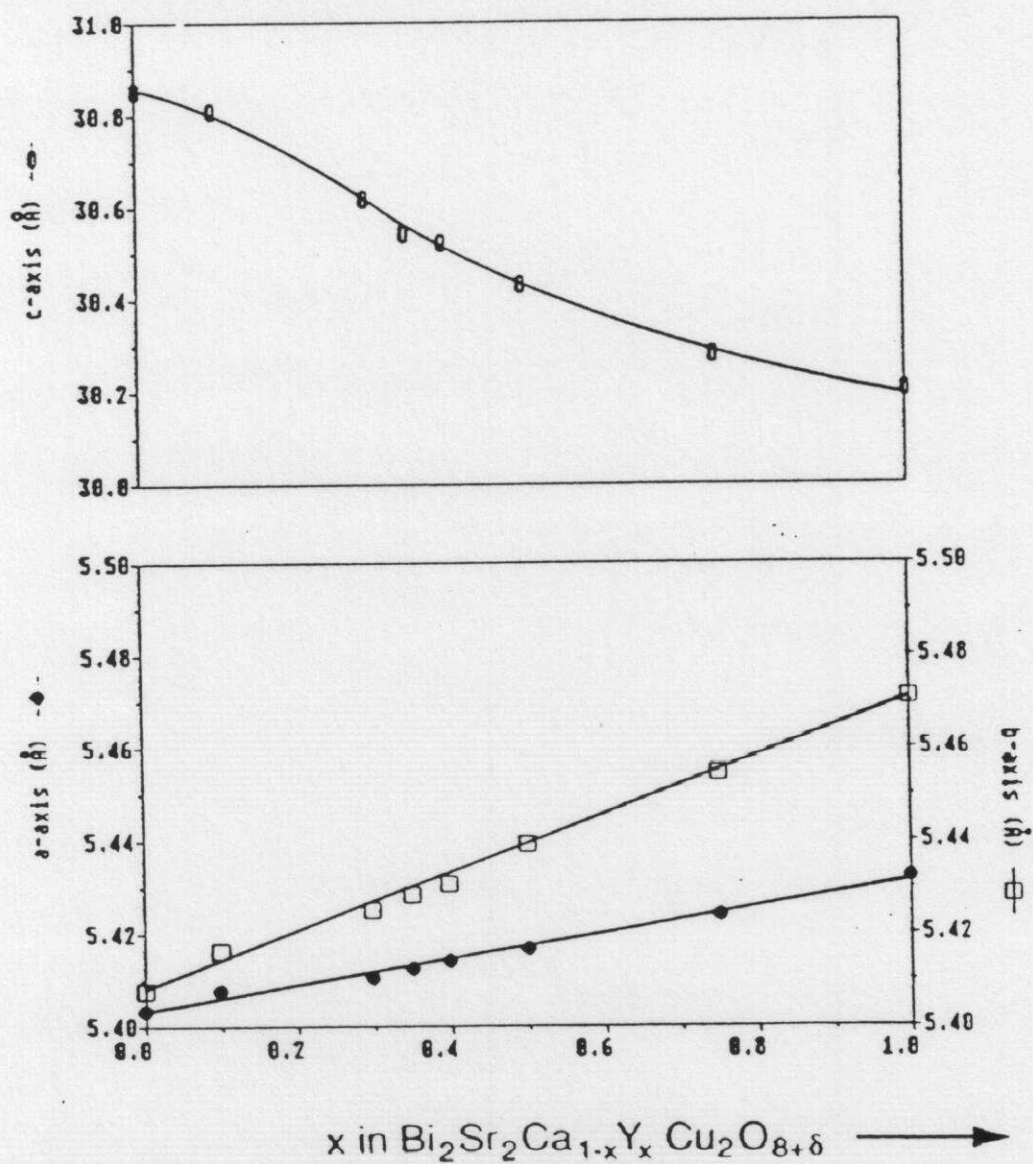
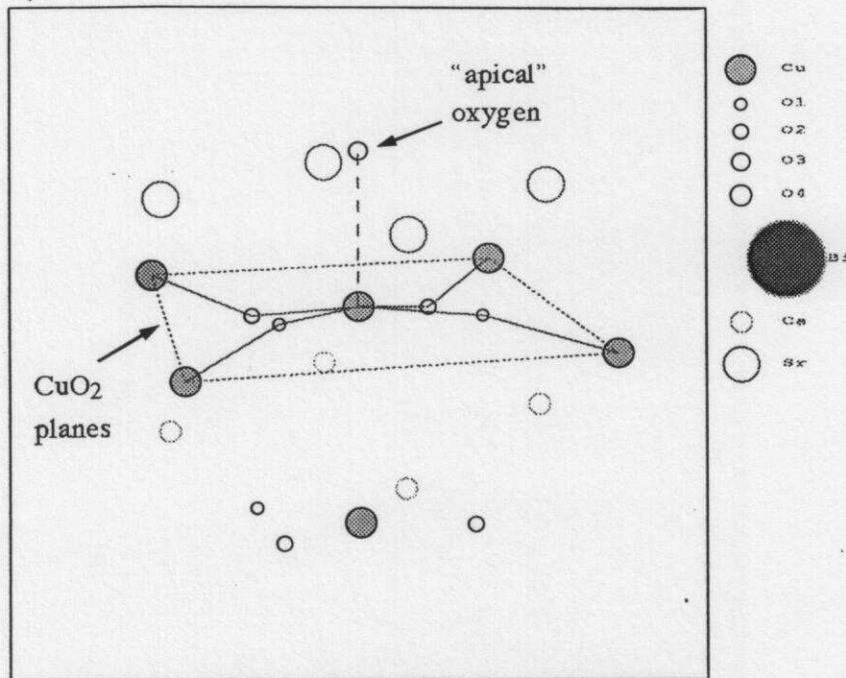


Fig. III.12
Andamento dei parametri della cella unitaria del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ in funzione del drogaggio con ittrio (dal rif. 16).


Fig. III.13

Struttura locale intorno al sito del rame nel modello di Bordet. Gli atomi della specie chimica numerati diversamente presentano una diversa geometria locale.

g_n peaks	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	ϑ (deg)	multiplicity	atoms
$g_2(1)$	1.9085			2	O(1)
$g_2(2)$	1.9805			2	O(2)
$g_2(3)$	2.2611			1	O(A)
$g_2(4)$	3.1834			4	Ca
$g_2(5)$	3.1898			4	Sr
$g_2(6)$	3.3500			1	Cu
$g_2(7)$	3.5268			2	O(2)
$g_2(8)$	3.7236			4	Cu
$g_2(9)$	3.9378			4	Cu
$g_3(1)$	1.9085	1.9085	154.6	2	Cu-O(1)-Cu
$g_3(2)$	1.9805	1.9805	167.6	2	Cu-O(2)-Cu
$g_3(3)^*$	1.9445	3.1834	51.2	8	Cu-O(P)-Ca
$g_3(4)^*$	1.9445	1.9445	172.6	2	O(P)-Cu-O(P)

* peak averaged on two structural units by considering only one Cu-O(P)=1.9445 Å distance.

Tab.III.3

Classificazione delle coordinate geometriche dei picchi g_2 e g_3 "medi" della struttura Bi2212 (Bordet et al.). Sono riportati i soli picchi della g_3 che danno luogo a contributi propri non trascurabili nel segnale EXAFS.

L'analisi strutturale rivela un grande numero di configurazioni distinte entro la distanza limite: 17 per la g_2 e 31 per la g_3 . Questo è dovuto al basso grado di simmetria della struttura. Il numero di "picchi" può essere limitato usando dei parametri medi che descrivono un certo numero di configurazioni di simili coordinate strutturali. Usando una tolleranza di 0.15 Å sul perimetro totale del cammino di diffusione principale si arriva a definire un numero minore di picchi (ad esempio 9 diversi picchi della g_2). La distribuzione delle coordinate di questi picchi è trattata in approssimazione Gaussiana.

In Tab. III.3 sono riportate le coordinate dei picchi della g_2 e di quattro picchi rilevanti della g_3 . Gli altri picchi della g_3 sono stati esclusi in quanto i segnali propri ad essi associati $\gamma^{(3)}$ risultano trascurabili.

Si noti anche l'esistenza delle configurazioni quasi-collineari (angolo di scattering poco minore di 180 gradi) del primo e del secondo picco della g_3 . Ci si aspetta che il segnale proprio associato a questa configurazione sia molto grande in quanto la diffusione "in avanti" (forward-scattering) è molto favorita (focusing effect). Si vedrà che per medie ed alte energie cinetiche questi sono i segnali dominanti nello spettro EXAFS.

In base alle coordinate riportate in Tab. III.3 sono stati calcolati tutti i "contributi propri" $\gamma^{(n)}$ dei picchi delle funzioni di distribuzione. Questi sono stati calcolati usando lo sviluppo in frazioni continue (cfr. cap. II) con l'eccezione dei primi due picchi della g_2 in cui si è preferito usare la serie di diffusione multipla (cfr. cap. II) fermata ai termini χ_4 .

Il calcolo dei segnali è stato eseguito usando un potenziale complesso di scambio-correlazione di Hedin-Lunqvist e usando raggi di Muffin-Tin valutati con il criterio di Norman (cfr. cap. I). Tutti i picchi della g_3 non riportati nella Tab. III.3 sono stati trovati dar luogo ad un contributo pressochè trascurabile allo spettro EXAFS per valori di vettore d'onda superiori a circa 3.5 Å⁻¹.

I contributi $\gamma^{(n)}$ effettivamente usati sono riportati nelle figure del sottoparagrafo seguente che contengono anche gli spettri sperimentali.

III.2.3) Analisi dei dati EXAFS del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{\approx 8}$.

Gli esperimenti di assorbimento X alla soglia K del rame sono stati eseguiti presso la linea EXAFS 1 (D42) dell'anello di accumulazione DCI (L.U.R.E., Orsay, Francia), nell'ambito di una serie di turni di misura dedicati ad un progetto di ricerca dell'autore in collaborazione il gruppo G4 del dipartimento di Fisica dell'Università "La Sapienza" di Roma.

Sono stati misurati quattro campioni di Bi2212 drogati con differenti concentrazioni di ittrio ($x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$ e $x=1$) a tre diverse temperature.²² I campioni sono stati caratterizzati attraverso misure di diffusione di raggi X e di resistività elettrica, e sono

risultati essere a singola fase cristallina e di caratteristiche metalliche per $x=0$, $x=0.25$ and $x=0.5$ ($T_c=76$ K, $T_c=81$ K, $T_c=65$ K), isolanti per $x=1$.²³

I campioni per gli esperimenti EXAFS sono stati preparati depositando polveri precedentemente pestate e selezionate in modo da ridurre la dimensione dei grani a meno di 5 μm di diametro. Le polveri sono state disperse in alcool e tenute in sospensione. Il substrato scelto per i campioni è un classico supporto di tipo "millipore" adatto per il filtraggio di tali soluzioni. Questo metodo consente di ottenere campioni caratterizzati da un'elevata omogeneità di spessore.

Le misure sono state eseguite con un cristallo di silicio 331 di tipo "channel-cut", che garantisce alla soglia del rame una risoluzione migliore di 4 eV. Il criostato usato è del tipo a flusso continuo di elio. Il "salto" J ottenuto negli spettri di assorbimento è risultato essere, a seconda del campione considerato, di 0.15-0.4.

Le misure sono state eseguite sia a temperature inferiori che superiori a T_c nei vari campioni. Verrà qui presentata l'analisi dei dati relativa alla temperatura di 130 K, in cui tutti i campioni si trovano nello stato normale non superconduttore.²⁴ La deviazione standard dei punti sperimentali (che misura il rapporto rumore-segnale), normalizzata al "salto" J, è dell'ordine di 10^{-4} .

In Fig. III. 14, parte (a), è mostrato il termine strutturale sperimentale $\chi(k)$ del campione non drogato ($x=0$) confrontato con il calcolo "ab-initio" risultante dai contributi propri descritti nel precedente paragrafo sottoposti ad una media configurazionale Gaussiana (vedi Tab. III.3). Nella parte a basse energie ($k < 6 \text{ \AA}^{-1}$) si vede un disaccordo vistoso, mentre nella parte ad alte energie c'è un accordo qualitativamente buono. Si vede così che è necessario un affinamento del modello per ottenere un'accordo quantitativo con i dati sperimentali.

L'uso del programma FITHEO descritto nel cap. II consente di eseguire il "fit" dello spettro sperimentale tramite il cambiamento delle coordinate geometriche dei "picchi" delle funzioni di distribuzione (parametri strutturali).

Come è mostrato in Fig. III.15 vi sono sostanzialmente due frequenze rilevanti nello spettro EXAFS associabili a precise configurazioni atomiche: il primo picco dovuto alle distanze Cu-O(P) sul piano (chiameremo O(P) gli atomi di ossigeno $O_{(1)}$ ed $O_{(2)}$ sui piani) e l'ultimo picco dovuto alle configurazioni Cu-O(P)-Cu (quasi-allineate). L'ossigeno apicale O(A) contribuisce più debolmente con frequenze intorno a 2 \AA . Il terzo picco (intorno a 2.8 \AA) è dovuto a moltissime componenti mescolate. È evidente che i parametri rilevanti del problema sono quelli legati alle posizioni del rame e degli atomi di ossigeno; gli altri possono essere determinati con minor precisione.

Per questo motivo è stato deciso di affinare i parametri associati ai primi tre picchi (gli atomi di ossigeno primi vicini) della g_2 . Inoltre è stata consentita anche la variazione

dell'angolo caratteristico dei primi due picchi della g_3 . Non sono state incluse correlazioni angolo-distanza e distanza-distanza (matrice di covarianza diagonale).

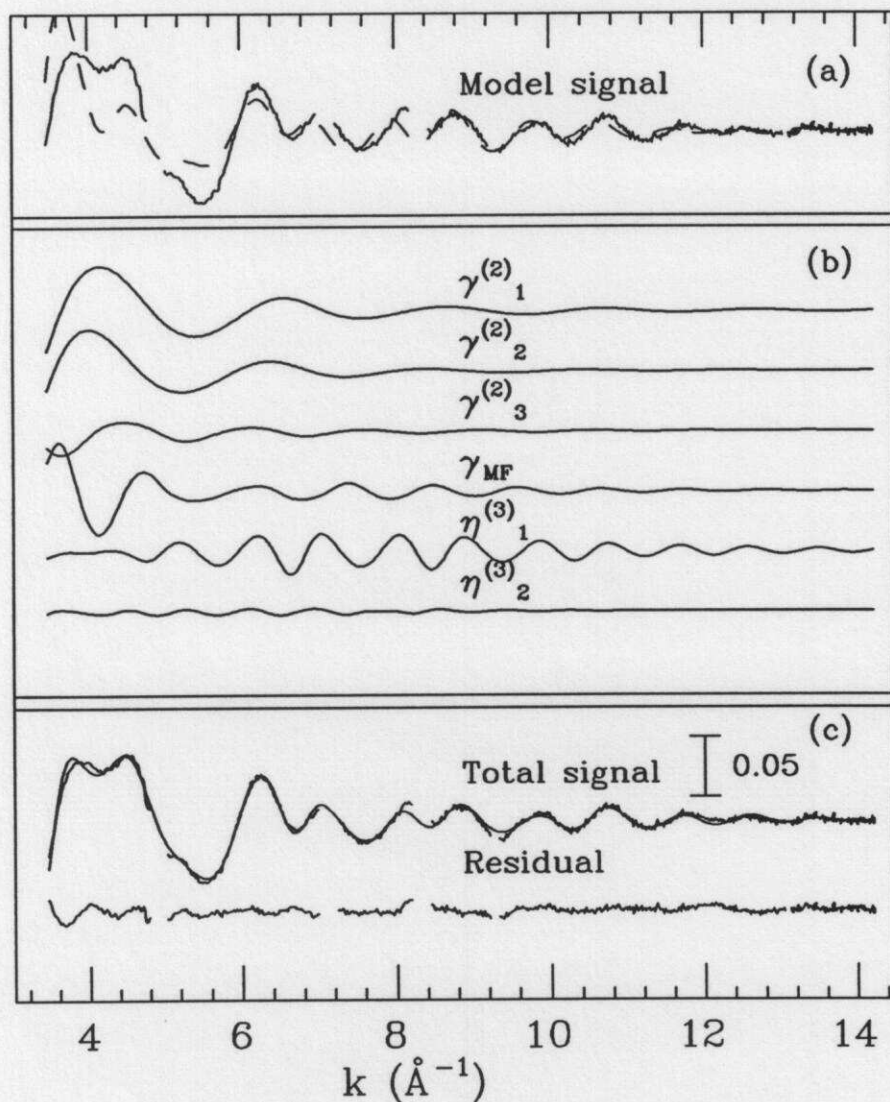


Fig. III.14

In alto (a): confronto tra segnale modello (curva tratto-punto) e $\chi(k)$ sperimentale per il campione non drogato ($x=0$).

Al centro (b): segnali $\gamma^{(n)}$; dovuti ai "picchi" delle funzioni di distribuzione che contribuiscono al segnale totale del fit (vedi Tab. III.3).

In basso (c): confronto tra simulazione con i contributi di diffusione multipla e spettro sperimentale ($x=0$). La curva residua in basso rappresenta l'errore del fit e contiene principalmente frequenze più alte, escluse dal segnale modello.

La definizione delle distanze Cu-O(P) e degli angoli Cu-O(P)-Cu consente di ricavare immediatamente le distanze Cu-Cu. Sono stati così inseriti, senza aumentare il numero di parametri, l'ottavo ed il nono picco della g_2 relativi alle distanze Cu-Cu. Gli altri picchi della g_2 (e della g_3), che contribuiscono con un segnale globale γ_{MF} di frequenza ben definita (intorno a 2.8 Å), sono stati tenuti fissati ai valori determinati dalla diffrazione. In questo modo ci si aspetta di ottenere un buon fit dello spettro sperimentale senza dover ricorrere ad un numero eccessivo di parametri.

In Fig. III.14 (parte centrale (b)) sono mostrati tutti i contributi propri $\gamma^{(n)}_j$ associati ai picchi corrispondenti delle funzioni di distribuzione (Tab. III.3). I segnali $\eta^{(3)}_1 = \gamma^{(2)}_1 + \gamma^{(3)}_1$ e $\eta^{(3)}_2 = \gamma^{(2)}_2 + \gamma^{(3)}_2$ sono i contributi totali dovuti alle configurazioni Cu-O(P)-Cu sui piani.

Sempre in Fig. III.14, in basso (c), il segnale simulato totale è confrontato con i dati sperimentali del campione con $x=0$ (Bi2212).

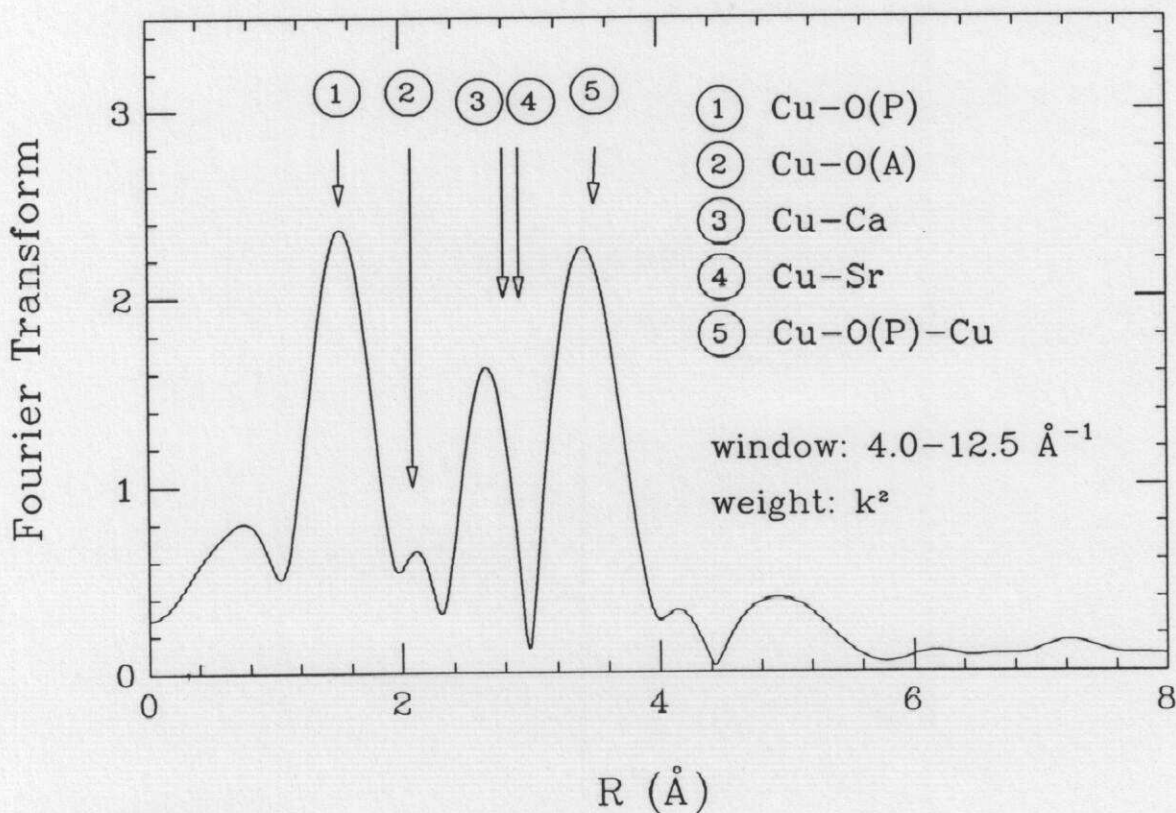


Fig. III.15

Trasformata di Fourier (FT) del termine strutturale sperimentale $\chi(k)$. Si osservano quattro picchi principali nella regione di più basse frequenze ($R < 4\text{Å}$). Tenendo conto anche dello spostamento dei picchi dovuto ai phase-shift, si possono associare ad ogni picco della FT un certo numero di contributi propri $\gamma^{(n)}$ associati ai picchi delle funzioni di distribuzione indicati dalle frecce (vedi il testo). Il terzo picco della FT a circa 2.8 Å è dovuto alla somma di segnali a due corpi Cu-Ca e Cu-Sr ed un gran numero di contributi più deboli non riportati per chiarezza.

Il segnale simulato riproduce correttamente i dati sperimentali. I valori trovati delle distanze risultano in ottimo accordo con i dati ricavabili da misure di diffrazione.

I parametri strutturali di "best-fit" sono riportati in Tab. III.4 per i quattro diversi campioni.

Il maggior cambiamento di distanze suggerito dalla procedura di fit è l'allungamento della distanza dell'ossigeno apicale O(A), che ha come effetto principale il rovesciamento dei primi due picchi a circa 4 \AA^{-1} (in accordo con le più recenti determinazioni di diffrazione di neutroni: nel rif. 21 si ha $R=2.52 \text{ \AA}$ a 295 K).

La sensibilità del segnale EXAFS al cambiamento del valore della distanza dell'ossigeno apicale è mostrata in Fig. III.16. Il segnale ottenuto dal modello di Bordet ($\approx 2.26 \text{ \AA}$) e quello ottenuto dalla procedura di fit ($R \approx 2.50 \text{ \AA}$) risultano praticamente in opposizione di fase. Questa sensibilità non si riscontra nella trasformata di Fourier, dove non è possibile isolare con precisione un picco associato al segnale dell'ossigeno apicale.

Il valore trovato delle distanze Cu-O(P) sui piani risulta essere in ottimo accordo con recenti dati di diffrazione di neutroni (vedi rif. 21). Un lieve effetto di contrazione è giustificato dalla temperatura di misura (130 K).

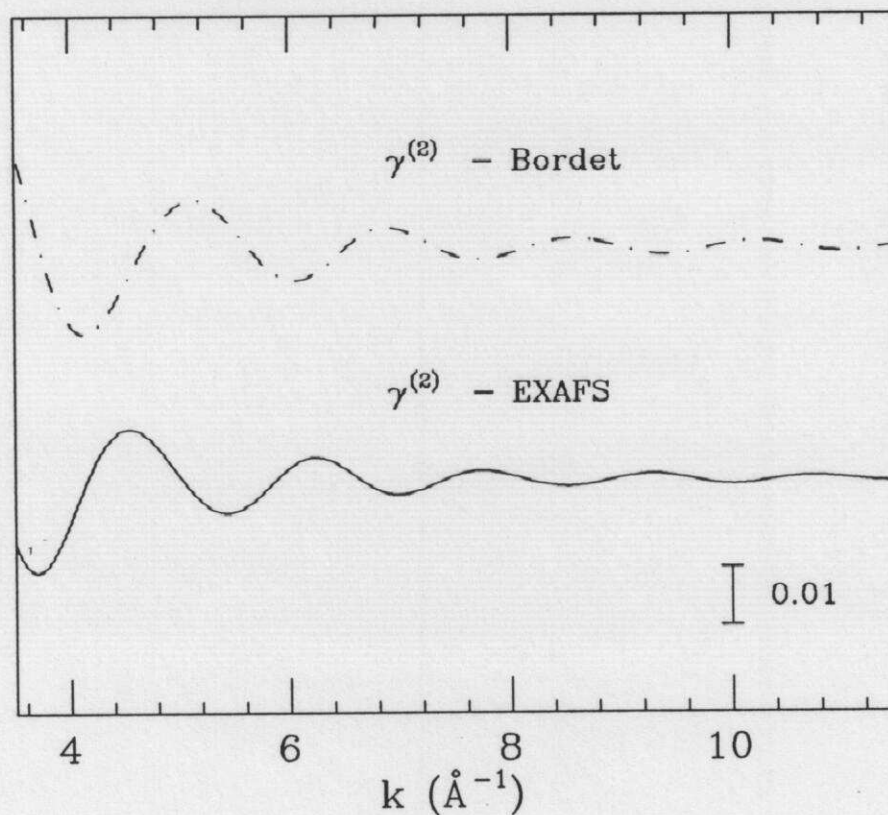


Fig. III.16

Il segnale $\gamma^{(2)}_3$ ($R \approx 2.50 \text{ \AA}$) dovuto alla coppia Cu-O(A), confrontato con lo stesso segnale calcolato partendo dal modello di Bordet et al. ($R \approx 2.26 \text{ \AA}$).

Vengono trovati valori degli angoli Cu-O(P)-Cu leggermente diversi da quelli del modello preso in considerazione. Bisogna però notare che i valori di angolo sono stati determinati con precisione piuttosto bassa nella struttura modello considerata; al contrario, gli spettri EXAFS risultano molto sensibili a queste configurazioni quasi-collineari. Guardando la Fig. III. 14 (parti b,c) si può verificare che i segnali dovuti alle configurazioni quasi-collineari sui piani dominano lo spettro sperimentale nella regione di alte energie. D'altra parte, il segnale $\gamma^{(2)}_1$ dovuto direttamente agli ossigeni sui piani è dominante nella regione di basse energie. Perciò si deduce che la misura EXAFS può misurare con buona precisione le distanze Cu-O, Cu-Cu, l'angolo della configurazione quasi-collineare, e le varianze associate a questi parametri. Si può apprezzare la sensibilità del segnale EXAFS alla distribuzione angolare sui piani osservando la Fig. III.17 (a). Nella figura si è scelto di riportare i contributi $\gamma^{(2)}_{\text{Cu-Cu}}$ e $\gamma^{(3)}_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$, calcolati per valori medi di angoli e distanza, in modo da mostrare più chiaramente l'importanza del contributo a tre corpi $\gamma^{(3)}_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$.

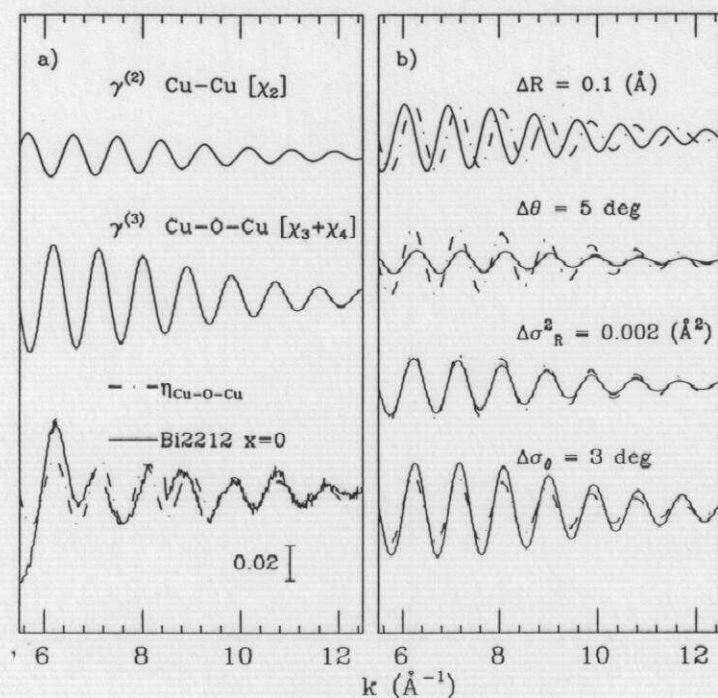


Fig. III.17

A sinistra: dall'alto in basso sono mostrati il segnale $\gamma^{(2)}_{\text{Cu-Cu}}$ dovuto alla configurazione a due corpi Cu-Cu, quello a tre corpi $\gamma^{(3)}_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$ dovuto ai triangoli Cu-O(P)-Cu, ed il segnale totale $\eta_{\text{Cu-O(P)-Cu}} = \gamma^{(2)}_{\text{Cu-Cu}} + \gamma^{(3)}_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$ confrontato con il segnale sperimentale $\chi(k)$ del campione non drogato ($x=0$).

A destra: cambiamento del segnale $\eta_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$ (curva tratto-punto) dovuto a variazioni dei parametri strutturali: distanza Cu-Cu, angolo Cu-O(P)-Cu, varianza Cu-Cu σ^2_R , deviazione standard dell'angolo σ_θ .

