



centroappunti.it

CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2580A

ANNO: 2025

A P P U N T I

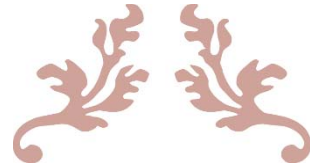
STUDENTE: Sofia Lombardi

**MATERIA: Chimica e Fisica dell'Ingegneria delle Superfici -
Prof. Cicero, Gobber, Onida**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.



APPUNTI DI CHIMICA, FISICA E INGEGNERIA DELLE SUPERFICI A.A. 2024/2025

Prof. Giancarlo Cicero, Federico Simone Gobber, Barbara Onida



APPUNTI PRESI DA SOFIA LOMBARDI

Sommario

INTRODUZIONE – IMPORTANZA DELL’ULTRAALTO VUOTO	7
CLEAVAGE IN UHV	11
INERT GAS ION SPUTTERING - BOMBARDAMENTO CON IONI DI Ar	13
DEPOSIZIONE DI UN FILM SOTTILE	13
STRUTTURA DELLA SUPERFICIE – SUPERFICIE IDEALE	13
RILASSAMENTO E RICOSTRUZIONE	14
NOTAZIONE MATRICIALE DI PARK-MADDEN	16
NOTAZIONE DI WOOD	17
Rilassamento	18
Ricostruzione	19
DIFETTI SUPERFICIALI	22
ANALISI DELLE SUPERFICI	23
LEED (LOW ENERGY ELECTRON DIFFRACTION)	28
RETICOLO RECIPROCO	29
SFERA DI EWALD	33
SCANNING TUNNELING MICROSCOPY	38
IMAGING AD ALTA RISOLUZIONE DELLE SUPERFICI	44
SPETTROSCOPIA	45
Combinazione LEED e STM	46
XPS	51
STRUMENTAZIONE DEL XPS	57
Tubo catodico	58
Monocromatore	59
Analizzatore	60
Detector	61
ESEMPLI	63
AUGER ELECTRON SPETTROSCOPIA	67
STRUMENTAZIONE PER AES	71
Confronto XPS e AES	73
Scanning Auger microscopy (SAM)	74
Metallurgia	74
Scienza della corrosione nei metalli	75
Ceramici	76
Scienza dell’adesione	77
Materiali polimerici	78

Microelettronica e materiali semiconduttori	79
ELECTRON ENERGY LOSS SPETTROSCOPY (HREELS)	80
Come si realizza la misura?	82
Caso del CO	85
CHIMICA DELLE SUPERFICI	89
ADSORBIMENTO	89
Modello di Lennard-Jones (1932)	92
Isoterme di adsorbimento	95
MODELLO DI LANGMUIR	98
METODO BET (BRUNAUER, EMMET E TELLER)	102
PROPRIETA' ACIDO-BASE DELLE SUPERFICI	106
Teoria di Bronsted e Lowry	106
LEGAME A IDROGENO	108
Acidità e basicità di superfici metalliche	109
Acidità e basicità di superfici ossidiche	110
Acidità e basicità per materiali polimerici	111
Misura delle proprietà acido-base delle superfici – caratterizzazione proprietà acide o basiche ...	111
CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPIA IR DELLA NATURA DEI SITI ACIDI	112
Calorimetria di Adsorbimento e TPD	114
NH₃ - TPD	115
CARATTERIZZAZIONE DELLE SUPERFICI MEDIANTE SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE IR DI MOLECOLE SONDA	116
Campioni IR	119
LEGAME A IDROGENO COME MISURA DELL'ACIDITÀ DI BRONSTED	120
CO₂ come molecola sonda acida per misurare la basicità delle superfici	121
CO₂ come sonda basica per caratterizzare l'acidità delle superfici	123
IDROFILICITA'-IDROFOBICITA' delle superfici	123
Caso delle silici	127
SUPERFICI DI SOLIDI COVALENTI	128
Silici	128
SOLIDI A BASE CARBONIO – CARBONI ATTIVI	131
I carboni nell'adsorbimento di inquinanti organici da soluzioni acquose diluite	133
SUPERFICI DI SOLIDI IONICI E IONICO-COVALENTI	137
Ossidrili	140
Allumine	141
SUPERFICI INTERNE DI SOLIDI NANOPOROSI	143

LE ZEOLITI	148
SUPERFICI DI SOLIDI METALLICI	152
Legame CO - metallo	156
METALLI SUPPORTATI	159
CATALISI ETEROGENEA	160
Esempio processo catalitico – sintesi dell’ammoniaca	161
ADSORBIMENTO SEPARATIVO	163
Equilibrio di adsorbimento	163
Adsorbimento cinetico	164
RIGENERAZIONE	165
Separazione dell’aria in azoto e ossigeno mediante separazione termodinamica e cinetica + PSA	165
INGEGNERIA DELLE SUPERFICI	167
Caso studio 1: sviluppo di una lama con inserti in metallo duro per il taglio di leghe metalliche. Questo utensile è ricavato da un laminato in acciaio che commercialmente si trova in due diversi gradi più utilizzati.	167
Caso studio 2: progettazione di un banco prove per la caratterizzazione del danneggiamento indotto da fatica termica e resistenza alla metallizzazione sulla superficie di acciai per utensili per pressocolata.	169
INTRODUZIONE SUPERFICI MECCANICHE	170
Strati superficiali e sub-superficiali: caratteristiche	173
Formazione degli strati di una superficie lavorata meccanicamente	175
RUGOSITÀ E ONDULAZIONE	176
Approccio statistico	181
Significato fisico della rugosità superficiale per l’ingegnere	183
TENSIONI RESIDUE	184
TENSIONI RESIDUE DEL I TIPO	188
Caso raffreddamento meno drastico	188
Caso raffreddamento molto drastico	189
Caso di tempra superficiale	190
Caso 2: tempra a cuore	191
TENSIONI RESIDUE DEL II TIPO	192
TENSIONI RESIDUE DEL III TIPO	192
Conseguenze delle tensioni residue	193
SUPERFICI TECNOLOGICHE CON TENSIONI RESIDUE	195
METODI SPERIMENTALI PER DETERMINARE TENSIONI RESIDUE	198
Metodo rosetta estensimetrica	199
Misura raggi X	199

MECCANICA DEL CONTATTO	202
CONTATTI NON CONFORMI	203
Contatto puntuale	205
Contatto lineare	206
Effetto delle zone di bordo	208
CONTATTO ELASTICO, ELASTO-PLASTICO, FRAGILE	209
Contatto fragile	210
CONTATTO NON CONFORME IN CONDIZIONI DINAMICHE	212
SUPERFICIE REALE E CAPACITÀ DI CONTATTO SUPERFICIALE	215
ATTRITO	217
ORIGINE MICROSCOPICA DELL'ATTRITO	219
Contributo adesivo	220
Contributo abrasivo	224
Influenza di fattori sul coefficiente di attrito	226
LUBRIFICAZIONE E LUBRIFICANTI	228
Lubrificanti solidi	228
Lubrificanti liquidi	232
USURA ADESIVA	238
USURA PER STRISCIAMENTO	239
Equazione generica dell'usura per strisciamento	240
Comportamento a usura delle diverse classi di materiali	248
USURA ABRASIVA	249
Sistemi tribologici soggetti a usura abrasiva a 3 corpi	252
Modello di Archard per usura abrasiva	255
USURA EROSIVA	257
Modello di Archard per l'usura erosiva	259
USURA EROSIVA DI TIPO CAVITAZIONALE	263
USURA PER FATICA SUPERFICIALE	264
Fatica superficiale in regime di lubrificazione mista o limite	269
Effetto delle caratteristiche microstrutturali nelle leghe metalliche	272
CONSIDERAZIONI SULL'USURA IN RELAZIONE AL MECCANISMO DI USURA	273
MODIFICAZIONI SUPERFICIALI	276
Pallinatura	277
Rivestimenti spessi o sottili	278
Rivestimenti per elettrodeposizione	279
Deposizione chimica del nickel – nichelatura	282

RIVESTIMENTI SPESSI	283
Riporti saldati – harfacing process	285
Thermal spray	286
Air Plasma Spray (APS)	287
Tecniche HVOF	288
RIVESTIMENTI SOTTILI PVD E CVD	295
Rivestimenti PVD	295
Deposizione CVD	301
Processo plasma assisted CVD (PACVD)	302
Tipologie di rivestimenti	302
Effetto tensione di bias su proprietà rivestimento AlTiN (55-45)	305

INTRODUZIONE – IMPORTANZA DELL’ULTRAALTO VUOTO

Quando ci focalizziamo sulla superficie di un materiale le proprietà variano a seconda del materiale in quanto variano le rispettive superfici. Per esempio, a seconda degli indici di Miller che sono propri di una determinata superficie si possono avere caratteristiche differenti. Quando si studiano le superfici si possono avere più approcci:

- Fisico: studio se una superficie è conduttiva/isolante ecc..
- Chimico: studia la reattività della superficie stessa.

La fisica delle superfici si è sviluppata più tardi rispetto alla fisica della materia condensata perché erano necessari determinati strumenti tecnologici per studiare le proprietà fisiche delle superfici. Queste tecnologie riguardano ad esempio l’apporto di computer o programmi di analisi che non erano disponibili in passato. Anche la tecnologia del vuoto è arrivata in seguito e spesso le analisi fisiche della superficie richiedono proprio di essere eseguite in vuoto. Le nanostrutture sono strutture che hanno un elevato rapporto superficie/volume per cui ha molta rilevanza lo studio delle loro superfici. La chimica delle superfici è spesso correlata alla catalisi ma anche alla funzionalizzazione superficiale ovvero a una modifica chimica della superficie con lo scopo di cambiare la composizione chimica o le proprietà chimiche introducendo elementi specifici o gruppi funzionali.

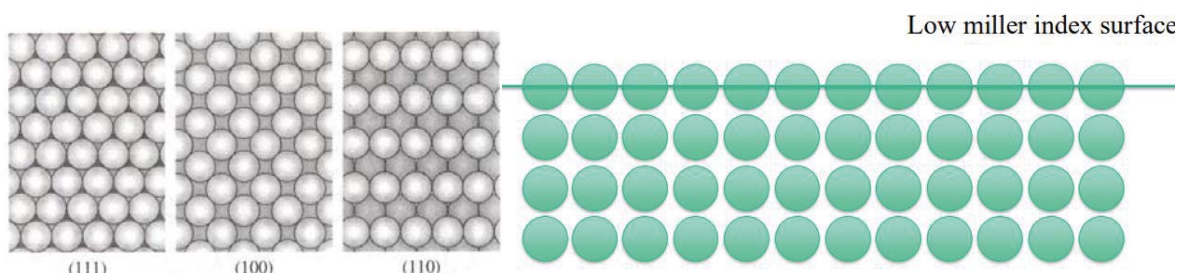
Dato un materiale, cosa consideriamo come superficie di quel determinato materiale? Dipende dal punto di vista:

- Dal punto di vista chimico o fisico si è interessati ai fenomeni chimici e fisici per cui la superficie include una profondità di pochi Angstrom;
- Dal punto di vista ingegneristico si è interessati alle proprietà meccaniche e corrosive per cui lo spessore della superficie si espande ad alcuni mm.

Per la prima parte del corso si definisce superficie quella porzione di materiale identificata con i primi strati atomici e quindi si parla di Angstrom. La superficie di un solido è una semplice tipologia di interfaccia in cui il solido è circondato e messo in contatto con il mondo circostante: l’atmosfera o, nel caso ideale, il vuoto. Quando si ha a che fare con le superfici, ci chiediamo anche con quale numero di atomi la possiamo definire: in un cm^3 di materiale ci sono circa 10^{23} **atomi/cm³** mentre sulla superficie del materiale ci sono circa 10^{15} **atomi/cm²** ovvero 10^{-8} **moli/cm²**. La difficoltà sta dunque nello sviluppare nuove tecniche di analisi che abbiano un’elevata sensibilità.

SUPERFICIE IDEALE

La superficie ideale è quella che si forma tagliando un solido lungo un determinato piano con specifici indici di Miller. In particolare, l’aggettivo “ideale” si riferisce al fatto che immediatamente dopo il taglio che abbiamo eseguito gli atomi in superficie rimangono esattamente nella stessa posizione in cui erano prima ovvero nella posizione che avevano nel bulk. Quando si crea una superficie tagliando un solido, gli atomi esterni non hanno più lo stesso numero di primi vicini che avevano nel bulk, infatti, si dice che questi atomi hanno dei legami pendenti (“pending bonds”). Quando si crea una superficie questa è caratterizzata dagli indici di Miller del piano lungo il quale viene eseguito il taglio. Si nota che al variare degli indici di Miller del piano su cui giace la superficie si ha una geometria diversa, pur partendo dallo stesso materiale massivo.



- **Coverage:** indica quale frazione della superficie è ricoperta da gas. In altre parole, è la frazione di siti di superficie ricoperti da molecole.
- **Monolayer (ML):** è l'unità di misura del coverage. Se si ha 1ML significa che la superficie è completamente ricoperta da molecole. Queste molecole abbiamo detto essere 10^{15} atomi/cm². Possiamo superare 1ML se ricopriamo la superficie con più strati di atomi. Il coverage si indica con θ = numero di particelle assorbite fratto numero di siti $\rightarrow 0 < \theta < 1$.

Andiamo a stimare l'impinging rate con l'approssimazione dei gas ideali. La pressione è data da:

$$p = \text{pressure} = \frac{F}{S} = \frac{n \cdot f \cdot dt}{S \cdot dt} = f \cdot dt \cdot \frac{n}{S \cdot dt}$$

$d(mv)$ $\dot{z} = \text{impinging rate}$

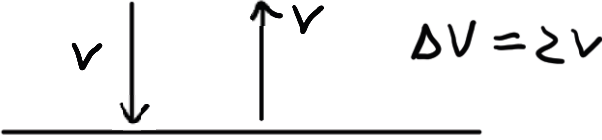
Dove:

- F è la forza esercitata da una singola molecola sulla superficie
- n è il numero di molecole che collidono sulla superficie ovvero che attuano F

La prima ipotesi è che ho particelle che collidono sulla superficie nella direzione verticale con una velocità media v e la seconda ipotesi è che le molecole rimbalzano sulla superficie con una velocità uguale e opposta a quella precedente la collisione.

$$p = \dot{z} f dt$$

$$f = m \frac{dv}{dt}$$

$$\Rightarrow \dot{z} dt = \frac{p}{m} = \dot{z} m dv = \dot{z} m \Delta v$$


So che:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT \rightarrow v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\Rightarrow p = \dot{z} m \sqrt{\frac{3kT}{m}} \cdot 2$$

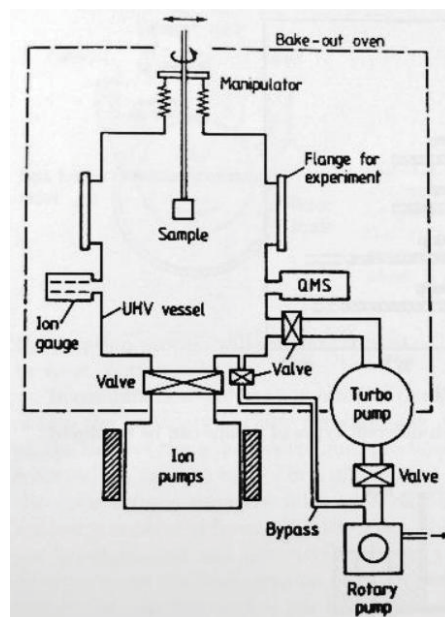
$$\Rightarrow \dot{z} = \frac{p}{\sqrt{12kTm}}$$

Suppongo di avere un gas, ad esempio azoto, e considero i seguenti dati:

N₂: T=300K ; M=28 u.m.a.
 1 torr=133,3 Pa ; k_B=1,38 · 10⁻²³ J/K

$$\dot{z} = 2,77 \times 10^{20} \times p [\text{torr}] \quad \frac{\text{mol}_{N_2}}{\text{cm}^2 \times \text{s}}$$

Sia strumenti di analisi come XPS o strumenti per la crescita di materiali a una data pressione sono costituiti da camere di acciaio inossidabile. Notiamo un porta campione sul quale viene appunto posizionato il campione, ci sono tipicamente anche delle finestre che permettono di controllare il campione e ci sono anche dei sistemi di pompaggio che possono essere di differenti tipi. Spesso esistono strumenti aggiuntivi come misuratori di pressione o spettrometri di massa quadrupoli che misurano la massa dei gas residui nella camera. La linea tratteggiata identifica il bake-out oven ovvero una sorta di struttura che serve a riscaldare la camera che ricopre la struttura in modo da favorire il desorbimento delle molecole assorbite sulle pareti della camera. Questa camera velocizza molto i tempi di attesa per raggiungere le condizioni di UHV. In questi sistemi vanno evitati quindi materiali che si degradano nel tempo.



TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE PER OTTENERE UNA SUPERFICIE PULITA

1. Cleavage: intaglio ad UHV;
2. Inert gas ion sputtering: sputtering con gas inerte;
3. Thin film deposition: crescita di un film su cui si vuole studiare la superficie;
4. Surface chemical reactions: abbiamo una superficie con impurezze di carbonio. Per rimuoverle si sfrutta un ambiente ossidante: il C si ossida e viene espulso sottoforma di CO o CO₂. Questa tecnica si può usare solo per superfici composte da metalli nobili come il Pt che non si ossidano mai.
5. High temperature treatment: trattamento che si può svolgere su materiali già dotati di una superficie. Si tratta di un riscaldamento del sistema ad elevata T nel caso in cui sono presenti impurezze sulla superficie che si possono desorbire in seguito ad un aumento di T. Bisogna quindi avere un materiale che non si modifica in seguito a un aumento di T.

Vediamo i primi 3 trattamenti nel dettaglio.