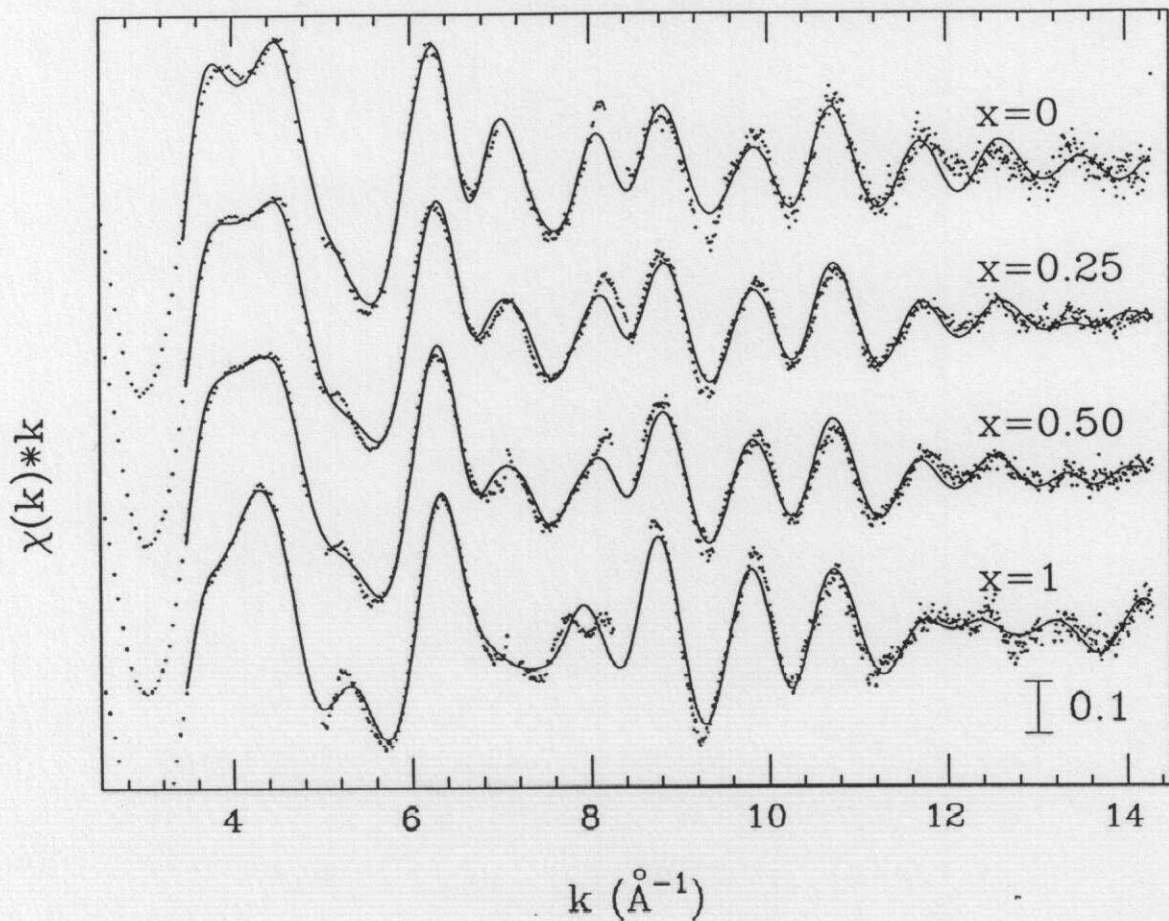


Fig. III.18

Dall'alto in basso sono mostrati i dati sperimentali $\chi(k)$ (punti) dei campioni $x=0$, $x=0.25$, $x=0.5$, e $x=1$, confrontati con i segnali modello di best-fit (curve continue). L'accordo è buono su tutto lo spettro. Regioni affette dai cosiddetti "glitches" tipici del monocromatore usato, omesse dalla procedura di fit, non sono mostrate.

	$g_2^{(1)}$ [Cu-O ₍₁₎]		$g_2^{(2)}$ [Cu-O ₍₂₎]		$g_2^{(3)}$ [Cu-O _(A)]		$g_3^{(1)}$	$g_3^{(2)}$
	R(Å)	$\sigma^2(10^{-3}\text{Å}^2)$	R(Å)	$\sigma^2(10^{-3}\text{Å}^2)$	R(Å)	$\sigma^2(10^{-3}\text{Å}^2)$	[Cu-O ₍₁₎ -Cu] $\theta_1(\text{deg})$	[Cu-O ₍₂₎ -Cu] $\theta_2(\text{deg})$
Model (ref. 11)	1.9085	-	1.9805	-	2.261	-	12.7	6.2
$x=0$	1.879 (7)	1.9 (4)	1.923 (9)	6.0 (5)	2.50 (1)	1.2 (9)	5.1 (6)	2.7 (9)
$x=.25$	1.873 (9)	5.3 (5)	1.928 (8)	1.2 (3)	2.47 (1)	7 (2)	1.8 (5)	10.5 (2.0)
$x=.5$	1.883 (9)	6.6 (5)	1.920 (8)	1.1 (3)	2.46 (1)	5 (1)	2.1 (5)	9.4 (1.0)
$x=1$	1.912 (7)	1.0 (3)	1.944 (9)	6.6 (7)	2.43 (1)	5 (1)	7.8 (7)	7.6 (1.0)

Tab.III.4

Parametri strutturali ed errori statistici derivati dalla procedura di fit del segnale EXAFS dei quattro campioni a base di bismuto 2212 esaminati. Gli angoli θ sono quelli misurati sul sito del rame (la relazione con la Tab. III.3 è data da $\theta=(180-\vartheta)/2$).

Il segnale $\eta_{\text{Cu-O(P)-Cu}} = \gamma^{(2)}_{\text{Cu-Cu}} + \gamma^{(3)}_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$ risulta dominante in un vasto intervallo di valori del vettore d'onda. La sensibilità della curva $\eta_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$ ai parametri strutturali può essere verificata guardando la Fig. III.17, parte b. Le quattro curve mostrate rappresentano il cambiamento di $\eta_{\text{Cu-O(P)-Cu}}$ dovuto alle variazioni dei parametri strutturali. La curva tratto-punto rappresenta quella di partenza e viene mostrata per consentire il confronto. La curva (continua) in alto mostra il cambiamento di fase che si ottiene incrementando la distanza Cu-Cu di 0.1 Å. Un aumento di 5° dell'angolo θ dà luogo ad una drastica riduzione d'ampiezza ma cambia solo lievemente la fase totale. L'effetto dovuto ad un incremento di 0.002 Å² della varianza della distanza interatomica Cu-Cu si può descrivere come dovuto ad un fattore di tipo Debye-Waller più un debole termine di sfasamento. Un incremento di 3° della deviazione standard dell'angolo dà luogo ad un aumento dell'ampiezza totale e cambia molto poco la fase.

I termini strutturali $\chi(k) \cdot k$ di ciascun campione sono confrontati con le rispettive simulazioni in Fig. III.18. L'accordo tra segnale simulato e spettro sperimentale è molto buono. Il cambiamento degli spettri sperimentali dovuto al drogaggio di ittrio è completamente spiegato da: 1) una modifica dei parametri strutturali connessi ai picchi della g_2 e della g_3 usati nella simulazione; 2) il contributo di termini Cu-Y che gradualmente sostituiscono quelli Cu-Ca.

Il contributo nello spettro dovuto all'ittrio è più marcato di quello dovuto al calcio, si osservano perciò consistenti cambiamenti anche nel terzo picco della trasformata di Fourier (questo è un fatto intrinseco legato alla diversità dei phase-shift atomici per gli atomi di Y e Ca).

I parametri strutturali derivati dalla procedura di fit per tutti i campioni misurati sono mostrati in Tab. III.4.

Il comportamento che si osserva in funzione del drogaggio di ittrio è in buon accordo con quanto si deduce dalle misure di diffrazione. L'andamento in funzione del contenuto di ittrio riflette l'andamento dei parametri di cella a,b,c misurati dalla diffrazione (vedi Fig. III.11): un aumento delle distanze sul piano (incremento di a,b) ed una diminuzione di quelle lungo l'asse c.

Le distanze di legame Cu-O(P) sui piani risultano particolarmente aumentate solo nel caso $x=1$ (isolante) come riportato in Tab. III.4.

Le esperienze di diffrazione hanno riportato valori che vanno da 2.25 a 2.7 Å per la distanza dell'ossigeno apicale Cu-O(A). Il valore trovato nell'analisi EXAFS è in accordo con i più recenti risultati di diffrazione ($R \approx 2.52$ Å,²¹ $R \approx 2.54$ Å¹⁸). Questa distanza sembra accorciarsi lievemente nel campione isolante ($x=1$), in accordo con la riduzione dell'asse c misurata dalla diffrazione (si veda ad esempio rif. ²⁵ dove in un composto del tipo $x=0.6$ si ha $R \approx 2.44$ Å).

Per quanto riguarda l'interesse della precisa determinazione delle distanze, si noti che queste sono molto importanti nelle teorie che cercano di descrivere il fenomeno di superconduttività ad alta T_c . In effetti la posizione di energia delle bande di diversa simmetria che nascono dall'ibridizzazione degli orbitali Cu 3d ed O 2p^{26,27} dipende dalla geometria locale. In particolare è stato suggerito che la distanza Cu-O(A) potrebbe giocare un ruolo chiave poichè essa modula la separazione tra bande di simmetria b_1 ($3d_{x^2-y^2}$) e a_1 ($3d_{3z^2-r^2}$) recentemente studiate anche con la spettroscopia d'assorbimento della soglia L_3 del rame^{15,28}. È stato anche fatto notare che l'ossigeno apicale potrebbe avere una distribuzione di distanze non-Gaussiana^{14,29} che in questo caso non è stata considerata. Non vi è comunque evidenza di una distribuzione caratterizzata da due diverse distanze caratteristiche per l'ossigeno apicale.

Gli altri parametri strutturali d'interesse che sono stati misurati sono gli angoli delle configurazioni Cu-O(P)-Cu. In Fig. III.19 è riportato l'andamento in funzione del drogaggio di ittrio degli angoli misurati (la deviazione standard è risultata essere all'incirca di 3 gradi in tutti i casi). Si vede come in funzione del drogaggio la distribuzione degli angoli si allarghi nei campioni in cui vi è simultanea presenza di ioni Y e Ca. Nei campioni stechiometrici si ha invece una distribuzione più stretta (per $x=1$ si osserva praticamente un solo valore dell'angolo). Il valor medio presenta una debole dipendenza dal drogaggio.

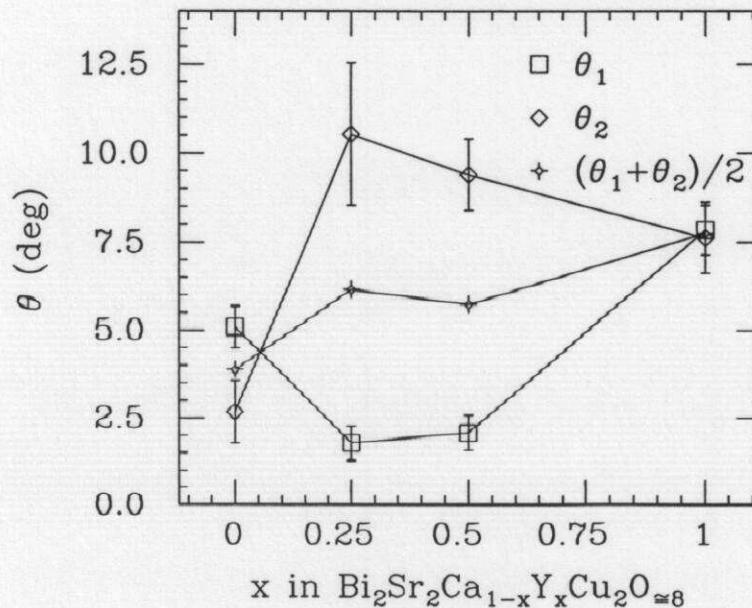


Fig. III.19

Valori medi degli angoli θ_1 e θ_2 delle configurazioni quasi-collineari Cu-O₍₁₎-Cu (\square) e Cu-O₍₂₎-Cu (\diamond) in funzione del drogaggio di ittrio x. Viene riportato anche il valor medio di θ_1 e θ_2 (+).

La notevole variazione degli angoli Cu-O(P)-Cu nei campioni con $x=0.25$ e $x=0.5$ è facilmente comprensibile ammettendo che gli ioni Y sostituiscano gli ioni Ca. È evidente che a causa della diversa valenza ($Y \approx 3+$, $Ca \approx 2+$) degli ioni si avrà una distorsione strutturale locale dovuta alla parziale sostituzione nei campioni $x=0.25$ e $x=0.5$.

Come si vede in Fig. III.13 gli atomi di Ca sono disposti su un piano parallelo a quello CuO_2 . Così, è molto naturale che una variazione della carica effettiva sui piani Ca/Y induca cambiamenti nella distribuzione degli atomi di ossigeno sui piani. In particolare, la diversa carica effettiva degli ioni Y rispetto a quelli Ca può facilmente modificare la distribuzione degli angoli Cu-O(P)-Cu. Nella struttura modello, ogni atomo di Ca ha 8 primi vicini di ossigeno divisi equamente tra due piani degli atomi di rame. Le distanze Ca-O(P) sono divise in gruppi che corrispondono agli atomi $O_{(1)}$ e a quelli $O_{(2)}$. Nel caso $x=0.25$, gli atomi di Y sostituiscono un quarto degli atomi di Ca sui piani. La netta distorsione nella distribuzione angolare osservata nell'analisi EXAFS suggerisce che gli ioni ittrio vadano ad occupare siti particolari nei piani Ca distorcendo soprattutto la distribuzione degli atomi $O_{(2)}$. Questo è testimoniato dall'incremento notevole dell'angolo θ_2 e dalla riduzione della varianza della distanza Cu- $O_{(2)}$. Argomenti simili si possono portare per discutere il caso $x=0.5$. In questo caso però almeno il 25% degli atomi $O_{(1)}$ diventerà primo vicino degli ioni Y e pertanto si ottiene una distribuzione più omogenea delle distorsioni sui piani CuO_2 . Incrementando la percentuale di Y ci si aspetta di osservare gradualmente una maggiore omogeneità nella distribuzione degli angoli Cu-O(P)-Cu e ciò è confermato dai valori assunti a $x=1$. L'aumento del valore medio degli angoli Cu-O(P)-Cu è spiegabile con l'effetto di caricamento dei piani Ca con l'introduzione degli ioni Y.

Questi risultati suggeriscono che le distorsioni strutturali collegate alla distribuzione degli angoli Cu-O(P)-Cu giocano un ruolo importante nella transizione tra la fase metallica e quella isolante ($x > 0.6$). Il tenere conto di questi effetti potrebbe essere importante anche nella costruzione di modelli attendibili dei meccanismi della superconduttività ad alta temperatura critica. Ulteriori indagini EXAFS in funzione della temperatura, attualmente in corso di esecuzione, potrebbero aiutare a chiarire questo punto.

Il tipo d'indagine qui mostrata, oltre a confermare la validità generale dell'approccio presentato nell'analisi dei dati, può essere facilmente estesa ad altri sistemi superconduttori, che hanno simili caratteristiche della struttura locale. Potendo disporre di spettri d'assorbimento di raggi X polarizzati (da cristalli singoli), l'uso di questo stesso metodo consentirebbe di studiare con più precisione le configurazioni atomiche a due ed a tre corpi sui piani e la distribuzione di distanze dell'ossigeno apicale.

BIBLIOGRAFIA

- 1 A. Filipponi and A. Di Cicco, in preparazione (1992).
- 2 A. Di Cicco, S. Stizza, A. Filipponi, F. Boscherini, and S. Mobilio, in stampa
J. Phys. B: At. and Mol. Phys. (1992).
- 3 S. Bodeur, I. Nenner, and P. Millié, Phys. Rev. A **34**, 2986 (1986).
- 4 S. Bodeur, P. Millié, E. Lizon à Lugin, I. Nenner, A. Filipponi, F. Boscherini, and S. Mobilio, Phys. Rev. A **39**, 5075 (1989).
- 5 A. Filipponi, A. Di Cicco, R. Zanoni, M. Bellatreccia, V. Sessa, C. Dossi, and R. Psaro, Chem. Phys. Lett., **184**, 485 (1991).
- 6 P. D'Angelo, N.V. Pavel, A. Di Cicco, and A. Filipponi, in preparazione (1992).
- 7 C. E. Bouldin, G. Bunker, D. A. McKeown, R.A. Forman and J.J. Ritter, Phys. Rev. B **38**, 10816 (1988).
- 8 A. Filipponi, E. Bernieri, and S. Mobilio, Phys. Rev. B **38**, 3298 (1988).
- 9 "Landolt-Börnstein (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)", edited by K.-H. Hellwege, Vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
R. R. Ryan and K. Hedberg, Journ. of Chem. Phys. **50**, 4986 (1969).
K. Hagen and K. Hedberg, Journ. of Chem. Phys. **59**, 1549 (1973).
- 10 "Earlier and Recent Aspects of Superconductivity", vol. 90 Springer Series in Solid-State Sciences, edito da J. G. Bednortz e K. A. Müller (Heidelberg, 1990).
- 11 B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, J. Provost, and F. Studer, in rif. 10, p. 66
- 12 Y. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, T. Geballe, R. S. Holand, Phys. Rev. B **36**, 5251 (1987).
A. Bianconi, M. De Santis, A. Congiu Castellano, A. Clozza, S. Della Longa, A. Scacco, A. Di Cicco, S. Stizza, and D. Gozzi, High Temperatures-High Pressures **20**, 217 (1988).
H. Maruyama, T. Ishi, N. Bamba, H. Maeda, A. Koizumi, Y. Yoshikawa, and H. Yamazaki, Physica C **160**, 524 (1989).
- 13 P.P. Lottici, G. Antonioli, and F. Licci, Physica C **158**, 468 (1988).
- 14 J. Muestre de Leon, S.D. Conradson, I. Batistic, A.R. Bishop, Phys Rev. Lett. **65**, 1675 (1990).

- 15 A. Bianconi, M. De Santis, A. Di Cicco, A. M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani, and A. Marcelli, *Phys. Rev. B* **38**, 7196 (1988).
- A. Bianconi, P. Castrucci, M. De Santis, A. Di Cicco, A. Fabrizi, A. M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani, A. Marcelli, Z. X. Zhao, C. Politis, *Mod. Phys. Lett. B*, **2**, 1313 (1988).
- A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa, A. M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, and A. Calestani, in rif. 10, pag. 407.
- 16 W.A. Groen, D.M. de Leeuw, and L.F. Feiner, *Physica C* **165**, 55 (1990).
- 17 Y. Inoue, Y. Schichi, F. Munakata, M. Yamanaka, and Y. Koyama, *Phys. Rev. B* **40**, 7307 (1989).
- 18 G. Calestani, C. Rizzoli, M.G. Francesconi and G.D. Andreetti, *Physica C* **161**, 598 (1989).
- 19 M. Onoda, and M. Sato, *Solid State Comm.* **67**, 799 (1988).
- 20 P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence, and D. Tranqui, *Physica C* **156**, 189 (1988).
- 21 A.I. Beskrovnyi, M. Dlouhá, Z. Jiráček, and S. Vratislav, *Physica C* **171**, 19 (1990).
- 22 I campioni di materiale superconduttore sono stati preparati da I. Pettiti presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma I.
- 23 A. Bianconi, C. Li, F. Campanella, S. Della Longa, I. Pettiti, M. Pompa, P. Porta, S. Turtù, D. Udron, spedito a *Physica C* (1991).
- 24 A. Di Cicco et al., in preparazione (1992).
- 25 C.C. Torardi, J.B. Parise, M.A. Subramaian, J. Gopalakrishnan, and A. W. Sleight, *Physica C* **157**, 115 (1989).
- 26 W. Weber, *Z. Phys. B - Cond. Matt.* **70**, 323 (1988).
- 27 M. Grilli, C. Castellani, and C. Di Castro, *Phys. Rev. B* **42**, 6233 (1990).
- 28 A. Bianconi, P. Castrucci, A. Fabrizi, M. Pompa, A.M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, and G. Calestani, *Physica C* **162-164**, 209 (1990).
- 29 K.A. Müller, *Z. Phys. B - Cond. Matt.* **80**, 193 (1990).

Capitolo IV

I sistemi disordinati: la spettroscopia di assorbimento X come sonda della funzione di distribuzione a tre corpi

In questo capitolo vengono presentati i risultati dell'applicazione del metodo di analisi descritto in questa tesi (cfr. cap. II) ai dati sperimentali EXAFS di sistemi disordinati. Questo metodo è stato applicato con successo ad alcuni sistemi d'interesse fondamentale come silicio amorfo e gallio liquido evidenziando caratteristiche della struttura locale non ottenibili con la funzione di distribuzione di coppia e perciò con le tecniche ordinarie. Il capitolo è diviso in tre paragrafi: nel primo viene dato un cenno alla situazione attuale della teoria dei sistemi disordinati ed all'utilità della determinazione sperimentale della funzione di distribuzione a tre corpi; nel secondo paragrafo viene descritta l'analisi dei dati EXAFS del silicio amorfo; nel terzo paragrafo sono presentati i risultati preliminari dello studio del gallio puro in fase solida, liquida e nello stato superraffreddato.

IV.1) Struttura dei sistemi disordinati: oltre la funzione di distribuzione di coppia.

La quantità strutturale più diretta misurata per un grande numero di sistemi disordinati è il fattore di struttura della diffrazione $S(q)$ che è legato alla funzione di distribuzione di coppia $g_2(r)$. Le teorie analitiche sinora sviluppate consentono, per sistemi all'equilibrio termodinamico, di collegare attraverso formule approssimate il potenziale d'interazione tra particelle e la $g_2(r)$.

La funzione di distribuzione di coppia non è però in grado di caratterizzare completamente la struttura. Una più profonda conoscenza delle proprietà strutturali dei sistemi disordinati si avrebbe conoscendo la funzione di distribuzione a tre corpi g_3 .

Per capire più in profondità quest'affermazione occorre richiamare brevemente le basi teoriche per una descrizione della struttura dei sistemi disordinati.

IV.1.1) Cenni di teoria della struttura dei sistemi disordinati.

I risultati che verranno citati sono stati derivati nell'ambito della meccanica statistica dei fluidi.¹ I risultati ottenuti per i liquidi possono comunque servire da guida per una descrizione di sistemi non di equilibrio come ad esempio liquidi superraffreddati e solidi amorfi derivati da raffreddamento rapido di fluidi.

Una caratteristica generale dei liquidi è che pur non esistendo ordine a lungo raggio la densità è paragonabile a quella del solido cristallino corrispondente. Questo fa sì che non esista un modello concettuale dei liquidi altrettanto semplice di quelli di gas perfetto e cristallo ideale validi rispettivamente per gas rarefatti e solidi cristallini.

È naturale che l'approccio teorico alla descrizione della fase liquida sia partito dai due casi limite più noti: i solidi e i gas rarefatti. Non essendovi ordine a lungo raggio ne risulta che una prima descrizione dello stato liquido deve basarsi sulle forti interazioni repulsive a corta distanza che determinano il cosiddetto "volume escluso". Una prima approssimazione della struttura di un liquido è perciò quella di considerare una disposizione casuale di sfere dure.

Storicamente il primo modello di un certo successo è stato il cosiddetto modello di Bernal² (1959), che consiste in una disposizione di sfere dure di massima densità compatibile con l'assenza di ordine a lungo raggio. Esso si è dimostrato essere in buon accordo qualitativo con dati sperimentali della distribuzione di coppia di liquidi semplici. Il numero medio di primi vicini di un RCP (Random Close-Packed structure) è vicino a quello delle strutture a massimo impacchettamento (12). La massima frazione di volume occupato, stimata da costruzioni empiriche, è 0.637 contro 0.74 delle strutture FCC ed HCP (Face-Centered Cubic, Hexagonal Close-Packed) e 0.68 di quella BCC (Body-Centered Cubic). Si vede così che per un solido FCC o HCP è prevista un espansione del 16% circa alla fusione.

Un approccio di natura più generale è rappresentato dall'uso dei metodi della meccanica statistica. Il punto di partenza della descrizione statistica è un gas nel limite di alte densità. La grandezza rilevante dell'ensemble, che entra nel fattore di Boltzmann, è il potenziale d'interazione. Formalmente questo potenziale può avere forma qualsiasi anche se soluzioni esatte si ottengono solo per casi molto semplici (ad es. sfere dure). Le grandezze strutturali che ha interesse derivare sono le funzioni di distribuzione di dato ordine n (vedi Appendice II.1).

Ora nel limite in cui il potenziale d'interazione contenga solo termini di coppia è possibile scrivere l'espressione generale

$$K_B T \cdot \vec{\nabla}_1 g_n(\mathbf{R}^{(n)}) = - \sum_{j=2}^n \vec{\nabla}_1 V(r_{1j}) g_n(\mathbf{R}^{(n)}) - \rho \int \vec{\nabla}_1 V(r_{1,n+1}) g_{n+1}(\mathbf{R}^{(n+1)}) d\mathbf{R}_{n+1}$$

che lega la funzione di distribuzione $g^{(n)}$ a quella di ordine superiore $g^{(n+1)}$ (gerarchia di Yvon-Born-Green).

La gerarchia deve essere "chiusa" a qualche ordine n per poter ottenere una relazione integro-differenziale per $g^{(n)}$. Una relazione di chiusura molto semplice si può ottenere imponendo che la funzione di distribuzione a tre corpi sia data dal semplice prodotto di tre funzioni di distribuzione di coppia: $g(r_1, r_2, r_3) = g(r_1)g(r_2)g(r_3)$ (approssimazione di

sovrapposizione, Kirkwood 1935). In realtà si vede subito che quest'eguaglianza è valida solo nel limite di grandi distanze e non è soddisfatta in generale per cristalli.

Questa relazione di chiusura è la base dell'equazione di Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (1946) che lega i potenziali interatomici alla funzione di distribuzione di coppia.

Il grosso problema è che da una parte il potenziale interatomico non è noto a priori e può comunque non avere forma semplice, dall'altra la relazione di chiusura usata è errata per corte distanze. Inoltre può essere importante includere termini espliciti a tre corpi. Chiudere la gerarchia più in alto ($g^{(4)}$) può essere un passo fondamentale, ma complica moltissimo la teoria.³

Nel caso molto studiato dei metalli liquidi sono state verificate notevoli deviazioni all'approssimazione di sovrapposizione, ciò nonostante non è chiaro come migliorare la relazione di chiusura. In questo senso ogni informazione diretta sulla funzione di distribuzione a tre corpi assume rilevanza fondamentale.

Una feconda linea di pensiero, ispirata dall'importanza che assumono le interazioni a corto raggio nei liquidi, è quella di concentrarsi sulla funzione di correlazione totale $h(r_{12})=g_2(r_{12})-1$ che può essere scritta (Ornstein&Zernicke, 1914):

$$h(r_{12})=c_{12}+\rho \int c(r_{13})h(r_{32})d^3$$

dove c_{12} è la funzione di correlazione diretta e contiene la parte realmente a corto raggio mentre il secondo termine descrive l'azione indiretta degli altri atomi. La funzione $c(r)$ dipenderà sostanzialmente dal potenziale d'interazione di coppia e andrà a zero molto rapidamente con la distanza. Essa è direttamente misurabile dagli esperimenti di diffrazione e quindi è idonea per confrontare i risultati di modelli teorici.

Sono stati quindi proposti molti modelli per la $c(r)$ dei quali i più noti sono l'equazione di Percus-Yevick (PY) e la Hyper-Netted-Chain (HNC).^{1,4} Queste equazioni si possono vedere come sviluppo agli ordini più bassi della funzione di correlazione in termini di interazioni di coppia. Nonostante che il modello HNC sia ad un livello di approssimazione superiore l'accordo con i risultati sperimentali è migliore per il modello PY. In particolare persino l'uso di potenziali di tipo sfere dure nell'ambito del modello PY si è dimostrato in accordo qualitativo sia con simulazioni numeriche di tipo Monte Carlo o Dinamica Molecolare che con la $S(q)$ di metalli liquidi. L'applicazione di un nuovo sviluppo approssimato (MHNC, Modified Hyper-Netted-Chain) ha dimostrato anche come sia possibile interpretare i dati di alcuni sistemi.⁵

Soluzioni esatte o numeriche dei modelli accennati sono state date per sfere dure o potenziali di forma semplice (ad es. il 6-12 Lennard-Jones).

Il mezzo d'indagine più semplice e diretto attualmente disponibile è comunque l'uso delle simulazioni numeriche di tipo Monte-Carlo o di dinamica molecolare (MD). Questi

metodi sono di utilità generale e sono attualmente il mezzo teorico più potente per lo studio delle strutture disordinate. Consentono di studiare direttamente le proprietà di sistemi di atomi interagenti.

La dinamica molecolare consiste nel considerare un sistema di un certo numero di atomi interagenti secondo un dato potenziale e risolvere numericamente l'equazioni del moto per le particelle del sistema ad ogni passo temporale.⁶ Le proprietà strutturali misurabili come la funzione di correlazione di coppia od il fattore di struttura si trovano allora come media su di un intervallo di tempo. Algoritmi unificati di dinamica molecolare e di teoria "local-density" consentono oggi anche di calcolare quantisticamente "ab-initio" le forze d'interazione tra atomi senza ricorrere a forme empiriche del termine di potenziale.⁷

Proprietà fisiche all'equilibrio termodinamico possono essere studiate attraverso metodi del tipo Monte-Carlo⁸ in cui si esegue la media su di un ensemble canonico. Un metodo efficiente per generare tale media consiste nel partire da una configurazione permessa e eseguire una successione di spostamenti casuali. Ogni movimento viene accettato o rifiutato a seconda del cambiamento di energia potenziale ΔU subito. In particolare esso è accettato se $\Delta U \leq 0$ mentre se $\Delta U > 0$ interviene un processo decisionale più sofisticato. Viene estratto un numero casuale tra 0 ed 1 e se questo è maggiore di $\exp(-\Delta U/KT)$ il movimento viene rifiutato. Questa procedura realizza un processo di Markov che si dimostra avere come probabilità asintotica l'ensemble canonico. Il campionamento dell'ensemble canonico rende così possibile eseguire le medie termodinamiche.

Il limite più pesante di ambedue i metodi numerici è ben noto: può essere studiato un sistema di un numero limitato di particelle con opportune condizioni al contorno. D'altro canto studi di questo tipo consentono l'uso di potenziali d'interazione complessi e perciò rendono possibile superare le approssimazioni e le ipotesi insite nelle equazioni analitiche. Inoltre la capacità della dinamica molecolare di trattare sistemi fuori dell'equilibrio termodinamico rende questa tecnica uno strumento unico per l'indagine teorica di tali sistemi.

IV.1.2) Unicità della spettroscopia di assorbimento per investigare la funzione di distribuzione a tre corpi.

È chiaro dunque da quanto esposto che ha interesse il confronto diretto tra le funzioni di distribuzione previste per un dato modello da teorie analitiche o simulazioni numeriche e quelle misurate con le opportune tecniche sperimentali.

Per la funzione di distribuzione di coppia $g_2(r)$ le tecniche sperimentali privilegiate sono la diffusione di raggi X, di neutroni o di elettroni. Salendo nella gerarchia delle funzioni di distribuzione si trova la funzione di distribuzione a tre corpi g_3 . Per quest'ultima non

c'è risposta dalle tecniche sperimentali "standard" in quanto i termini a tre corpi nella sezione d'urto di diffusione sono trascurabili (vedi discussione cap.II).

Un metodo per lo studio sperimentale della g_3 nei liquidi fu introdotto da Egelstaff et al.⁹ sfruttando una relazione che lega la derivata isoterma della g_2 rispetto alla densità ad un integrale della funzione di distribuzione a tre corpi. La tecnica sperimentale consiste nell'effettuare diverse misure di $S(q)$ a pressione diversa e temperatura costante ed estrarre così la derivata isoterma della g_2 . Questa è collegata ad un'integrale della g_3 sulle variabili che definiscono il terzo atomo della distribuzione e perciò contiene un'informazione alquanto indiretta. Comunque è stato possibile mettere alla prova alcuni modelli per la g_3 per confronto con misure a varie pressioni eseguite su rubidio⁹, sodio¹⁰ e argon¹¹ liquidi. In particolare è stata dimostrata l'inadeguatezza dell'approssimazione di Kirkwood in sistemi densi.

Il metodo ha grosse limitazioni pratiche, in quanto occorre lavorare su piccole differenze tra misure soggette ad errori sistematici e statistici. Le differenze sono tanto più piccole quanto più il sistema è incompressibile perciò l'uso della tecnica è di fatto ristretto a sistemi compressibili. Vi sono poi delle limitazioni teoriche: 1) essendo la tecnica sensibile ad un integrale della g_3 essa non è in grado di separare direttamente i contributi di particolari configurazioni atomiche che sono contenuti nella g_3 stessa; 2) la suddetta relazione integrale tra g_2 e g_3 vale all'equilibrio termodinamico, sono esclusi perciò sistemi fuori dall'equilibrio come amorfi o liquidi superraffreddati.

Si deve così prendere atto delle grosse limitazioni delle tecniche conosciute per lo studio delle distribuzioni di più di due corpi nei sistemi disordinati. È così evidente quanto in questo panorama sia importante lo sviluppo di una tecnica nuova sensibile alla g_3 .

Il metodo d'analisi degli spettri d'assorbimento X presentato nel cap. II si propone quindi come l'unica tecnica in grado di affrontare uno studio quantitativo della distribuzione a tre corpi. Nel cap. III si è visto che tipo d'informazione e che livello di precisione si ottiene nel caso di sistemi dalla struttura nota. La ricerca presentata in questo capitolo vuole mettere in evidenza l'esistenza di una tecnica ed un nuovo metodo di analisi in grado di misurare effetti legati alla funzione di distribuzione a tre corpi anche nei materiali disordinati.

In principio, è possibile applicare la tecnica EXAFS a qualunque tipo di materiale disordinato, ivi inclusi liquidi, amorfi, vetri e liquidi superraffreddati. Inoltre la selettività atomica tipica dell'EXAFS rende possibile l'estrazione delle funzioni di distribuzione parziali in sistemi multiatomici. Ad ogni buon conto vi sono delle difficoltà pratiche, connesse ai requisiti di spessore ed uniformità dei campioni adatti al tipo di spettroscopia ed all'altissimo livello del rapporto segnale-rumore richiesto per estrarre affidabili informazioni quantitative. Disponendo di campioni di adeguata qualità e di una

congrua quantità di tempo-macchina presso le sorgenti di radiazione di sincrotrone è comunque possibile ottenere spettri EXAFS di qualità idonea al trattamento dei dati.

Limitandoci al caso di sistemi monoatomici è possibile individuare alcune categorie di liquidi per i quali l'EXAFS potrebbe essere una sorgente di utili informazioni.

Il caso più semplice è rappresentato dai liquidi dell'ottavo gruppo come l'argon vicino al punto triplo. Un potenziale d'interazione di coppia del tipo Lennard-Jones (6-12) è abbastanza accurato in questo caso ma è stato osservato che termini a tre corpi nello sviluppo:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi_2(r_{ij}) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq N} \varphi_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) + \dots$$

contribuiscono ancora in modo rilevante.¹² Ad ogni modo, data la natura a corto raggio dell'interazione e la presenza di un nocciolo duro repulsivo a corta distanza, la struttura del liquido si aspetta sia dominata dalle interazioni di coppia.

Spostandoci più a sinistra nella tavola periodica si incontrano gli atomi del settimo gruppo che formano liquidi molecolari. Esempi sono rappresentati da bromo e iodio (Br_2 , I_2). In questo caso l'unità di base del liquido è una molecola biatomica ed ha interesse studiare l'interazione tra queste molecole. È evidente che ci saranno forti anisotropie strutturali connesse con i termini a tre corpi dell'energia potenziale. Esperimenti EXAFS su questi sistemi sono attualmente in corso di esecuzione e di elaborazione.

Ancora più a sinistra nella tavola periodica si trovano elementi caratterizzati da forti legami covalenti che condizionano fortemente la struttura del solido e di conseguenza anche del liquido. Esempi sono rappresentati dal carbonio, silicio e germanio in cui è la presenza di rilevanti termini a tre corpi dell'energia potenziale a favorire strutture particolari (diamante, grafite) rispetto a quelle a massimo impacchettamento. In letteratura si trovano espressioni empiriche dei termini di potenziale a tre corpi che sono state usate anche per costruire modelli realistici di strutture amorfe di tali materiali.

Vi è poi un'altra importante classe di elementi che mostra proprietà metalliche. Questi sono generalmente caratterizzati da strutture a massimo impacchettamento per tutti gli stati di aggregazione, ma differiscono dal caso degli elementi dell'ottavo gruppo per la presenza del gas di elettroni quasi liberi che media l'interazione tra ioni. Questo porta a considerare modelli più complessi del potenziale d'interazione efficace di coppia, anche se una descrizione qualitativa della struttura può essere data in termini di potenziali del tipo sfere dure. Si è visto poi (casi del Rb, Na) che anche nel caso dei metalli alcalini liquidi ha interesse considerare la forma effettiva dell'interazione a tre corpi.^{9,10} Inoltre molti metalli o semimetalli mostrano strutture complesse, sia allo stato solido che liquido, che sfuggono a così semplici classificazioni.

In questo contesto si inserisce il lavoro di analisi dei dati sperimentali EXAFS presentato in questo capitolo. Sono stati studiati due sistemi disordinati di un certo interesse: il silicio amorfo ed il gallio liquido.

Il silicio amorfo è un semiconduttore tetravalente la cui struttura di base è simile a quella del silicio cristallino (struttura del diamante) e l'applicazione del metodo d'analisi EXAFS descritto nel cap.II rappresenta il primo studio sperimentale della funzione di distribuzione a tre corpi. Il gallio forma un sistema liquido che in base a precedenti osservazioni con la diffusione di raggi X e neutroni, non rientra nella classificazione di "metallo liquido semplice". Le strutture cristalline del gallio, che è un sistema polimorfico, non sono del tipo a massimo impacchettamento e mostrano caratteristiche di anisotropia. Si capisce che informazioni sulla funzione di distribuzione a tre corpi aiutano a definire meglio la struttura locale nel sistema disordinato, che conserva in parte memoria di legami a carattere covalente.

IV.2) Il caso del silicio amorfo.

In questo paragrafo vengono esposti i risultati dell'analisi dei dati EXAFS di alcuni campioni di silicio amorfo (a-Si) preparato con la tecnica di deposizione per "sputtering". Il silicio amorfo è un sistema molto conosciuto che si inquadra nella classe dei solidi amorfi covalenti, che comprende oltre a silicio, germanio etc. anche le loro leghe, gli ossidi (vetro) e nitrati. Tutti questi sistemi conservano nello stato amorfo le stesse caratteristiche di struttura locale tipiche del cristallo corrispondente (numero di primi vicini e simmetria del sito). Un ottimo punto di partenza per la comprensione del sistema amorfo è perciò rappresentato dalla struttura nella quale esso cristallizza. L'unica informazione strutturale che è disponibile in letteratura è rappresentata dalla funzione di distribuzione di coppia, che però non è sufficiente a caratterizzare completamente la geometria locale. È nello spirito di arricchire la quantità di informazione strutturale disponibile che è cominciata la ricerca sull'a-Si.

Il paragrafo è diviso in due sottoparagrafi: il primo è dedicato ai modelli attuali della struttura dell'a-Si ed il secondo all'analisi dei dati EXAFS dell'a-Si con il quale questi modelli vanno confrontati.

IV.2.1) Modelli per il silicio amorfo.

Molti modelli teorici della struttura dell'a-Si sono stati sviluppati sulla base di costruzioni del tipo "continuous random network". Questi modelli sono caratterizzati da unità tetraedriche locali sostanzialmente immutate rispetto al caso cristallino, connesse spazialmente in modo da formare una struttura priva di ordine a lungo raggio.

Storicamente i primi modelli della struttura dei solidi amorfi covalenti sono stati realizzati a mano eseguendo delle costruzioni di sfere e bastoncini.¹³

In tempi più recenti si è ricorso a simulazioni al calcolatore mediante metodi Monte Carlo o di dinamica molecolare (usando potenziali empirici comprensivi di termini a tre corpi).

Un primo modello di silicio amorfo è stato ideato da Wooten et al.¹⁴ (WWW) e consiste in una procedura di Monte Carlo eseguita su di una configurazione disordinata ottenuta da quella cristallina per scambio successivo di legami. In questo modo si arriva ad una coordinazione atomica fissata al valore cristallino (4) ma si può ottenere la presenza di anelli formati da un numero dispari di legami che non esistono nella struttura ordinata.

Un altro modello è stato ad esempio determinato a partire da una simulazione di dinamica molecolare su di una "cluster" di 216 atomi da Biswas et al.¹⁵ (BGS). La procedura consente di produrre un modello in cui i difetti (siti a coordinazione non tetraedrica) possono essere una percentuale considerevole del numero totale di atomi.

Si deve comunque ricordare che il metodo di simulazione (nella dinamica molecolare è un raffreddamento rapido di liquido) non corrisponde minimamente ai metodi reali di fabbricazione dei campioni, basati su deposizione di atomi su di un substrato (ad es. sputtering). Questo può riflettersi sulle differenze strutturali.

Di recente è stato anche determinato un modello per a-Si con il metodo di Car-Parrinello (CP) per una cella di 64 atomi.¹⁶ Questo modello tratta per la prima volta in maniera "ab-initio" le interazioni tra gli atomi e dunque fornisce informazioni estremamente affidabili sulla struttura locale e sulla dinamica sia di siti coordinati tetraedricamente che di difetti, tipicamente siti coordinati 3 o 5.

Nei materiali reali si ha comunque un modesto numero di difetti (dell'ordine di qualche per mille) e in questo senso il modello WWW sembra più realistico.

In ogni caso tutti i modelli sinora proposti sono in buon accordo con la funzione di distribuzione di coppia determinata da misure di diffrazione (vedi Fig. IV.2.1).¹⁷ Quest'ultima è spiegabile facilmente partendo da una struttura a coordinazione tetraedrica degli atomi di silicio con piccole fluttuazioni della distanza di legame, con una deviazione standard dell'angolo di legame (109.47°) di circa 10° ed una distribuzione pressochè continua di valori dell'angolo diedro, definito dalla rotazione relativa dei tetraedri intorno ad un legame. La g_2 mostra così tre picchi a circa 2.35, ≈ 4 e ≈ 6 Å che sono dovuti ai primi vicini, ai secondi vicini ed alle configurazioni più lunghe della distribuzione dei terzi vicini, legata a quella dell'angolo diedro. La distribuzione dei terzi vicini dà anche un secondo picco che si mescola con quello dei secondi vicini.

Ci si può chiedere quali siano invece le caratteristiche della funzione di distribuzione a tre corpi nell'a-Si. Partendo da modelli del tipo di quelli citati si può effettivamente

costruire la distribuzione di tutte le configurazioni triangolari disponendo il punto rappresentativo di ciascun triangolo nello spazio delle coordinate R_1, R_2, θ . In un cristallo ideale ciò corrisponde a disegnare dei punti particolari corrispondenti alle effettive configurazioni possibili. In un materiale disordinato si avranno "nuvole" più o meno dense a seconda della probabilità di osservare una data configurazione.

La Fig. IV.2.2 rappresenta il grafico della funzione di distribuzione a tre corpi $R_1^2 R_2^2 \sin(\theta) g_3$ nel caso del modello WWW (per la normalizzazione vedi app. II.1). Sono evidenti regioni più dense di punti associate a particolari strutture geometriche. In particolare si noti che la g_3 presenta strutture solo per triangoli comprendenti i primi o i secondi vicini mentre, in analogia con la g_2 , diventa uniforme per grandi distanze.

Le strutture segnate con un numero in Fig. IV.2.2 sono associabili a particolari configurazioni atomiche e verranno chiamate "picchi" della g_3 . Il picco (1) rappresenta i triangoli di perimetro più corto, composti da due distanze di primo vicino e da una di secondo vicino. Il picco più debole (2) rappresenta anelli pentagonali, assenti nel cristallo. Il picco molto largo (3) comprende una distanza di terzo vicino e perciò è collegato alla distribuzione di angolo diedro. È evidente come in questo caso l'approssimazione di Kirkwood non possa essere applicata in quanto la configurazione di triangolo equilatero è vietata.

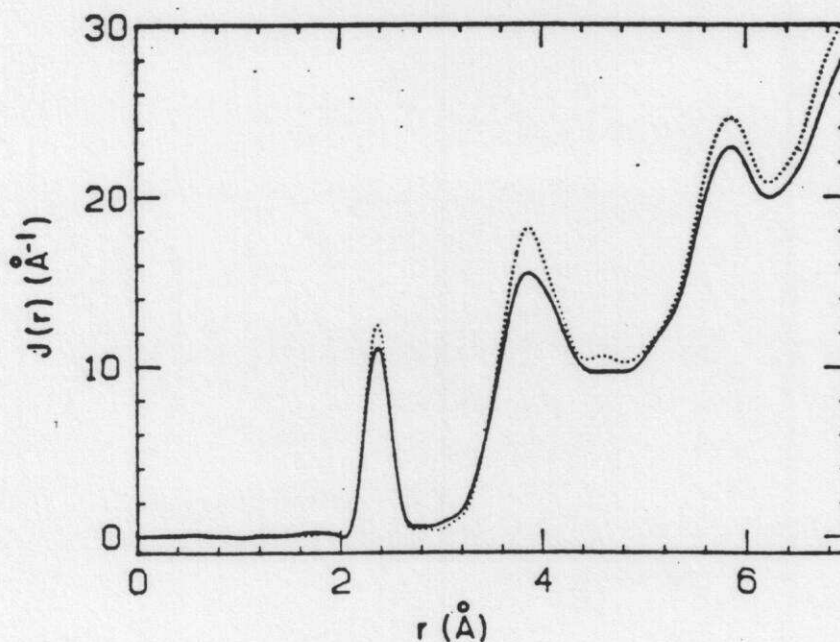


Fig. IV.2.1

Funzione di distribuzione radiale nel a-Si derivata da misure di diffusione di neutroni.¹⁷

Modelli diversi di a-Si, pur presentando distribuzioni di coppia pressochè identiche, mostrano diversità evidenti al livello della g_3 . Ad esempio il picco principale (1) della Fig. IV.2.2 manifesta differenze nella forma della distribuzione (vedi Tab. IV.2.1 che contiene i parametri in approssimazione Gaussiana).

Si vede così che, nota la g_3 in un campione reale, è possibile una effettiva discriminazione tra modelli di simili caratteristiche nella distribuzione di coppia. L'uso della spettroscopia EXAFS presentato nel prossimo paragrafo ha consentito di determinare alcuni parametri che caratterizzano la distribuzione a tre corpi e di confrontarli con i modelli per la struttura del a-Si.

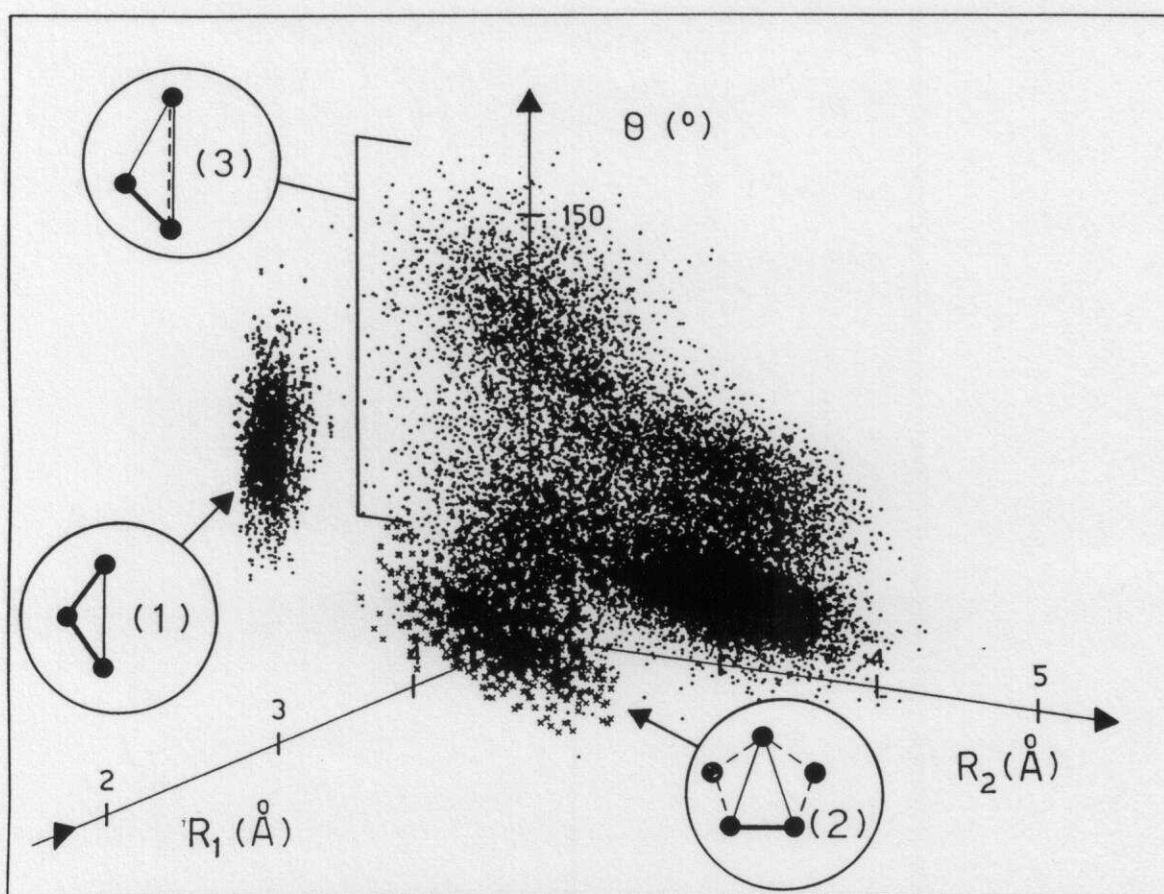


Fig. IV.2.2

Distribuzione a tre corpi per il modello WWW di a-Si. Ogni punto rappresenta un triangolo della struttura modello. Le coordinate sono i lati più corti del triangolo R_1 ed R_2 e l'angolo tra essi compreso θ .

IV.2.2) Analisi EXAFS del silicio amorfo.

L'analisi qui presentata è eseguita su misure di altissimo rapporto segnale-rumore ($\approx 10^4$) su film sottili ($\approx 1.5\mu\text{m}$) di a-Si preparati per "sputtering". Si rimanda alla letteratura specifica per i dettagli sulla fase sperimentale della ricerca.^{18,19}

Un'analisi qualitativa compiuta eseguendo la trasformata di Fourier del termine strutturale χ mostra il previsto picco dovuto ai primi vicini ma nessuna struttura per i secondi vicini (vedi Fig. IV.2.3). Al suo posto vi è una distribuzione di frequenze che non ha un analogo nella g_2 (freccie nella figura).

Ciò è dovuto alla presenza di segnali di diffusione multipla di frequenza simile a quelli del secondo guscio di coordinazione. In effetti si vede che, in accordo con la discussione portata avanti nel par. II.2.3 (Fig. II.3), nella regione di frequenze intorno a 4 Å possono contribuire soltanto le distribuzioni a due ed a tre corpi. In effetti la prima distanza per la quale la g_2 comincia a contribuire è la distanza di primo vicino $R_1 \approx 2.35\text{Å}$, per la g_3 è $R \approx 4.3\text{Å}$ (picco (1)), e per la g_4 è circa 5.5 Å.¹⁸

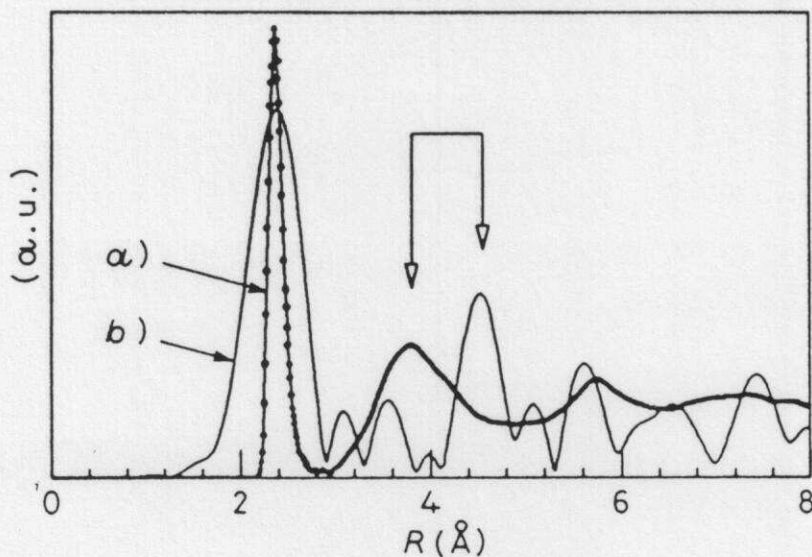


Fig. IV.2.3

Confronto tra la distribuzione a due corpi g_2 di un modello di a-Si e la trasformata di Fourier (FT) dello spettro EXAFS. Il secondo picco della g_2 e quello a più alta frequenza della FT sono indicati dalle frecce. La FT è stata traslata di 0.35Å (spostamento dovuto ai phase-shift) e moltiplicata per R^2 per ragioni grafiche.

È stata perciò eseguita l'analisi del segnale EXAFS secondo il metodo illustrato nel cap. II. I risultati di quest'analisi sono stati pubblicati in una lettera²⁰ che metteva in luce il legame tra i dati di spettroscopia di assorbimento e le funzioni di distribuzione.

L'analisi EXAFS è stata compiuta calcolando i "segnali propri" relativi al silicio cristallino e tenendo conto dell'esistenza di una soglia di eccitazione di due elettroni KL nello spettro. I "phase-shift" sono stati calcolati usando un potenziale di Muffin-Tin con parte di scambio X_{α} reale. Gli effetti anelastici di stato finale sono stati considerati introducendo una curva realistica di cammino libero medio.

Sono stati considerati i "segnali propri" delle distribuzioni nel seguente modo:

1) i primi due "picchi" della funzione di distribuzione di coppia calcolati usando la serie di diffusione multipla: $\gamma^{(2)}_1 = \chi_{2A} + \chi_{4A}$ per i primi vicini e $\gamma^{(2)}_2 = \chi_{2B}$ per i secondi vicini;

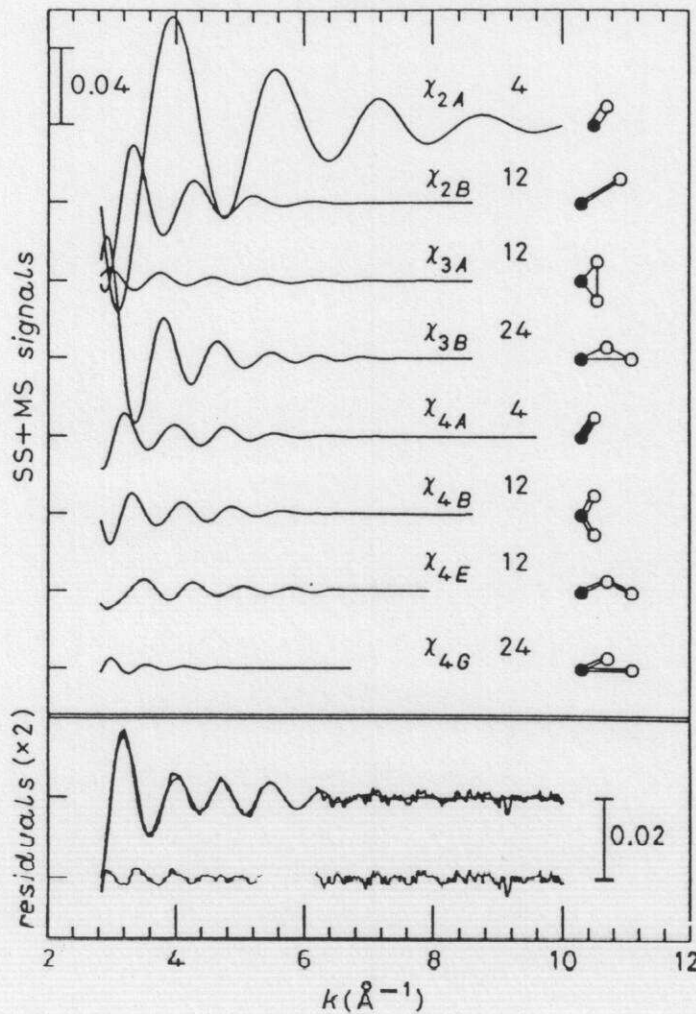
2) il "picco" principale (1) della funzione di distribuzione a tre corpi calcolato troncando la serie di diffusione multipla al terz'ordine:

$$\gamma^{(3)}_1 = \chi_{3A} + \chi_{3B} + \chi_{4A} + \chi_{4B} + \chi_{4E} + \chi_{4G}$$

dove la geometria dei cammini di diffusione χ è specificata in Fig. IV.2.4. La simmetria di questa configurazione a tre corpi porta a dover considerare due permutazioni distinte dell'atomo fotoassorbitore (cfr. cap. II). Si ottengono allora due diversi contributi di diffusione multipla χ_{3A} e χ_{3B} (indicati in un precedente lavoro²¹ come 3S1 e 3S2). I cammini χ_4 sono stati selezionati dalle due permutazioni in base all'intensità del segnale.

In Fig. IV.2.4 sono riportati tutti i contributi dovuti ai cammini di diffusione χ risultanti dal fit dello spettro sperimentale EXAFS. Il segnale dominante nello spettro EXAFS è quello dovuto al primo picco della g_2 ed in particolare è quello dovuto al cammino χ_{2A} . Esso spiega il picco a bassa frequenza nella trasformata di Fourier. Tutti gli altri contributi danno luogo complessivamente ad un segnale oscillante di frequenza intorno a 4 Å. I segnali χ dipendono da un numero limitato di parametri geometrici.

In approssimazione Gaussiana si può caratterizzare il primo picco della g_2 tramite i parametri R, σ^2_R che definiscono valor medio (distanza di primo vicino) e varianza della distribuzione. Il primo picco della g_3 si definisce tramite le variabili geometriche R, R, θ ($\theta = 109.47^\circ$) e la matrice di covarianza che contiene solo 4 parametri in quanto il picco è definito da due distanze R eguali: $\sigma^2_R, \sigma^2_\theta, \sigma^2_{R\theta}, \sigma^2_{RR}$. Si vede così che considerare il primo picco della g_3 comporta l'aggiunta di soli 4 nuovi parametri: $\theta = 109.47^\circ$ è l'angolo di legame; σ^2_θ è la varianza dell'angolo di legame; $\sigma^2_{R\theta}$ e σ^2_{RR} sono rispettivamente le correlazioni angolo-distanza e distanza-distanza (di legami adiacenti). Inoltre il secondo picco della g_2 può essere subito definito tramite i parametri del picco della g_3 (teorema di Carnot).


Fig. IV.2.4

In alto: contributi di diffusione singola e multipla allo spettro del a-Si calcolati al termine della procedura di fit.

In basso: confronto tra residuo sperimentale ad alta frequenza e segnale teorico corrispondente. La curva in basso rappresenta l'errore del fit.

Si hanno perciò 6 parametri strutturali che regolano il contributo dei vari termini χ . Concentriamo l'attenzione sui parametri della matrice di covarianza, essendo i valori medi R, θ ben conosciuti e ben riprodotti dall'analisi EXAFS.

Il σ^2_R viene fissato con ottimo livello di precisione dallo smorzamento del segnale dominante χ_{2A} in funzione di k . Gli altri tre parametri $\sigma^2_\theta, \sigma^2_{R\theta}, \sigma^2_{RR}$ influenzano invece tutti gli altri segnali a tre corpi $\gamma^{(3)}_1$ o a due corpi $\gamma^{(2)}_2$. Si noti in Fig. IV.2.4 come sia cruciale l'effetto d'interferenza tra i segnali χ_{2B} e χ_{3B} già notato nel silicio cristallino e responsabile della scomparsa del picco dovuto al secondo guscio di coordinazione nella trasformata di Fourier.²¹

Nella parte inferiore di Fig. IV.2.4 è mostrato il confronto tra il residuo ad alta frequenza definito come $\chi(k) - \chi_{2A}$ e la somma dei segnali teorici $\chi_{4A} + \chi_{2B} + \chi_{3A} + \chi_{3B} + \chi_{4A} + \chi_{4B} + \chi_{4E} + \chi_{4G}$. La bassa frequenza è stata rimossa per consentire di osservare differenze tra le curve.

L'accordo tra le curve è eccellente, ma la curva che rappresenta l'errore del fit (ultima in basso) contiene un'oscillazione di frequenza maggiore fuori dal rumore sperimentale. Questa corrisponde al picco intorno a 6 Å nella trasformata di Fourier e quindi non poteva essere spiegabile con i contributi teorici introdotti. L'origine di questa oscillazione è dovuta a contributi di ordine superiore (χ_6), come nel caso del SiCl₄ e SiF₄ (vedi cap. III), ma anche alla distribuzione di terzi vicini non considerata.

In Tab. IV.2.1 sono riportati i parametri strutturali derivati dal fit, confrontati con quelli derivati dai modelli WWW e BGS citati nel precedente paragrafo. Tenendo conto del contributo di disordine termico a σ^2_R , che a temperatura ambiente è dell'ordine di $3.4 \cdot 10^{-3} \text{Å}^2$, entrambi i modelli sono in accordo con il risultato sperimentale. Bisogna osservare che il σ^2_R , come vedremo, dipende dalle condizioni di crescita del campione (ed è legato anche al numero di difetti presenti). Il valore trovato si inquadra bene nel complesso delle altre determinazioni sperimentali su a-Si ed a-Ge compiute con la diffusione di neutroni o raggi X.

a-Si	σ^2_R (10^{-3}Å^2)	σ_θ (deg)	$\rho_{R\theta}$	ρ_{RR}
Experiment (EXAFS)	5.7 (1)	9.6 (2)	0.15 (5)	-0.3 (3)
WWW model	3.6	11.3	0.145	0.313
BGS model	2.3	15.1	0.048	0.202

Tab. IV.2.1

Parametri del picco principale della funzione di distribuzione a tre corpi nel a-Si derivati dall'esperimento di assorbimento X confrontati con modelli di a-Si (privi del contributo termico).