CLEAVAGE IN UHV

Il range del UHV va da 10⁻⁹-10⁻¹⁰ Torr. Si va a indurre una frattura in un materiale bulk (massivo) monocristallino con un martelletto che si propaga lungo uno specifico piano con specifici indici di Miller. Lungo questa frattura il piano espone una faccia cristallina ben definita. Il tutto si svolge in UHV perché altrimenti in seguito all'intaglio si adsorbirebbero molecole esterne sulla superficie. Questa tecnica non si può ovviamente applicare a tutti i materiali, per esempio, non la si può applicare ai materiali duttili perché non si fratturano. Si applica infatti a materiali fragili come i ceramici.

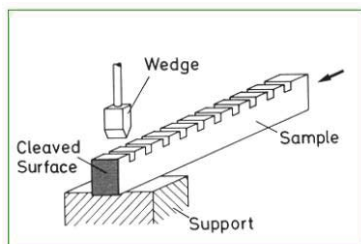
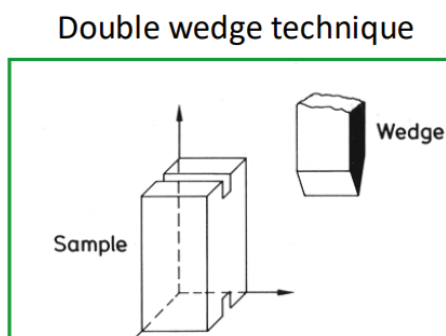


Fig.2.2. Scheme of a multiple cleavage set-up. The semiconductor sample shaped as a rod with notches cut into the upper side can be shifted forwards to bring the next notch under the cleavage wedge



INERT GAS ION SPUTTERING - BOMBARDAMENTO CON IONI DI Ar

Si genera un fascio di ioni a elevata energia cinetica che vengono fatti impattare lungo una superficie di un materiale e in seguito all'impatto vengono rimossi strati superficiali del campione stesso. Si utilizzano fasci di ioni di gas nobili poiché si tratta di gas non reattivi che vengono usati come proiettili per asportare dalla superficie eventuali impurezze. In seguito al bombardamento con ioni a elevata energia cinetica non ci aspettiamo di avere una superficie esattamente piatta perché questo fascio di ioni rimuove atomi in modo casuale. Questo trattamento di bombardamento può essere svolto in maniera ciclica fino a quando tutte le impurezze sono state rimosse. Ogni ciclo di bombardamento è seguito da una ricottura (annealing) per ripristinare la struttura cristallina e ridurre le cavità e la rugosità. L'annealing dipende dal tipo di materiale: si applica a 500°C per Cu e a 1200°C per Si e Pt.

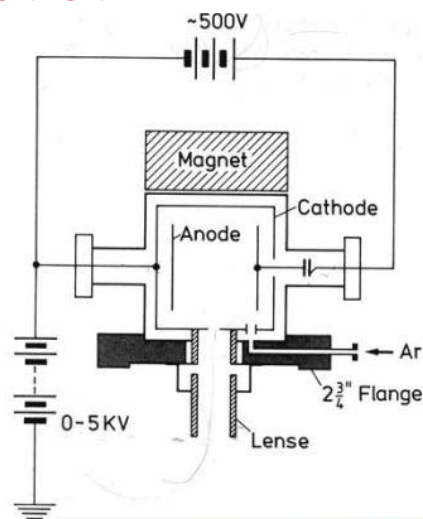


Fig.2.5. Cold-cathode Ar ion sputter gun. A discharge is burning between cathode and anode ($U \approx 500V$) where the Ar ions are produced by electron impact. The magnet increases the path of the electrons and the lens is used for focussing of the ion current

Per i compositi è possibile che durante il bombardamento ionico uno dei due elementi chimici venga rimosso più facilmente dell'altro e quindi quando si esegue un bombardamento alla fine si ottiene un composto che è sotto stechiometrico ovvero ha meno ossigeno di quello che dovrebbe avere. Anche con un trattamento di annealing non si ritorna al composto di partenza. Quindi questo trattamento di sputtering è applicabile a tutti i materiali purché il numero di ioni e cationi che vengono rimossi sia lo stesso.

Come si nota abbiamo un anodo e un catodo e un magnete che indirizza il fascio di ioni che bombardano il campione. Anche in questo caso si parte da un monocristallo e si rimuovono le impurezze dalla superficie. Lo strumento è caratterizzato da:

- crogioli di tipo Knudsen utilizzati come celle di effusione per l'evaporazione;
- crogioli tubolari, aperti a un'estremità, realizzati in grafite ad alta purezza o BN pirolettrico;
- riscaldatore a spirale in Ta attorno ai crogioli;
- criopannelli raffreddati ad azoto liquido;
- corrente tipica: per la pulizia di una superficie di Cu lucidata da 1 cm² in UHV, 4 μA per un periodo di mezz'ora.

DEPOSIZIONE DI UN FILM SOTTILE

Cresco un cristallo di partenza in modo che esponga una faccia cristallina ben definita. L'importante è che la tecnica scelta di deposizione origini monocristalli con una faccia cristallografica esposta ben definita.

STRUTTURA DELLA SUPERFICIE – SUPERFICIE IDEALE

Si può pensare a una superficie ideale come quella ottenuta tagliando un bulk lungo un determinato piano con determinati indici di Miller. La superficie ideale (o bulk troncato) è quella in cui gli atomi sono esattamente nella posizione in cui si trovavano prima del taglio. Nella realtà non si ha mai una superficie ideale perché la superficie si riarrangia in quanto, dopo il taglio, si trova in una situazione termodinamicamente instabile. Questa instabilità è dovuta al fatto che il taglio è un processo che richiede energia. Il sistema, quindi, evolve dando origine a strutture che si riarrangiano per raggiungere una situazione termodinamicamente più stabile. Vediamo quali sono i processi che danno origine a questo riarrangiamento atomico della superficie per giungere a un minimo termodinamico.

L'energia superficiale non è altro che l'energia necessaria a creare la superficie stessa. Quest'energia è legata al fatto che stiamo rompendo dei legami: si tratta di un processo che costa energia e tanti più legami stiamo rompendo in superficie tanto è maggiore l'energia superficiale da spendere. È possibile dire che l'energia superficiale è una quantità anisotropa perché dipende dagli indici di Miller della superficie stessa e dal numero

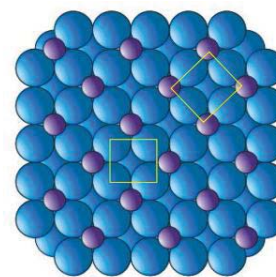
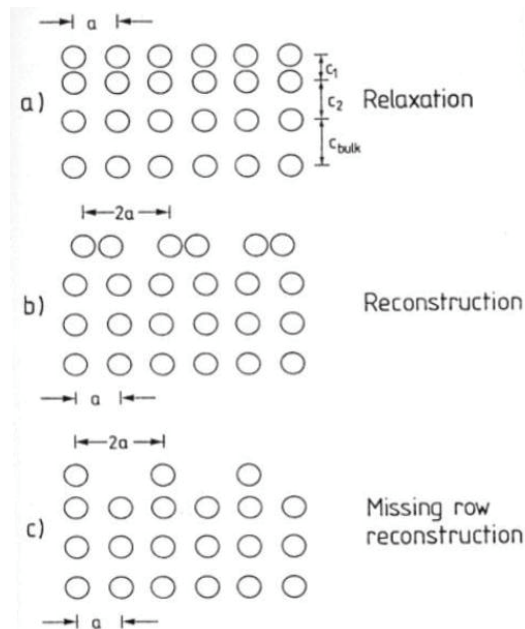
- **Rilassamento** se la cella unitaria della superficie ricostruita rimane la stessa del bulk troncato ovvero della superficie ideale e quindi dal punto di vista cristallografico non si ha variazione della periodicità degli atomi in superficie;
- **Ricostruzione** se la cella unitaria della superficie ricostruita è diversa da quella del bulk troncato ovvero della superficie ideale.

Considerando il rilassamento e vedendo lateralmente la superficie, quello che è cambiato è il passo reticolare perpendicolare alla superficie. Questo significa che lungo la direzione xy ovvero la direzione parallela alla superficie non si ha variazione dei parametri di cella e quindi non si ha la variazione dello spazio tra gli atomi in superficie ma si ha variazione dello spazio presente tra i vari piani. La periodicità degli atomi superficiali non cambia: rimane sempre a (immagine a).

Considerando invece il fenomeno di ricostruzione, questo comporta una variazione della periodicità degli atomi in superficie ma non dello spazio tra i piani. Infatti, si nota che gli atomi verso la superficie si sono riorganizzati in dimeri. Nel bulk il passo reticolare è a mentre in superficie il passo reticolare è $2a$ (immagine b).

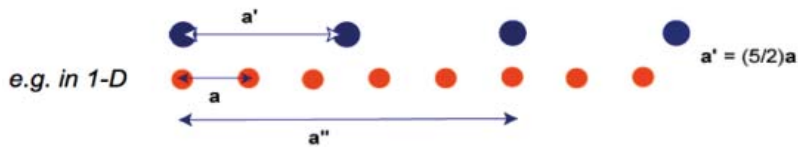
Immagino di avere una superficie pulita nella quale vengono adsorbite molecole di CO. Queste possono adsorbirsi in modo random oppure in posizioni specifiche secondo un arrangiamento periodico diverso dalla superficie sottostante. Si possono quindi avere variazioni di periodicità superficiale in seguito all'adsorbimento di molecole estranee. In questo caso però non si tratta di proprietà intrinseche al materiale come nel caso della ricostruzione perché si hanno molecole estranee: nella ricostruzione, invece, si parla di atomi intrinseci al materiale stesso. Questo fenomeno porta alla formazione di super reticoli sopra la superficie grazie a questi atomi estranei che vengono adsorbiti. In conclusione, il reticolo di una fase adsorbita può avere una cella unitaria più grande della cella superficiale del reticolo troncato. La struttura dello strato adsorbito in questo caso è chiamata superreticolo e la struttura associata è chiamata superstruttura.

Esistono due metodi alternativi ovvero due convenzioni adottate per identificare le modifiche superficiali, siano esse dovute a ricostruzione o alla formazione di super reticoli.



Ni(100)/0.5 ML O

Example of over layer structure (superlattice)
Often found in heterogeneous catalysis



Mesh of surface+substrate is a'''

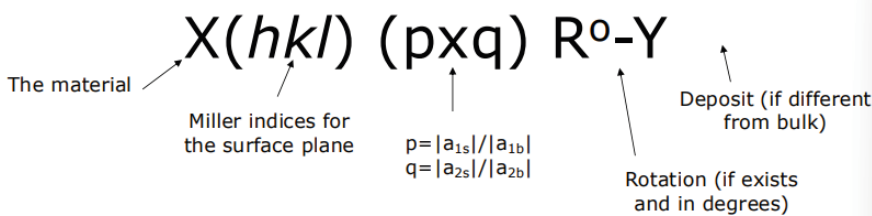
- Se il determinante di M è irrazionale allora si parla di strutture incommensurate ovvero **INCOHERENT STRUCTURE** e questo implica che gli atomi superficiali non vedono il potenziale corrugato del substrato. Ciò può verificarsi per strati adsorbiti con interazioni molto forti tra adsorbato-adsorbato che influenzano il modo in cui questi atomi si dispongono, rendendoli insensibili alla struttura del substrato. In questo caso, i reticoli di superficie e bulk non hanno una periodicità comune, quindi gli atomi della superficie non vedono il potenziale regolare del substrato sottostante. Le due strutture non sono allineate e non c'è correlazione geometrica.

Riassumendo:

- **Simply related:** superficie e bulk hanno lo stesso reticolo, perfettamente correlati.
- **Coincidence lattice:** superficie e bulk sono correlati, ma con una periodicità comune che non è continua.
- **Incommensurate:** superficie e bulk non sono correlati e le strutture non coincidono mai geometricamente.

Il valore del determinante di M è importante nella crescita eteroepitassiale e nei bordi di grano. Affinché il materiale che cresce sia cristallograficamente coerente e cresca per dare un monocristallo, la condizione ideale da scegliere è la prima ovvero la condizione per cui si hanno due reticoli diversi su piani cristallografici che vogliamo matchare per agevolare la crescita di altri piani cristallografici. Può verificarsi per strati adsorbiti con interazioni adsorbato-adsorbato molto forti.

NOTAZIONE DI WOOD



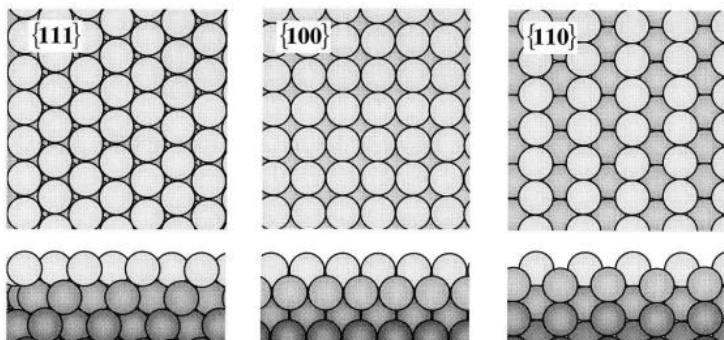
Questa notazione si usa per lo più quando si parla di super reticolo ovvero quando una molecola estranea si adsorbe sulla superficie.

Dove:

- X → elemento o formula chimica di un materiale di cui stiamo considerando la superficie ricostruita;
- hkl → sono gli indici di Miller della superficie di cui stiamo considerando la ricostruzione (superficie esposta);
- x → la superficie è ricostruita “p per q”, è il simbolo di moltiplicazione scalare;
- p → rapporto tra il modulo del vettore del reticolo superficiale a_{1s} diviso il modulo del vettore del reticolo di bulk a_{1b} ;
- q → rapporto tra i moduli di a_{2s} e a_{2b} ;
- p e q vanno ricavati entrambi;
- R° → angolo di rotazione della cella di superficie rispetto a quella di bulk (se le due superfici sono ruotate) ovvero angolo tra a_{1s} e a_{1b} .

distanza aumenta. Sono richieste quindi teorie avanzate per capirne l'effetto. Molti metalli sperimentano il rilassamento superficiale: il reticolo superficiale corrisponde al piano cristallografico (hkl) del bulk. Soltanto le distanze atomiche perpendicolari al piano superficiale vengono modificate in misura maggiore o minore.

Molti elementi metallici come rame, oro, argento, nichel, palladio, iridio e platino ricristallizzano FCC. I piani di rilassamento sono (111), (100) e (110). Solitamente la superficie nella quale sono stati rimossi un numero maggiore di primi vicini è quella maggiormente soggetta a rilassamento perché richiede maggiormente di raggiungere una condizione di minimo termodinamico. Questa è la (110) infatti presenta un numero di coordinazione degli atomi in superficie pari a 7, inferiore sia a quello della superficie (111) che è pari a 9 e sia a quello della superficie (100) che è pari a 8. La superficie (111) è quella meno soggetta a rilassamento perché è quella che perde un minore numero di primi vicini.



Vediamo la seguente tabella:

Material	Δd_{12}	Δd_{23}
Cu{110}	-9%	+3%
Ag{110}	-8%	0%
Ni{110}	-9%	+3.5%
Pd{110}	-5%	+1%
Rh{110}	-7%	+2%

Δd_{12} → Variazione % tra la distanza del primo e secondo layer atomico. Il parametro di cella perpendicolare alla superficie del rame si è accorciato del 9%.

Δd_{23} → Variazione % tra il secondo e terzo layer atomico. Il parametro di cella perpendicolare alla superficie del rame è aumentato del 3%.

Ricostruzione

Si ha specialmente per materiali caratterizzati da legami covalenti. Gli atomi superficiali formano una struttura (periodicità) diversa rispetto agli atomi del bulk.

- La nuova struttura è vincolata dalla struttura del bulk;
- La cella unitaria nella nuova struttura è diversa dalla cella unitaria del bulk.
- Consideriamo alcuni esempi (semiconduttori e alcuni metalli).

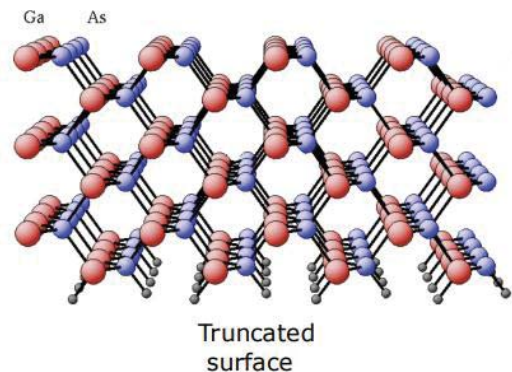
A causa della natura covalente del legame (con qualche carattere ionico nei composti III-V e II-VI), la terminazione della struttura del bulk sulla superficie comporta legami interrotti, chiamati anche **Dangling Bonds** (legami pendenti). Per minimizzare l'energia associata ai dangling bonds, quasi tutte le superfici degli elementi del gruppo IV e dei composti III-V e II-VI si ricostruiscono in un modo o nell'altro.

Vediamo la superficie del **Si (001)**. Questa superficie ricostruisce 2x1 nella notazione di Wood. Per capire come avviene la ricostruzione, nella sezione in alto è stata riportata una sezione verticale di un bulk di Si che espone la faccia 001. Nella situazione rappresentata si tratta di una superficie ideale perché gli atomi hanno la stessa configurazione del bulk. In ogni atomo di Si in superficie sono stati rotti due legami → ogni atomo di Si ha due legami pendenti. Ricordo che siamo in UHV e quindi il Si non può saturare i legami con molecole esterne. La situazione è instabile per cui la superficie tenderà a ricostruire.