Si possono discutere adesso i risultati sulla distribuzione a tre corpi che vengono per la prima volta misurati con questa tecnica.

Il valore di σ_θ si trova intorno a 10 gradi, in accordo con misure di neutroni¹⁷ e con valori stimati dalla larghezza Raman del fonone trasversale ottico.²² In realtà comunque nessuna delle tecniche citate può fornire un'informazione diretta quanto quella propria della tecnica di assorbimento X. Il valore trovato di σ_θ è più basso di quello fornito dai modelli presi in considerazione. Quest'ultimi probabilmente risentono delle condizioni di bordo e della presenza di difetti (BGS) che tendono ad aumentare la varianza dell'angolo di legame.

Il parametro di correlazione angolo-distanza $\rho_{R\theta} = \sigma_{R\theta}^2 / \sigma_R \sigma_\theta$, è trovato in buon accordo con il modello WWW. Questo significa che il picco (1) della g_3 è inclinato in senso orario, come si può verificare osservando con attenzione la Fig. IV.2.2. Questa caratteristica non esiste nel modello BGS (si trova ad esempio nel modello CP dove il picco (1) ha una forma leggermente curvata).

Per quanto riguarda la correlazione tra legami adiacenti $\rho_{RR} = \sigma_{RR}^2 / \sigma_R^2$ essa sembra essere leggermente negativa ma essendo in questo caso determinata con scarsa precisione non discuteremo le conseguenze che questo comporta.

Lo stesso metodo è stato applicato con successo a film sottili di a-Si preparati in differenti condizioni di deposizione^{19,23} ed a campioni di silicio amorfo idrogenato a-Si:H.²⁴ Per notizie particolareggiate sui campioni e sull'esperimento si rimanda agli articoli citati ed ai riferimenti in essi contenuti.

I risultati dell'analisi EXAFS sono riportati in Tab. IV.2.2 per i vari campioni. Il film a-Si 200°C è stato preparato riscaldando il substrato a 200°C mentre avveniva la deposizione. Il campione a-Si Ar-B è stato preparato riscaldando il substrato a 400°C e bombardando con ioni di argon. Il campione di a-Si:H è stato ottenuto per "glow-discharge" e contiene una percentuale di idrogeno del 14% circa.¹⁸

	σ_R^2 (10^{-3} \AA^2)	σ_θ (deg)	$\rho_{R\theta}$	σ_R^2 (10^{-2} \AA^2) (2nd shell)
a-Si 200°C	4.2 (1)	10.0 (3)	0.19 (5)	9.5 (5)
a-Si Ar-B	3.6 (1)	10.4 (3)	0.13 (5)	9.8 (5)
a-Si:H (14%)	4.5 (1)	8.9 (3)	0.07 (5)	7.3 (5)
a-Si:H (rif. 25)	6.7 (8)	-	-	7.9 (5)
a-Si (deposited) ¹⁷	not quoted	9.9 (3)	-	-
a-Si (annealed) ¹⁷	not quoted	11.0 (3)	-	-

Tab.IV.2.2

Parametri del picco principale della funzione di distribuzione a tre corpi in diversi campioni di a-Si derivati dagli esperimenti di assorbimento X. La varianza della distanza del secondo guscio di coordinazione (quarta colonna) è stata calcolata a partire dalla matrice di covarianza del primo picco della g_3 . Sono mostrati i valori di alcuni parametri determinati da esperimenti di diffusione X e di neutroni. Il campione di a-Si (deposited) del rif. 17 è da confrontarsi con il film di a-Si presentato in Tab. IV.2.1 (per il quale la varianza del secondo guscio di coordinazione è circa $9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$).

I valori di σ^2_R per i campioni mostrano un processo di ordinamento pressochè continuo della distanza del primo guscio di coordinazione in funzione della temperatura del substrato di deposizione. La deviazione standard dell'angolo di legame σ_θ mostra un comportamento differente in quanto si trova un lieve aumento. Questo fenomeno è stato osservato anche analizzando misure di neutroni e si può interpretare come un "trasferimento" della distorsione strutturale dal livello dei primi vicini a quello del secondo guscio di coordinazione. In altre parole il maggiore livello di ordine che si osserva per i primi vicini si ottiene a spese di un maggiore allargamento della distribuzione dell'angolo di legame. Non si ricava comunque nessuna informazione addizionale dai parametri di correlazione del picco della g_3 , che non presentano cambiamenti rilevanti. Per il campione idrogenato a-Si:H si osserva invece una riduzione piuttosto marcata sia della varianza della distanza di legame che della deviazione standard dell'angolo di legame, in accordo con precedenti determinazioni (vedi 18 e riferimenti in esso contenuti).

Lo spettro di risultati ottenuti sul silicio amorfo ha così mostrato che l'applicazione del nuovo metodo d'analisi agli spettri EXAFS può fornire informazioni strutturali affidabili per materiali disordinati. L'indagine è inoltre suscettibile di ulteriore approfondimento proseguendo sulla strada di considerare anche effetti dovuti al terzo guscio di coordinazione. A questa prima applicazione, importante ed esemplificativa, ne stanno seguendo alcune altre, sia nel vasto campo dei solidi amorfi covalenti, sia nel campo altrettanto vasto e sconosciuto dei liquidi. Il prossimo paragrafo contiene infatti una prima applicazione ad un sistema allo stato liquido.

IV.3) I metalli liquidi con basso punto di fusione: il caso del gallio.

I precedenti paragrafi hanno mostrato quali utili informazioni la spettroscopia di assorbimento di raggi X sia in grado di fornire per lo studio dei sistemi disordinati. È perciò evidente che l'applicazione di questa tecnica al caso di un liquido assume un interesse di natura fondamentale.

Gli esperimenti eseguiti su sistemi liquidi si sono concentrati sui materiali dei quali è possibile ottenere campioni adatti a misure di assorbimento X senza ricorrere a tecnologie troppo costose. Vi sono infatti problemi di spessore e di omogeneità che vanno studiati e risolti caso per caso. In una prima selezione sono stati scelti i metalli Hg, Ga, e Zn che mostrano temperature di fusione non troppo lontane dalla temperatura ambiente. È stato anche eseguito un esperimento sul bromo (Br_2) nelle tre fasi solida, liquida e gassosa. Numerosi altri esperimenti su sistemi monoatomici e non (metalli, non metalli, sali fusi etc.) sono in corso di preparazione.

Misure in funzione della temperatura di campioni di questi materiali sono state acquisite nell'ambito di un progetto di ricerca approvato presso il centro francese del L.U.R.E. (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique, Orsay, Francia) ed inserito in un contratto TGE-CEE per lo sviluppo della ricerca in grandi installazioni.

In questi paragrafi conclusivi concentreremo la nostra attenzione sul caso del gallio, misurato a diverse temperature in fase cristallina, liquida, ed in stati caratterizzati da disordine strutturale.

IV.3.1) Proprietà fisiche del gallio. Una discussione sulla struttura.

Il gallio puro è un metallo che a pressione atmosferica presenta una temperatura di fusione di soli 29.78°C . La bassa temperatura di fusione è accompagnata da una vasta serie di altre caratteristiche notevoli. Il Ga si trova allo stato liquido in un intervallo eccezionale di temperature (circa 2000°C) e mostra valori molto alti per la tensione superficiale (~ 720 dyne/cm al punto di fusione) tanto da essere usato come materiale per tecniche da vuoto. È noto poi che la fase cristallina (α) stabile a pressione atmosferica ha densità minore della corrispondente fase liquida (circa il 3%). Esistono anche altre due fasi cristalline (β e γ), metastabili a pressione ordinaria, con densità lievemente superiori a quelle del liquido. Inoltre è un materiale che è noto essere soggetto a un facile superraffreddamento.

A. Le fasi cristalline.

La struttura microscopica di tutte le fasi cristalline conosciute è piuttosto complessa. A pressione atmosferica esse non somigliano alle strutture tipiche ad alto

impacchettamento dei metalli semplici come FCC o HCP. In particolare si possono riconoscere 7 atomi primi vicini per la struttura ortorombica di tipo α , divisi in ben 4 diversi gusci, e 8 atomi primi vicini nella seconda struttura metastabile principale β , divisi in 3 gusci. Volendo proseguire un'analogia con sistemi più simmetrici queste strutture possono essere assimilate a un BCC distorto. Altre strutture riportate in letteratura si ottengono applicando una pressione esterna.

In Fig. IV.3.1 sono riportate le figure stereoscopiche delle strutture locali fermate ai primi vicini dell' α -Ga, del β -Ga, e di un reticolo BCC. Come si può osservare nelle figure e in Tab. IV.3.1 in ambedue le strutture vi è la presenza di legami corti, a carattere covalente, e legami più lunghi. Questo in particolare per l' α -Ga, in cui vi è la presenza di dimeri definiti da una distanza interatomica di circa 2.4 Å. Nel β -Ga si ha invece la presenza di una coppia di legami più corti che forma catene infinite nel cristallo. In misura minore, anche queste catene sono sostenute da un legame che ha carattere covalente.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	N _{at} /cella	ρ (g/cm ²)
α -Ga	4.5258 (7)	4.5186 (7)	7.657 (1)	8	5.904
β -Ga	2.90	8.13	3.17	4	6.20
distanza/ [N. atomi]	R ₁ (Å) [N]	R ₂ (Å) [N]	R ₃ (Å) [N]	R ₄ (Å) [N]	R ₅ (Å) [N]
α -Ga	2.432 [1]	2.693 [2]	2.732 [2]	2.794 [2]	3.714 [2]
β -Ga	2.6812 [2]	2.8695 [4]	2.900 [2]	3.170 [2]	3.949 [4]

Tab. IV.3.1

Caratteristiche generali delle due più note fasi cristalline del gallio. Nella sezione superiore della tabella sono indicati i parametri della cella unitaria ortorombica, il numero di atomi per cella e la densità.²⁶ Nella sezione inferiore sono riportati i diversi gusci di coordinazione delle due fasi insieme al numero di atomi per ogni guscio. Nel calcolo delle distanze per la fase α sono stati usati i parametri di cella riportati nel catalogo di Wyckoff.²⁷

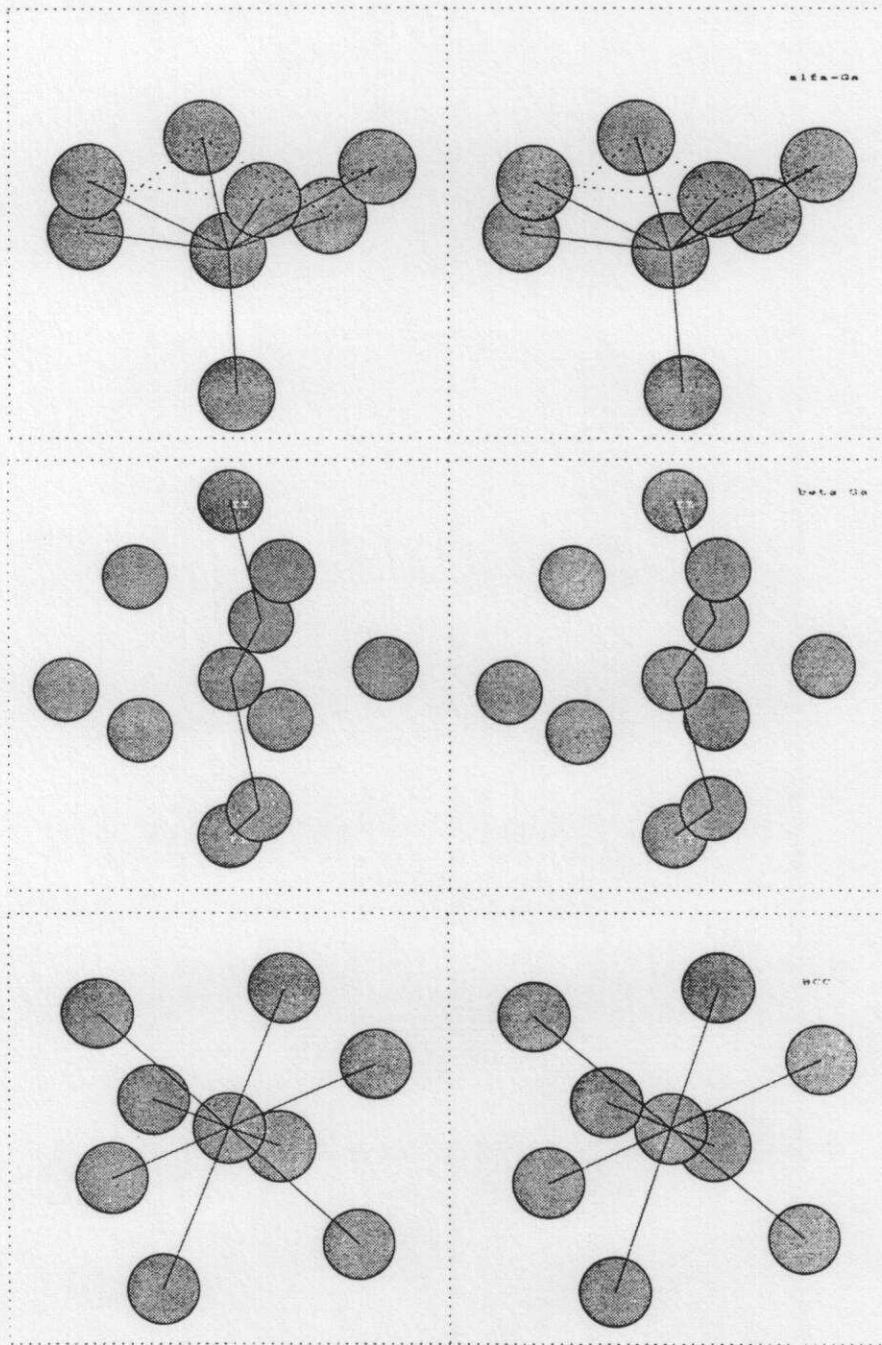


Fig. IV.3.1

Immagini stereoscopiche della struttura locale fermata al primo guscio di coordinazione del gallio. La figura in alto è la fase α , caratterizzata dalla presenza di un legame corto (atomo in basso), e da piani molto distorti formati dagli altri 6 atomi. La figura in mezzo è la fase β ; in questo caso oltre agli 8 primi vicini sono stati disegnati anche altri due atomi (II) che consentono di capire la realizzazione delle catene nel solido. La figura in basso, per confronto, mostra un'intorno simmetrico di tipo BCC.

B. Il liquido.

La conoscenza della struttura locale del gallio liquido (l-Ga) si basa essenzialmente sulle misure di diffusione di neutroni e raggi X. Il gallio liquido si differenzia decisamente dai metalli liquidi semplici descrivibili da modelli del tipo elettrone quasi-libero (Al ad esempio). Questa è una vasta classe di materiali che mostrano un fattore di struttura $S(q)$ dominato dagli effetti della parte repulsiva a corta distanza del potenziale interatomico e che quindi sono qualitativamente interpretabili come un'impaccamento denso di sfere dure. In effetti modelli di sfere dure applicati usando l'equazione di Percus-Yevick (vedi par.IV.1) sono in genere in grado di spiegare i tratti rilevanti della maggior parte della misure eseguite su metalli liquidi semplici.⁴ Quest'approccio trascura completamente la parte oscillatoria a lunga distanza del termine del potenziale, che nei metalli è importante, e deve comunque essere considerata un'approssimazione di ordine zero.

È certo comunque che molti metalli semplici mostrano un numero di coordinazione vicino a quello di massimo impacchettamento (12) e nessuna anisotropia della struttura locale. Un modello di struttura locale isotropo ed a completa coordinazione è rappresentato da un icosaedro, una struttura composta da 20 tetraedri (vedi Fig. IV.3.2). Questo tipo di struttura atomica locale è stata usata nel caso dei vetri metallici e dei quasi-cristalli e può essere un utile punto di partenza per lo studio dei metalli liquidi semplici.²⁸

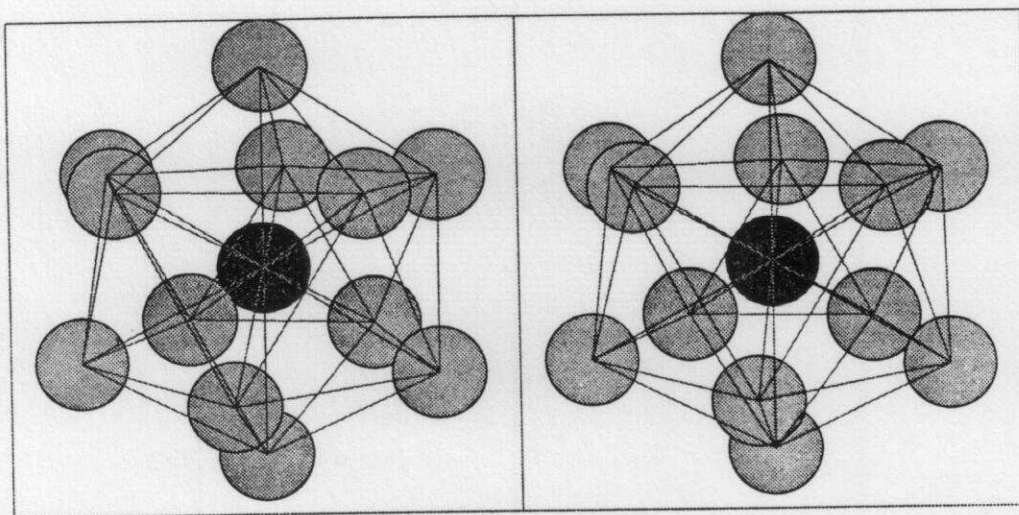


Fig. IV.3.2

Immagine stereoscopica di una struttura locale di forma icosaedrica. L'atomo centrale è indicato in nero, i dodici primi vicini in grigio.

Nel caso del gallio si trovano varie stime del numero di coordinazione, che risulta essere un numero compreso tra 9 e 10.²⁹ Inoltre il fattore di struttura mostra una spalla a più alto momento scambiato rispetto al picco principale ($\approx 3\text{\AA}^{-1}$) (vedi Fig.IV.3.3). Vi sono numerosi altri materiali che mostrano asimmetrie del primo picco principale di diffrazione (ad es. Zn,Cd) o strutture aggiuntive (ad es. Sn,Bi,Sb,Ga etc.). In questi casi si è ipotizzato che le caratteristiche di anisotropia della struttura locale proprie dei cristalli si ritrovino in parte nella fase liquida. In altre parole, specie per la classe di elementi alla quale appartiene il gallio, si possono trovare nella fase liquida anche legami di natura covalente.

Partendo dai dati di diffrazione sono state proposte molte interpretazioni dell'ordine locale. In particolare si è tentato di applicare modelli quasi-cristallini, cioè basati su un adattamento locale della struttura ordinata del cristallo. In Fig. IV.3.3, tratta dal rif. 12, è mostrato il confronto tra il fattore di struttura del l-Ga (diffusione di neutroni, $\lambda=1.133\text{\AA}$) e le simulazioni del corrispondente $S(q)$ relativo a varie forme cristalline opportunamente mediate. Nel lavoro dal quale è tratta la Fig. IV.3.3 si osserva che la struttura cristallina che dà luogo ad un fattore di struttura più simile al liquido è quella β .

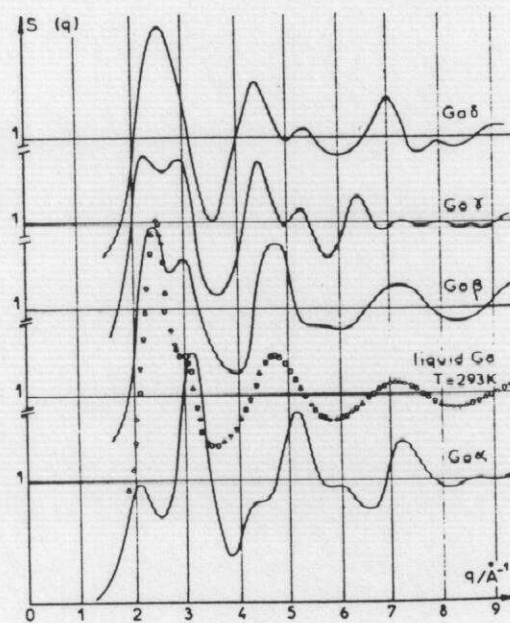


Fig. IV.3.3

Fattore di struttura misurato per il Ga liquido ($T=293\text{ K}$) confrontato con simulazioni effettuate partendo da diverse strutture cristalline (da rif.12).

Quest'affermazione può essere ulteriormente rinforzata considerando gli ulteriori lavori sperimentali di misura del fattore di struttura del liquido superraffreddato a 163 K e del solido amorfo a 4.8 K.³⁰ In effetti si vede che "congelando" la struttura è possibile riconoscere nella $S(q)$ i tratti caratteristici della fase β . Inoltre è stato osservato che cristalli di fase β si ottengono in modo estremamente facile da liquidi superraffreddati o dallo stato amorfo.³¹ Fase liquida e struttura β mostrano anche un valore molto simile di densità ($\rho_{\text{liq}} \approx 6.09 \text{ g/cm}^3$) e questo favorisce da un lato i grandi fenomeni di superraffreddamento osservati e dall'altro la cristallizzazione nella fase meno stabile a pressione ordinaria. È noto infine che in presenza di pressione esterna vengono favorite fasi cristalline più compatte mentre la temperatura di fusione tende a decrescere.^{32,33} Nonostante la vasta letteratura e la disponibilità di dati sperimentali ancora poco è noto sulla struttura locale del l-Ga. Il termine di potenziale efficace a due corpi è stato estratto da precise misure di diffusione di neutroni ($\lambda = 0.704 \text{ \AA}$, $q_{\text{max}} \approx 16 \text{ \AA}^{-1}$) non consentendo comunque un'indagine approfondita sull'esistenza delle anisotropie già menzionate. L'analisi delle misure ha comunque consentito di estrarre una funzione di distribuzione di coppia fortemente asimmetrica a 326 K.³⁴

Una prima traccia di uno schema interpretativo in chiave microscopica si ritrova nei recentissimi lavori di Gong et al.³⁵ che mettono in evidenza la *forte covalenza* presente nel gallio. In questi lavori viene usata una simulazione di Dinamica Molecolare ab-initio per 64 atomi e condizioni periodiche al contorno. La simulazione è stata eseguita a 1000 K a causa della bassa diffusività del Ga vicino alla temperatura di fusione. Si osserva un buon accordo con $g_2(r)$ ed $S(q)$ misurati con i neutroni. In particolare la spalla a $q \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ nella $S(q)$ è interpretata come una reminiscenza dei corti legami covalenti Ga_2 dovuti ai dimeri presenti nella fase α . Nel modello infatti si trovano una buona percentuale di dimeri di questo tipo e qualche catena (di tipo β) formata da alcuni atomi. Viene perciò proposto un modello a due fluidi, uno molecolare ed uno metallico, che coesistono nella fase liquida.

La rassegna qui presentata dei dati sperimentali disponibili, della fenomenologia e della teoria del gallio liquido fa capire che ancora molto lavoro è da fare nell'indagine strutturale. Vi sono suggerimenti ed alcune prove dell'esistenza di legami covalenti nel liquido ma una ricerca più accurata è necessaria per stabilire che tipo di ordine locale si instaura nel liquido, nel liquido superraffreddato e nel sistema amorfo. In questo contesto si può inserire la preziosa informazione strutturale data dalla spettroscopia d'assorbimento X che essendo sensibile alle distribuzioni a più corpi può aiutare nell'individuare più precise caratteristiche strutturali.

IV.3.2) Preparazione dell'esperimento di assorbimento di raggi X.

Misure precedenti del coefficiente d'assorbimento X vicino alla soglia K del gallio (≈ 10367 eV) hanno dimostrato che il segnale strutturale contenuto negli spettri è piuttosto debole. Per questo motivo le misure che si trovano in letteratura non soddisfano i requisiti di altissimo rapporto segnale-rumore richiesto per osservare i segnali di alta frequenza legati alle distribuzioni di più corpi o ad atomi distanti.³⁶

La necessità di ottenere un ottimo rapporto segnale-rumore obbliga ad avere la massima accuratezza nella preparazione del campione. Nel caso del gallio puro si ha bisogno di un campione dello spessore di $10\mu\text{m}$ e della massima uniformità di spessore allo scopo di ottenere il minor rumore statistico e l'assenza di distorsioni sul coefficiente di assorbimento. Uno spessore di gallio di $10\mu\text{m}$ corrisponde ad un 'salto' di soglia $J = 1.25$. La superficie sulla quale è richiesta l'uniformità di spessore corrisponde alla larghezza media del fascio di fotoni di una generica stazione sperimentale di assorbimento x (dimensioni caratteristiche 1×20 mm). Vi è anche il problema di limitare l'assorbimento di fotoni (con conseguente diminuzione di conteggi) dovuto alla cella contenente il campione.

In genere si possono preparare striscie uniformi di materiale per evaporazione in vuoto e deposizione su opportuni substrati. Per evitare fuoriuscita di liquido al momento della liquefazione si deve attuare una idonea ricopertura del campione. Nel caso dello zinco è stata in effetti adottata una procedura di questo tipo. Nel caso del gallio l'altissima temperatura di evaporazione e l'alta tensione superficiale del liquido sconsigliano l'uso di questa tecnica.

Essendo la temperatura di fusione del gallio poco superiore alla normale temperatura ambiente è piuttosto facile costruire patine di spessore uniforme e sufficientemente sottili semplicemente "spalmando" il gallio tra due superfici rigide riscaldate ed usando un separatore di opportuno spessore. Questo metodo comporta però l'uso di substrati molto sottili in modo da limitare gli effetti di assorbimento della cella portacampione. Nel caso del gallio sono state costruite celle aventi come pareti due vetrini da microscopio da $80\mu\text{m}$ e come spessore un foglio di polipropilene ($\approx 10\mu\text{m}$). La cella così concepita comporta una diminuzione di flusso dovuta all'assorbimento dei vetrini del 70% circa ($\mu(E) \cdot d \approx 1.2$) ed è piuttosto fragile.

I problemi di spessore e di solidità sono stati risolti nel caso del Ga (e anche del mercurio) utilizzando una tecnica originale, suggerita originariamente da A. Filipponi, che consiste nel preparare emulsioni finissime di Ga puro in particolari materiali ad alta viscosità. Questa tecnica, come vedremo meglio in seguito, consente di ottenere facilmente materiale liquido superraffreddato.

La preparazione dei campioni è stata attuata in questo modo:

- 1) sciogliendo una certa quantità di gallio puro (Ventron 99.99%) su di una lastra piana di vetro mantenuta a temperatura superiore a quella di fusione;
- 2) mescolando il gallio con diversi tipi di collanti a solidificazione ritardata in percentuali di volume del 2-3% di elemento puro;
- 3) polverizzando il gallio nella colla attraverso una procedura di fratturazione eseguita con spatole di plastica o plexiglas costruite appositamente (emulsione);
- 4) una volta raggiunta l'omogeneità del materiale la solidificazione della colla impedisce alle particelle di gallio di riunirsi per formare gocce più grandi.

L'esperienza ha dimostrato che i migliori risultati si ottengono usando resine epossidiche bicomponenti trasparenti. Ciò consente di mescolare il gallio con uno dei due componenti a piacimento prima di avviare il processo di solidificazione che "congela" la distribuzione di goccioline.

Il campione finale si ottiene depositando qualche grammo di materiale in appositi stampi cavi di bachelite o altri materiali plastici di spessore dell'ordine di 0.3-0.6 mm, e coprendo con fogli di acetato pressati per ottenere la desiderata omogeneità di spessore. La preparazione dei campioni di gallio per assorbimento di raggi X eseguita in questo modo consente di produrre oggetti di qualità e robustezza estremamente elevati purchè siano rispettate alcune condizioni.

1) È necessario effettuare un controllo sulla dimensione media delle goccioline; esse devono essere macroscopiche, perchè ha interesse studiare le proprietà di volume del liquido, ma sufficientemente piccole da garantire l'omogeneità di spessore che deve essere in totale di $\approx 10\mu\text{m}$ di Ga. Inoltre la distribuzione dei diametri delle goccioline non deve essere troppo larga. Per sondare la distribuzione di particelle sono stati eseguiti degli esami ottici su sottili strati dell'emulsione finale depositati su vetrini da microscopio. È evidente che una condizione necessaria per poter eseguire tali esami è l'uso di collanti trasparenti alla luce. In Fig. IV.3.4 è mostrata un'immagine, ricavata al microscopio, della distribuzione di goccioline ottenuta in questo modo. Un'analisi statistica eseguita su immagini di questo tipo ha permesso di stabilire che i migliori campioni di Ga sono caratterizzati da una distribuzione di diametri delle goccioline approssimativamente log-normale³⁷ con valori medi compresi tra 1 e $1.5\mu\text{m}$ e deviazione standard inferiore a $2\mu\text{m}$. Campioni di questo tipo soddisfano pienamente le condizioni di omogeneità richieste.

2) Ci si deve assicurare che i collanti usati non interagiscano significativamente con il Ga e che offrano un basso coefficiente di assorbimento nella regione di raggi X intorno alla soglia K del Ga. Ambedue queste condizioni sono soddisfatte con l'uso di colle a base di polimeri organici come le resine epossidiche o il silicone, purchè il diametro delle goccioline non sia tale da rendere osservabili effetti di superficie. In realtà si vede

che l'assorbimento della colla è praticamente *trascurabile* rispetto a quello del Ga nella regione dei raggi X d'interesse. Questo consente di eseguire facilmente misure di altissimo rapporto segnale-rumore.

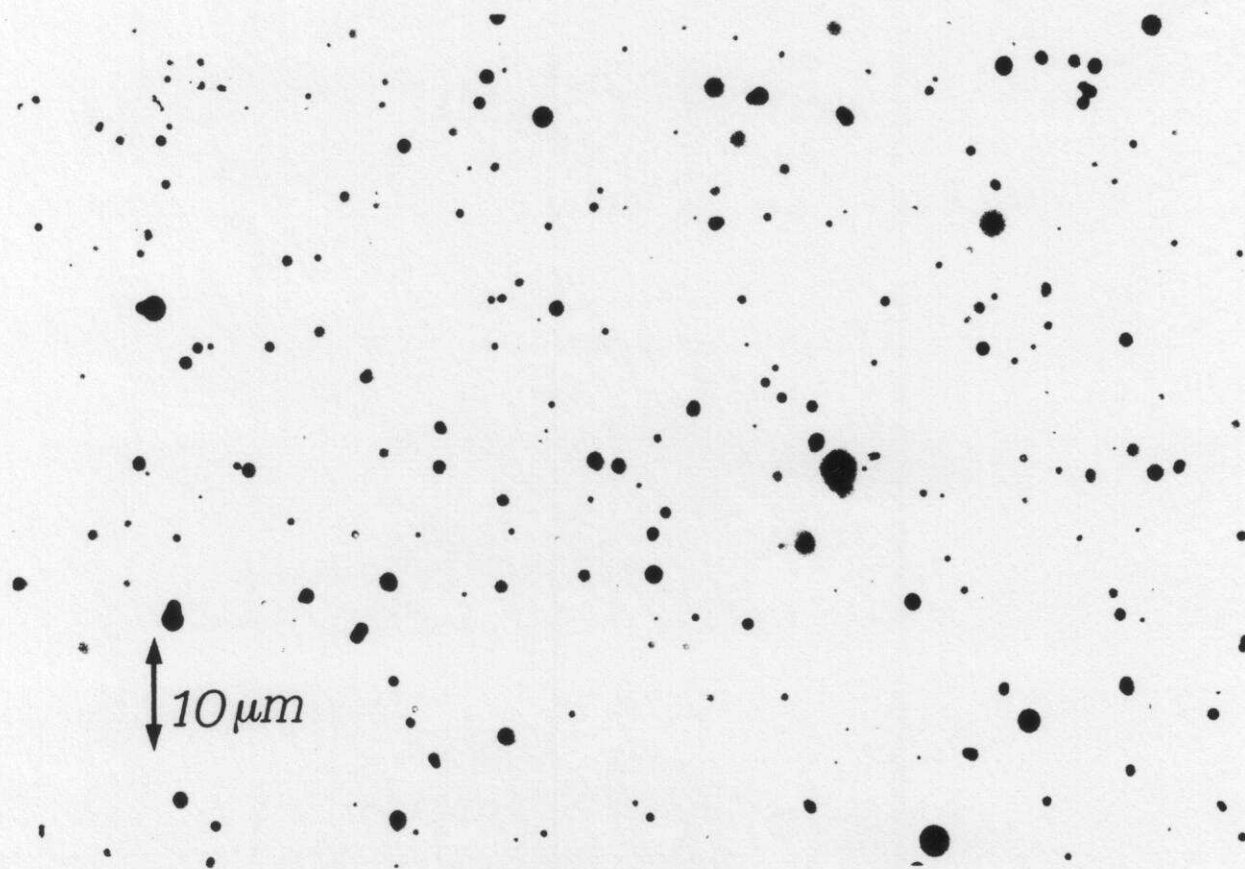


Fig IV.3.4

Immagine fotografica* ripresa al microscopio ottico di un campione preparato con la tecnica dell'emulsione descritta nel testo (caso del mercurio). La scala delle distanze è visibile nella foto.

*su cortesia del dott. A. Filipponi, L. Ottaviano e del dott. G. Chichiriccò, Università dell'Aquila, Italia.

Una serie di campioni di questo tipo è stata quindi preparata presso i laboratori dell'Università di Camerino. La statistica dei diametri delle goccioline è stata analizzata presso l'Università dell'Aquila usando un'apposita strumentazione (Quantimet 970, Cambridge Instruments). Misure dirette del 'salto' effettivo di assorbimento X, J, sono state effettuate usando l'apparecchiatura EXAFS da laboratorio della RIGAKU del Centro Grandi Apparecchiature dell'Università di Camerino. Misure EXAFS preliminari con uso di radiazione di sincrotrone sono state effettuate presso la linea di raggi X del PULS dei Laboratori Nazionali di Frascati. Sono state effettuate misure di campioni di gallio puro preparati diversamente in modo da verificare direttamente l'assenza di distorsioni del segnale strutturale.

L'esperimento finale è stato compiuto presso la linea di raggi X EXAFS 1 (D42) dell'anello di accumulazione DCI dei laboratori del L.U.R.E.. Questa linea è equipaggiata con un monocromatore Si 331 del tipo "channel-cut" che garantisce, usando una fenditura d'ingresso di 1 mm di altezza verticale, una risoluzione migliore di 4 eV a 10 KeV. La misura del flusso di fotoni incidente e trasmesso si avvale di due camere di ionizzazione nelle quali si può regolare la pressione del gas prescelto. L'anello DCI rappresenta una sorgente ideale di radiazione per questo esperimento in quanto l'alta energia dei positroni accumulati (1.85 GeV), l'adeguata corrente circolante (≈ 300 mA) e la lunga vita media del fascio (50-60 h) garantiscono la disponibilità di un flusso stabile e di altissima intensità alle energie richieste.

Le misure sono state effettuate a 5 diverse temperature utilizzando un criostato a flusso continuo di elio: 310 K, 200 K, 124 K, 80 K, 34 K. La precisione di queste temperature è dell'ordine del Kelvin, ma non può essere esclusa la presenza di un'errore sistematico di qualche Kelvin dovuto alla distanza tra la termocoppia ed il campione. Sono state effettuate anche misure a temperatura ambiente (294 K e 300 K).

Oltre ai campioni preparati con il metodo dell'emulsione, che come vedremo possono essere superraffreddati fino a bassa temperatura, è stato misurato anche un campione policristallino (fase α) alle stesse temperature (escluso 310 K). Quest'ultimo è stato preparato disponendo una goccia di gallio tra due fogli di Kapton, pressato per ottenere il corretto spessore e poi raffreddato a pressione atmosferica per consentire la solidificazione. Il campione è stato poi riportato alla temperatura di 300 K ed è risultato solido a pressione atmosferica.

Disporre di un campione cristallino è stato essenziale per verificare direttamente le proprietà del liquido superraffreddato che si ottiene con il metodo dell'emulsione. Vedremo comunque di chiarire quest'aspetto nel paragrafo successivo.

Come anticipato, le misure dei campioni preparati col metodo delle emulsioni sono caratterizzate da un'altissimo rapporto segnale-rumore. Ciò è stato ottenuto grazie alle

proprietà specifiche del campione ed all'accuratezza con la quale sono state effettuate le misure stesse. Queste sono state eseguite regolando la pressione di Argon nelle camere in modo da ottenere il minimo rumore statistico nel coefficiente di assorbimento e registrando spettri di circa 1000 punti in energia in un tempo totale di circa 3 ore. Tre diverse zone di energia sono state campionate diversamente in modo da ottenere una statistica pressochè costante nello spazio dei vettori d'onda in cui si definiscono i segnali strutturali. In tal modo è stato possibile ottenere spettri di rapporto segnale-rumore pressochè costante dell'ordine di 10^{-4} per i campioni prodotti con il metodo delle emulsioni e $8 \cdot 10^{-4}$ per il campione policristallino (vedi Fig. IV.3.5).

FILE: GAL200.DAT;1

EDGE= 10365.8	EWL= 10371.7
SLOPE= 0.352	HWL= 1.404
JUMP= 1.368	

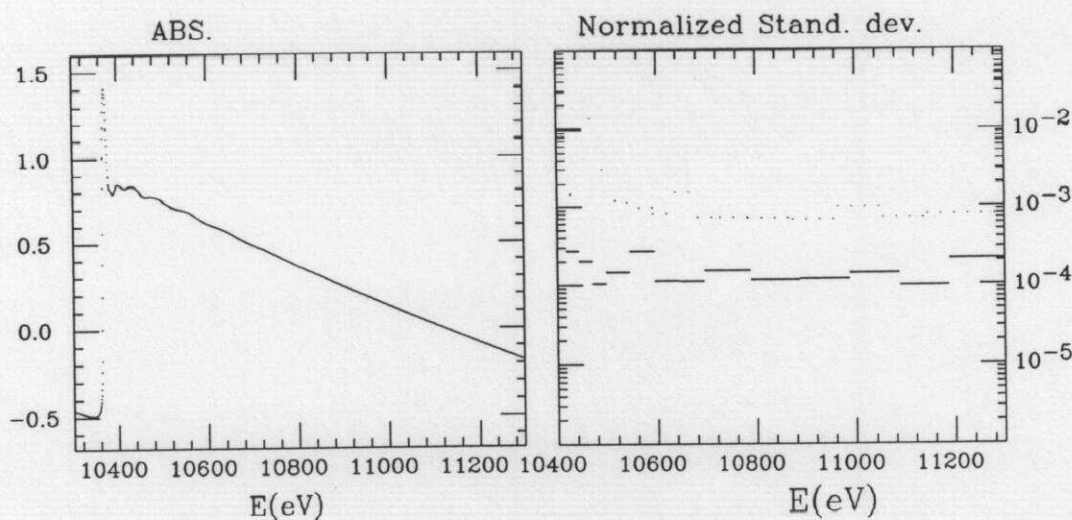


Fig. IV.3.5

La figura a sinistra mostra una misura di coefficiente di assorbimento X nell'intorno della soglia K del Ga per il liquido a 200 K. La figura di destra riporta l'errore statistico stimato sulla regione d'interesse dello spettro di Ga liquido (tratto continuo) e α -Ga (punteggiato) a 200 K.

IV.3.3) Discussione dei risultati ottenuti sul Ga. Il gallio superraffreddato.

A. Analisi qualitativa preliminare

Alcune caratteristiche degli spettri EXAFS registrati alle diverse temperature possono essere discusse qualitativamente seguendo un approccio "sperimentale" e senza ricorrere a calcoli "ab-initio" dei contributi propri di diffusione multipla.

Una prima osservazione riguarda il confronto con le precedenti misure eseguite con diffusione di neutroni o di raggi X. Nel migliore dei casi¹⁷ le misure della $S(q)$ sono caratterizzate da: un rumore statistico confrontabile con quello degli spettri EXAFS qui presentati; un'estensione in un intervallo di momenti scambiati $0-16 \text{ \AA}^{-1}$. Quest'ultimo è da confrontarsi con il corrispondente intervallo utile dell'EXAFS che è dato da $(2-a/\langle R \rangle)\Delta k$, dove a rappresenta il termine lineare dello sviluppo dello spostamento di fase ed $\langle R \rangle$ è la lunghezza media del primo guscio (il fattore 2 viene dal fatto che la lunghezza rilevante per i cammini a due corpi è quella del cammino di diffusione $2R$). Nel caso del gallio si ha $a/\langle R \rangle \approx 0.3$ perciò gli spettri EXAFS qui presentati, che coprono un intervallo di vettori d'onda utile $2-16 \text{ \AA}^{-1}$, coprono quindi una zona corrispondente a $3.5-27 \text{ \AA}^{-1}$ nella $S(q)$. Si vede così che gli spettri EXAFS qui presentati possono veramente rappresentare una sorgente di informazione complementare, ed altrettanto affidabile, di quella ottenibile con la diffrazione.

Una caratteristica generale del termine strutturale

$$\chi = \frac{\alpha(E) - S(E) - \alpha_{\text{add}}(E)}{I\sigma_0(E)}$$

estratto dagli spettri $\alpha(E)$ usando solo funzioni lisce in energia $S(E)$ e σ_0 (vedi par. II.3.5) è l'esistenza di distorsioni dell'oscillazione in particolari zone dello spettro. Queste distorsioni sono più evidenti nello spettro del liquido, che è caratterizzato dal mostrare un segnale strutturale molto basso (1% per valori di vettore d'onda intorno a 5 \AA^{-1}). In Fig. IV.3.6 è mostrato il segnale χ che si ottiene nel caso del liquido a 310 K (curva a): esso manifesta delle variazioni di ampiezza e delle piccole distorsioni dell'oscillazione principale dovuta ai primi vicini che si ritrovano nella trasformata di Fourier sotto forma di contributi a bassissima frequenza. Questi contributi non possono avere origine strutturale.

Introducendo il contributo dovuto all'apertura di canali di eccitazione addizionali $\alpha_{\text{add}}(E)$ è possibile rimuovere efficacemente queste distorsioni. Come nei casi precedenti che riguardano il silicio (vedi cap. II e par. IV.2) questi canali ulteriori di fotoassorbimento sono dovuti al contributo alla sezione d'urto dei processi di eccitazione di due elettroni.

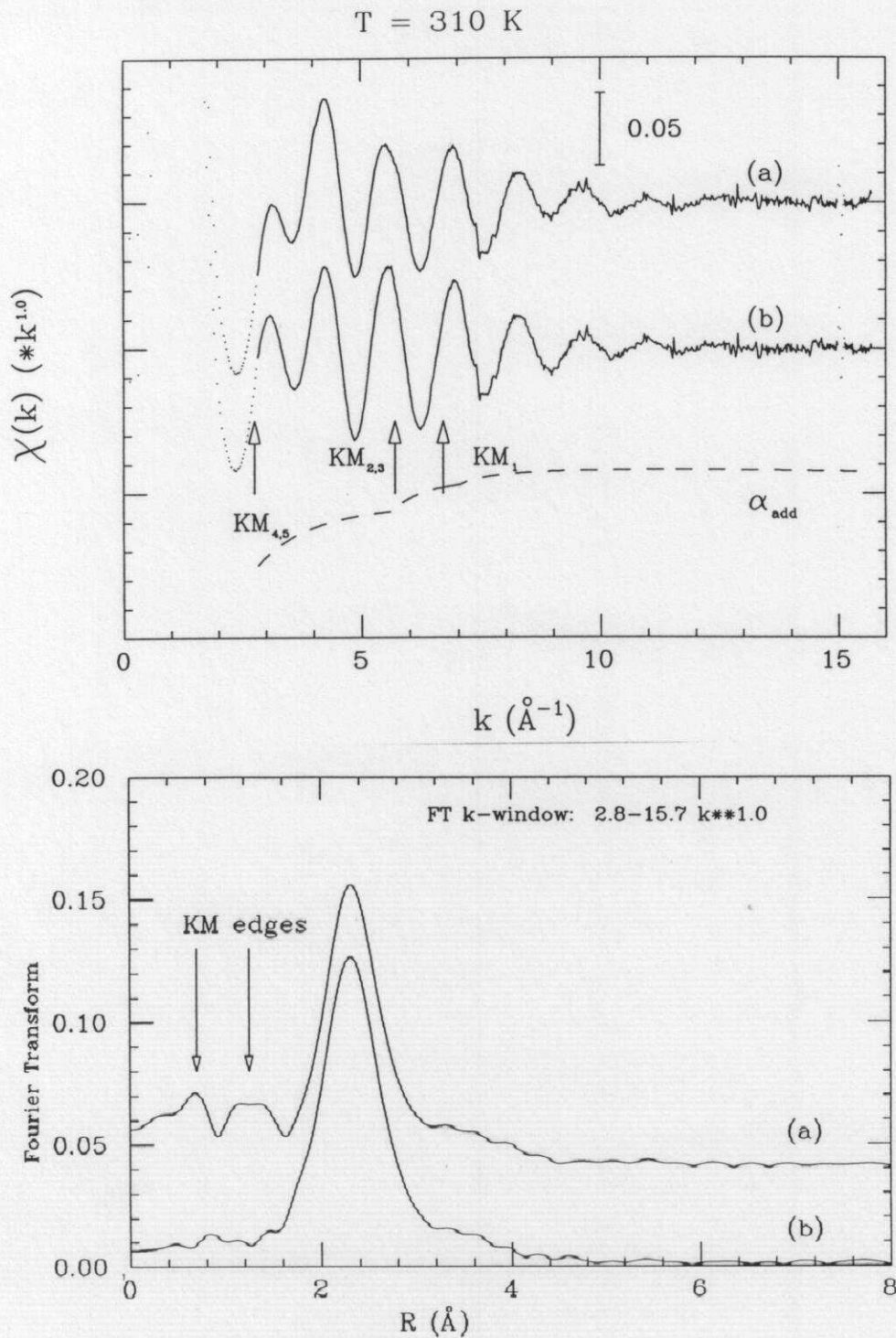


Fig. IV.3.6

La figura in alto mostra il segnale strutturale estratto dalla misura a $T=310$ K. La curva (a) è stata estratta usando un fondo polinomiale e normalizzazione idrogenoide. La curva (b) tiene conto del cambiamento di pendenza (curva in basso α_{add}) dovuto all'apertura dei canali di eccitazione di due elettroni descritti dalle frecce.

La figura in basso mostra la trasformata di Fourier delle curve presentate nella figura soprastante. Nella curva (a) sono visibili i contributi di bassa frequenza dovuti ai canali d'eccitazione KM che sono stati rimossi nella curva (b). Contributi più deboli di alta frequenza sono osservabili in ambedue gli spettri nella regione 3-4 Å.

L'energia di soglia e la forma di questi contributi non è calcolabile con precisione allo stato attuale delle ricerche (vedi par. I.5.2). Purtroppo una prima approssimazione è di considerare l'energia necessaria ad eccitare altri elettroni legati nell'atomo ionizzato eguale a quella necessaria a fotoionizzare gli elettroni appartenenti allo stesso "guscio" dell'atomo seguente nella tavola periodica ($Z+1$). Nella regione d'interesse per l'EXAFS compaiono allora solo tre contributi principali dovute alle soglie del tipo KM. In particolare, in base alla degenerazione dello stato iniziale, ci si aspetta di trovare un contributo piuttosto importante per la soglia $KM_{4,5}$ (transizioni dagli stati $1s,3d$), e dei contributi gradualmente meno vistosi per le soglie $KM_{2,3}$ (stati $1s,3p$) e KM_1 (stati $1s,3s$). In approssimazione $Z+1$ e trascurando effetti di spin-orbita si trovano le seguenti energie di soglia (riferite a quella principale K): $E(KM_{4,5}) \approx 29$ eV, $E(KM_{2,3}) \approx 123$ eV, $E(KM_1) \approx 160$ eV. Trasposte nello spazio dei vettori d'onda ci si aspetta di trovare queste soglie a $k \approx 2.8, 5.7, 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ (vedi frecce nella figura Fig. IV.3.6).

Usando una funzione α_{add} a scalini del tipo mostrato in Fig. IV.3.6 si tiene conto del cambiamento di pendenza dovuto all'apertura di questi canali e si ottiene un termine strutturale χ (curve b) in cui sono stati soppressi i contributi non strutturali.

L'estrazione del termine strutturale degli spettri misurati in funzione della temperatura consente di avere un ampio quadro della situazione. In Fig. IV.3.7 è mostrata la trasformata di Fourier dei segnali χ sperimentali per i campioni prodotti con il metodo dell'emulsione (a) e per il campione cristallino (b). Questa, in prima approssimazione e considerando lo spostamento dei picchi dovuto ai "phase-shift", presenta delle strutture in corrispondenza delle distanze interatomiche. È evidentissima la differenza di comportamento dei due campioni in funzione della temperatura, che riflette sostanziali diversità nell'ordine locale. La prima cosa da notare è la differenza nelle intensità assolute del segnale (le trasformate di Fourier sono eseguite nello stesso intervallo $2.8-15.7 \text{ \AA}^{-1}$ e con lo stesso peso). Il campione cristallino mostra un picco dovuto ai primi vicini quasi tre volte più intenso per temperature vicino a quella ambiente e oltre cinque volte a 34 K. Ciò non è dovuto a cambiamenti nel numero di primi vicini ma ad un diverso livello di ordine strutturale locale nei due campioni. Com'è noto l'effetto principale del disordine è di attenuare il segnale strutturale specialmente nella regione di alti vettori d'onda.

Si deduce perciò che il campione preparato con il metodo delle emulsioni rimane disordinato anche sotto la temperatura di solidificazione sotto forma di un liquido superraffreddato. Il graduale "congelamento" dell'ordine locale produce l'aumento dei segnali ad alta frequenza che sono legati ad atomi più distanti ed alle distribuzioni di più

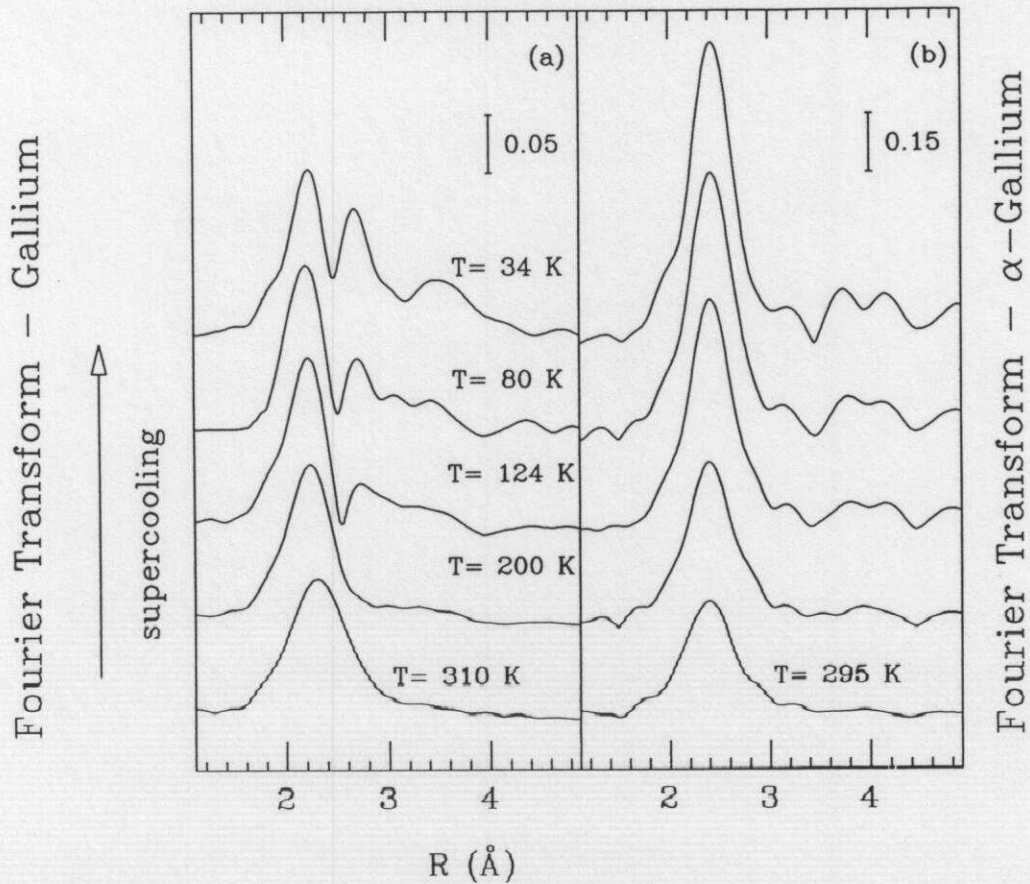


Fig. IV.3.7

Trasformata di Fourier del segnale strutturale per i campioni di Gallio misurati in questo lavoro. A sinistra è riportato in funzione della temperatura l'andamento del campione preparato con il metodo delle emulsioni (a). A destra l'analogo andamento per un campione policristallino (b).

di due atomi. Vedremo che l'ipotesi di superraffreddamento del liquido è suffragata dai risultati di numerose ricerche precedenti. Ciò che si nota in particolare è l'esistenza di una separazione delle distanze di primo vicino in almeno due gusci distinti che nella fase cristallina è invece assente (il segnale dovuto all'atomo del dimero nella fase α si presenta come un'asimmetria del picco principale a bassi R).

È possibile mettere in evidenza l'esistenza di un segnale ad alta frequenza anche nel liquido in equilibrio termodinamico. In Fig. IV.3.8 è mostrato lo spettro sperimentale confrontato con la parte di segnale a bassa frequenza che spiega il picco principale della trasformata di Fourier. Sottraendo quest'ultimo segnale dallo spettro sperimentale si ottiene il contributo ad alta frequenza cercato (curva in basso della Fig. IV.3.8). Esso dà un contributo ben al di sopra del rumore statistico sino a $k \approx 6 \text{ \AA}^{-1}$ e contiene una notevole quantità d'informazione strutturale.

Andare oltre nell'analisi strutturale allo scopo di estrarre informazioni quantitative richiede comunque l'uso di strumenti più sofisticati. Nel seguito presentiamo i risultati preliminari ottenuti applicando il metodo d'analisi GNXAS presentato in questa tesi.

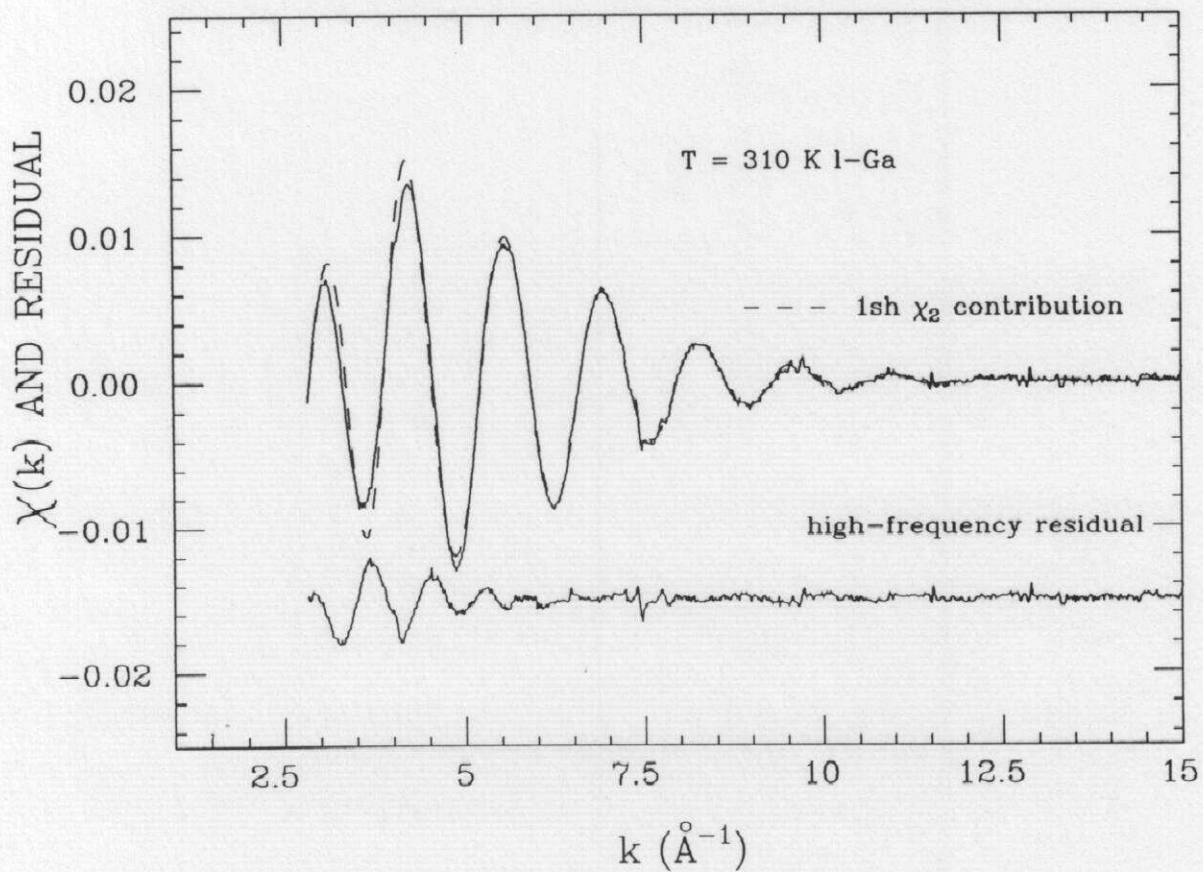


Fig. IV.3.8

Segnale strutturale $\chi(k)$ ricavato per il campione liquido a 310 K confrontato con la componente di bassa frequenza (tratteggiata). La differenza tra le due curve (in basso) contiene soltanto frequenze più elevate contenute nello spettro sperimentale del liquido.

B. Analisi del cluster

Come si è visto, tutte le informazioni sperimentali che si hanno a disposizione fanno pensare che il gallio liquido a pressione ordinaria non sia descrivibile in termini di una struttura locale isotropa ad alto impacchettamento. Questo si inferisce dal basso numero di coordinazione, dalla discussione delle precedenti misure di neutroni ed in parte anche dal risultato mostrato in Fig.IV.3.7 sul liquido superraffreddato.

In accordo col metodo generale suggerito nel cap.II, si può tentare di partire da una delle strutture cristalline proprie del gallio per poi affrontare, mediante il fit con i dati sperimentali, la procedura di affinamento del modello.

L'analisi qualitativa dei dati sperimentali suggerisce che la struttura di tipo α non sia adatta a descrivere il liquido specialmente nello stato metastabile superraffreddato, in quanto non vi è traccia evidente di dimeri di lunghezza intorno a 2.45 Å. Trasformate di Fourier con presenza di due picchi distinti a distanze 2.6-3 Å (tenendo conto del phase-shift) fanno piuttosto pensare ad una struttura locale più simile a quella β già introdotta.

In questo spirito sono stati calcolati i segnali "propri" a due ed a tre corpi (vedi cap.II) delle due strutture modello. Vista l'alta complessità di queste strutture è stato introdotta una media delle configurazioni di perimetro totale compreso in una tolleranza di 0.1 Å. Questo riduce considerevolmente il numero di "picchi" delle distribuzioni senza rinunciare ad importanti dettagli strutturali.

I risultati di quest'analisi delle strutture sono riportati nella Tab. IV.3.2 per la struttura α e nella Tab. IV.3.3 per quella β . In queste tabelle sono riportate alcune informazioni sui "picchi" della funzione di distribuzione a due ed a tre corpi nelle due strutture, calcolati usando i criteri esposti nel cap. II. La classificazione dei picchi della g_2 è stata fermata ad una distanza limite di 5.8 Å (struttura β) e 5 Å (struttura α). Per le configurazioni a tre corpi sono presentati tutti i picchi di semiperimetro $\langle R \rangle = (R_1 + R_2 + R_3)/2$ inferiore a 5 Å per ambedue le strutture ($\langle R \rangle$ rappresenta la frequenza dominante del contributo a tre corpi). Nel caso della struttura β sono stati riportati anche alcuni picchi ulteriori della g_3 che danno luogo a segnali EXAFS non trascurabili. Sono riportate nelle tabelle, oltre alle coordinate geometriche ed alla molteplicità, anche altre informazioni più direttamente collegate al calcolo dei "segnali propri" a tre corpi che compongono il termine strutturale EXAFS. Trattandosi di sistemi periodici si deve infatti considerare il fatto che ad una stessa configurazione geometrica possono essere collegati diversi "segnali propri" $\gamma^{(n)}$ dovuti alla diversa posizione che assume l'atomo fotoassorbitore nel triangolo. Nel cap. II si è visto che per trattare questo problema è stato introdotto il concetto di permutazioni dell'atomo fotoassorbitore. Essendo questo il caso di un sistema monoatomico si avranno in

α -Ga

Picchi g_n	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$	$\langle R \rangle$	permut.	Tab. η	Molteplicità	segnali $\gamma^{(n)}$
$g_2^{(1)}$	2.432						1	$\gamma^{(2)}_1$
$g_2^{(2)}$	2.740						6	$\gamma^{(2)}_2$
$g_2^{(3)}$	3.714					<- $g_3^{(2)}$	2	$\gamma^{(2)}_3$
$g_2^{(4)}$	3.943					<- $g_3^{(3)}$	4	$\gamma^{(2)}_4$
$g_2^{(5)}$	4.115					<- $g_3^{(4)}$	2	$\gamma^{(2)}_5$
$g_2^{(6)}$	4.464					<- $g_3^{(5)}$	9	$\gamma^{(2)}_6$
$g_2^{(7)}$	4.650					<- $g_3^{(6)}$	2	$\gamma^{(2)}_7$
$g_2^{(8)}$	4.822					<- $g_3^{(7)}$	2	$\gamma^{(2)}_8$
$g_3^{(1)}$	2.740	2.740	60.0	4.1	1		6	$\gamma^{(3)}_{1-P1}$
$g_3^{(2)}$	2.740	2.740	85.3	4.6	1		2	$\gamma^{(3)}_{2-P1}$
					2	-> $g_2^{(3)}$	4	$\gamma^{(3)}_{2-P2}$
$g_3^{(3)}$	2.432	2.740	99.2	4.6	1		3	$\gamma^{(3)}_{3-P1}$
					2	-> $g_2^{(4)}$	3	$\gamma^{(3)}_{3-P2}$
					3		3	$\gamma^{(3)}_{3-P3}$
$g_3^{(4)}$	2.432	2.740	105.3	4.6	1		3	$\gamma^{(3)}_{4-P1}$
					2	-> $g_2^{(5)}$	3	$\gamma^{(3)}_{4-P2}$
					3		3	$\gamma^{(3)}_{4-P3}$
$g_3^{(5)}$	2.432	2.740	119.2	4.8	1		2	$\gamma^{(3)}_{5-P1}$
					2	-> $g_2^{(6)}$	2	$\gamma^{(3)}_{5-P2}$
					3		2	$\gamma^{(3)}_{5-P3}$
$g_3^{(6)}$	2.740	2.740	116.0	5.0	1		2	$\gamma^{(3)}_{6-P1}$
					2	-> $g_2^{(7)}$	4	$\gamma^{(3)}_{6-P2}$
$g_3^{(7)}$	2.432	2.740	137.5	5.0	1		1	$\gamma^{(3)}_{7-P1}$
					2	-> $g_2^{(8)}$	1	$\gamma^{(3)}_{7-P2}$
					3		1	$\gamma^{(3)}_{7-P3}$

Tab. IV.3.2

Definizione delle configurazioni rilevanti a due ed a tre corpi nel caso della struttura α del Ga (vedi testo).