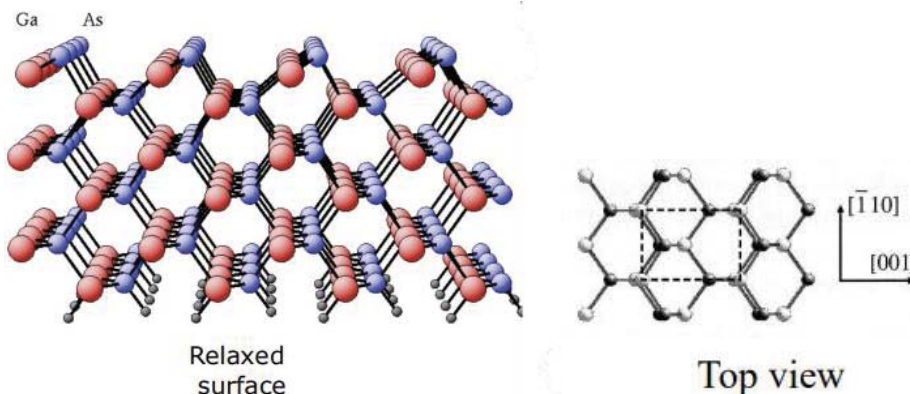
Il principio generale di riduzione dell'energia tramite la rottura della simmetria è chiamato **effetto Jahn-Teller** (si verifica un trasferimento di carica tra gli atomi di silicio dei dimeri).

Consideriamo ora la superficie di clivaggio **(111)** del **Si**. Mentre la superficie (001) si ricostruisce 2x1, la superficie (111) ha una storia travagliata: quando viene clivata e si analizza con diffrazione elettronica (LEED) sembra una ricostruzione 2x1 ma dopo una ricottura (riscaldamento) della superficie essa evolve verso una struttura più stabile mostrando una periodicità 7x7. Per capire questa ricostruzione, chimici e fisici della superficie hanno dovuto svolgere molte ricerche perché non si sapeva a cosa fosse dovuto questo fatto: se ho una ricostruzione della superficie 7x7 significa che il parametro di cella è 7 volte più grande nelle direzioni xy → la ristrutturazione della superficie in seguito alla ricostruzione coinvolge 49 celle, un numero molto rilevante e quindi c'è stata una ricostruzione atomica molto evidente.

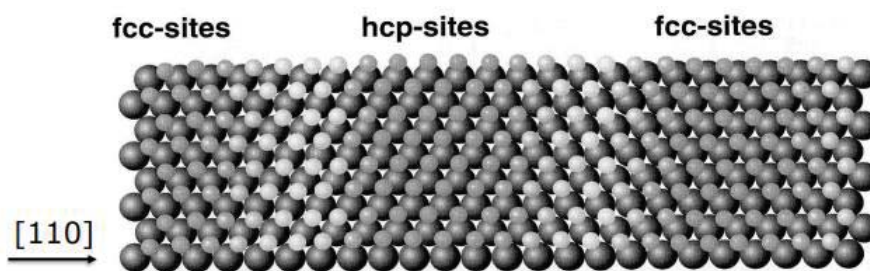
Vediamo ora un'eccezione che riguarda la superficie di un materiale covalente ovvero **GaAs**. Questa superficie di clivaggio non è la (111) come nel Si perché sarebbe polare ma è la **(110)** perché è apolare. La rappresentazione riguarda il bulk troncato: quello che avviene è il movimento degli atomi perpendicolari alla superficie. Come si nota, gli atomi rossi (del Ga) si muovono verso il basso senza cambiare la periodicità della superficie.



Sulla superficie rilassata, le catene a zig-zag tra gli atomi di Ga e As sono inclinate, in modo che gli atomi di As sulla superficie si trovino 0,7 Å sopra gli atomi di Ga sulla superficie.



Nel caso dei metalli ci si aspetta rilassamento ma ci sono eccezioni. Un esempio è dato dalla superficie di **oro** **(111)** che si ricostruisce 1x22 ovvero una ricostruzione che copre una vasta area della superficie. Analizzando la ricostruzione nel dettaglio, si nota che in una direzione non succede nulla mentre nell'altra ho 22 celle coinvolte nella ricostruzione.



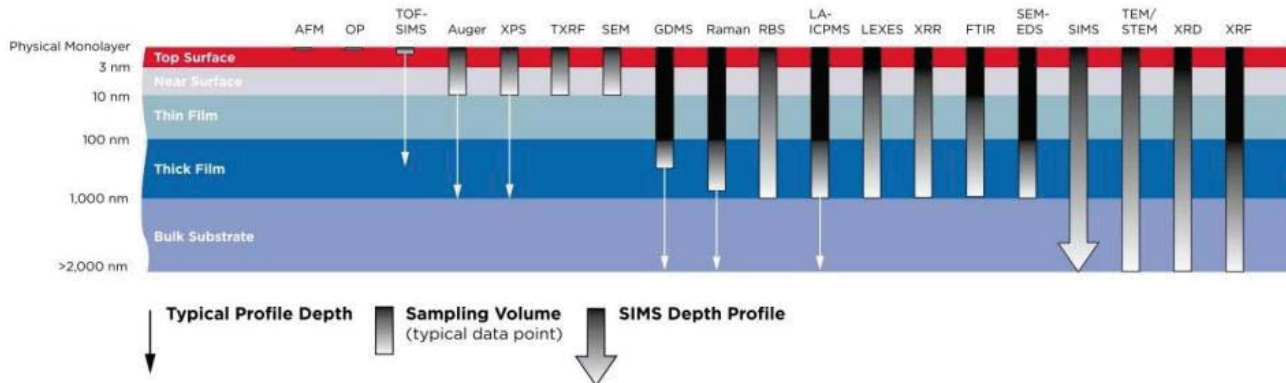
ANALISI DELLE SUPERFICI

Quando si vuole studiare una superficie per comprenderne le proprietà intrinseche, bisogna essere in condizioni di UHV. Due fattori sono importanti quando si considera l'analisi delle superfici:

1. Il numero assoluto di atomi in una superficie è ridotto (problema di sensibilità che è legata alla quantità più piccola misurabile). L'ordine di grandezza degli atomi su una superficie è di 10^{15} atomi/cm², che corrisponde a circa 10^{-8} moli/cm². La rilevazione di una quantità così piccola di materiale è al di fuori della portata della maggior parte dei metodi analitici standard. Inoltre, poiché l'area della superficie analizzata può essere molto inferiore a 1 cm² e si richiede una sensibilità fino a poche percentuali di un monostrato, sono necessari limiti di rilevamento a livello picomolare (10^{-12}).
2. Il rapporto tra atomi di superficie e atomi di massa è anch'esso molto piccolo (problema di selettività che corrisponde a quanto selettivamente sono in grado di misurare una specie chimica). Considerando un cubo di materiale, tipicamente, il rapporto superficie/massa in un solido è di $1:10^7$ a $1:10^8$, con il valore esatto dipendente dalla struttura superficiale dell'elemento/composto in esame. Il segnale di un componente superficiale non deve essere sommerso dal segnale della massa; è necessario sviluppare metodi analitici che analizzino i primi strati atomici superficiali di un materiale.

L'aspetto legato alla selettività con cui riusciamo ad analizzare la superficie, dipende dalla profondità di analisi che caratterizza una specifica tecnica. Affinché una tecnica sia selettiva per una superficie, è necessario che lo strumento sia dotato di una profondità di analisi ristretta agli strati più esterni. Nel seguente schema, a sinistra è riportata la profondità degli strati che vengono sondati durante l'analisi. Quando si utilizza una determinata tecnica di analisi superficiale, bisogna sempre chiedersi fino a che profondità si spinge quest'analisi.

Quando si analizza una superficie ci si deve anche chiedere quale sia la risoluzione spaziale della superficie in esame. Ciò che determina la possibilità che proprio in corrispondenza di una determinata zona ho un carburo



e nelle altre zone ho solo carbonio (ad esempio) è lo spot size della sonda che sto inviando sul campione: se ho una sonda che investe tutta la superficie vedo sia il carbonio che il carburo ma senza sapere dove sta uno e dove sta l'altro. Per questo devo diminuire la dimensione della sonda che invio sul campione in modo che lo spot size sia confrontabile con la dimensione della disomogeneità della composizione chimica della superficie stessa.

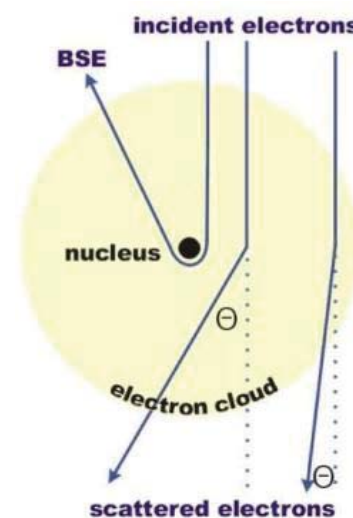
condizioni di UHV. Per questo diagramma quindi spesso si usano come sonda dei fasci elettronici. Immagino di avere un fascio di elettroni e di inviarlo sul campione: poiché gli elettroni sono particelle cariche, possono interagire con i nuclei atomici del materiale o con i loro elettroni. Possiamo avere:

- Interazione elastica: non viene trasferita energia dall'elettrone al campione. L'elettrone che lascia il campione ha la stessa energia originale E_0 . Interazioni coulombiane con potenziale positivo all'interno della nube elettronica.
- Interazione anelastica: l'energia viene trasferita dagli elettroni incidenti al campione, l'energia dell'elettrone dopo l'interazione si riduce $E_{el} < E_0$.

Il trasferimento di energia può generare diversi segnali: raggi X, elettroni Auger o elettroni secondari, plasmoni, fononi, quanti UV.

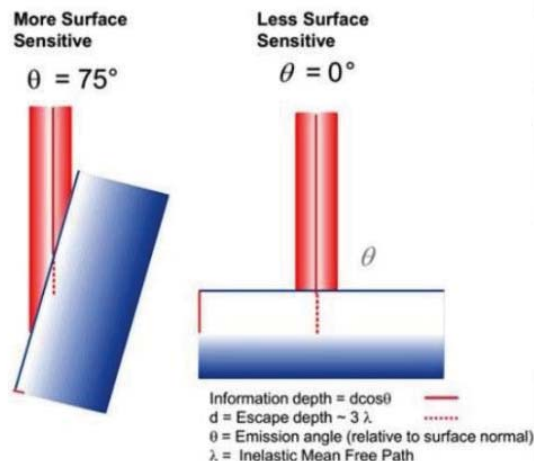
Ripasso:

- I raggi X sono fotoni ad alta energia (radiazione elettromagnetica) generati quando elettroni ad alta velocità si decelerano o interagiscono con il campo elettrico di un nucleo atomico, o quando un elettrone degli strati interni di un atomo viene rimosso e un elettrone da un livello energetico superiore riempie la vacanza, emettendo l'energia in eccesso sotto forma di un raggio X. Hanno una lunghezza d'onda molto corta (0.01-10 nm) e un'energia molto elevata, sufficiente a penetrare profondamente nei materiali.
- Gli elettroni Auger vengono emessi quando un elettrone di un livello interno di un atomo viene rimosso (ad esempio, da una collisione con un raggio X), e un elettrone di un livello energetico superiore riempie la vacanza. L'energia in eccesso non viene emessa come un raggio X, ma viene trasferita a un altro elettrone dell'atomo, che viene poi espulso.
- Gli elettroni secondari sono emessi quando un fascio di elettroni primari o particelle cariche colpisce un materiale. Gli elettroni primari trasferiscono energia agli elettroni del materiale, che vengono poi espulsi dalla superficie. Hanno energie molto basse (generalmente sotto i 50 eV). Sono ampiamente utilizzati nella microscopia elettronica a scansione (SEM) per produrre immagini ad alta risoluzione della topografia delle superfici.
- I plasmoni sono quasiparticelle, che rappresentano le oscillazioni collettive degli elettroni di conduzione in un materiale, soprattutto nei metalli, in risposta a un campo elettrico esterno. Sono importanti nelle interazioni luce-materia e nelle tecnologie come la plasmonica, che sfrutta queste oscillazioni per il confinamento della luce su scala nanometrica e per l'amplificazione di segnali ottici. Le energie tipiche dei plasmoni sono nella gamma dell'infrarosso e del visibile.
- I fononi sono quasiparticelle associate alle vibrazioni reticolari in un materiale solido. Rappresentano l'energia vibratoria quantizzata degli atomi in un reticolo cristallino. I fononi determinano le proprietà termiche dei materiali, come la conduzione del calore. Le energie dei fononi sono solitamente molto basse (nell'intervallo di meV) e sono alla base della fisica della conduzione termica e della resistenza elettrica nei materiali.
- I quanti UV sono fotoni di radiazione ultravioletta, emessi quando un elettrone in un atomo o molecola passa da un livello energetico superiore a uno inferiore, rilasciando energia sotto forma di luce UV. Hanno una lunghezza d'onda compresa tra 10 e 400 nm, con energie più alte rispetto alla luce visibile ma inferiori rispetto ai raggi X

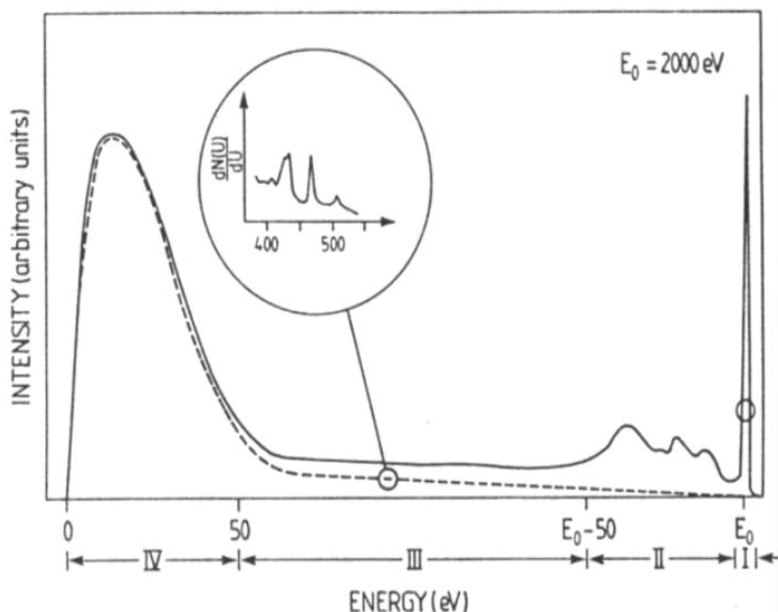


Per dare una stima su quanto viaggiano gli elettroni nel materiale, viene usato il **cammino libero medio** ovvero quanto in media viaggia l'elettrone prima di essere coinvolto in un urto. La probabilità che un elettrone percorra una distanza d nel solido senza alcuna collisione anelastica è proporzionale a $\exp(-d/\lambda)$ dove λ è il **cammino libero medio**:

La profondità di campionamento di 3λ può essere ridotta a $3\lambda\cos\theta$ rilevando gli elettroni ad un angolo θ rispetto alla normale alla superficie del campione. Il cammino libero medio per elettroni con energia di 500 eV è di circa 1,0 nm nei solidi tipici. Quando si rileva il segnale a 84° rispetto alla normale alla superficie, il 95% del segnale elettronico proviene dallo strato atomico più superficiale (circa 0,3 nm = $1,0 \cdot \cos 84 \cdot 3$ nm).



Dato un fascio di elettroni che incide sul campione si può rappresentare qual è l'intensità al variare dell'energia del fascio di elettroni che emergono dalla superficie ovvero degli elettroni scatterati. Ci sono elettroni che viaggiano sulla superficie e altri che vengono back scatterati per diverse energie. Queste energie sono uguali



a quelle incidenti nel caso degli elettroni scatterati in modo elastico oppure sono minori a quelle incidenti nel caso degli elettroni back scatterati in modo anelastico. Vediamo che abbiamo elettroni che hanno originato eccitazioni specifiche nel campione. Inoltre, è presente una zona bassa in cui tramite un ingrandimento della curva si leggono picchi specifici a determinate energie. Infine, all'inizio tra 0 e 50 eV è presente un grande picco che presenta gli elettroni che hanno perso molta energia, circa 1950 o più eV. Analizzando gli elettroni scatterati in modo elastico si ottengono informazioni sulla struttura cristallina in superficie ovvero si ottengono informazioni sulla struttura superficiale.

Il grafico presenta tre caratteristiche principali:

1. **PICCO ELASTICO.** Una porzione degli elettroni incidenti, tipicamente tra lo 0,1% e l'1%, viene diffusa dalla superficie senza una perdita di energia apprezzabile. Questi elettroni sono utilizzati in una tecnica chiamata Diffrazione di Elettroni a Bassa Energia (LEED).
2. **PICCOLI PICCHI.** Un insieme di piccoli picchi a energie cinetiche ben definite, indipendenti dall'energia degli elettroni incidenti. Questi picchi sono dovuti alla transizione degli elettroni AUGER. Un altro insieme di piccoli picchi ha energie ben definite relative all'energia degli elettroni primari ed è causato dalla perdita di energia degli elettroni incidenti nell'eccitazione di transizioni (elettroniche e vibrazionali utilizzate nell'EELS). Questi due insiemi di picchi forniscono informazioni sulla composizione della superficie, sulla natura delle specie adsorbite e sulla distribuzione degli stati vuoti.
3. **DOMINANZA DELLO SPETTRO DA UN GRANDE E AMPIO PICCO** a basse energie (<50 eV) dovuto agli elettroni secondari, generati dalle collisioni anelastiche tra gli elettroni incidenti e gli elettroni legati al solido. La sua intensità dipende dalla composizione e dalla topografia della superficie. Questo segnale è spesso utilizzato per l'imaging nella microscopia elettronica a scansione (SEM).

Per spiegare il processo LEED, dobbiamo prima rivedere le condizioni di diffrazione per i cristalli tridimensionali. Per farlo, occorre studiare il reticolo reciproco che ci permette di analizzare la diffrazione per i cristalli tridimensionali.