β -Ga

Picchi g_n	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$	$\langle R \rangle$	permut.	Tab. η	Molteplicità	segnali $\gamma^{(n)}$
$g_2(1)$	2.681						2	$\gamma^{(2)}_1$
$g_2(2)$	2.880						6	$\gamma^{(2)}_2$
$g_2(3)$	3.170					$\leftarrow g_3(1)$	2	$\gamma^{(2)}_3$
$g_2(4)$	3.950					$\leftarrow g_3(4)$	4	$\gamma^{(2)}_4$
$g_2(5)$	4.306					$\leftarrow g_3(5)$	8	$\gamma^{(2)}_5$
$g_2(6)$	5.005					$\leftarrow g_3(7)$	4	$\gamma^{(2)}_6$
$g_2(7)$	5.284					$\leftarrow g_3(8)$	14	$\gamma^{(2)}_7$
$g_2(8)$	5.800					$\leftarrow g_3(15)$	2	$\gamma^{(2)}_8$
$g_3(1)$	2.681	2.681	72.50	4.27	1		1	$\gamma^{(3)}_{1-P1}$
					2	$\rightarrow g_2(3)$	2	$\gamma^{(3)}_{1-P2}$
$g_3(2)$	2.880	2.880	60.00	4.32	1		6	$\gamma^{(3)}_2$
$g_3(3)$	2.880	2.880	67.10	4.32	1		4	$\gamma^{(3)}_{3-P1}$
					2		4	$\gamma^{(3)}_{3-P2}$
					3		4	$\gamma^{(3)}_{3-P3}$
$g_3(4)$	2.880	2.681	90.00	4.76	1		4	$\gamma^{(3)}_{4-P1}$
					2	$\rightarrow g_2(4)$	4	$\gamma^{(3)}_{4-P2}$
					3		4	$\gamma^{(3)}_{4-P3}$
$g_3(5)$	2.880	2.681	101.40	4.93	1		4	$\gamma^{(3)}_{5-P1}$
					2	$\rightarrow g_2(5)$	4	$\gamma^{(3)}_{5-P2}$
					3		4	$\gamma^{(3)}_{5-P3}$
$g_3(7)$	2.880	2.880	120.70	5.38	1		4	$\gamma^{(3)}_{7-P1}$
					2	$\rightarrow g_2(6)$	8	$\gamma^{(3)}_{7-P2}$
$g_3(8)$	2.681	2.880	143.70	5.36	1		8	$\gamma^{(3)}_{8-P1}$
					2	$\rightarrow g_2(7)$	4	$\gamma^{(3)}_{8-P2}$
					3		4	$\gamma^{(3)}_{8-P3}$
$g_3(15)$	2.880	2.880	180.00	5.80	1		8	$\gamma^{(3)}_{15-P1}$
					2	$\rightarrow g_2(8)$	4	$\gamma^{(3)}_{15-P2}$

Tab. IV.3.3

Definizione delle configurazioni rilevanti a due ed a tre corpi nel caso della struttura β del Ga (vedi testo).

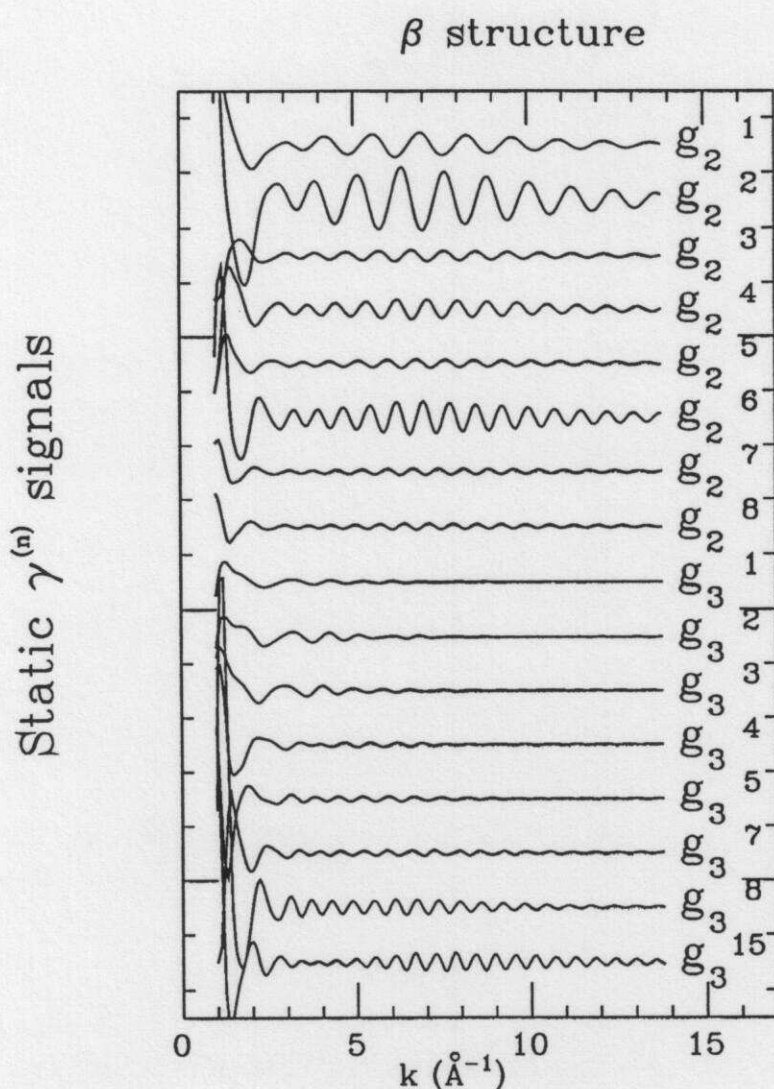


Fig. IV.3.9

Segnali $\gamma^{(n)}$ calcolati in base alle coordinate dei picchi delle funzioni di distribuzione a due e a tre corpi indicate in Tab. IV.3.3. I segnali efficaci $\eta^{(3)}$ si definiscono sommando al termine $\gamma^{(3)}$ il contributo di ordine più basso nella gerarchia indicato in Tab. IV.3.3. In uno spettro reale la media configurazionale, la vita media del livello eccitato e la risoluzione sperimentale attenuano sensibilmente tutti questi contributi, specie quelli di più alta frequenza.

generale tre permutazioni distinte (triangolo scaleno), ma in presenza di particolari simmetrie si potrà avere una riduzione del numero di permutazioni (2 per un triangolo isoscele, 1 per un triangolo equilatero). Nelle tabelle sono perciò indicate le permutazioni dell'atomo fotoassorbitore numerandole in modo che la permutazione 2

descrive lo scambio del primo atomo e del secondo atomo (definiti dalla distanza di legame R_1) e la permutazione 3 descrive lo scambio del primo atomo e del terzo (definito dalla distanza di legame R_2).

Un'altra informazione che consente di semplificare l'analisi successiva è data dalla relazione gerarchica che esiste tra particolari configurazione a tre corpi ed a due corpi. Di fatto un "picco" della g_2 può essere parametrizzato sfruttando le tre coordinate geometriche del picco g_3 più alto nella gerarchia. Ciò consente di definire un segnale efficace η che dipende dalle coordinate della g_3 e che include il contributo a due corpi. L'utilità di calcolare il segnale g_2 tramite le coordinate della g_3 consiste nel fatto che per "cluster" sufficientemente piccoli è sufficiente conoscere le distanze di primo vicino e gli angoli caratteristici per definire tutti i segnali. Questo si può generalizzare a tutti gli ordini arrivando ad una descrizione completa di qualsiasi "cluster". Perciò, a fissata geometria, l'affinamento del modello consiste anzitutto nella determinazione precisa delle distanze di primo vicino. Le altre distanze caratteristiche riscalano in funzione della geometria. La colonna indicata da η definisce le relazioni gerarchiche tra le configurazioni.

Usando il programma GNXAS sono stati calcolati tutti i segnali propri $\gamma^{(n)}$ od $\eta^{(n)}$ indicati nelle Tab. IV.3.2 e IV.3.3. I phase-shifts δ_ℓ sono stati calcolati sino ad $\ell=20$ in considerazione dell'estensione in energia degli spettri sperimentali. È stato usato un potenziale complesso (Hedin-Lunqvist, cfr. cap.I) e raggi di Muffin-Tin pari al 90% del raggio di tangenza.

In Fig. IV.3.9 è riportato il risultato del calcolo di tutti i contributi "propri" riportati in Tab. IV.3.3 (struttura β). Il disordine strutturale attenua moltissimo il segnale totale χ ad alti valori del vettore d'onda k , sia nel sistema disordinato che in quello cristallino prossimo alla fusione. Si vede perciò che è possibile ridurre ancora molto il numero di contributi distinti da considerare per l'analisi effettiva dei dati sperimentali.

C. Discussione dei risultati

Un modello di struttura ortorombica di tipo α è in grado di spiegare lo spettro EXAFS a 295 K del campione di gallio policristallino misurato ai laboratori di luce di sincrotrone del L.U.R.E.. In Fig. IV.3.10 sono confrontati lo spettro misurato e quello calcolato a partire dal modello descritto nella sezione precedente. Lo spettro calcolato ha un "taglio" in frequenza a 4.2 \AA , vale a dire che sono inclusi i contributi dovuti ai primi 5 picchi della g_2 ed al primo picco della g_3 (vedi Tab. IV.3.2).

Gli ultimi due picchi della g_2 , relativi a distanze interatomiche molto vicine tra loro, sono stati conglobati in un unico picco efficace (chiamato qui $\eta_3^{(3)}$).

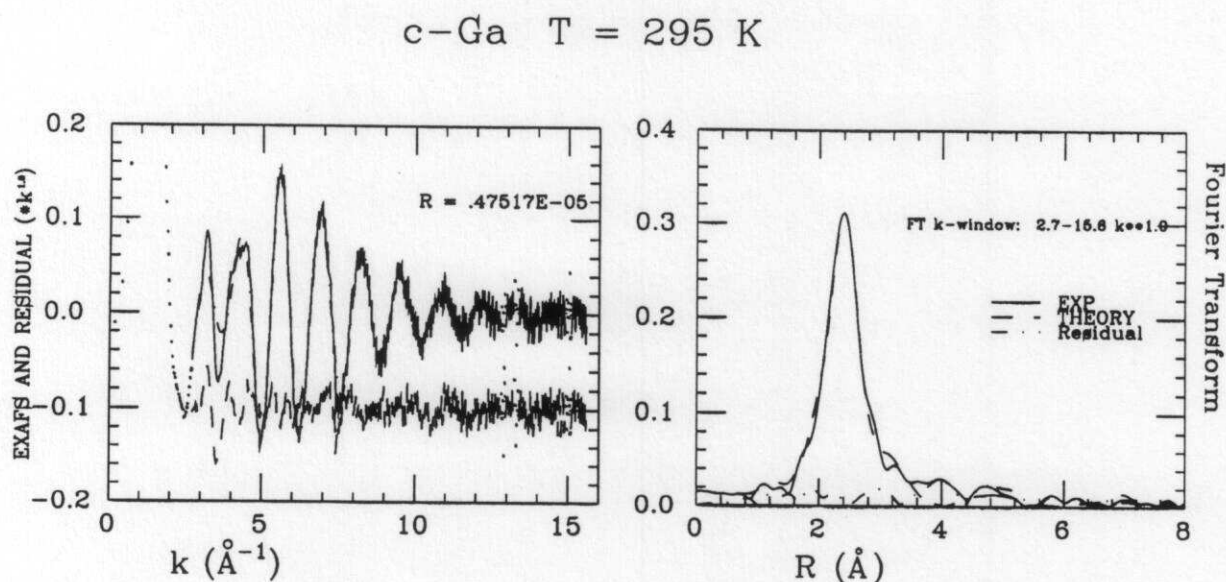

Fig. IV.3.10

Figura a sinistra: confronto tra spettro EXAFS (soglia K) di un campione di gallio policristallino e simulazione eseguita con "frequenza" limite 4.2 Å. La curva in basso è lo spettro differenza che contiene frequenze più alte.

Figura a destra: trasformate di Fourier degli spettri della figura a lato.

Picchi g_n /par. strutt.	$g_2(1)$ [$\gamma^{(2)}_1$]	$g_2(2)$ [$\gamma^{(2)}_2$]	$g_2(3)$ [$\eta^{(3)}_2$]	$\langle g_2(4)+g_2(5) \rangle$ [$\eta^{(3)}_3$]	$g_3(1)$ [$\gamma^{(3)}_1$]
R(Å)	2.51(2)	2.72 (1)	3.78 (2)	3.78 (3)	
σ^2 (10^{-3}Å^2 o ($^\circ$) ²)	6.4 (6)	9.9 (8)	28 (4)	37 (9)	10 (2)
θ ($^\circ$)					60.
β	-	0.3 (1)	-	-	-

Tab. IV.3.4

Parametri strutturali derivati dal fit dello spettro del campione di Ga policristallino registrato alla temperatura di 295 K (vedi testo). Per chiarezza, sotto ai picchi delle funzioni di distribuzione sono indicati i "segnali propri" corrispondenti. La struttura modello è α -Ga.

I risultati del fit sono riportati in Tab. IV.3.4 e sono in sostanziale accordo con quello che ci si aspetta per una struttura di tipo α . Si noti che questi dati fanno pensare ad una riduzione della differenza tra le distanze dei primi vicini della struttura nell'intorno del punto di fusione (la misura è effettuata 8 K al di sotto di tale temperatura). In particolare la distanza propria del dimero si trova abbastanza allargata. Nel fit sono stata anche considerati effetti non-gaussiani nella distribuzione $g_2^{(2)}$ introducendo anche i termini dovuti al terzo cumulante attraverso il parametro $\beta_2^{(2)}$ (vedi par. II.2.4). Il fatto che la distribuzione si discosti da quella puramente gaussiana è da aspettarsi in quanto le vibrazioni vicino alla temperatura di fusione non possono più essere descritte in approssimazione armonica. Effetti analoghi sono stati osservati ad esempio nello zinco da Crozier et al..³⁸

In Fig. IV.3.11 sono riportati i segnali "propri" che compongono il termine strutturale dell'EXAFS χ . Come si vede oltre ai grandi segnali dovuti ai primi vicini ci sono dei contributi a più alta frequenza dovuti sia a termini a due corpi che alla tipica configurazione a triangolo equilatero legata al primo picco della g_3 .

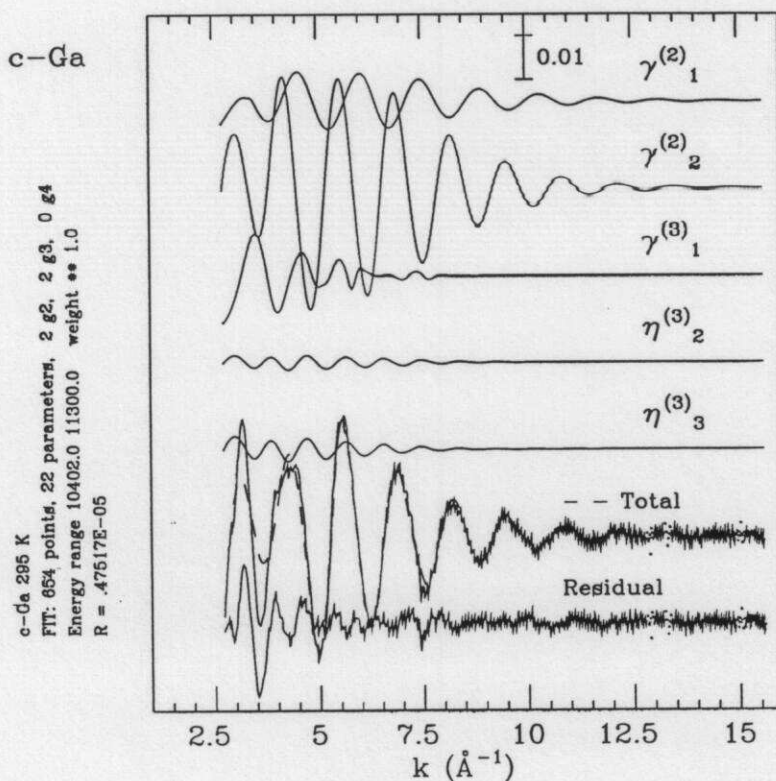


Fig. IV.3.11

Contributi "propri" di diffusione multipla al segnale totale EXAFS calcolato (curva tratteggiata). Il confronto con il termine strutturale χ misurato a 295 K (curva con rumore statistico) mostra l'esistenza di un residuo a più alta frequenza dovuto ai contributi di ordine più elevato e/o ad atomi più distanti.

Le misure a bassa temperatura del cristallo sono ancora in corso di analisi in quanto vi è una maggiore presenza di alte frequenze nello spettro, ovverosia di un contributo maggiore dovuto ad atomi più distanti. Questo rende più intricata l'analisi dei dati sperimentali. I risultati preliminari indicano però che non è facile individuare il segnale dovuto ai legami più stretti (2.43 Å) anche nelle misure a temperatura più bassa. Questo fa pensare che essi siano caratterizzati da una distribuzione di distanze piuttosto larga. Inoltre le strutture presenti nell'intorno delle soglie KM risultano rinforzate a bassa temperatura, un fatto che potrebbe essere connesso con l'aumentare del contributo dei segnali di alta frequenza nella zona centrale dello spettro o anche con l'esistenza di una "struttura fine" delle doppie eccitazioni. Quest'effetto è visibile anche nei dati a bassa temperatura dei campioni preparati col metodo delle emulsioni.

Nel caso del campione preparato con il metodo delle emulsioni la procedura di "fit" rivela una struttura locale completamente diversa. In Fig. IV.3.12 è riportato il confronto tra simulazione (curva tratteggiata) e termine strutturale χ misurato per il liquido a 310 K. Si noti come il segnale strutturale del liquido risulti più debole di quello del sistema policristallino corrispondente.

1-Ga T = 310 K

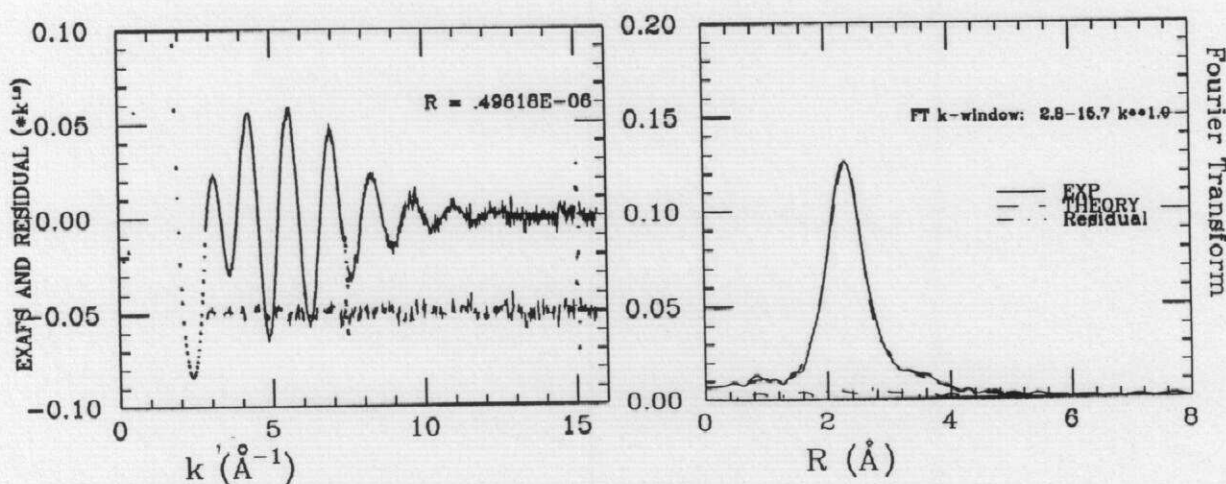


Fig. IV.3.12

Figura a sinistra: confronto tra spettro EXAFS (soglia K) di un campione di gallio liquido preparato con il metodo delle emulsioni e simulazione eseguita con "frequenza" limite di circa 6 Å (T=310 K). La curva in basso è lo spettro differenza che contiene praticamente il solo rumore statistico. Si noti il bassissimo rumore statistico in rapporto alla scala (espansa di un fattore 2 rispetto a Fig. IV.3.10). Lo spettro del liquido è caratterizzato da una più bassa intensità del segnale.

Figura a destra: trasformate di Fourier degli spettri della figura a lato. Oltre al picco dominante dovuto alla distanza dei primi vicini, esiste una visibile distribuzione di altre frequenze nella regione 3-4 Å.

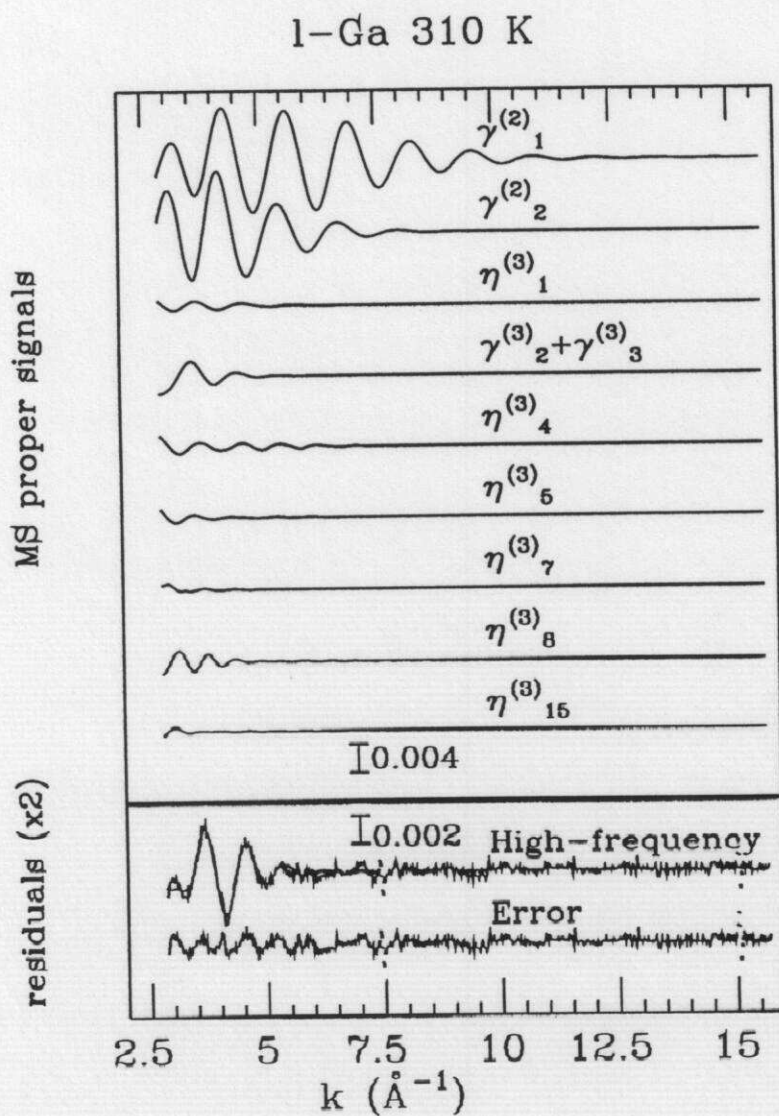
Come si vede in Fig. IV.3.12 l'accordo tra segnale calcolato e dati sperimentali è molto buono sia nello spettro in funzione del vettore d'onda che nella trasformata di Fourier. Il calcolo è stato eseguito partendo dal segnale modello della struttura β presentato nella sezione precedente. Sono stati inclusi nel segnale modello tutti i segnali propri descritti in Tab. IV.3.3. In Tab. IV.3.5 sono riportati i parametri strutturali determinati dal fit, che sono in buon accordo con una struttura locale simile a quella β . La molteplicità di ciascun picco è stata fissata al valore teorico. Alcuni segnali "propri" sono risultati trascurabili e non vengono perciò riportati. I picchi $g_3^{(2)}$ e $g_3^{(3)}$ danno luogo a segnali propri molto simili che sono stati mediati in un unico segnale efficace.

I parametri strutturali che si misurano con maggiore precisione sono naturalmente le distanze R_1 ed R_2 e le corrispettive varianze (picchi $g_2^{(1)}$ e $g_2^{(2)}$ della funzione di distribuzione di coppia). Questi parametri "regolano" i contributi dominanti allo spettro EXAFS e sono perciò misurati efficacemente in tutto l'intervallo di vettori d'onda disponibile. Il contributo dei segnali associati a questi parametri è visibile nelle prime due curve in alto di Fig. IV.3.13, che spiegano completamente il segnale sperimentale da $k=7 \text{ \AA}^{-1}$ in poi. Si può notare quanto sia diversa la forma del segnale dal caso del Ga cristallino mostrato in precedenza.

l-Ga (310 K)						
Picchi g_n /par. strutt.	$g_2^{(1)}$	$g_2^{(2)}$	$g_3^{(1)}$	$\langle g_3^{(2)+}$ $g_3^{(3)} \rangle$	$g_3^{(4)}$	$g_3^{(5)}$
R (Å)	2.696 (7)	2.792 (9)	[3.23]		[4.01]	[4.17]
θ (°)			74 (3)	60 (1)	94 (1)	99 (2)
σ^2 ($10^{-2} \text{ \AA}^2 \text{ o } (^\circ)^2$)	1.3 (1)	4.2 (3)	48 (2)	35 (10)	25 (1)	69 (3)

Tab. IV.3.5

Vengono riportati i valori finali dei parametri strutturali dei picchi delle distribuzioni a due e a tre corpi estratti dallo spettro sperimentale del Ga liquido a 310 K. I numeri tra parentesi tonde sono gli errori statistici stimati. I numeri tra parentesi quadre sono le distanze corrispondenti al terzo lato del triangolo definito dalle coordinate medie del picco della g_3 . Esso è automaticamente definito dalle due distanze nelle prime due colonne e l'angolo tra essi compreso (vedi Tab. IV.3.3).


Fig. IV.3.13

In alto: contributi "propri" di diffusione multipla classificati secondo i criteri esposti nel testo (vedi Tab. IV.3.3) e calcolati al termine della procedura di fit. I segnali $\eta^{(3)}$ comprendono contributi a due ed a tre corpi.

In basso: confronto tra lo spettro sperimentale privato delle basse frequenze $\chi - \gamma^{(2)}_1 - \gamma^{(2)}_2$ misurato a 310 K (curva con rumore statistico) e la somma dei contributi propri di frequenza più alta riportati in alto. La scala è ingrandita di due volte per motivi grafici. La curva residua contiene principalmente frequenze più alte.

Esaminando i risultati esposti nelle prime due colonne della Tab.IV.3.5 ci si può rendere conto a vista del disordine che caratterizza la struttura locale del liquido. La distribuzione delle distanze dei primi vicini ha infatti una varianza un'ordine di grandezza più alto di quella tipica della fase cristallina (i valori sono riportati nelle unità 10^{-2} \AA^2). Ciò nonostante il valore nettamente più basso della varianza della prima distanza interatomica suggerisce l'esistenza di legami a carattere covalente nel liquido. Questi legami vengono qui interpretati come una reminiscenza di quelli delle catene tipiche della fase β .

Ciò è suggerito dall'analisi del segnale ad alta frequenza riportato nella parte in basso della figura IV.3.13 (amplificato di un fattore 2). I parametri strutturali legati alla forma di questo segnale sono tutti quelli riportati in Tab. IV.3.5 a partire dalla terza colonna. Anche quelli del primo guscio di coordinazione determinano il segnale ad alta frequenza, ma essi sono vincolati più strettamente al segnale di bassa frequenza. Guardando i segnali di Fig. IV.3.13 ci si può rendere conto di quali siano i contributi più importanti alla parte di alta frequenza del termine strutturale EXAFS. C'è un contributo di frequenza circa 3.2 \AA^{-1} che è interpretabile come una reminiscenza delle "catene" del modello strutturale scelto. In questo caso si osserva però una grande deviazione standard dell'angolo ($\Delta\theta \approx 7^\circ$) che fa pensare che sostanzialmente non vi siano catene connesse nella struttura. Si ha poi evidenza di una distribuzione di distanze nella zona $4-4.2 \text{ \AA}$ correlate ad angoli intorno a 90° . Il grosso limite dell'analisi del segnale ad alta frequenza risiede nel ristretto intervallo di valori di vettori d'onda disponibile. In effetti il contributo ad alta frequenza diventa praticamente nullo oltre 6 \AA^{-1} . Sarebbe auspicabile scendere quindi a più bassi valori di quello attuale ($\approx 2.7 \text{ \AA}^{-1}$) nell'analisi ma vi sono problemi connessi alla precisione del calcolo dei phase-shift ed all'esistenza della soglia $K_{M_{4,5}}$. In queste condizioni la precisione nella determinazione dei segnali ad alta frequenza è limitata. Il numero dei punti sperimentali a disposizione è comunque sufficiente per avere attendibilità statistica.