RETICOLO RECIPROCO

La legge di Bragg viene usata per i cristalli 2D mentre per i cristalli 3D troviamo la legge di Von Laue. Il reticolo diretto comprende l'insieme dei 14 reticoli di Bravais che ci danno informazioni sulla periodicità degli atomi nello spazio reale: ad ogni punto viene associato un atomo e quindi i punti rappresentano la periodicità degli atomi nello spazio reale. I 14 reticoli di Bravais rappresentano tutte le possibili configurazioni tridimensionali con cui i punti possono essere disposti in uno spazio periodico, formando reticoli cristallini. In altre parole, descrivono le strutture geometriche fondamentali che un reticolo cristallino può assumere nello spazio tridimensionale. Un reticolo di Bravais è una disposizione infinita di punti nello spazio in cui ogni punto ha un ambiente identico a quello di qualsiasi altro punto, cioè una struttura che si ripete periodicamente in tutte le direzioni. Questi 14 reticoli descrivono come le celle unitarie (le unità di base che ripetono la struttura) possono essere organizzate nello spazio. I 14 reticoli di Bravais si dividono in 7 sistemi cristallini distinti, a seconda delle simmetrie della loro cella unitaria, che è la più piccola unità ripetitiva che genera l'intero reticolo per traslazione. Ogni sistema cristallino può avere una o più varianti di reticoli di Bravais a seconda delle posizioni degli atomi all'interno della cella unitaria.

Sistema Cristallino	Reticolo di Bravais	Simmetria
Cubico	Semplice, Corpo Centrato, Facce Centrate	Lati uguali, angoli di 90°
Tetragonale	Semplice, Corpo Centrato	Due lati uguali, angoli di 90°
Ortorombico	Semplice, Corpo Centrato, Facce Centrate, Basi Centrate	Lati diversi, angoli di 90°
Romboedrico	Semplice	Lati uguali, angoli uguali non di 90°
Esagonale	Semplice	Due lati uguali, un angolo di 120°, altri di 90°
Monoclino	Semplice, Basi Centrate	Due angoli di 90°, uno diverso
Triclino	Semplice	Nessun angolo di 90°

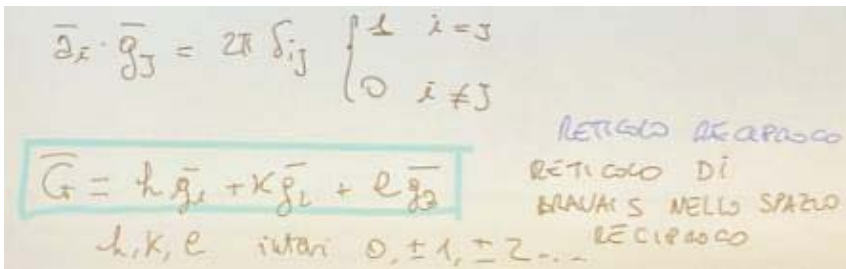
Un reticolo di Bravais è un insieme di punti geometrici che rappresentano la periodicità del cristallo e sono tra loro tutti equivalenti → definizione descrittiva e qualitativa. Se prendo un insieme di punti, non tutti appartengono al reticolo di Bravais ma solo quelli equivalenti tra loro. Per capirlo immagino di mettermi su uno di questi punti e di guardarmi attorno. Successivamente mi metto in un altro punto e mi riguardo attorno: se tutto è uguale a prima significa che quei punti appartengono al reticolo di Bravais. Un reticolo di Bravais è definito come un insieme infinito di punti generati dalle combinazioni lineari di tre vettori di base a_1 , a_2 e a_3 , che sono linearmente indipendenti tra loro. La combinazione lineare dei vettori di base si esprime come:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

Dove:

- n_1 , n_2 e n_3 sono numeri interi (positivi o negativi),
- \mathbf{R} rappresenta un qualsiasi punto nel reticolo generato dalle combinazioni dei vettori di base.

La condizione che n_1 , n_2 e n_3 siano numeri interi garantisce che il reticolo sia costituito da un insieme regolare e discreto di punti nello spazio. I tre vettori di base a_1 , a_2 e a_3 devono essere linearmente indipendenti, il che

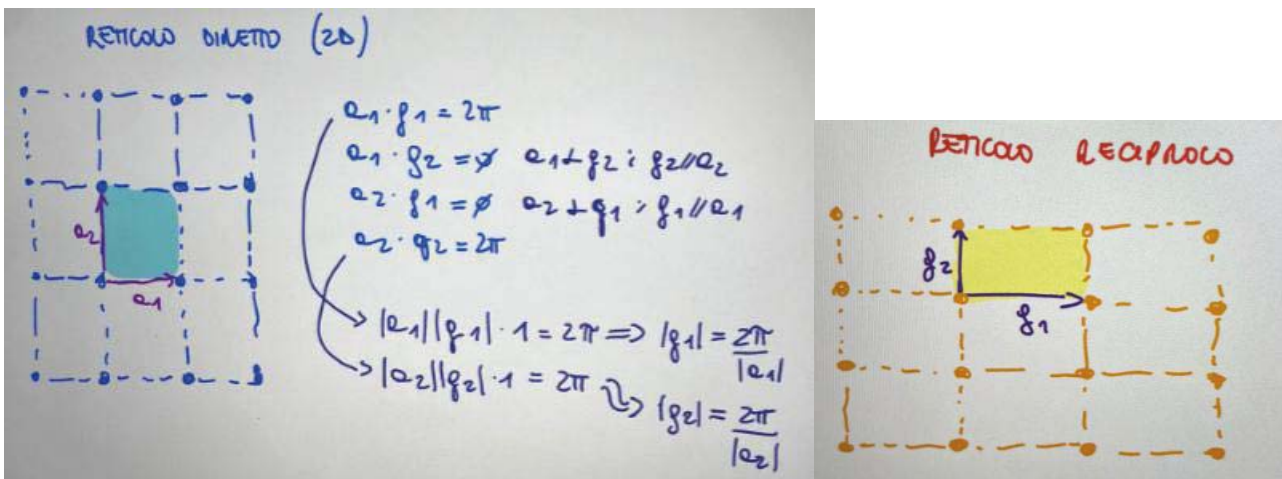


(Il prof ha indicato i vettori base del reticolo reciproco con la lettera g ma sulle slides con la lettera b)

In quest'ultima combinazione lineare si dimostra che affinché G moltiplicato scalarmente dia $2 \cdot \pi \cdot m$ i coefficienti lineari devono essere interi. Come si nota, i vettori G rappresentano un reticolo di Bravais perché per definizione il reticolo di Bravais rappresenta un insieme infinito di punti espresso da una combinazione lineare di coefficienti interi.

Quindi, dato un cristallo posso associarci un reticolo nello spazio ma posso anche associare un altro reticolo che costruisco matematicamente, un reticolo chiamato **reticolo reciproco** rappresentato dai vettori G che soddisfano la relazione precedente. Allo stesso cristallo posso associare due reticoli: uno nello spazio diretto e uno nello spazio reciproco.

Immagino di avere un reticolo bidimensionale (diretto) e devo disegnare il corrispondente reticolo reciproco.



Tanto più grande è a_1 , tanto più piccolo è $g_1 \rightarrow$ relazione di reciprocità.

Partendo da un reticolo diretto e conoscendo i vettori della sua cella elementare a_1 e a_2 , posso associare in modo univoco un altro reticolo ricavando prima i vettori base e poi effettuandone una combinazione lineare. C'è sempre una relazione biunivoca: dato un reticolo diretto è possibile trovarne uno reciproco e viceversa.

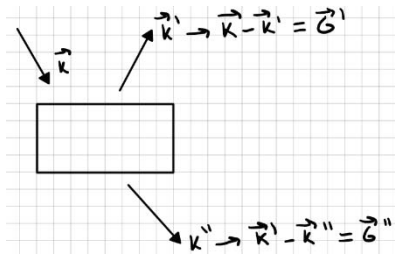
Quando esponiamo un cristallo ai raggi X, questi vengono diffratti solo in specifiche direzioni. Ci sono direzioni in cui non vediamo raggi X diffratti. Questo fenomeno è descritto tramite la **legge di Bragg**: si immagina il cristallo come una successione di piani atomici e successivamente viene sparato un fascio di raggi X con una pendenza pari a θ . Si ha diffrazione solo per certi angoli: la condizione che si impone è che raggi X riflessi da piani adiacenti devono dare origine a interferenza costruttiva, questo per avere intensità elevata di raggi X diffratti. Per avere interferenza costruttiva occorre che la differenza del cammino ottico tra i raggi riflessi dal primo e dal secondo piano debba essere un numero intero della lunghezza d'onda:

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

Dove:

- n è un numero intero che rappresenta l'ordine della diffrazione (un multiplo intero della lunghezza d'onda),

Se ΔK (variazione dei vettori d'onda) è uguale a uno dei vettori G introdotti precedentemente del reticolo reciproco allora ho interferenza costruttiva. La legge di von Laue afferma che la differenza tra i vettori d'onda del raggio incidente e del raggio diffuso deve essere uguale a un vettore del reticolo reciproco del cristallo.

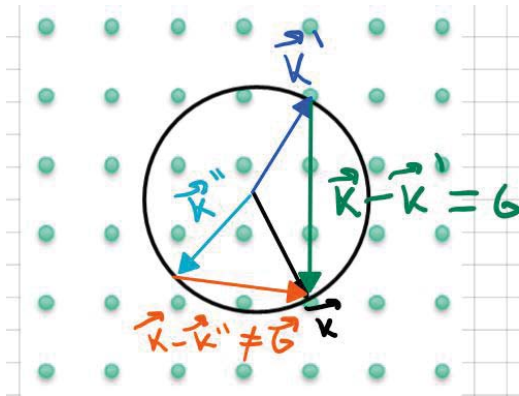


In questo caso i vettori G sono utili per interpretare gli esperimenti di diffrazione: ogni volta che esaminiamo un massimo dell'intensità dei raggi diffratti, la variazione dei vettori d'onda K è legata a uno dei vettori G del reticolo reciproco. Durante gli esperimenti di diffrazione è come se stessi osservando il reticolo reciproco. (Nel TEM il ΔK rappresenta la variazione dei vettori d'onda degli elettroni). Tornando alla rappresentazione precedente, immagino di avere un cristallo dato da atomi

che hanno periodicità nel reticolo espressa da R_n . Invio un fascio di raggi X con un determinato K e poi vado a vedere attorno al cristallo in quali direzioni ho interferenza costruttiva ovvero un massimo di intensità diffratta: durante l'esperimento conosco K' ma se conosco anche K conosco G e quindi anche gli R_n .

SFERA DI EWALD

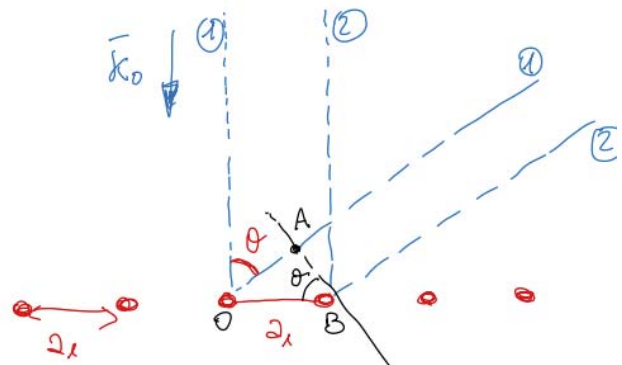
Vediamo una costruzione geometria (sfera di Ewald) che si usa spesso per rappresentare un esperimento di diffrazione e verificare le direzioni in cui si ha interferenza costruttiva in modo quasi immediato. Invio sul cristallo rappresentato nello spazio reciproco una determinata radiazione con vettore K . Successivamente traslo questo vettore su un punto del reticolo reciproco. A questo punto costruisco una sfera con raggio K e come centro il punto iniziale del vettore K . Da questa rappresentazione si sa immediatamente quali sono le direzioni che danno interferenza costruttiva ovvero le direzioni che soddisfano la legge di Laue. Se il modulo di K non cambia, qualsiasi raggio della sfera ha modulo $2\pi/\lambda \rightarrow$ qualsiasi raggio può rappresentare un vettore di scattering perché ha lo stesso modulo \rightarrow si tratta di un fenomeno elastico. Tuttavia, non tutti i raggi soddisfano

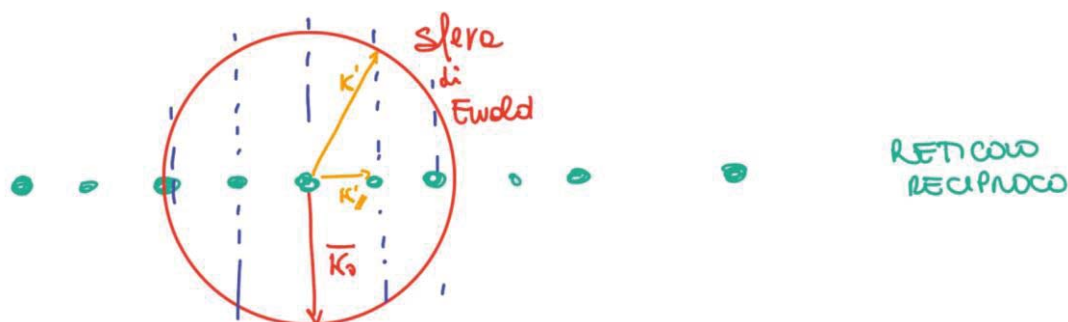


la relazione di Laue, solo quelli tali per cui il ΔK è uguale a G . Ogni qualvolta che ho un punto del reticolo reciproco che cade esattamente sulla sfera allora il raggio che unisce il centro e il punto è il vettore che identifica la sfera per cui ho interferenza costruttiva. Perché? Se vado a disegnare ΔK ottengo $K - K'$ e questo è un vettore che connette due punti del reticolo reciproco per cui è sicuramente un vettore G . Il numero totale di raggi diffratti che emergono dalla superficie è semplicemente dato dal numero di punti del reticolo reciproco contenuti all'interno del cerchio con raggio $|K|=2\pi/\lambda$.

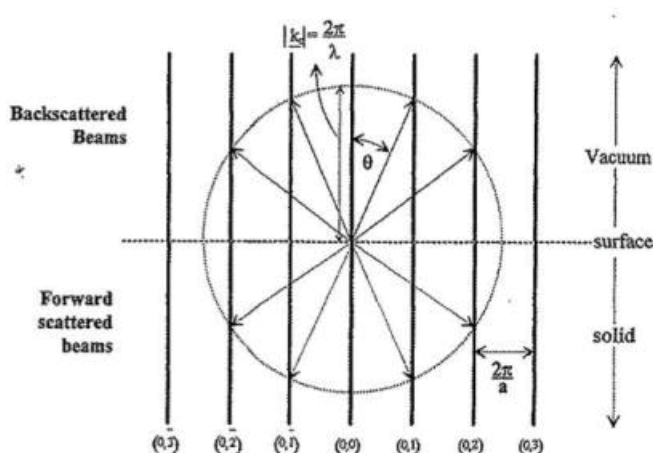
Se faccio questo esperimento in queste condizioni vedo pochi punti che toccheranno la sfera. Posso o aumentare K oppure ruotare il campione per avere più punti che toccano la sfera e che rispettano Laue. Sono tutte strategie per avere più informazioni possibili sul reticolo reciproco.

Dobbiamo capire adesso se e come varia la condizione di diffrazione se ho una superficie ovvero un sistema 2D, è come se ci concentriamo sullo strato atomico più esterno. Focalizziamoci solo su una fila di atomi. Cerchiamo di ricavare la condizione di diffrazione ipotizzando che il fascio di elettroni sia inviato perpendicolarmente alla superficie. Anche in questo caso il fascio arriva in fase, incontra i centri di scattering e la radiazione viene scatterata in molte direzioni. Di nuovo mi chiedo in che direzione si ha il massimo di intensità di diffrazione. In questo caso è il segmento AB (cammino ottico) che deve essere un

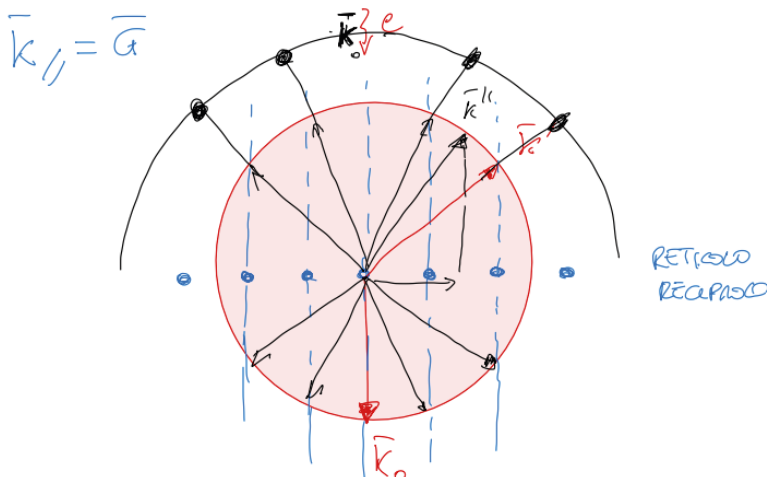




Se si desidera calcolare l'angolo formato dal raggio diffratto con la superficie rispetto alla normale alla superficie, è necessario eseguire nuovamente la costruzione del cerchio di Ewald. I punti in cui il cerchio di raggio $|K|=2\pi/\lambda$ interseca le aste del reticolo reciproco definiscono l'angolo a cui i raggi diffratti emergeranno.



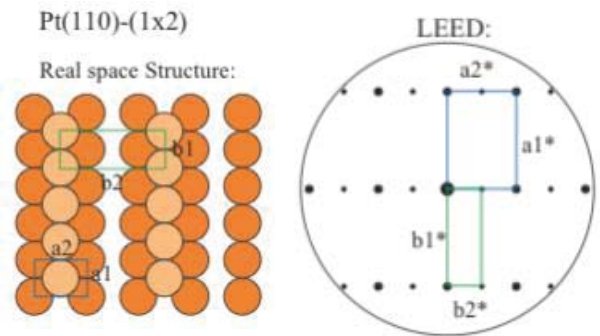
Domanda: se aumento l'energia incidente degli elettroni durante un esperimento LEED, gli spots di diffrazione che vedo in un'ipotetica lastra fotografica posta sopra la sfera precedente compaiono oppure si avvicinano al centro dello schermo o non cambia nulla o gli spot si muovono lontano dal centro? Aumentare l'energia cinetica equivale ad aumentare il vettore d'onda K , è come se dovessi disegnare una sfera più grande. Devo andare a vedere come cambiano le intersezioni delle rette verticali con la sfera più grande:



Punti che non erano sulla sfera magari cadono sulla sfera, punti che non erano sulla sfera ora sono dentro la sfera ma non cadono sulla sfera:

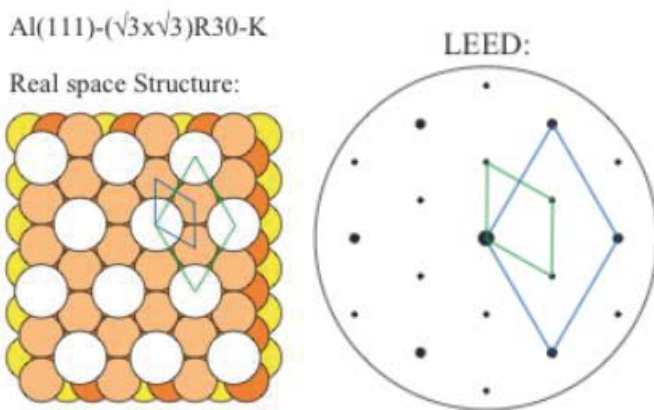
- Caso 2D: se allargo la sfera aumento il numero dei punti all'interno della sfera → aumento il numero di spots luminosi e cambia la direzione di scattering come abbiamo appena visto;

In quest'altro caso, si tratta di una rappresentazione missing row. La cella del bulk troncato è data da a_1 e a_2 mentre la superficie ricostruita è definita da b_1 e b_2 . L'immagine che vediamo nel reticolo reciproco non è quella del layer più esterno ovvero del layer ricostruito ma spesso vediamo sia quella del layer ricostruito che del layer di bulk perché gli elettroni hanno un piccolo cammino libero medio ma non così piccolo da dare diffrazione solo nel layer più esterno → il segnale di diffrazione che otteniamo contiene l'informazione su due effetti: quelli dovuti alla geometria dello strato più esterno ma anche quelli un po' più profondi → abbiamo due immagini: superficie ricostruita e bulk troncato.



I punti più intensi sono comuni sia alla superficie ricostruita che al bulk → il segnale è più intenso perché coinvolge gli elettroni sia dello strato più esterno che del bulk. Quando eseguo un esperimento di diffrazione di elettroni devo sempre chiedermi se quello che vedo è un solo reticolo oppure sono due reticoli.

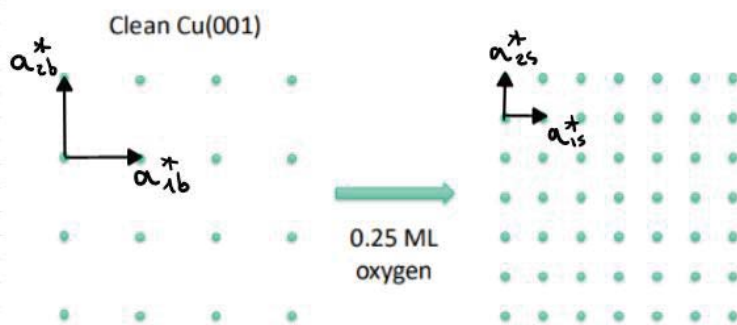
Vediamo una superficie di Al (111) con del potassio assorbito dalla superficie di Al → super reticolo. L'immagine LEED deriva da 2 effetti: la periodicità del reticolo di potassio e di alluminio. I punti più intensi nell'immagine LEED sono sempre dovuti al fatto che gli elettroni sono comuni alla superficie esterna e al bulk.



Vediamo la superficie di un solido FCC in direzione (111). Questa superficie non ricostruisce. La simmetria dei punti scatterati è esagonale

ESERCIZIO.

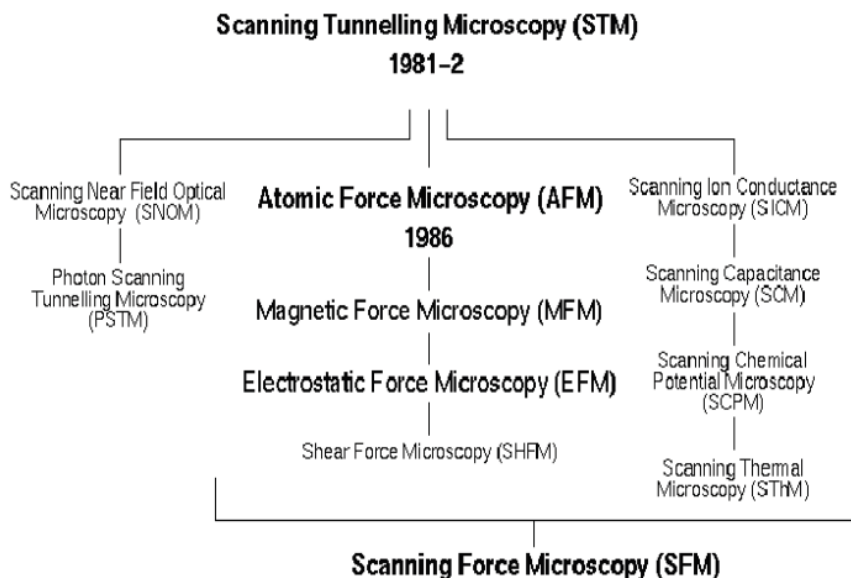
The adsorption of 0.25 ML of atomic oxygen on Cu(001) gives rise to the change in LEED pattern here illustrated:



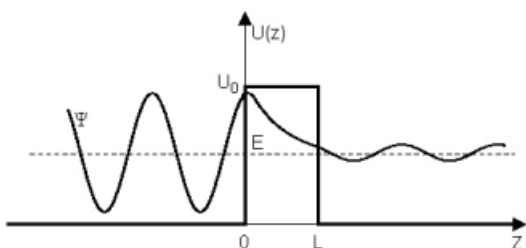
Se a_{1s} è la metà di a_{1b} nel reticolo reciproco, nel reticolo reale è il doppio di a_{1b}

How did the periodicity change in the "real space"? Use the Wood and matrix notation to identify the overlayers periodicity.

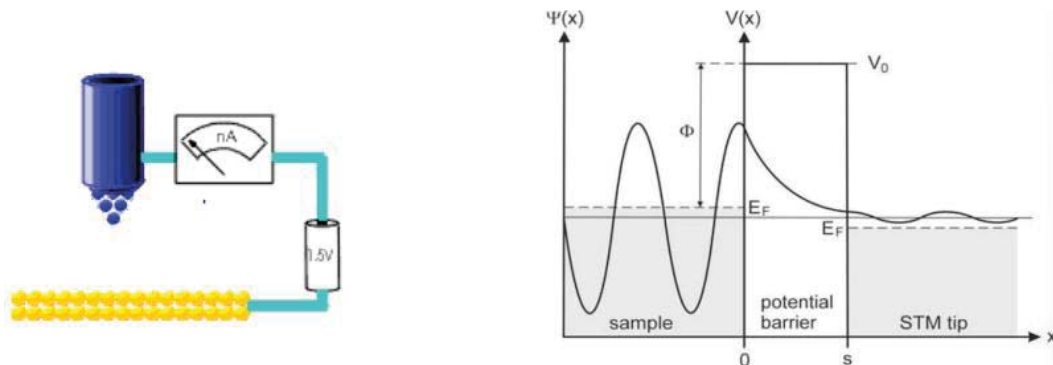
scientifica arrivò nel 1982, quando riuscirono a ottenere l'immagine della famosa superficie Si(111) che ricostruisce (7x7).



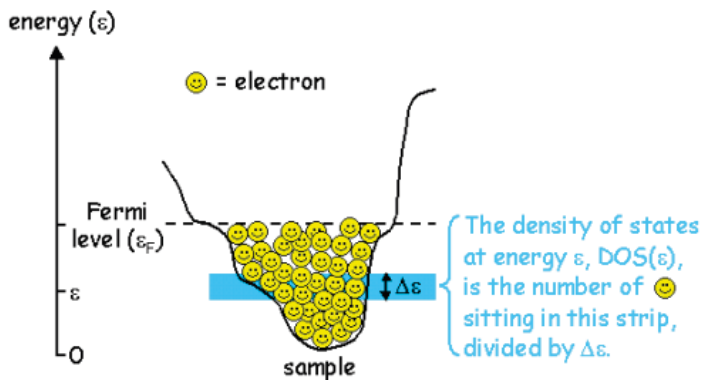
La corrente di tunneling ha origine dalle proprietà ondulatorie delle particelle (in questo caso, gli elettroni) nella meccanica quantistica. Come già detto, quando un elettrone si trova di fronte a una barriera di vuoto con un'energia potenziale maggiore dell'energia cinetica dell'elettrone, esiste comunque una probabilità diversa da zero che l'elettrone possa attraversare la regione proibita e riapparire dall'altro lato della barriera.



La microscopia a scansione a effetto tunnel (STM) si basa sulla corrente di tunneling tra una punta metallica, affilata fino a un "singolo atomo", e un materiale conduttore. Una piccola tensione di polarizzazione (da mV a 3V) viene applicata tra una punta atomicamente affilata e il campione. Se la distanza tra la punta e il campione è grande, non scorre alcuna corrente. Tuttavia, quando la punta viene avvicinata molto (~10 Å) senza contatto fisico, una corrente (da pA a nA) fluisce attraverso il divario tra la punta e il campione. Questa corrente è chiamata corrente di tunneling ed è il risultato della sovrapposizione delle funzioni d'onda tra l'atomo della punta e l'atomo della superficie. Gli elettroni possono attraversare la barriera di vuoto che separa la punta dal campione in presenza di una piccola tensione di polarizzazione.

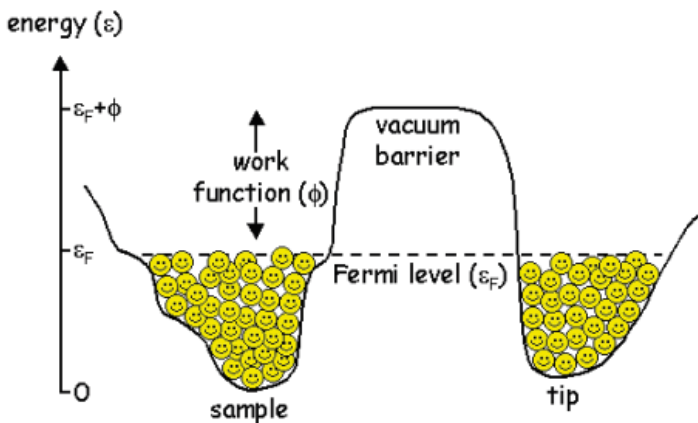


Per comprendere meglio la corrente di tunneling, rivediamo cosa si intende per "densità degli stati". Gli elettroni riempiono la valle energetica nel campione fino a quando non ci sono più elettroni. Il livello energetico più alto in cui si trovano gli elettroni è chiamato livello di Fermi, ϵ_F . Per ogni energia ϵ , la densità degli stati (DOS) è il numero di stati elettronici (e quindi di elettroni) disponibili entro $\Delta\epsilon$ di ϵ , diviso per $\Delta\epsilon \rightarrow$ è il numero di stati elettronici per unità di energia nella punta del campione. Più è alta la densità degli stati più elettroni posso accomodare. La densità degli stati (in inglese: density of states, abbreviata come DOS) è una grandezza fisica che descrive il numero di stati quantici disponibili per unità di energia in un sistema fisico, come un solido, per una data energia.



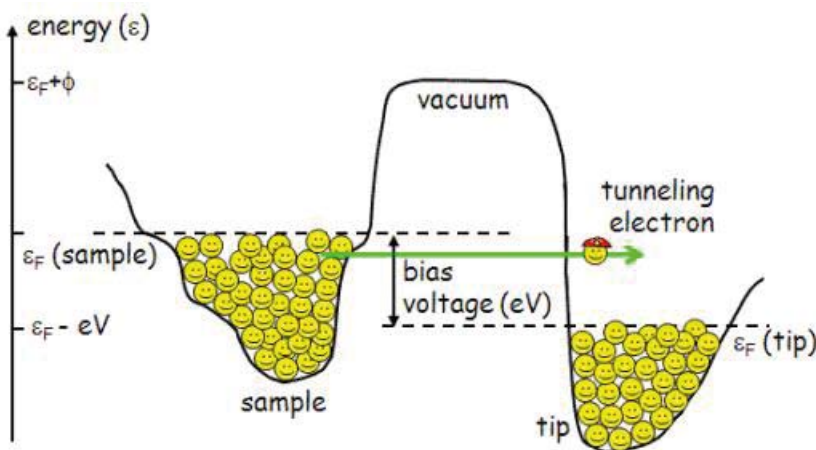
La densità degli stati (DOS) è il numero di stati elettronici (e quindi di elettroni) disponibili entro $\Delta\epsilon$ di ϵ , diviso per $\Delta\epsilon \rightarrow$ è il numero di stati elettronici per unità di energia nella punta del campione. Più è alta la densità degli stati più elettroni posso accomodare. La densità degli stati (in inglese: density of states, abbreviata come DOS) è una grandezza fisica che descrive il numero di stati quantici disponibili per unità di energia in un sistema fisico, come un solido, per una data energia.

Gli elettroni sono felici di trovarsi sia nella punta che nel campione, cioè occupano le valli energetiche (bande piene). Ma ci vuole energia per rimuovere un elettrone nello spazio libero. Possiamo pensare al vuoto attorno



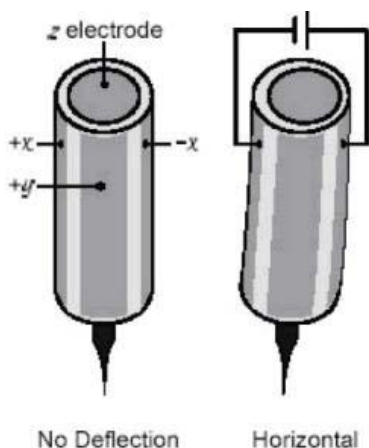
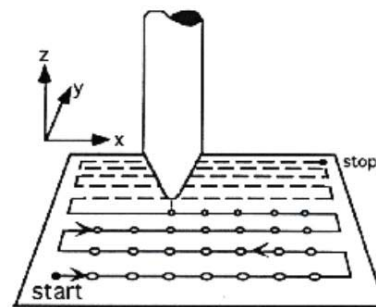
alla punta come a una collina energetica che l'elettrone deve superare per poter scappare. L'altezza di questa collina energetica è chiamata funzione di lavoro, ϕ . Gli elettroni nella punta e nel campione si trovano in due valli separate, separate da una collina che è la barriera di vuoto.

Per portare un elettrone sopra e oltre la barriera energetica di vuoto dalla punta al campione (o viceversa), sarebbe necessario fornire una grande quantità di energia. La meccanica quantistica ci dice che l'elettrone può tunnelare attraverso la barriera. Anche se gli elettroni possono tunnelare attraverso la barriera energetica, non hanno un posto dove andare. Finché sia la punta che il campione sono mantenuti allo stesso potenziale elettrico, i loro livelli di Fermi si allineano esattamente. Non ci sono stati vuoti disponibili su entrambi i lati in cui tunnelare. Questo è il motivo per cui applichiamo una differenza di tensione di polarizzazione tra la punta e il campione. Applicando una tensione di polarizzazione al campione rispetto alla punta, innalziamo effettivamente il livello di Fermi del campione rispetto a quello della punta. Ora abbiamo stati vuoti disponibili



per il tunneling. La corrente che scorre tra la punta e il campione dipende dalla differenza di tensione tra la punta e il campione. Se il campione è polarizzato con una tensione negativa $-V$ rispetto alla punta, questo innalza effettivamente il livello energetico degli elettroni del campione rispetto agli elettroni della punta di un'energia eV . Gli elettroni tenderanno a tunnelare dagli stati pieni del campione agli stati vuoti della punta.

I materiali piezoelettrici possiedono proprietà di deformazioni marcate se sono sottoposti a una polarizzazione elettrica. Questi materiali vengono utilizzati per la scansione controllata (sensibilità dell'Angstrom) della punta rispetto alla superficie del campione. Tipicamente, i materiali piezoelettrici si espandono/contraggono di circa 1 Å per millivolt, fornendo un'alta precisione nel posizionamento della punta rispetto alla superficie.



Il tubo piezoelettrico può essere costruito in tre parti in modo tale che l'applicazione di tensioni a ciascun elemento individualmente consenta il movimento simultaneo nelle direzioni x, y e z con elevati gradi di precisione. Per evitare vibrazioni, deve essere utilizzato un sistema di smorzamento (fogli di elastomeri posti sotto il STM). L'interno del tubo piezoelettrico è completamente metallico/rivestito, mentre l'esterno è metallico/rivestito in quattro quadranti. Applicando tensioni appropriate a una coppia di quadranti opposti, si provoca la flessione del tubo piezoelettrico lungo quella direzione, ottenendo così un movimento di scansione in x o y. L'applicazione di tensione alla superficie interna provoca l'espansione o la contrazione del tubo (movimento lungo l'asse Z). In questo modo, si può ottenere un movimento su tre assi con un singolo tubo.

Le punte sono solitamente realizzate in W, Mb e Ir per misurazioni sottovuoto, mentre in aria è conveniente utilizzare un metallo inerte come il Pt. Il tungsteno è resistente e può essere fabbricato facilmente in punte affilate, ma tende ad ossidarsi rapidamente in aria. D'altra parte, il Pt e le sue leghe sono stabili in aria, ma potrebbero non sopravvivere a urti occasionali contro le superfici.

Diversi metodi possono essere utilizzati per creare punte affilate:

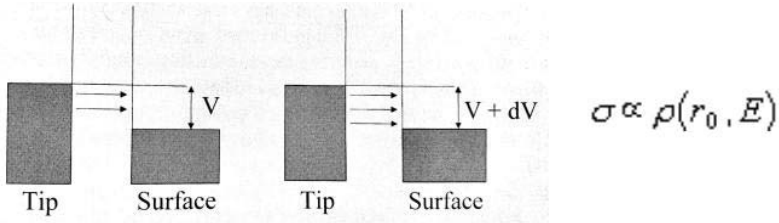
- Incisione elettrochimica;
- Taglio meccanico;
- Applicazione momentanea di una alta tensione di polarizzazione (pochi V).