Ulteriori informazioni si possono avere analizzando gli spettri a bassa temperatura. In Fig. IV.3.14 è riportato il confronto tra segnale simulato dopo la procedura di fit e dati sperimentali ricavati dal campione precedente raffreddato a 200 K. Anche in questo caso l'accordo è molto buono anche se minore di quello ottenuto a temperatura più alta (310 K). Si nota già nella trasformata di Fourier la presenza di un maggior contributo di alte frequenze nella zona intorno a 4 \AA^{-1} .

Ga T = 200 K

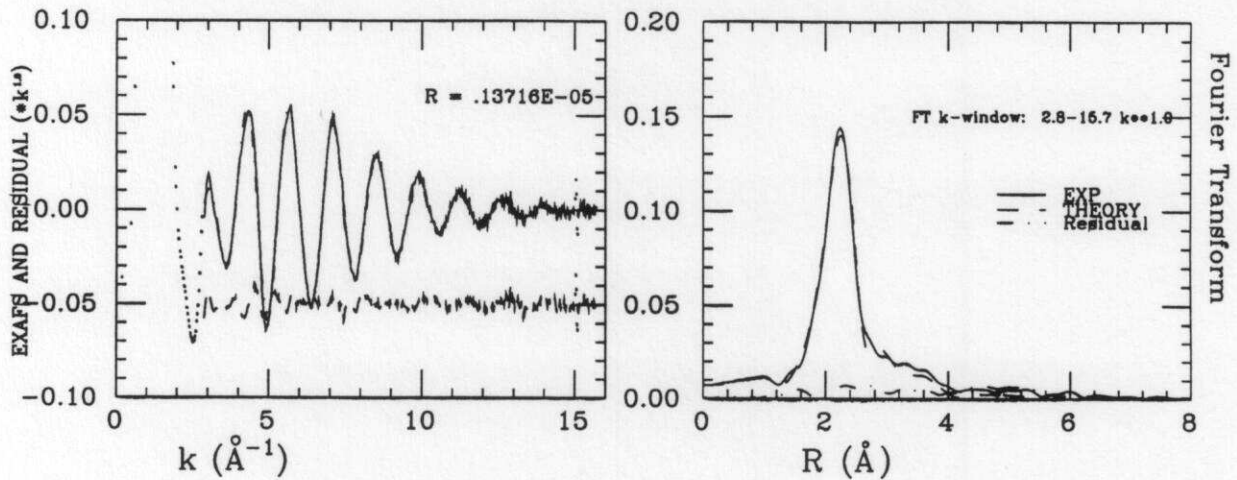


Fig. IV.3.14

Figura a sinistra: confronto tra segnale EXAFS misurato a 200 K e simulazione calcolata a partire da contributi propri di diffusione multipla (come Fig. IV.3.12).
 Figura a destra: trasformate di Fourier degli spettri della figura a lato. Oltre al picco dominante dovuto alla distanza dei primi vicini, sono presenti contributi nella regione tra i 3 e i 4 Å.

Ga (200 K)						
Picchi g_n /par. strutt.	$g_2(1)$	$g_2(2)$	$g_3(1)$	$\langle g_3(2)+g_3(3) \rangle$	$g_3(4)$	$g_3(5)$
R (Å)	2.634 (7)	2.843 (9)	[3.18]		[4.01]	[4.19]
θ (°)			74.4 (7)	60 (1)	94.0 (8)	100 (2)
σ^2 (10^{-2}Å^2 o (°) ²)	0.95 (6)	3.1 (2)	18 (2)	25 (10)	15.3 (8)	70 (2)

Tab. IV.3.5

Valori finali dei parametri strutturali dei picchi delle distribuzioni a due e a tre corpi estratti dallo spettro sperimentale del Ga liquido a 200 K (per un confronto vedi Tab. IV.3.3 e IV.3.4).

L'analisi dei parametri strutturali legati alle basse frequenze, ricavati dal fit dello spettro sperimentale, rivela alcune cose notevoli: 1) il sistema è disordinato, in quanto i valori della varianza delle distanze dei primi vicini, misurati con ottima precisione, rimangono ben lontani dai valori tipici delle fasi cristalline; 2) le distanze di primo vicino si separano, tendendo così la struttura ad assomigliare sempre più a quella della fase β ; 3) viene confermata la tendenza a formare un legame "forte" con due primi vicini ($g_2^{(1)}$) e uno più debole con gli altri.

Per quanto riguarda la componente ad alta frequenza del segnale, si trova che essa è aumentata notevolmente. In Fig. IV.3.15 è mostrata sia la composizione in segnali propri del segnale modello che il contributo totale a frequenze più alte del segnale sperimentale e del modello stesso. In questo caso è stato sufficiente amplificare la parte in basso della figura di un fattore $3/2$ per evidenziare il contributo ad alta frequenza. Per capire la differenza con il caso precedente è utile osservare la figura IV.3.16 che mette in relazione i segnali ad alta frequenza a 310 K e 200 K.

I risultati del fit riportati in Tab. IV.3.5 mostrano che la crescita del segnale di alta frequenza è connessa, oltre alla diminuzione della varianza delle distanze dei primi vicini, anche alla riduzione della deviazione standard dell'angolo di $\approx 74^\circ$ connesso alle catene e di quella degli angoli di circa 90° . Si osserva invece una riduzione della molteplicità del segnale dovuto ai triangoli equilateri (60°). In sostanza comunque si ritrovano le medesime caratteristiche del sistema a 310 K.

Ci si può chiedere cosa è successo al campione, che pur essendo stato portato a temperature ben al di sotto della temperatura di solidificazione, è rimasto disordinato. Come vedremo meglio nella sezione D, molti studi dimostrano come sia possibile ottenere eccezionali capacità di superraffreddamento in campioni preparati sotto forma di piccole goccioline ed in special modo nel caso del gallio. Per quanto riguarda l'esperimento in esame, l'analisi in temperatura degli spettri EXAFS non fornisce evidenze di transizioni di fase almeno fino alle temperature esaminate. Vi sono invece prove e suggerimenti sulla concreta possibilità di superraffreddare il liquido sino alla temperatura ideale di formazione del vetro da liquido superraffreddato (nel caso del Ga $T_g=74$ K)³⁹. Sotto questa temperatura si può ottenere facilmente Ga amorfo.

Tornando al campione a 200 K l'analisi EXAFS appena discussa dimostra che il liquido superraffreddato ha una struttura locale che presenta evidenti similarità con quella della fase β . La presenza di legami covalenti potrebbe anche rendere possibile l'esistenza temporanea di catene (deviazione standard dell'angolo $\sigma_\theta \approx 4^\circ$).

Avendo preso visione delle ulteriori informazioni che si hanno analizzando il liquido superraffreddato si può concludere la discussione dello spettro del sistema liquido a 310

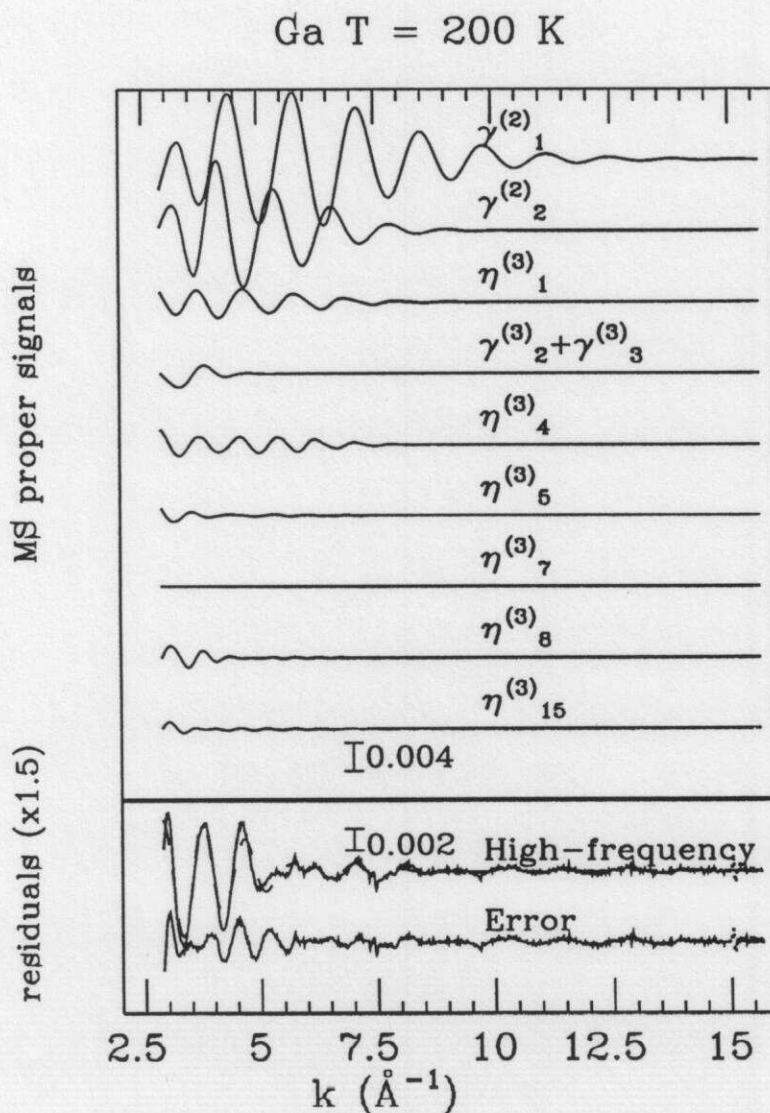
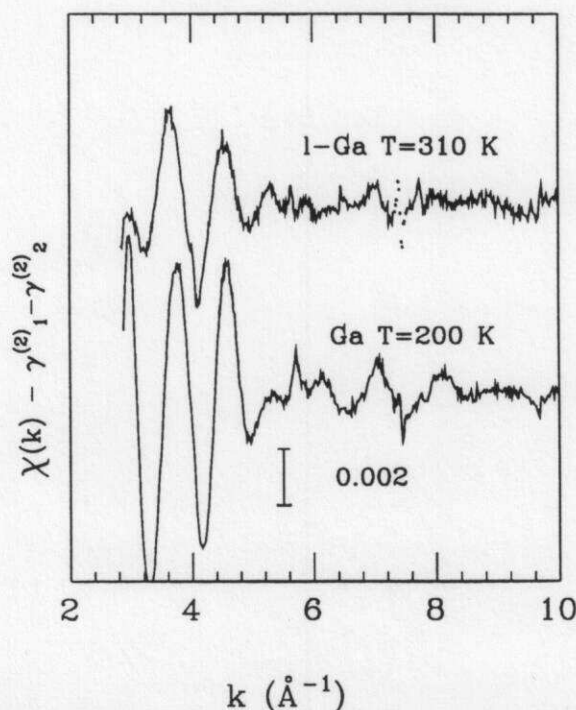


Fig. IV.3.15

In alto: contributi "propri" di diffusione multipla calcolati al termine della procedura di fit. I segnali $\eta^{(3)}$ comprendono contributi a due ed a tre corpi.

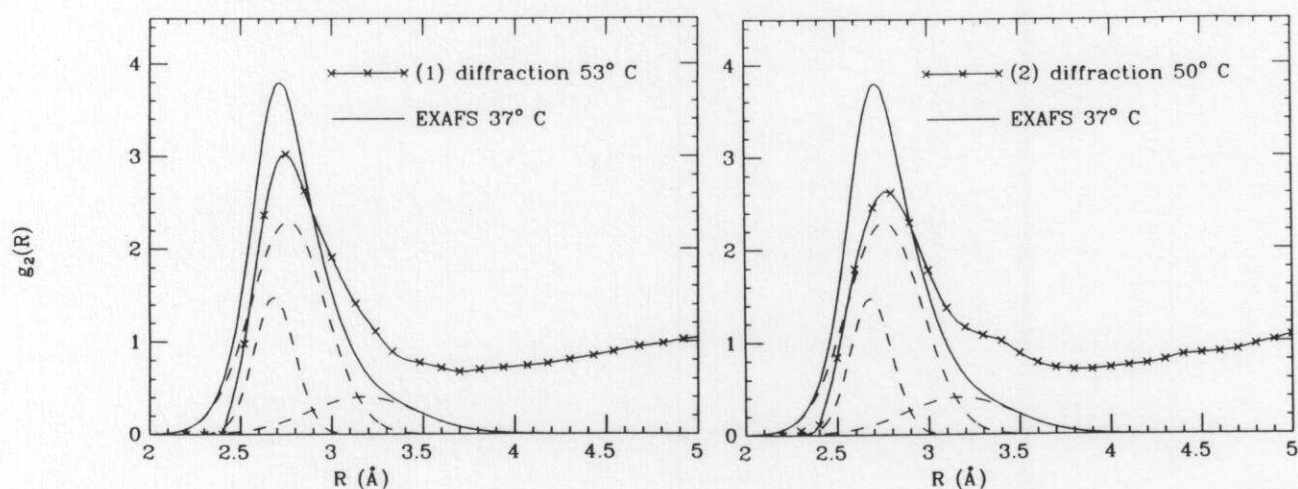
In basso: confronto tra lo spettro sperimentale privato delle basse frequenze $\chi - \gamma^{(2)}_1 - \gamma^{(2)}_2$ misurato a 200 K (curva con rumore statistico) e la somma dei contributi propri di frequenza più alta riportati in alto. La scala è ingrandita di 1.5 volte per motivi grafici.


Fig. IV.3.16

Confronto tra gli spettri sperimentali privati delle basse frequenze $\chi - \gamma^{(2)}_1 - \gamma^{(2)}_2$ misurati a 310 K 200 K.

K. In effetti la somiglianza del più intenso spettro di alte frequenze del campione superraffreddato a 200 K e del liquido in equilibrio termodinamico a 310 K (vedi Fig. IV.3.16) garantisce ulteriormente la correttezza dell'interpretazione data dello spettro del liquido. L'esistenza di legami in parte di natura covalente, segnalata dall'analisi dello spettro di alte frequenze, esclude una struttura locale di tipo più simmetrico. Strutture come BCC o α -Ga sono state comunque provate come strutture modello del fit e sono risultate inadatte. Un modello icosaedrico di struttura locale, inizialmente adottato, si è dimostrato non efficace in quanto prevede un numero troppo alto di primi vicini. In sostanza, pur non potendo escludere l'efficacia di altre strutture modello, si è trovato che un buon modello di struttura locale del gallio liquido si può costruire considerando la struttura dello stato metastabile β .

È interessante allora vedere come i dati estratti per il liquido si paragonino con i dati che si trovano in letteratura da misure di diffrazione. Per quanto riguarda la funzione di distribuzione di coppia a distanze inferiori a 3 Å si trova un ottimo accordo con le misure più recenti di diffusione di neutroni (vedi Fig. IV.3.17, parte sinistra).³⁴ In particolare il numero di coordinazione, calcolato sulla distanza limite di 3.2 Å, risulta essere 9, ancora in buon accordo con le precedenti determinazioni.


Fig. IV.3.17

Confronto tra la $g(R)$ del l-Ga misurata con tecniche di diffrazione e quella derivata considerando il contributo dei primi tre gusci di coordinazione estratti con l'analisi EXAFS. La curva 1 (figura a sinistra) deriva da misure di diffrazione³⁴ eseguite in un intervallo più ampio di quelle relative alla curva 2 (figura a destra)⁴.

Si nota che il primo picco di coordinazione è sensibilmente più alto nell'EXAFS: ciò è sostanzialmente dovuto alla "finestra" nello spazio dei vettori d'onda che nel caso di queste misure di assorbimento è sensibilmente più larga. La maggiore risoluzione per piccole distanze della misura EXAFS si apprezza anche confrontando con misure precedenti di minore estensione nello spazio q (Fig. IV.3.17 parte destra, da Waseda⁴). In Fig. IV.3.17 la funzione di distribuzione (2) risulta molto diversa da quella più recentemente determinata (1) ed è affetta probabilmente da effetti di troncamento e di rumore statistico. In generale bisogna tenere conto che le misure di distribuzione radiale ottenute con la diffrazione risentono di: a) limitazione dell'intervallo di vettori d'onda scambiati disponibili; b) livello di rumore statistico del segnale strutturale; c) problemi connessi all'estrazione ed al trattamento del segnale.

Per quanto riguarda la regione di più alte distanze, 3.5-4.5 Å, le misure di Ga liquido con raggi X o neutroni non rivelano strutture degne di nota.^{29,30,34} Qualche debole segnale si vede negli spettri del solido amorfo a 4.8 K. Non è comunque possibile individuare strutture precise associabili a distanze intorno a 4 Å (angoli intorno a 90°).

Per distanze superiori a 4-5 Å la spettroscopia EXAFS non può fornire risultati affidabili (taglio alle alte frequenze, vedi cap. II) e la funzione di distribuzione determinata dalle tecniche di diffrazione diventa così il corretto limite al quale deve tendere la funzione di distribuzione misurata.

Si vede così che l'analisi EXAFS qui presentata fornisce informazioni complementari e competitive con quelle tipiche degli esperimenti di diffrazione.

La pur interessante analisi del liquido superraffreddato a temperature inferiori a 200 K è ancora in uno stadio preliminare. Si estraggono facilmente informazioni qualitative, come la netta divisione in due gruppi di distanze e la riduzione della varianza delle distanze, ma diventa più difficile estrarre informazione quantitativa dal contributo ad alta frequenza, che diventa sempre più complesso. Inoltre diventa più critica la costruzione dei phase-shift atomici, che con la riduzione delle distanze interatomiche devono essere ricalcolati. Procedure di raffinamento dei phase-shift sono state seguite anche per ottenere i risultati citati per $T = 310$ K e $T = 200$ K. Ad esempio, si è verificato che i phase-shift t_l calcolati con una struttura di base di tipo α (7 primi vicini) non consentivano di ottenere un'accordo soddisfacente con i dati sperimentali. Inoltre può diventare necessario arricchire il contenuto in frequenze (specie per $T=34$ K) o trattare correttamente le soglie dovute alle eccitazioni di più elettroni.

Lo sviluppo della ricerca futura va nella direzione di migliorare l'analisi quantitativa degli spettri d'assorbimento X proprio affrontando il problema dei phase-shifts e delle eccitazioni multielettroniche. Un accurata analisi dei dati EXAFS del liquido superraffreddato è attualmente in corso.

D. Il superraffreddamento

In questa sezione si approfondisce la tematica del superraffreddamento nei campioni di gallio liquido analizzati in precedenza.

Apparentemente, non vi è semplice spiegazione del perché i campioni preparati con il metodo dell'emulsione 'tendano' a non solidificare e mostrino invece la tendenza a portare il liquido nello stato metastabile superraffreddato. In realtà è noto da molto tempo che la preparazione di metalli sotto forma di minutissime goccioline consente di raggiungere elevatissimi livelli di superraffreddamento.⁴⁰ Nei lavori originali di Turnbull e collaboratori vengono riportate temperature limite di superraffreddamento T_{sc} in un intervallo variabile $R_{sc} = (T_m - T_{sc})/T_m = 0.13 \div 0.33$ per una vasta classe di metalli. Il gallio ed il mercurio risultano essere già in questi lavori gli elementi più adatti al superraffreddamento ($R_{sc}^{Ga} = 0.25$) con temperature T_{sc} di circa 230 K.

Negli stessi lavori vengono presentati delle osservazioni sperimentali che qui riassumiamo:

1) La crescita, "nucleazione", del cristallo è ritardata se si divide il campione in un certo numero di gocce, di diametro inferiore a $100\mu\text{m}$, non comunicanti.

2) La temperatura alla quale avviene la solidificazione dipende dalle dimensioni della goccia ed è più bassa per particelle più piccole.

Senza addentrarci nel dibattito tra teorie di nucleazione eterogenea (catalizzata da elementi estranei) ed omogenea (non catalizzata) si può comunque osservare che essendo la nucleazione nei metalli quasi sempre catalizzata da impurezze un metodo per ridurre la probabilità di avere un'impurezza è di dividere il campione in goccioline. Disponendo di un campione estremamente puro si avrà allora la possibilità di confinare le impurezze in una frazione insignificante di goccioline. A questa osservazione va aggiunto il fatto che materiali come il gallio, che mostrano strutture cristalline di basso grado di simmetria, hanno comunque difficoltà a produrre anche una nucleazione omogenea, in quanto l'energia totale delle varie fasi differisce di pochissimo.

Il metodo delle emulsioni di Turnbull consiste nella dispersione del metallo in un olio organico o di silicone tramite un apposito coltello o spatola collegato ad un motore ad alta velocità di rotazione (28000 riv/min).⁴¹ L'azione del coltello a contatto con le pareti di un tubo di Pirex opportunamente sagomato favorisce il processo di emulsificazione. L'aggiunta di un ossidante durante il processo di emulsificazione provvede a stabilizzare le gocce tramite la formazione di una sottile pellicola di ossido che impedisce la riaggregazione del metallo. Le goccioline così formate possono venire poi raccolte e studiate.

Procedure di questo tipo sono state applicate a molti metalli ottenendo invariabilmente grandi effetti di superraffreddamento. In particolare in un altro lavoro si è trovato che il gallio si può superraffreddare con la tecnica delle goccioline di Turnbull sino a circa 200 K .⁴²

Più recentemente, molti risultati sperimentali ed alcune indagini teoriche suggeriscono che il grado di superraffreddamento R_{sc} possa essere spinto a valori molto più alti.^{43,44} Il metodo delle emulsioni usato nel presente lavoro è diverso da quello di Turnbull in quanto il metallo rimane intrappolato nella colla polimerica. Le goccioline sono pertanto realmente confinate nel volume a loro assegnato nel processo di solidificazione. Si noti che i polimeri del collante formano una struttura amorfa che non è in grado di "attivare" la nucleazione. Un'altra differenza con i campioni prodotti col metodo di Turnbull riguarda la dimensione delle goccioline: nel nostro caso il diametro medio delle goccioline è 5 volte più piccolo dei migliori risultati ottenuti con il metodo di Turnbull. Oltre ai conosciuti effetti che il confinamento⁴⁵ e la dimensione delle goccioline hanno sulla temperatura limite di superraffreddamento, occorre notare che al variare della temperatura le goccioline sono sottoposte ad una pressione esterna dovuta alla

compressione termica dell'involucro di colla. L'entità di questo effetto, allo stato attuale delle ricerche, non è facile da valutare ma è certo che la presenza di una pressione esterna, nel caso di liquidi di densità maggiore dei solidi corrispondenti, sfavorisce il processo di solidificazione.^{15,16} Sono in progetto esperimenti tesi a determinare la pressione esercitata sul liquido dall'involucro di colla.

In effetti sia la dimensione molto ridotta delle goccioline sia i suddetti effetti di pressione possono causare l'altissimo livello di superraffreddamento raggiunto nel presente esperimento. Viene perciò stimolata l'applicazione di questa tecnica di preparazione di campioni ad altri sistemi d'interesse.

BIBLIOGRAFIA

- 1 J. P. Hansen, and I.R. McDonald, "*Theory of simple liquids*", Academic Press (1976).
- 2 J.D. Bernal, Nature **183**, 141 (1959).
J.D. Bernal, Nature **185**, 68 (1960).
J.D. Bernal, Scientific American **203**, 124 (1960).
- 3 J. M. Ziman, "*Models of Disorder*" Cambridge University Press (1979).
- 4 Y. Waseda, "*The Structure of Non-Crystalline Materials*", McGraw-Hill 1980.
- 5 L. Reatto, D. Levesque, and J.J. Weis, Phys. Rev. A **33**, 3451 (1986).
G.L. Masserini and L. Reatto, Phys. Rev. B. **30**, 5367 (1984).
- 6 "*Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanics Systems*", edito da G. Ciccotti e W.G. Hoover, North-Holland (1986).
- 7 R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 8 N.A. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
W.W. Wood, in "*Physics of Simple Fluids*", p.115-230, Temperley Rowlinson & Rushbrooke (Amsterdam, 1968).
- 9 P.A. Egelstaff, D.I. Page, and C.R.T. Heard, Phys. Lett. **30A**, 376 (1969).
P.A. Egelstaff, D.I. Page, and C.R.T. Heard, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, 1453 (1971).
- 10 Y. Waseda, M. Ohtani, and K. Suzuki, J. Phys. Chem. Solids **35**, 585 (1974).
- 11 P. Verkerk, J. Phys. (Paris) **46-C9**, 17 (1985).
- 12 N.E. Cusack, "*The Physics of Structurally Disordered Matter*", Adam Hilger, Bristol, 1987.
- 13 D.E. Polk, J. of Non-Cryst. Solids **5**, 365 (1971).
- 14 F. Wooten, and D. Weaire, J. of Non-Cryst. Solids **64**, 325 (1984).
F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire, Phys. Rev. Lett. **54**, 1392 (1985).
- 15 R. Biswas, G.S. Grest, and C.M. Soukoulis, Phys. Rev. B **36**, 7437 (1987).
- 16 I. Stich, R. Car, M. Parrinello,*
- 17 J. Fortner, and J.S. Lannin, Phys. Rev. B **39**, 5527 (1989).
- 18 A. Filipponi, F. Evangelisti, M. Benfatto, S. Mobilio, and C.R. Natoli, Phys. Rev. B **40**, 9636 (1989).

- 19 A. Di Cicco, A. Bianconi, C. Coluzza, P. Rudolf, P. Lagarde, A. M. Flank, and A. Marcelli, Proc. of the 8th Photovoltaic Solar Energy Conference, Eds. I. Solomon, B. Equer, and P. Helm, Vol. I, p. 719, Firenze (1988).
A. Di Cicco, A. Bianconi, C. Coluzza, P. Rudolf, P. Lagarde, A. M. Flank, and A. Marcelli, Physica B **158**, 598 (1989). A. Di Cicco, A. Bianconi, C. Coluzza, P. Rudolf, P. Lagarde, A. M. Flank, and A. Marcelli, J. of Non-Cryst. Sol. **116**, 27 (1990).
- 20 A. Filipponi, A. Di Cicco, M. Benfatto, and C.R. Natoli, Europhys. Lett. **13**, 319 (1990).
- 21 A. Bianconi, A. Di Cicco, N. V. Pavel, M. Benfatto, A. Marcelli, C.R. Natoli, P. Pianetta, and J. Woicik, Phys. Rev. B **36**, 6246 (1987).
- 22 D. Beeman, R. Tsu, and M.F. Thorpe, Phys. Rev. B **32**, 874 (1985).
- 23 A. Di Cicco, A. Filipponi, and A. Bianconi, Conf. Proc. della "2nd European Conference on Progress in X-ray Synchrotron Radiation Research", p. 643, edito da A. Balerna, E. Bernieri a S. Mobilio, Bologna, 1990.
- 24 A. Filipponi, A. Di Cicco, M. Benfatto, and C.R. Natoli, Conf. Proc. della "2nd European Conference on Progress in X-ray Synchrotron Radiation Research", p. 643, edito da A. Balerna, E. Bernieri a S. Mobilio, Bologna, 1990.
- 25 W. Schülke, Phyl. Mag. B **43**, 451 (1981).
- 26 "Landolt-Börnstein (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)", edito da K.-H. Hellwege, Vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- 27 R. W.G. Wyckoff, "Crystal Structures", Sec. I, Interscience Publ. ,New York (I ed. 1948).
- 28 D.R. Nelson, Phys. Rev. B **28**, 5515 (1983).
D. R. Nelson, "Le scienze" **218**, 24 (1986).
P. Chaudhari, B. C. Giessen, and D. Turnbull, "Le Scienze" **142**, 50 (1980).
- 29 A. Bizid, A. Defrain, R. Bellissent, and G. Tourand, J. Phys. (Paris) **39**, 554 (1978).
- 30 A. Bererhi, L. Bosio, and R. Cortès, J. of Non-Cryst. Solids **30**, 253 (1979).
A. Bererhi, A. Bizid, L. Bosio, R. Cortès, A. Defrain, and C. Segaud, J. Phys. (Paris) **C8-41**, 218 (1980).
- 31 L. Bosio, and A. Defrain, J. Chem. Phys. **61**, 859 (1964).
L. Bosio, and A. Defrain, Acta Crystall. B **25**, 995 (1969).
- 32 K. Tsuji, J. of Non-Cryst. Solids **117-118**, 27 (1990).
- 33 L. Bosio, J. Chem. Phys. **68**, 1221 (1978).

- L. F. Vereshchagin, S. Kabalkina, and Z. Troitskaya, Dokl. Akad. Nauk. USSR **158**, 1061 (1964).
- C.E. Weir, G.J. Piermarini, and S. Block, J. Chem. Phys. **54**, 2768 (1971).
- J. F. Cannon, J. Phys. Chem. Ref. Data **3**, 781 (1974).
- 34 M.C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque, and J.J. Weis, Phys. Rev. A **39**, 6310 (1989).
- 35 X.G. Gong, G.L. Chiarotti, M. Parrinello, and E. Tosatti, Phys. Rev. B **43**, 14277 (1991).
- X.G. Gong, G.L. Chiarotti, M. Parrinello, and E. Tosatti, da pubblicarsi (1991).
- 36 J. P. Badiali, L. Bosio, R. Cortès, P. Bondot, G. Loupiau, and J. Petiau, J. Phys. (Paris) **C8-41**, 211 (1980).
- M. Hida, H. Maeda, N. Kamijo, K. Tanabe, H. Tearuchi, Y. Tsu, and S. Watanabe, J. of Non-Cryst. Solids **61&62**, 415 (1984).
- 37 L. Ottaviano, Tesi di laurea in Fisica, Università dell'Aquila (1992).
- 38 E.D. Crozier and A.J. Seary, Can. J. Phys. **58**, 1388 (1980)
- 39 J. Watcher, and F. Sommer, J. of Non-Cryst. Solids **117-118**, 890 (1990).
- 40 D. Turnbull, and R. E. Cech, J. Appl. Phys. **21**, 804 (1950).
- D. Turnbull, J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950).
- D. Turnbull, J. Chem. Phys. **20**, 411 (1952).
- 41 D.H. Rasmussen, and C.R. Loper Jr., Acta Met. **23**, 1215 (1975).
- 42 Y. Miyazawa, and G.M. Pound, J. Cryst. Growth **23**, 45 (1974).
- 43 E. Meyer, J. Cryst. Growth **28**, 199 (1986).
- 44 V. Soares, E. Meyer, and L. Rinderer, Helvet. Phys. Acta **61**, 857 (1988).
- 45 J. Warnock, D.D. Awschalom, and M.W. Shafer, Phys. Rev. Lett. **57**, 1753 (1986).

Conclusioni

In questo lavoro è stato presentato un nuovo metodo d'analisi dei dati della spettroscopia di assorbimento di raggi X.

L'uso di questo metodo consente di ottenere informazioni sulle funzioni di distribuzione a due ed a tre corpi a partire dai dati sperimentali della sezione d'urto d'assorbimento di raggi X. Questo si ottiene partendo da calcoli "ab-initio" dei contributi di diffusione multipla in strutture modello. L'affinamento della struttura modello avviene attraverso il confronto diretto con gli spettri sperimentali.