Vediamo le modalità di applicazione dell'STM. Lo possiamo usare per:

1. Imaging ad alta risoluzione delle superfici: l'applicazione più diretta del STM è ottenere la topografia delle superfici ad alta risoluzione, sia per l'imaging atomico che per la determinazione della rugosità superficiale generale.
2. Spettroscopia: a una separazione fissa tra punta e superficie, si cambia la tensione di polarizzazione da V a V+dV e si misura la corrente di tunneling, ottenendo informazioni sulla densità di stati (DOS) per la superficie.
3. Litografia: la corrente di tunneling è auto-focalizzata in un diametro di una frazione di nanometro. A tensioni di polarizzazione sufficientemente elevate è possibile indurre reazioni chimiche su scala nanometrica, analogamente alla fotolitografia. È stato dimostrato che il STM può produrre schemi con larghezze di linea dell'ordine di 10 nm. In questo caso si va a modificare la superficie sfruttando la punta stessa, non si tratta più di una tecnica di analisi superficiale ma di una tecnica per lo più di modifica superficiale.

SPETTROSCOPIA

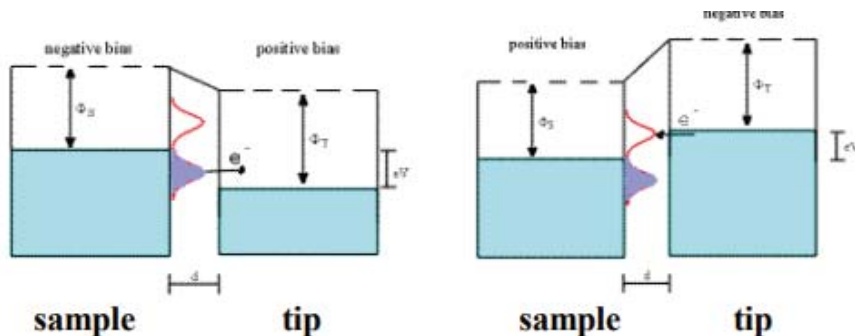
Mantenendo costante la distanza del gap (separazione punta-superficie fissa), misurando la variazione della corrente rispetto alla tensione di polarizzazione, si può sondare la densità di stati locale del campione. Quando si cambia la tensione di polarizzazione della punta da V a $V+dV$, la corrente di tunneling aumenta a causa della disponibilità di più elettroni nella punta e di più stati vuoti nella superficie per il tunneling. Se si conosce la densità di stati della punta, si può recuperare la densità di stati vuoti per la superficie da tali misurazioni corrente-tensione. Invertendo la tensione applicata, si può ottenere anche la densità di stati occupati per la superficie.



$\rho(r_0, E)$ is the local density of states of the sample.

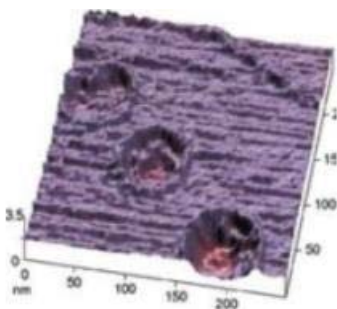
Quando si applica un bias (voltage) tra punta e campione, possiamo avere due casi:

- Punta positiva e campione negativo \rightarrow in questo caso il campione è soggetto a un voltage negativo. Poiché l'energia di un elettrone è data da $E = e \cdot V$, se il voltage è negativo, poiché anche l'elettrone ha carica negativa, la sua energia risulta positiva. Per questo motivo il campione ha un livello di Fermi più alto rispetto a quello della punta. Questo comporta il tunneling degli elettroni dal campione alla punta (ricordo che gli elettroni transiscono da stati energetici maggiori a stati energetici minori).
- Punta negativa e campione positivo: in questo caso il campione è soggetto a un voltage positivo. Poiché l'energia di un elettrone è data da $E = e \cdot V$, se il voltage è positivo, poiché l'elettrone ha carica negativa, la sua energia risulta negativa. Per questo motivo il campione ha un livello di Fermi più basso rispetto a quello della punta. Questo comporta il tunneling degli elettroni dal campione alla punta.

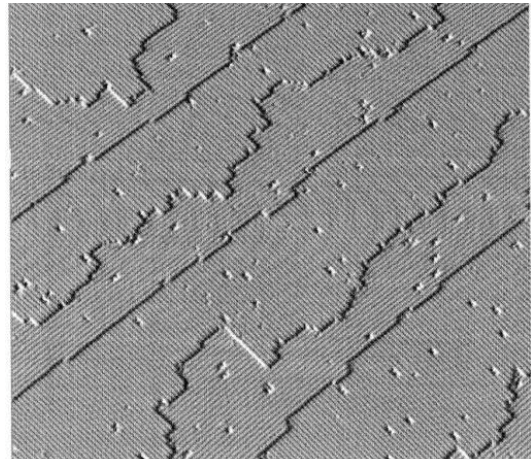


Moreover, changing the polarity of bias voltage can get local occupied and unoccupied states.

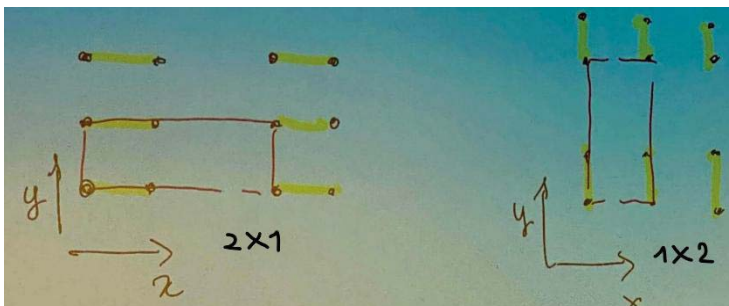
Un modo semplice per modificare una superficie mediante STM è l'uso di impulsi di corrente. La superficie del campione sotto la punta può essere fusa ed evaporare. Vediamo in proposito un'immagine STM di un film conduttore a tre monostrati dopo un'esposizione locale a tre impulsi elettrici. Difetti simili a crateri di un monostrato di profondità sono facilmente visibili.



- Notiamo che si tratta di una superficie abbastanza piatta;
- Terrazze;
- Step;
- Vacanze o adatomii → non è chiaro se si tratta di vacanze o adatomii, forse le macchie scure potrebbero essere adatomii che sono un accumulo di elettroni, al contrario delle vacanze che invece sono una mancanza di elettroni e quindi potrebbero essere punti più chiari;
- Kinks;



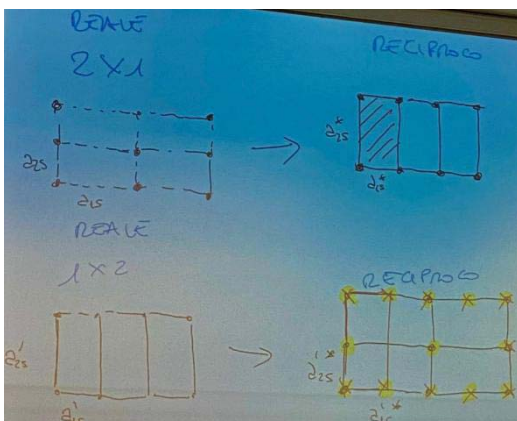
- Notiamo un'orientazione diversa da una terrazza all'altra: righe chiare alternate a righe scure alternate in maniera differente. Queste linee rappresentano i dimeri: in che modo il segnale che è rappresentato da linee chiare e scure può essere collegato con la geometria e quindi l'orientazione dei dimeri? Ricordiamoci che l'STM rappresenta la densità elettronica e quindi in corrispondenza dei dimeri è come se ci fosse un accumulo di elettroni → segnale più intenso → linee chiare, più luminose. Al contrario, tra i dimeri non ci sono zone di accumulo di elettroni e quindi il segnale vede tali zone in modo più scuro.
- Passando da una terrazza a quella successiva le dimer row si formano con un'orientazione ruotata di 90°. Questa è una caratteristica geometrica che deriva da com'è fatto l'impilaggio degli atomi nella struttura del Si stesso. Osservando la struttura del silicio nell'immagine precedente con gli atomi colorati, immaginiamo di scendere di un piano atomico e quindi di una terrazza, tutti gli atomi arancioni non ci sono più. Ne segue che nel piano successivo la direzione di formazione dei dimeri è perpendicolare a quella vista prima.



L'immagine può essere stata elaborata con la modalità a corrente costante e non altezza costante in quanto ci sono dei contrasti nell'immagine e quindi suggeriscono un movimento della punta per mantenere la corrente costante. Se dovessimo nominare la superficie con la notazione di Wood considerando come direzione x quella dei dimeri in obliquo verso l'alto a destra e come

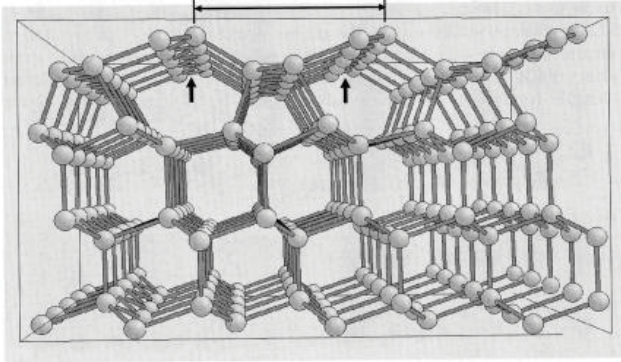
direzione y quella dei dimeri in obliquo verso l'alto a sinistra, una terrazza la scriviamo come 2x1 mentre l'altra come 1x2 perché sono ruotate di 90°.

Suppongo di analizzare con il LEED la superficie appena esaminata. Quando il fascio di elettroni incide sul campione, incide su un'area di 200 nm (spot size) → è possibile che quando gli elettroni arrivano sul campione stiano investendo più di una terrazza (a livello di area) e quindi quando avrò il LEED vedrò entrambe le



periodicità perché gli elettroni vengono scatterati dalla superficie e alcune parti di essa soddisfano le relazioni di Laue in certe condizioni mentre altre parti le soddisfano in condizioni differenti. Quindi, nell'area investita dal fascio sono incluse sia le terrazze ricostruite 2x1 ma anche 1x2 → abbiamo un pattern diverso perché deriva da un segnale sovrapposto. Quindi, come si presenta l'immagine LEED? È come se avessimo due reticoli in due zone separate della superficie.

Alcuni dei primi lavori nella scienza delle superfici sono associati alla superficie Si(111), ottenuta rompendo un cristallo di silicio lungo il piano (111) in condizioni di ultra alto vuoto (UHV). La diffrazione a bassa energia (LEED) ha rivelato che la superficie si ricostruisce in una cella unitaria (2x1) e si trasforma in una superficie con una cella unitaria (7x7) dopo ricottura. Per molto tempo è stato dibattuto se la ricostruzione (7x7) fosse una proprietà intrinseca della superficie oppure se fosse dovuta all'adsorbimento della superficie da parte di una specie estranea. Quello che si metteva in evidenza era che la ricostruzione 2x1 rappresenta una struttura metastabile perché scaldando il campione la superficie mostra nel LEED una ricostruzione 7x7. Dopo che è

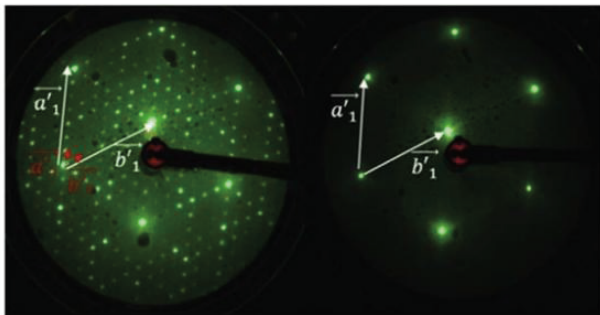


stato inventato il STM come tecnica sperimentale, essa ci ha aiutato a capire la ricostruzione 7x7. La ricostruzione 2x1 era stata giustificata considerando che in superficie gli atomi si organizzano in pentagoni alternati ad eptagoni mentre nel bulk abbiamo solo esagoni → in superficie la periodicità non è più a ma è $2a$ → ricostruzione 2x1. In particolare, in questa superficie, come si vede nell'immagine, gli atomi più esterni formano linee a zig zag che non sono più dimer row perché non sono legati a 2 a 2 ma formano proprio linee a zig zag. La

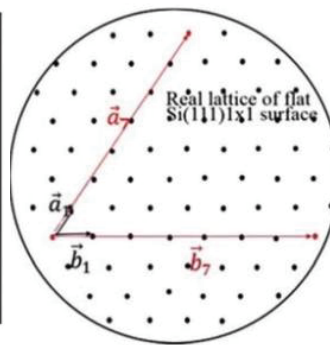
struttura è caratterizzata da catene di atomi di silicio superficiali, che sono legati tramite legami π delocalizzati che stabilizzano la superficie stessa rispetto a quella ideale. L'ibridazione si riduce a sp^2 , in modo che gli atomi superficiali formino una struttura più planare. L'immagine precedente riporta una vista prospettica laterale della superficie Si(111) ricostruita (2x1). Questa è una struttura metastabile che evolve in una superficie ricostruita (7x7) con il processo di ricottura (annealing) → questa superficie ricostruita 7x7, anche se la lasciamo in UHV per un tempo infinito, non evolve e rimane tale quale → non è metastabile, al contrario della superficie ricostruita 2x1.

Nella seguente immagine del reticolo reciproco notiamo a sinistra la superficie ricostruita 7x7 in seguito ad annealing mentre a destra la superficie ideale 1x1 non ricostruita.

RECIPROCAL SPACE LATTICE



REAL SPACE LATTICE

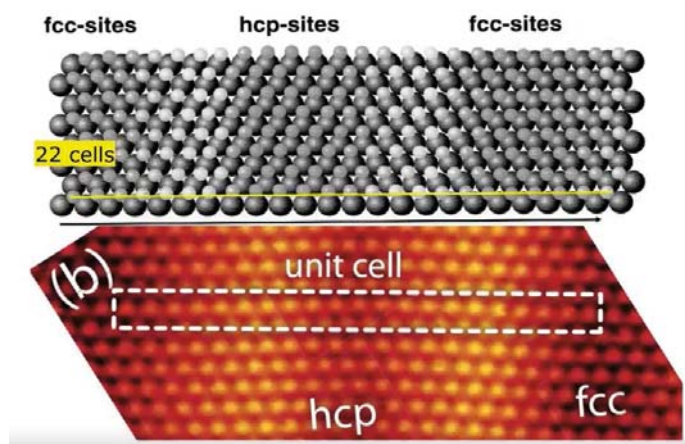
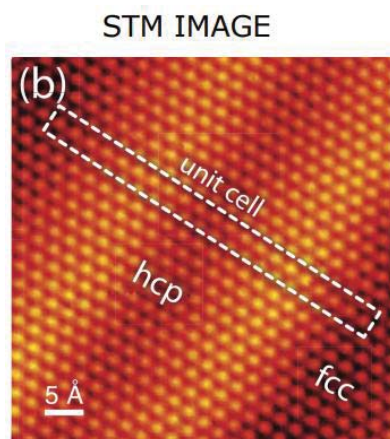


a_1 e b_1 nel reticolo reale rappresentano i vettori del reticolo reciproco della superficie ricostruita 7x7. a_7 e b_7 nel reticolo reale invece rappresentano i vettori del reticolo reciproco della superficie non ricostruita. Se i vettori del reticolo reciproco della superficie ricostruita sono 7 volte più grandi →

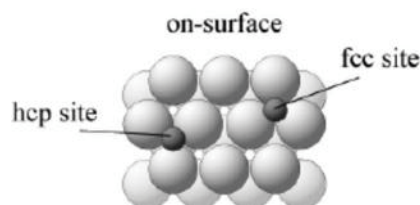
7 volte più piccoli, nel reticolo reale tali parametri la superficie ha ricostruito 7x7. Le strutture superficiali 7x7 e 1x1 sono visibili rispettivamente prima e dopo l'esposizione all'idrogeno nelle figure di sinistra e destra, con la stessa energia del fascio di elettroni pari a 45 eV. Nella vista dall'alto del reticolo reale della superficie piana del Si(111)(1x1) con la dimensione della cella unitaria (a_1 , b_1), la struttura 7x7 è identificata con una cella unitaria di dimensioni ($a_7 = 7a_1$, $b_7 = 7b_1$). La superficie del Si(111)(7x7) è una fase di equilibrio. La struttura comporta una riorganizzazione della posizione di molti atomi, oltre all'aggiunta di atomi extra per saturare i legami mancanti.

- Nello spazio reale la cella ricostruita ha un parametro di cella 7 volte più grande sia nella direzione a_1 che nella direzione b_1 ;
- Nello spazio reciproco invece la cella ricostruita ha parametri di cella che sono 1/7 nella direzione a_1 e b_1 .

Un altro esempio è dato dalla superficie Au(111) che ricostruisce 1x22. Anche in questo caso l'STM è stato importante per determinare il motivo della ricostruzione. È praticamente impossibile risolvere quantitativamente una tale struttura mediante LEED. Prima dell'avvento dello STM, si conosceva la dimensione della cella unitaria e un modello strutturale era stato proposto, ma la posizione precisa degli atomi nella cella unitaria non era conosciuta. La ricostruzione comporta una compressione uniassiale dello strato superficiale lungo la direzione [110] di circa il 4,5%, formando una cella unitaria (1x22). Come si nota dalle immagini, la cella elementare è costituita da una fila di 22 atomi. Questa fila non è perfettamente allineata ma presenta una curvatura: al centro gli atomi sono più spostati che ai lati. Partendo dal primo atomo in alto a sinistra, per trovarne uno equivalente per simmetria e traslazione devo spostarmi di 22 celle → la superficie ricostruisce 1x22. Grazie al STM e al fatto che conosciamo la struttura possiamo capire il motivo di tale ricostruzione. La faccia 111 ha simmetria esagonale. Sappiamo che possiamo avere due tipologie di impilaggio: EC (o HCP) oppure FCC. Andando da sinistra a destra, gli atomi iniziano a discostarsi dalla linea e questo è dovuto al fatto che passano da occupare siti FCC ad occupare siti HCP. Ritornano poi ad occupare siti FCC. Inoltre, abbiamo 22 celle ma le sequenze di atomi in diagonale sono 23 e questo significa che abbiamo una fila di atomi in più.



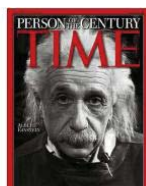
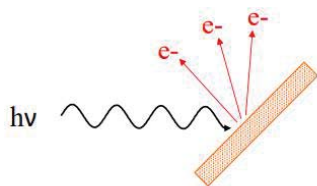
La posizione degli atomi di superficie rispetto al secondo strato cambia da siti fcc, a siti ponte, a siti hcp, a siti ponte e poi nuovamente a siti fcc.



XPS

Si tratta di una tecnica non distruttiva perché il campione viene investito da raggi X ed emette fotoelettroni → non viene modificato chimicamente dall'analisi stessa. Quest'analisi ci dà informazioni sulla composizione degli strati superficiali o sulla struttura del film sottile analizzato. Dobbiamo sempre chiederci quale sia la profondità di analisi e quale sia la selettività della tecnica di esame.

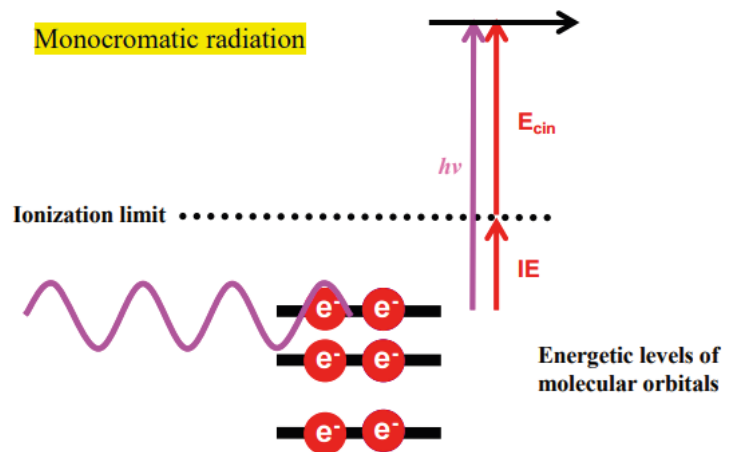
L'effetto è stato spiegato da Einstein per la prima volta nel 1905: abbiamo dei fotoni nel range energetico dei raggi X che vengono inviati sulla superficie del campione. Quello che si vede è che se questi fotoni sono sufficientemente energetici, la superficie emette elettroni con una determinata energia cinetica. È proprio



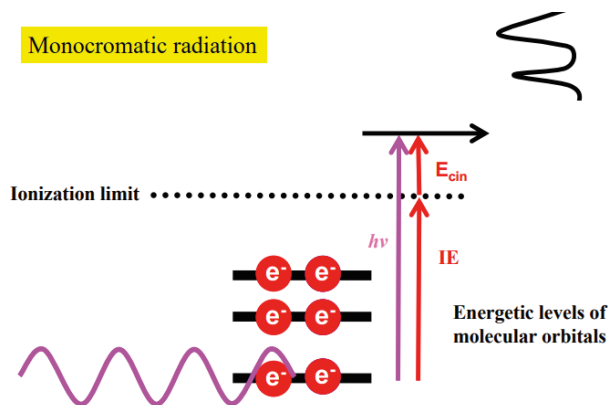
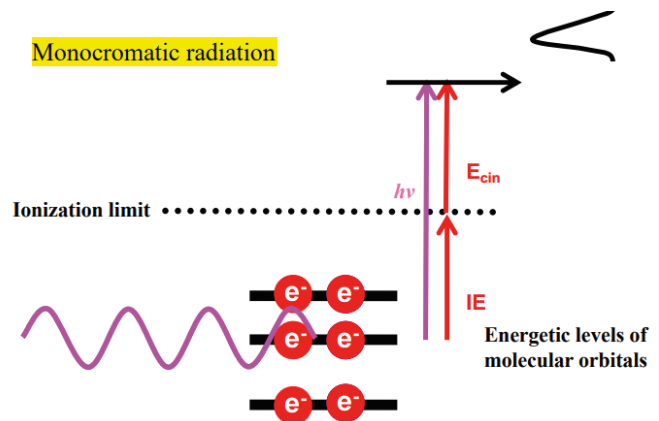
l'analisi di questa energia emessa dalla superficie che identifica la specie chimica che ha dato origine a quell'emissione di elettroni. Questo è il principio fisico studiato agli inizi del 900.

$$E_{hv} = \text{electron kinetic energy} + \text{electron binding energy}$$

arriva un fotone con una determinata frequenza e una determinata energia avviene la ionizzazione dell'elettrone dello strato più esterno. La lunghezza della linea viola rappresenta il quanto energetico associato a un fotone ovvero l'energia che arriva da parte dei raggi X e causa la ionizzazione di questo livello. Quanta energia serve per portare l'elettrone dal livello in cui si trova prima della ionizzazione fino al vuoto? Questa è l'energia di ionizzazione, indicata dalla linea IE. Come si nota, l'elettrone che arriva ha un'energia molto più alta rispetto a quella richiesta per la ionizzazione per cui la restante parte dell'energia si manifesta sotto forma di energia cinetica residua che gli serve per fuoriuscire dal campione. Questa energia dipende dalla frequenza con cui invio il raggio sul campione.



Se invece la ionizzazione coinvolge un livello di core più profondo, l'energia di ionizzazione è maggiore per cui l'energia residua che appare come cinetica sarà più bassa. Ogni picco che vedo è strettamente legato all'energia delle bande degli elettroni all'interno dei livelli di core. L'insieme delle energie cinetiche con cui gli elettroni compaiono al rivelatore rappresentano una foto dei livelli energetici dell'atomo stesso. Essendo questi ultimi una caratteristica dell'atomo specifico possiamo considerare questo spettro come un'impronta digitale dell'atomo coinvolto nel processo di ionizzazione stessa.

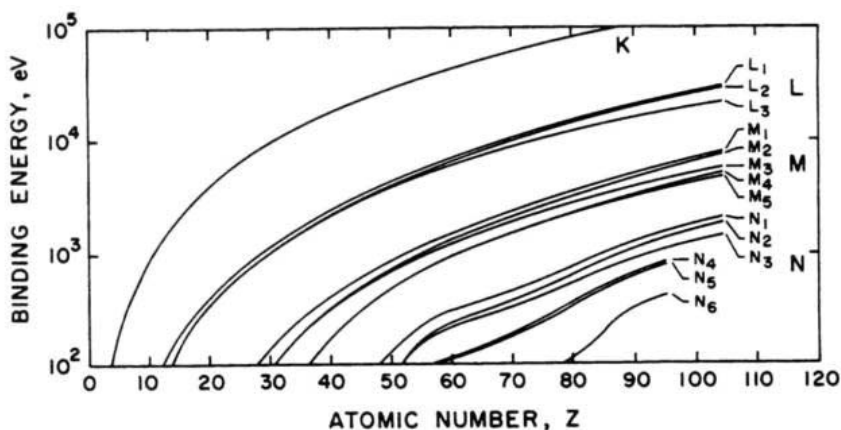


La binding energy rappresenta una parte dell'energia di ionizzazione. La binding energy (energia di legame) si riferisce all'energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo, specificamente da un livello elettronico interno (ad esempio, un orbitale 1s o 2p) in un materiale solido. È convenzione misurare le binding energy rispetto al livello di Fermi → le binding energy rappresentano la profondità dei livelli di core rispetto al livello di Fermi. Quindi i fattori chiave sono:

1. Gli elettroni di core, negli atomi, non sono fortemente influenzati dall'ambiente circostante.
2. Gli elettroni di core sono ben caratterizzati dall'Energia di Legame (E_B); questa E_B è una firma del tipo di atomo a cui appartiene l'elettrone di core.

- K identifica il livello $n=1$ ovvero il livello più basso possibile 1s.
- L indica il numero quantico $n=2$ e quindi siamo nella shell 2 in cui possiamo avere sia orbitali di tipo s che di tipo p. Considerando il valore di j , possiamo avere o L_1 che corrisponde al livello 1s oppure ai livelli $L_{2,3}$ che si riferiscono agli orbitali p che possono avere $j=1/2$ oppure $3/2$ a seconda che abbia sommato o sottratto il numero quantico di spin.
- M invece si riferisce a $n=3$ e a seconda che si tratti di orbitali s, p o d otteniamo $M_1, M_{2,3}$ e $M_{4,5}$.

Il seguente grafico rappresenta l'idea che i fingerprints di core dell'atomo ionizzato provengono da diversi elementi. Su y viene rappresentata la binding energy dei diversi livelli di core mentre su x troviamo il numero atomico.



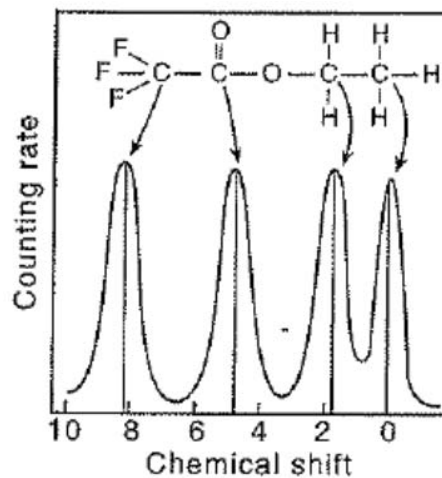
The core levels with $L \geq 1$ (p,d,f) are split by spin-orbit coupling

Le curve più in alto ci dicono che le energie di legame del livello 1s aumentano all'aumentare del numero atomico. L'elettrone 1s è quello più vicino al nucleo quindi se aumentiamo la carica atomica ovvero Z l'elettrone è sempre più attratto dal nucleo. È sempre vero che l'energia di legame di un livello aumenta all'aumentare del numero atomico.

Per tracciare i picchi occorre tracciare una verticale e l'intersezione corrisponde proprio ai picchi. Ogni elemento ha un insieme di picchi e ogni insieme rappresenta il fingerprints. Dato un certo fascio energetico monocromatico con una determinata energia incidente non riesco a vedere gli elettroni con energia di legame maggiore dell'energia del fascio incidente. In conclusione, analizzando questo grafico vediamo che a differenti numeri atomici possono corrispondere picchi differenti ma non è detto che li veda tutti perché ciò dipende dall'energia del fascio incidente.

Tracciando sul grafico una linea orizzontale, vediamo che è possibile che per una certa binding energy ci sono picchi di diversi elementi che cadono alla medesima binding energy → esistono picchi di elementi diversi e di shell di core diversi che cadono alla stessa energia.

Siegbhan aveva messo in evidenza che dato un elemento che può essere presente in un composto in diversi stati di ossidazione, le binding energy dei livelli di core di questo elemento si spostano a causa della variazione dell'intorno chimico dell'elemento stesso → si tratta di spostamenti di frazione di eV e quindi spostamenti piccoli. Lo spostamento di queste entità viene chiamato chemical shift. Nel seguente esempio, si analizza l'etil trifluoroacetato in cui vediamo il carbonio presente in diverse configurazioni chimiche: il primo è legato a 3 fluori, il secondo a due atomi di ossigeno, il terzo a un atomo di ossigeno e a due di idrogeno e il quarto a 3 atomi di idrogeno. Preso il CH_3 come riferimento per convenzione (ha un fotoelettrone con energia cinetica che non viene indicato), gli altri elementi hanno una binding energy un po' più elevata: osservo che il chemical shift nella binding energy ha valori positivi. Se osservo lo spostamento del picco del C, non riesco a individuare la specie chimica da sola ovvero solo il C ma individuo anche l'intorno chimico del C stesso. La binding energy del CH_3 è quindi inferiore a quella degli altri 3 carboni. Tramite il chemical shift possiamo quindi anche sapere lo stato di ossidazione. La binding energy a destra del CH_3 è inferiore a quella del CF_3 perché in quest'ultimo caso il fluoro è molto elettronegativo per cui attira



- Efficienza dello spettrometro nella rilevazione a una specifica energia cinetica.

N.B. Quando si vuole misurare l'intensità, essa è data dall'area sottesa al picco del XPS e NON dall'altezza del picco.

L'IMFP e i fattori strumentali possono essere ignorati per picchi con energie di legame simili, e le concentrazioni relative (C) possono essere espresse come:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$$

Dove:

- C è la concentrazione,
- I è l'intensità integrata,
- σ è la cross section di fotoemissione (questi valori sono tabulati per tutti gli elementi).

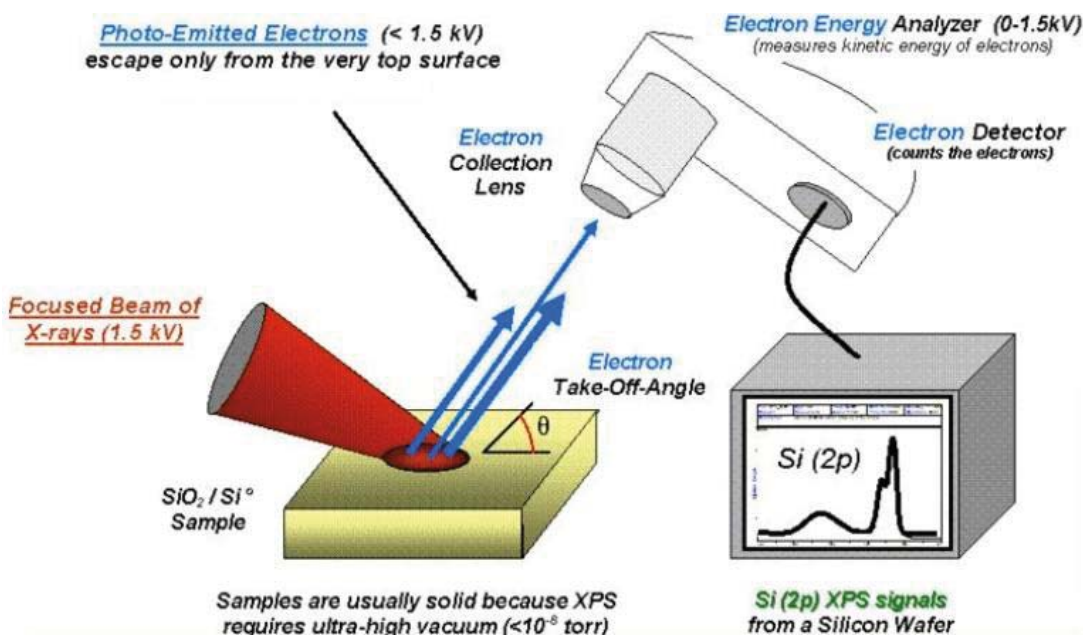
Lo strumento ha una sensibilità dello 0,1%.

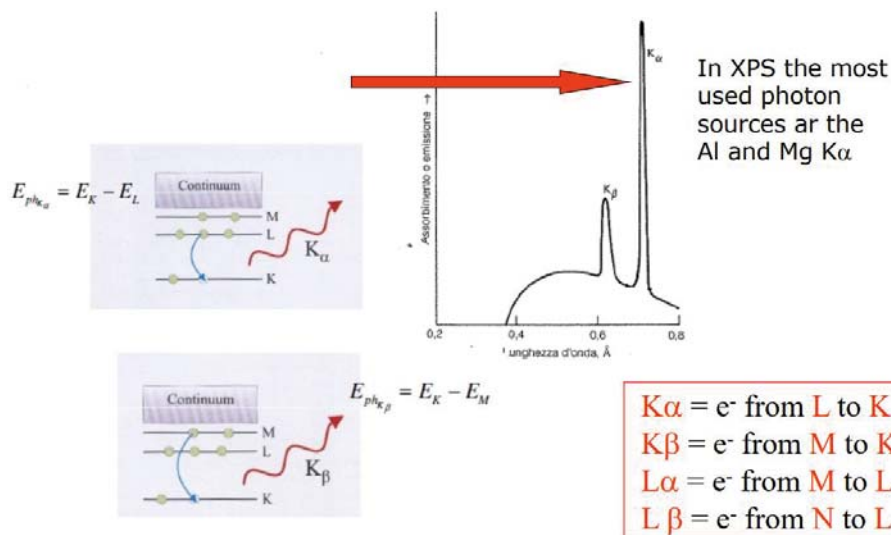
Uno dei limiti del XPS è che non è in grado di rilevare idrogeno ed elio. L'idrogeno non si vede perché la sua cross section è così bassa che la probabilità di emissione del fotoelettrone dal livello 1s è praticamente nulla. Questo vale anche per l'elio.

STRUMENTAZIONE DEL XPS

Lo strumento XPS lavora in UHV per un motivo più prettamente strumentale: spesso negli strumenti per analisi di superficie ci sono parti dello strumento sottoposte a forti differenze di potenziale e quindi si formerebbero delle scariche che danneggerebbero lo strumento stesso. Come vediamo dalla foto abbiamo:

- generatore di raggi X che invia il fascio XPS al campione;
- collimatore (non tutti lo hanno);
- filtro;
- analizzatore dell'energia cinetica degli elettroni emessi dal campione.





È meglio avere un fascio monocromatico perché sono in grado di avere una maggiore selettività: l'energia cinetica dipende dalla frequenza incidente che, se è ben definita, l'elettrone di core esce con un'energia cinetica ben precisa e quindi siamo in grado di ricavare un segnale ben preciso → occorre un monocromatore. Il **collimatore**, invece, serve per allineare i raggi incidenti ovvero assicura che la loro traiettoria sia parallela. Questo collimatore è dotato di cilindri di piombo con un foro all'interno. Inoltre, è presente un **filtro** che rimuove una parte della bremsstrahlung. Il filtro è composto da una lamina molto sottile che posta di fronte al fascio di Al colpito dagli elettroni filtra gran parte della radiazione emessa.