Il metodo è stato applicato al caso di sistemi dalla struttura nota ottenendo risultati in pieno accordo con i dati precedentemente misurati con altre tecniche. In particolare è stata presentata l'applicazione agli spettri sperimentali di molecole tetraedriche in fase gassosa che ha dimostrato l'esistenza di contributi a tre corpi. Il livello d'accordo tra segnale modello e segnale sperimentale è risultato essere eccellente. Altre applicazioni a strutture periodiche come cristalli semplici (rame) o complessi (superconduttori ad alta T_c) dimostrano l'affidabilità del metodo anche in questi casi.

Alcuni sistemi caratterizzati da disordine strutturale sono stati analizzati allo scopo di estrarre informazioni sulla distribuzione a tre corpi. Attualmente la conoscenza dei sistemi disordinati si ferma al livello della distribuzione di coppia perciò informazioni supplementari di questo tipo risultano essenziali per studiare la struttura locale. Si è mostrata l'applicazione del metodo ad alcuni campioni di silicio amorfo, dove sono stati ricavati alcuni parametri della distribuzione angolare e valori delle correlazioni angolo-distanza. In tal modo è stato possibile mettere alla prova alcuni modelli della struttura del silicio amorfo. È riportato anche uno studio preliminare del gallio liquido che dimostra la generale applicabilità del metodo. Vengono mostrati i primi risultati sulla struttura locale del liquido.

Lo stesso tipo di analisi dei dati di assorbimento di raggi X è stata applicata anche a numerosi altri casi non riportati in questa tesi ottenendo sempre un buon accordo con i dati precedentemente noti ed un certo numero d'informazioni supplementari. Sono in corso d'analisi anche alcuni spettri di altri sistemi disordinati (metalli liquidi) che sono stati recentemente misurati nel corso di esperimenti dedicati alla ricerca d'informazioni sulla distribuzione a tre corpi.

Il quadro generale dei risultati ottenuti durante il lavoro di tesi può essere così riassunto: 1) è stata migliorata la procedura di estrazione del segnale strutturale dagli spettri di assorbimento X ottenendo informazioni sulla distribuzione a tre corpi; 2) sono state eseguite numerose applicazioni che hanno fornito risultati decisamente incoraggianti.

Si aprono perciò alcune prospettive per il lavoro futuro.

Da una parte c'è ancora la necessità di migliorare lo schema d'inversione del segnale strutturale dei dati di assorbimento X. Occorre lavorare ancora sulle approssimazioni del potenziale di Muffin-Tin usato nei calcoli di diffusione multipla. Infatti, le approssimazioni attuali non consentono spesso di trattare la zona di basse energie dello spettro, che a volte può essere la più ricca d'informazione strutturale. Oltre a ciò vi sono anche alcuni problemi connessi ad un miglior trattamento di effetti non strutturali negli spettri d'assorbimento (eccitazioni di due elettroni ad esempio). Un altro miglioramento importante sarebbe di vincolare l'analisi degli spettri d'assorbimento a quelli ottenuti dalle tecniche di diffrazione. In tal modo si avrebbe una più precisa determinazione della funzione di distribuzione di coppia che consentirebbe di migliorare la misura di quella a tre corpi.

Un altro versante della ricerca futura consiste nell'applicazione della spettroscopia EXAFS ad altri sistemi disordinati d'interesse. Progetti di ricerca in questo senso sono già avviati presso alcune sedi universitarie e nei laboratori di radiazione di sincrotrone. In particolare la ricerca sui metalli liquidi a basso punto di fusione continua nell'ambito di una collaborazione nazionale.

Appendice 1

Termine di autoenergia

Il fenomeno fisico di fotoeccitazione di un elettrone da un livello profondo a stati vuoti sopra l'energia di Fermi deve essere descritto con gli strumenti delle teorie di molte particelle. È chiaro infatti che non si può prescindere dall'esistenza degli altri elettroni del sistema con i quali il fotoelettrone interagisce. In quest'appendice si riassumeranno brevemente i risultati di una trattazione a molti corpi del problema che conducono a delle equazioni per la funzione di Green del sistema interagente.¹

Nello schema di seconda quantizzazione si introducono gli operatori di campo fermionici Ψ , che soddisfano l'equazione di evoluzione temporale:

$$i\dot{\psi}(\vec{x}, t) = \left[h(\vec{x}) + \phi(\vec{x}, t) + \int v(\vec{r}, \vec{r}') \psi^+(\vec{x}', t) \psi(\vec{x}', t) d\vec{x}' \right] \psi(\vec{x}, t)$$

dove h è il termine cinetico, ϕ è un campo esterno e v è il termine di potenziale d'interazione tra particelle.

Si definisce la funzione di Green ad una particella:

$$G(\vec{x}, t; \vec{x}', t') = -i \langle N | T [\psi(\vec{x}, t) \psi^+(\vec{x}', t')] | N \rangle$$

dove $|N\rangle$ è lo stato fondamentale del sistema ad N particelle. Essa rappresenta ($t > t'$) la propagazione di una particella creata in x', t' e annichilata in x, t .

L'equazione alla quale soddisfa la funzione di Green, nelle notazioni compatte $(1) = (x_1, t_1)$ e $v(1, 2) = v(r_1, r_2) \delta(t_1 - t_2)$ diventa:

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - \phi(1) \right] G(1, 2) + i \int v(1, 3) \langle N | T [\psi^+(3, t_1) \psi(3, t_1) \psi(1) \psi^+(2)] | N \rangle d3 = \delta(1, 2)$$

in cui è presente un termine a quattro operatori di campo. Questo termine si può mettere in relazione con la funzione di Green nel seguente modo:

$$i \langle N | T [\psi^+(3, t_1) \psi(3, t_1) \psi(1) \psi^+(2)] | N \rangle = -i \frac{\partial G(1, 2)}{\partial \phi(3)} - \langle N | \rho | N \rangle G(1, 2)$$

dove

$$\rho(1) = \psi^+(1) \psi(1)$$

è l'operatore densità di particelle.

Si ottiene così un'equazione per la funzione di Green

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - V(1) \right] G(1, 2) - i \int v(1, 3) \frac{\partial G(1, 2)}{\partial \phi(3)} d3 = \delta(1, 2)$$

in cui si è definito

$$V(1) = \phi(1) + \int v(1, 3) \langle N | \rho(3) | N \rangle d3$$

¹ L. Hedin, S. Lunqvist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).

come potenziale medio totale (tipo Hartree).

L'autoenergia Σ si definisce implicitamente dall'equazione:

$$\left[-i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) - V(1) \right] G(1,2) - \int \Sigma(1,5) G(5,2) d5 = \delta(1,2)$$

dove la relazione funzionale tra Σ le funzioni di Green ed il potenziale è

$$\Sigma(1,5) = -i \int v(1,3) G(1,4) \frac{\partial G^{-1}(4,5)}{\partial \phi(3)} d3d4$$

che si dimostra valida utilizzando la seguente

$$\frac{\partial G(1,2)}{\partial \phi(3)} = - \int G(1,4) \frac{\partial G^{-1}(4,5)}{\partial \phi(3)} G(5,2) d4d5$$

identità funzionale.

Nello spazio di Fourier e nelle usuali notazioni si ha

$$[E - h(\vec{x}) - V(\vec{x})] G(\vec{x}, \vec{x}'; E) - \int \Sigma(\vec{x}, \vec{x}''; E) G(\vec{x}'', \vec{x}'; E) d\vec{x}'' = \delta(\vec{x}, \vec{x}') \quad (A1.1)$$

che è l'equazione per la funzione di Green del sistema considerato. In generale l'autoenergia Σ è una funzione non-locale, complessa e dipendente dall'energia.

Le autoenergie del sistema interagente giacciono in un dominio continuo di valori. In uno schema di particelle indipendenti in cui si definisce un'interazione efficace (quasi-particelle) si possono individuare energie definite ("eccitazioni elementari") alle quali corrispondono poli della funzione di Green. Gli stati di quasi-particella sono ben definiti se sono sufficientemente stretti, cioè se hanno vita media comparabile con i tempi tipici del sistema. Questi stati hanno vita media in quanto non sono i veri autostati del sistema interagente ed il meccanismo per il quale lo stato decade è proprio l'interazione tra elettroni. Per alte energie domina l'interazione quasi-elettrone-eccitazioni collettive (plasmoni).

Ad ogni modo il problema della valutazione della funzione di Green del sistema interagente non è in generale affrontabile esattamente. La ricerca di una soluzione autoconsistente dell'equazione per G è ancora un problema formidabile. Risulta perciò evidente l'utilità di adottare espressioni approssimate per l'autoenergia che portino ad una più agevole manipolazione dell'equazione per la funzione di Green e per le funzioni d'onda nello schema di particelle indipendenti.

L'autoenergia Σ è funzionale della funzione di Green G (nell'approssimazione di Hartree si ha $\Sigma=0$, per Hartree-Fock si ha $\Sigma = \lim_{\eta \rightarrow 0} i v(x, x') G(xt, xt') \delta(t-t'+\eta)$).

Considerando il problema di un gas di elettroni interagente nel campo dovuto a ioni fissi (si trascurano interazioni con i fononi), è utile considerare il potenziale d'interazione schermato

$$W(1,4) = \int v(1,3) \epsilon^{-1}(3,4) d3$$

definito tramite l'inverso della funzione dielettrica ϵ . La funzione dielettrica descrive l'effetto di schermo dinamico dovuto alla presenza ed al moto delle particelle cariche del sistema. Uno sviluppo che ha buone proprietà di convergenza si ottiene proprio considerando il potenziale schermato W .

L'autoenergia Σ si può scrivere come:

$$\Sigma(1,5) = i \int W(1,3)G(1,4)\Gamma(4,5;3)d3d4$$

dove nella definizione della funzione di vertice

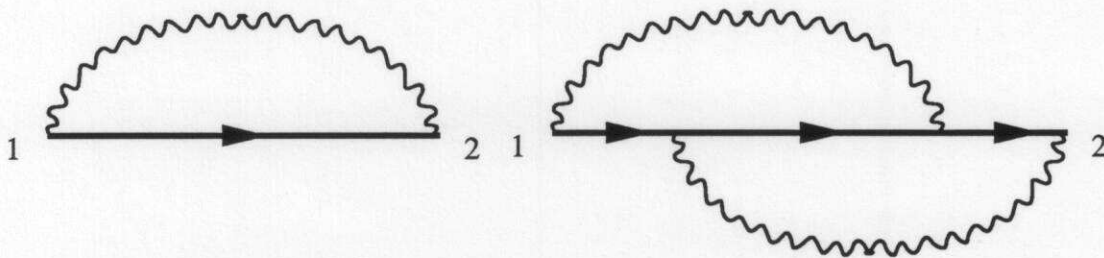
$$\Gamma(4,5;3) = -\frac{\partial G^{-1}(4,5)}{\partial V(3)} = \delta(4,5)\delta(4,3) + \frac{\partial \Sigma(4,5)}{\partial V(3)}$$

compare una derivata funzionale rispetto al potenziale medio V .

Espressioni esplicite per l'autoenergia Σ si cercano allora tramite un processo iterativo definito partendo dalla soluzione banale $\Sigma=0$:

$$\Sigma(1,5) = 0 \Rightarrow \Gamma(4,5;3) = \delta(4,5)\delta(4,3) \Rightarrow \Sigma(1,5) = iW(1,5)G(1,5)$$

dove però i termini di ordine superiore al primo (iGW) diventano rapidamente molto complicati. In figura sono mostrati i primi due termini dello sviluppo nel potenziale schermato W dell'autoenergia Σ . Le frecce rappresentano i propagatori G e le linee ondulate l'interazione W .



Nello spazio di Fourier ($\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{k}$) si ha così la seguente espressione

$$\Sigma_h(\vec{k}, E) = \frac{i}{(2\pi)^4} \int W(\vec{k}', E') G(\vec{k} + \vec{k}'; E + E') e^{i\delta E'} dE' d\vec{k}'$$

per l'autoenergia.

Inserendo quest'espressione nell'equazione (A1.1) si potrebbe procedere ad un conto autoconsistente. Una prima approssimazione per la funzione di Green del sistema si ottiene usando nel calcolo esplicito di Σ l'espressione della funzione di Green derivata con $\Sigma=0$. Il potenziale schermato si calcola assumendo forme funzionali opportune per la funzione dielettrica. Questa, in sistemi caratterizzati dalla presenza di un gas di

elettroni quasi-liberi, presenta di solito una singolarità alle energie proprie delle oscillazioni di plasma. L'approssimazione di singolo polo della funzione dielettrica è stata spesso usata con successo.

L'approssimazione GW per l'autoenergia rappresenta un'estensione naturale dei concetti di campo medio ed interazione efficace dovuti alla presenza degli elettroni del sistema. Essa vale perciò nel limite di alte densità del gas di elettroni. Per densità realistiche tipiche dei metalli si possono ancora portare degli argomenti¹ che giustificano l'uso di questa approssimazione: 1) il termine successivo dell'espansione $\Sigma_2 \approx \text{GWGW} \ll \Sigma_1 \approx \text{GW}$; 2) le proprietà di Σ risultano insensibili alla forma di purchè sia presente un polo (plasmone) e siano rispettate delle regole di somma; 3) calcolando nuovamente Σ con l'uso della funzione di Green in cui è compreso il termine d'interazione schermata si ha $\Sigma^{(1)} = i\text{WG}_1 \approx i\text{WG}_0 = \Sigma^{(0)}$; 4) il livello di Fermi risulta ben approssimato dalla teoria; 5) tramite modelli realistici della funzione dielettrica le gap di eccitazione dei semiconduttori vengono predette con buona precisione.²

Potendo definire gli stati di quasi-particella $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$, questi soddisfano l'equazione omogenea

$$[E_{\mathbf{k}} - h(\vec{r}) - V(\vec{r})]\phi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) - \int \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; E_{\mathbf{k}})\phi_{\mathbf{k}}(\vec{r}')d\vec{r}' = 0$$

dove l'energia $E_{\mathbf{k}}$ è in generale complessa (la parte immaginaria è legata alla vita media). Nel caso dello stato eccitato di fotoassorbimento (vedi par. I.4.2) questo porta a risolvere un'equazione per la parte radiale della funzione d'onda in cui è presente un termine di autoenergia efficace locale relativo ad un gas di elettroni di data densità puntuale.

Naturalmente possono essere apportati numerosi miglioramenti nel calcolo dello stato finale. Concentrandosi sul termine di autoenergia si potrebbero introdurre:

- 1) espressioni più fedeli della funzione dielettrica (mutuate da esperimenti o da calcoli da principi primi);
- 2) espressioni non-locali per la Σ (ad esempio tramite lo sviluppo della funzione dielettrica in termini di funzioni d'onda di quasi-particella);
- 3) un procedimento iterativo autoconsistente in quanto $\Sigma = \Sigma(G) = \Sigma(\phi)$.

L'uso di forme più raffinate di autoenergia nel calcolo dei phase-shift descritto nel par. I.4 può diventare importante specialmente nella regione di "basse" energie (fino a 10-30 eV) degli spettri di fotoassorbimento (XANES).

² M.S. Hybertsen, S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).

Appendice 2

Funzioni di distribuzione

La descrizione della distribuzione atomica nella materia si avvale del formalismo delle funzioni di distribuzione. A parte il caso del cristallo ideale, in cui tutti gli atomi sono fermi nelle posizioni d'equilibrio, sono infatti necessari concetti probabilistici per la descrizione della struttura atomica. In questa appendice vengono riportati dei concetti "standard" sulle funzioni di distribuzione che sono però utili alla comprensione degli argomenti presentati in questa tesi.

Per un approfondimento di questi concetti ci si può riferire al classico libro di Hansen³ o alla chiara presentazione di Waseda.⁴

Il concetto da cui si parte è quello delle densità microscopiche:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(1)}(\vec{r}_1; \{q\}) &= \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{q}_i) \\ \hat{\rho}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{q\}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{q}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{q}_j) \\ \hat{\rho}^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3; \{q\}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{k=1, k \neq i, j}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{q}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{q}_j) \delta(\vec{r}_3 - \vec{q}_k) \end{aligned} \quad [A2.1]$$

...

dove ciascuna $\hat{\rho}^{(n)}$ conta quante configurazioni a n particelle distinte esistono in un sistema di N particelle la cui posizione è definita dalle coordinate {q}.

E' evidente da queste definizioni che, pensando confinato il sistema in un volume V :

$$\int_V d^3r_1 \dots d^3r_n \hat{\rho}^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!}$$

ed in particolare che l'integrale per n=1 dà proprio il numero di particelle N.

Per passare ad una descrizione statistica si deve introdurre la probabilità che le N particelle assumano la data configurazione {q} nell'elemento di volume $d^3q_1, d^3q_2, \dots, d^3q_N$. Questa, nell'ensemble canonico, è proporzionale a:

$$\exp[-\Phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)/k_B T] d^3q_1, d^3q_2, \dots, d^3q_N$$

dove Φ è l'energia potenziale del sistema, assumendo di avere integrato via il termine cinetico. Si definiscono allora i vari ordini delle densità microscopiche medie

3 J. P. Hansen, I.R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", Academic, New York 1976.

4 Y. Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials", McGraw-Hill 1980.

$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)$ usando il fattore di Boltzmann come distribuzione di probabilità e introducendo l'integrale sulle variabili $\{q\}$ nella somma delle funzioni delta [A2.1].

E' interessante notare che nel limite di particelle completamente scorrelate si dimostra (limite termodinamico $N, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow \rho$) la densità ad n particelle:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) \rightarrow \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \dots \rho^{(1)}(\vec{r}_n)$$

tende al prodotto delle densità di singola particella.

Questo permette di definire una quantità sensibile alla correlazione tra particelle nella forma:

$$g_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \dots \rho^{(1)}(\vec{r}_n)}$$

che tende asintoticamente ad 1 nel limite di particelle non correlate.

Generalmente si applica questa definizione al caso di sistemi omogenei ed isotropi per i quali deve essere considerata una media angolare. In tal modo si ha la densità di singola particella è costante $\rho^{(1)} = \rho = \text{cost}$ (numero di atomi per unità di volume). Perciò la funzione di distribuzione di coppia

$$g_2(r_{12}) = \frac{1}{\rho_0^2} \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

e quella meno conosciuta a tre corpi

$$g_3(r_{12}, r_{13}, \hat{r}_{12} \cdot \hat{r}_{13}) = \frac{1}{\rho_0^3} \rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

dipendono solo dalle quantità invarianti per traslazione e rotazione (nella notazione $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$). Per queste funzioni valgono i limiti: $r \rightarrow 0$ $g_2(r) = 0$, $g_3(r, r, \cos\theta) = 0$; $r \rightarrow \infty$, $g_2(r) = 1$, $g_3(r, r, \cos\theta) = 1$.

Una quantità d'interesse nella spettroscopia è la funzione di distribuzione radiale:

$$n(r) dr = 4\pi r^2 \rho_0 g_2(r) dr$$

che definisce il numero di atomi che si trovano tra r e $r+dr$.

La funzione di distribuzione radiale si trova come probabilità di trovare una particella in r_2 data una particella in r_1 .

Questa è data da:

$$\frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1)} d^3 r_2 = \rho_0 g_2(r_{12}) d^3 r_{12} = 4\pi r_{12}^2 \rho_0 g_2(r) dr \quad [A2.2]$$

che dimostra la formula precedente.

Nel caso della funzione di distribuzione a tre corpi si ha:

$$\frac{\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1)} d^3r_2 d^3r_3 = 8\pi r_{12}^2 r_{13}^2 \rho_0 g_3(r_{12}, r_{13}, \cos \vartheta) dr_{12} dr_{13} d(-\cos \vartheta) \quad [\text{A2.3}]$$

che è un'espressione che definisce il numero di triangoli che si trovano nel dato elemento di volume definito dalle variabili $r_{12}, r_{13}, \vartheta$ ($\cos \vartheta = \hat{r}_{12} \cdot \hat{r}_{13}$).

Le quantità [A2.2] e [A2.3] sono le funzioni strutturali misurate dalla spettroscopia di assorbimento di raggi X.

Appendice 3

Analisi statistica dei dati di assorbimento di raggi X

L'analisi dei dati di assorbimento di raggi X presentati in questa tesi si è avvalsa di programmi originali (GNXAS) che confrontano direttamente coefficienti di assorbimento $\alpha(E)$ misurati e $\alpha_{\text{mod}}(E)$ provenienti da una simulazione. In questa appendice vengono riassunte le nozioni principali di analisi statistica dei dati applicate al caso della spettroscopia di assorbimento ed implementate nel programma FITHEO.

L'elaborazione dei dati è eseguita minimizzando nello spazio dei parametri un'opportuna funzione differenza tra segnale misurato e simulato (procedura di fit). La dipendenza del segnale misurato dai parametri non è lineare e risulta necessario usare adeguati algoritmi di minimizzazione (MINUIT, CERN library).

La procedura di minimizzazione è eseguita su di una funzione degli scarti di tipo χ^2 :

$$\chi_{N-n}^2(v_1, v_2, \dots, v_n) = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N [\alpha(k_i) - \alpha_{\text{mod}}(k_i; v_1, v_2, \dots, v_n)]^2 W_i \quad [\text{A3.1}]$$

dove la somma è eseguita sul numero N di punti sperimentali, (v_1, v_2, \dots, v_n) sono gli n parametri usati per calcolare il modello, k_i sono i valori di vettore d'onda e W_i è una funzione peso che tiene conto della deviazione standard della variabile casuale. $N-n$ è il numero di punti indipendenti ed è dell'ordine di 10^2 - 10^3 in casi ordinari di misure EXAFS.

La funzione [A3.1] segue esattamente la distribuzione del χ^2 se il peso W_i è inversamente proporzionale alla varianza di ciascun punto i : $W_i \propto 1/\sigma_i^2$.

Nel caso in cui $W_i = 1/\sigma_i^2$ si hanno:

$$E[\chi_{N-n}^2] = 1 \quad ; \quad E\left[\sqrt{(\chi_{N-n}^2 - E[\chi_{N-n}^2])^2}\right] = \sqrt{2/(N-n)}$$

come valori aspettati del χ^2 e della sua deviazione standard.

Nel nostro caso, essendo $\alpha(E)$ e $\alpha_{\text{mod}}(E)$ del tutto indipendenti, la varianza σ_i^2 è semplicemente la somma di quella relativa alla misura sperimentale (rumore) e di quella dovuta all'incertezza sul segnale calcolato: $\sigma_i^2 = \sigma_{N,i}^2 + \sigma_{T,i}^2$. La varianza dei dati sperimentali $\sigma_{N,i}^2$ può essere facilmente valutata e si può usualmente considerare costante sull'intero spettro (escludendo punti sperimentali particolari come "glitches" o "spikes"). Una stima precisa di $\sigma_{T,i}^2$ è più difficile da ottenere. Essa dipende dal grado di affinamento della teoria e nel limite di un segnale perfettamente simulato dovrebbe essere rigorosamente zero. In letteratura si trova spesso usato un peso $W_i = k_i^p$, dove p è un numero compreso tra 1 e 3. L'uso di questa forma funzionale è dovuto a ragioni "storiche" collegate alla necessità dell'uso della trasformata di Fourier nell'analisi EXAFS. Nel presente contesto, l'uso di una simile funzione peso corrisponde ad

assegnare un modello di potenza inversa per la varianza del segnale teorico: $\sigma_{T,i}^2 = k_i^{-p}$. Questa scelta è piuttosto arbitraria ma risponde al fatto che la teoria riproduce più accuratamente il segnale sperimentale ad alte energie. Per esempio, si deve introdurre un peso del tipo $W_i = k_i^2$ se si vuole considerare l'errore dovuto all'incertezza sulla scala dell'energia del segnale calcolato. Ad ogni modo non vi sono ragioni per escludere altre forme funzionali della varianza del segnale teorico che tendano a zero ad alte energie. Nell'analisi dei dati presentata in questa tesi è stata scelta una particolare normalizzazione per la variabile χ^2 attraverso una funzione peso

$$W_i = N \frac{k_i^p}{\sum_i |\alpha(k_i)|^2 k_i^p}$$

che per $p=0$ dà luogo ad un valore aspettato per la [A3.1] pari alla varianza σ_N^2 (rumore uniformemente distribuito sullo spettro). Valori tipici di σ_N^2 per esperienze di assorbimento di buona qualità sono 10^{-6} - 10^{-8} .

Si ha così che una stima affidabile del valore dei parametri strutturali si ottiene se la A3.1 si avvicina al valore aspettato. In tal caso il segnale residuo $\alpha - \alpha_{\text{mod}}$ contiene solo rumore statistico. Questo risponde ai punti a) e b) posti nel par. II.3.5.

Ogni set di parametri (v_1, v_2, \dots, v_n) che dia luogo a valori della A3.1 compresi nella deviazione standard è egualmente accettabile. In particolare, questo consente di definire l'errore associato a ciascun parametro nel modo usuale per fit non-lineari multiparametrici: l'errore statistico sul parametro v_j è definito dal valore Δv_j per il quale la [A3.1] incrementa, ad esempio, di due deviazioni standard (punto c par. II.3.5).

In generale gli errori statistici così misurati sono piuttosto piccoli e ciò è dovuto in parte alla correlazione tra alcuni parametri. In casi di forte correlazione l'errore va valutato lungo le linee di minima pendenza nello spazio dei parametri (ellisse nello spazio dei parametri) e ciò porta ad aumentare gli errori stimati. La subroutine MINUIT, usata nel programma FITHEO, prevede l'uso di mappe (CONTOUR) che facilitano la valutazione degli effetti di correlazione. Comunque l'uso di spettri dotati di un adeguato numero di punti e sufficientemente estesi in energia limita molto tali effetti. C'è inoltre da aggiungere che vi è correlazione trascurabile tra i parametri che definiscono il "fondo" e quelli che definiscono il segnale strutturale.

Un problema interessante, che si incontra in tutti i fit multiparametrici, è la valutazione dell'opportunità di aggiungere altri parametri strutturali nel processo di minimizzazione. In altre parole si vuol sapere quanto occorre aspettarsi che diminuisca l'indice di scarto [A3.1] aumentando il numero di parametri da n_1 ad n_2 perchè il risultato sia statisticamente significativo. Il test F è il mezzo d'indagine statistica adatto a verificare

se i parametri aggiunti sono statisticamente significativi entro un certo intervallo di confidenza (vedi per es. rif.5).

La condizione per accettare l'introduzione di $n_2 - n_1$ parametri è che sia verificata la seguente disequaglianza:

$$\frac{\chi_{N-n_1}^2}{\chi_{N-n_2}^2} > F_{n_2-n_1, N-n_2}^c \cdot \frac{n_2 - n_1}{N - n_1} + \frac{N - n_2}{N - n_1}$$

dove l'incremento di accordo del fit dovuto all'introduzione dei nuovi parametri è descritto dal rapporto a primo membro, e $F_{n_2-n_1, N-n_2}^c$ rappresenta il valore della funzione F corrispondente ad una prefissata probabilità c (ad esempio 5%) di eccedere tale valore. Se la condizione è soddisfatta si ha che il miglioramento dell'accordo del fit non è casuale entro uno specificato livello di confidenza (punto d par. II.3.5).

5 P. R. Bevington, "Data reduction and error analysis for the physical sciences", McGraw-Hill (1969).

RINGRAZIAMENTI

Non è possibile ringraziare in questa sede tutte le persone che mi hanno aiutato nella ricerche descritte in questa tesi di dottorato. Pertanto mi scuso fin d'ora con coloro che dimenticherò di citare.

Desidero ringraziare l'amico e collaboratore Adriano Filipponi per l'inesauribile contributo di entusiasmo e di intelligenza portato nei lavori del quale è stato partecipe o ispiratore.

Ringrazio sentitamente anche C.R. Natoli, che oltre ad essere l'ispiratore iniziale di questo lavoro si è dimostrato sempre interessato e coinvolto nelle ricerche qui esposte.

Calorosi ringraziamenti vanno anche ai miei colleghi dell'Università di Camerino, Sergio Stizza e Mario Berrettoni, che hanno collaborato in alcuni esperimenti e sono riusciti a "sopportarmi" durante il periodo di compilazione della tesi.

Desidero ringraziare anche tutto il gruppo di ricerca G4 del dipartimento di Fisica dell'Università "La Sapienza" di Roma, diretto dal prof. A. Bianconi, per avermi aperto la strada nel mondo della ricerca e per la collaborazione in alcuni esperimenti. In particolare un ringraziamento va a Tina Congiu-Castellano che acquistò con i fondi di ricerca un campione necessario ad un esperimento riportato in questa tesi.

Ringrazio in generale tutto il personale dei Laboratori Nazionali di Frascati e del L.U.R.E. (Orsay, Francia) che ha collaborato in qualche modo alla realizzazione degli esperimenti. Ringrazio in particolare Pierre Lagarde, sempre disponibile nell'assistenza durante gli esperimenti eseguiti in Francia.

Voglio infine ringraziare tutti i colleghi ed amici del dottorato di ricerca che hanno condiviso con me lunghe ore nella "stanza dei dottorandi" (quanto la rimpiangeremo!) e la segretaria Cristina Carà per la costante disponibilità ad aiutarci nel nostro lavoro.

Errata corrige (dicembre 1992)

Pagina	Riga	Testo ("..." --> "...")
9	-7	"elementri" --> "elementi"
19	-10	"l'elettrone in cui è inclusa parte dell'interazione con il mare di Fermi, con delle ..."
		--> "l'elettrone in cui è inclusa parte dell'interazione con il mare di Fermi, che interagisce con delle..."
50	-11	Espressione:

$$P^{(n)}(\underline{r})d\underline{r} = \frac{e^{-(\underline{r}M^{-1}\underline{r})/2}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}} \det[M^{1/2}]}$$

-->

$$P^{(n)}(\underline{r}) = \frac{e^{-(\underline{r}M^{-1}\underline{r})/2}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}} \det[M^{1/2}]}$$

51

12

Formula II.9:

$$= A_0 \underbrace{\sqrt{1 + \left[\frac{(A_1 M \phi_1)}{A_0} \right]^2}}_{A_{\text{eff}}} e^{-(\phi_1 M \phi_1)/2} + \sin \left[\underbrace{\phi_0 + \frac{(A_1 M \phi_1)}{A_0}}_{\phi_{\text{eff}}} \right]$$

-->

$$= A_0 \underbrace{\sqrt{1 + \left[\frac{(A_1 M \phi_1)}{A_0} \right]^2}}_{A_{\text{eff}}} e^{-(\phi_1 M \phi_1)/2} \sin \left[\underbrace{\phi_0 + \frac{(A_1 M \phi_1)}{A_0}}_{\phi_{\text{eff}}} \right]$$

151

4

Riferimenti: "15,16"

--> Riferimenti: "32,33"

165

1

"teorico: $\sigma_{T,i}^2 = k_i \cdot p \dots$ "

--> "teorico: $\sigma_{T,i}^2 \approx k_i \cdot p \dots$ "