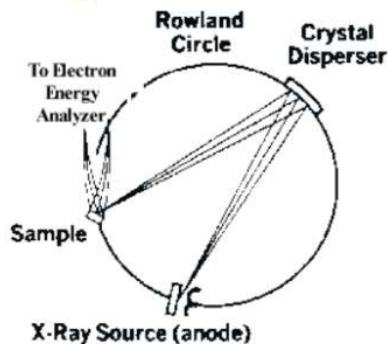
Monocromatore

Per aumentare la monocromatizzazione del fascio in alcuni strumenti dopo il filtro è presente un monocromatore. Stiamo monocromatizzando raggi X con energia abbastanza bassa per cui per monocromatizzare un fascio di raggi X si sfrutta la legge di Bragg. Questa legge ci dice che se ho un cristallo e arriva un fascio di raggi X, per un dato angolo solo una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa specularmente. Quale? Quella che soddisfa la legge di Bragg → sfruttando la diffrazione per rilevare una specifica λ. Il monocromatore è quindi un monocristallo, nel caso del Al si usa un cristallo di quarzo, che espone una determinata faccia cristallografica. Se usassimo una lunghezza d'onda non monocromatica avremmo elettroni che arriverebbero al rivelatore con energie cinetiche diverse.

θ → angolo di incidenza

D → distanza tra i piani del cristallo di quarzo

X-ray monochromator



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

For Al K_{α}
 $\lambda = 8.3 \text{ \AA}$

use (10 $\bar{1}$ 0) planes
of quartz crystal
 $d = 4.25 \text{ \AA}$
 $\theta = 78.5^{\circ}$

Advantages of using X-ray monochromator

- Narrow peak width
- Reduced background
- No satellite & Ghost peaks

Detector

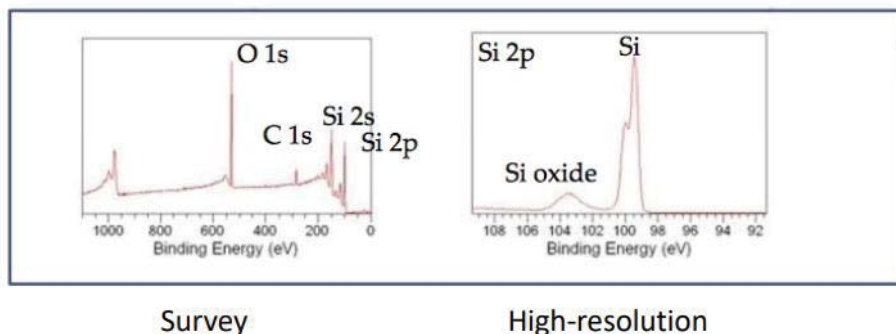
Al di fuori dell'analizzatore, a destra, c'è un dispositivo chiamato detector che conta il numero di elettroni che fuoriescono dalla fessura in un determinato intervallo di tempo. Quello che si può cambiare è la differenza di potenziale: variandola, sto selezionando elettroni con energia cinetica ben definita → variando la differenza di potenziale cambia l'energia cinetica degli elettroni.

Più è grande l'analizzatore maggiore è la risoluzione con cui riesco a selezionare energie cinetiche diverse. L'analizzatore ha quindi dimensioni diverse.

Se volessi massimizzare il rapporto segnale/rumore cosa dovrei fare? Conteggio gli elettroni che arrivano con una determinata energia cinetica per tempi e differenze di potenziale diverse. Per farlo imposto una determinata differenza di potenziale per tot minuti e conteggio gli elettroni poi imposto un'altra differenza di potenziale e conteggio altri elettroni. Possiamo avere due tipi di spettri:

- Prima c'è una misura più grossolana in cui il conteggio su ogni ΔV viene fatto in secondi o minuti → si ottiene uno spettro che qualitativamente mostra i picchi presenti nel campione ovvero gli elementi presenti nel campione. Questo spettro ha una bassa risoluzione perché ha un conteggio limitato di elettroni → **spettro survey** (a bassa risoluzione) in cui si conteggiano elettroni su grandi range energetici e in tempi più brevi.
- Dopodiché, se volessi fare un'analisi accurata su un elemento specifico del campione si imposta una finestra energetica ristretta e ci si concentra su una regione specifica del campione → spettro ad alta risoluzione, **high resolution spectra** ottenuto con un range energetico più basso e misurazioni fatte in tempi più lunghi.

Passando da uno spettro survey a uno spettro ad alta risoluzione potrebbe essere più evidente il chemical shift ovvero la presenza di più contributi al picco di uno specifico elemento perché magari si vedono meglio le componenti con un diverso stato di ossidazione.



Se lo spettro ad alta risoluzione è migliore perché non si procede direttamente con la sua realizzazione? Non si fa solo uno spettro ad alta risoluzione perché ci vorrebbe troppo tempo e i costi sono maggiori.

che ci allontaniamo dalla superficie. quindi, subito sopra la superficie abbiamo una probabilità non nulla di trovare elettroni → è per questo che si forma la carica negativa delocalizzata.

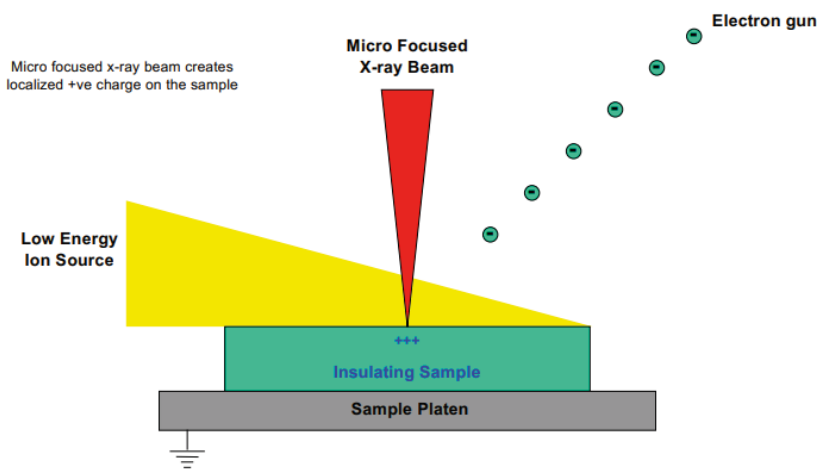
Ricapitolando abbiamo:

- carica positiva creata dall'emissione di fotoelettroni a causa dei raggi X;
- carica negativa delocalizzata sopra la superficie.

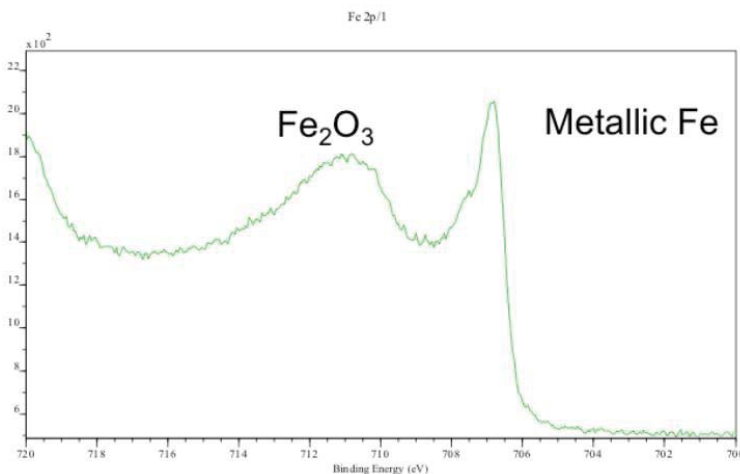
Come facciamo a mantenere il sistema neutro?

- Per neutralizzare la delocalizzazione delle cariche negative si invia una sorgente di ioni a bassa energia (tipicamente ioni argon);
- Per neutralizzare la carica positiva si invia un fascio di elettroni nell'area di fotoemissione. In questo modo durante la misura la superficie rimane neutra indipendentemente dal tipo di campione.

In questo modo nel complesso otteniamo un campione neutro in modo che possa essere analizzato mediante XPS senza che l'energia cinetica degli elettroni emessi venga alterata.



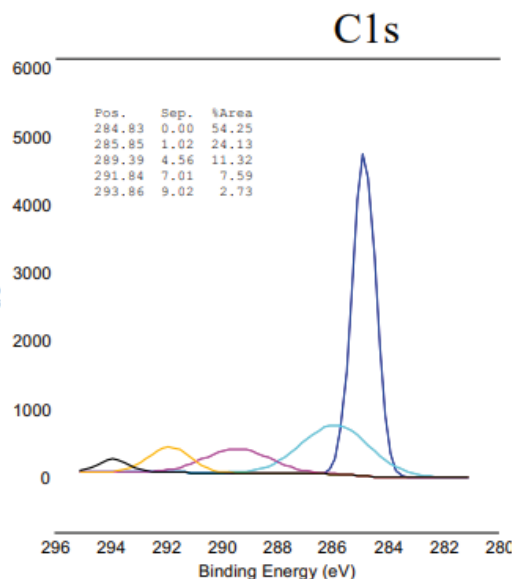
ESEMPLI.



Vediamo uno spettro ad alta risoluzione di ferro metallico. Vediamo il picco dell'ossido di ferro e del ferro, uno a più bassa e uno a più alta binding energy.

approfondire meglio il suo comportamento chimico. Il picco è stato suddiviso in 5 componenti: ad elevata binding energy abbiamo i gruppi CF₃. Poi abbiamo gruppi acidi di ossigeno a causa della presenza di ossigeno e infine ci sono picchi dati dal legame covalente C-C. Abbiamo una bassa concentrazione di gruppi fluorurati dovuti al plasma.



Photoelectron peak	Name	Binding energy (eV)	Functionalities
C1s	C0	285.0±0.3 [25]	sp ² and sp ³ hybridized carbon (C-C)
	C1	285.8±0.3 [25]	Secondary shifted carboxyl (COOH) and/or amine C-N
	C2	286.6±0.2 [25]	-C-OH (R); C≡N; C-C≡N (secondary shift of nitriles); C=N
	C3	288.0±0.2 [25]	-C=O, -CONH _x R _{3-x} and -C-CF (288.0±0.2 eV)
	C4	289.3±0.2 [25]	-COOH (R)
	C5	290.5±1 [25,35]	Shake up 1 and CF (290.0±0.2 eV)
	C6	292.5±1 [25,37]	Shake up 2 and -CF ₂ (292.5±0.2 eV)
C7	294.3±0.8 [25,38]	Shake up 3 and CF ₃ (294.5±0.2 eV)	
N1s	N1	399.2±0.2 [25]	C-N of aliphatic amines and aromatic ammine
	N2	399.8±0.2 [25]	-CONH _x R _{3-x} ; C=N
	F0	684.31±0.2	Semi ionic C-F bond
F1s	F1	686.9±0.2 [25]	-CH ₂ -CH ₂ -
	F2	688.3±0.2 [25]	-CF ₂ -CH ₂ -; -CF ₂ -CF-CF ₂ -; -OCOCF ₂ -
	F3	689.7±0.3 [25]	-CF ₂ -CF ₂
O1s	O1	532.3±1.5	-COOH (R); C-OH (R); O=C-N; O-COCF ₃
	O2	535.7±0.2 [25]	-CF ₂ -O-CF ₂



In quest'altra tabella rappresentiamo l'analisi eseguita sul campione in punti diversi del tappettino di nanotubi. È come se lo spettro fosse eseguito a profondità differenti. In tabella è riportata la composizione % di C, O e F che si ha a seconda dell'intensità dei vari picchi e pesandola sulla grandezza della cross section. Vediamo che la % di C aumenta andando verso l'interno mentre la % di fluoro diminuisce verso l'interno → il fluoro non è stato in grado di migrare verso gli strati più profondi.

depth profiling (per esaminare campioni a una profondità maggiore di 10 nm): eseguo una misura XPS e contemporaneamente uno sputtering di superficie con un fascio di ioni ad elevata energia. Siccome Al è depositato su Si, per bassi tempi di sputtering si vede solo il segnale dell'alluminio. Mano a mano che passa il tempo l'alluminio scompare e si vede solo il segnale del silicio. Siccome la deposizione di Al sul Si era stata fatta su un campione non adeguatamente pulito, tra Al e Si c'è uno strato di ossido di silicio che non è stato rimosso prima della deposizione di alluminio. Quando eseguo una misura di sputtering, durante lo sputtering conosco il tempo di sputtering ovvero per quanto tempo ho esposto la superficie a sputtering e quindi la misura eseguita in questo modo non mi dice esattamente la profondità a cui avviene lo sputtering, so solo che dopo 10 min ho un segnale proveniente da strati più profondi ma non so bene il valore della profondità. Per sapere lo spessore dello strato sputterato posso fare una sorta di retta di taratura: parto da un campione noto ed eseguo lo sputtering. Preparo diversi campioni per ciascuno dei quali vado ad eseguire lo sputtering per tempi diversi e ottengo spessori di sputtering diversi → gli strati rimossi hanno spessore diverso. Per conoscere gli spessori potrei ricorrere all'AFM. Uso quindi un altro strumento per caratterizzare lo spessore dello strato scatterato. A questo punto creo una retta di taratura dove riporto al variare del tempo lo spessore dello strato sputterato. Avrò una retta di taratura specifica per l'elemento che sto sputterando in modo che, per diversi tempi, posso conoscere gli spessori di sputtering corrispondenti. In questo modo passo dalla scala tempi-profondità in modo più o meno semplice.

Riassumendo, la tecnica XPS è

<ul style="list-style-type: none"> • non-destructive • surface-sensitive • Quantitative measurements • Provides information about chemical bounding 	
<ul style="list-style-type: none"> • expensive • High vacuum is required • Slow processing • H and He can not be identified 	

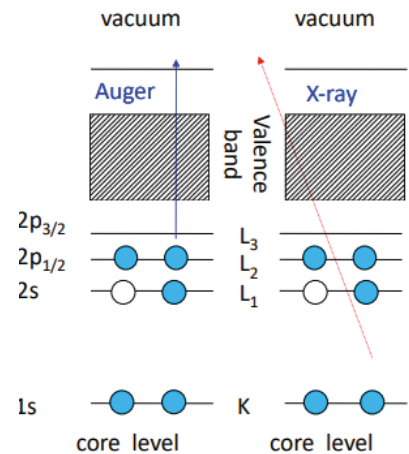
AUGER ELECTRON SPETTROSCOPY

La spettroscopia Auger (AES) è una tecnica utilizzata per avere informazioni composizionali sui primi strati atomici della superficie, analogamente all'XPS, ma è complementare ad essa.

- Si utilizza come fascio sonda un fascio di elettroni e vengono rilevati elettroni emessi dalla superficie per effetto Auger.
- Si misura l'energia cinetica degli elettroni emessi dal campione e questa energia dà informazioni sulla composizione chimica della superficie.
- La profondità di analisi è determinata dal libero cammino medio degli elettroni che fuoriescono dalla superficie e la risposta proviene da non più di 10-30 Angstrom di profondità dalla superficie del campione.
- La sensibilità con cui viene eseguita l'analisi chimica della superficie è 0.1% atomico e come l'XPS non si rilevano idrogeno ed elio. Tuttavia, siccome viene inviato sul campione un fascio di elettroni che è più collimabile rispetto a un fascio di fotoni, la risoluzione spaziale dell'analisi lungo le direzioni della superficie xy in cui si riescono a rilevare variazioni di composizione superficiale è legata allo spot size analitico che è di circa 200 Angstrom (nel XPS era 10 micrometri) → risoluzione molto maggiore.
- Anche l'AES non è in grado di rivelare idrogeno ed elio.

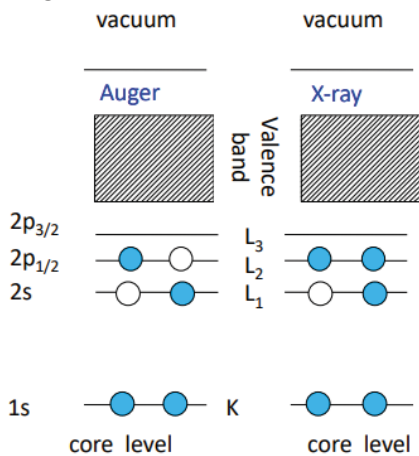
Questo processo di riarrangiamento elettronico comporta un rilascio di energia da parte dell'elettrone che passa da un livello energetico con energia maggiore a uno con energia minore. L'energia è liberata tramite due processi tra loro competitivi:

- In un caso l'elettrone transisce da L_1 a k emettendo energia che viene utilizzata per ionizzare un livello energetico maggiore \rightarrow l'elettrone del livello energetico maggiore (in questo caso $2p_{1/2}$), acquisendo energia, fuoriesce dal campione e va nel vuoto ed è chiamato elettrone Auger;
- Alternativamente all'elettrone Auger viene prodotto un fotone la cui energia è pari al salto quantico tra L_1 e k .



Alla fine dei due processi l'atomo viene lasciato in uno stato di ionizzazione:

- Doppia ionizzazione (due lacune) nel caso di emissione di elettroni Auger;
- Singola ionizzazione nel caso emissione di raggi X.



Noi ci focalizziamo sul considerare l'energia cinetica degli elettroni emessi per effetto Auger e non sui raggi X emessi. I raggi X, a differenza degli elettroni, potrebbero provenire da strati più profondi e quindi portare un segnale proveniente da strati profondi che non darebbero informazioni sulla superficie. Mentre gli elettroni provengono da una profondità di 3λ , i raggi X invece non è detto che provengano entro questo spessore, potrebbero provenire da spessori maggiori.

Il processo Auger viene identificato dai nomi dei livelli elettronici coinvolti nel processo (ad esempio KL_1L_2). I picchi sono quindi nominati secondo il seguente modo

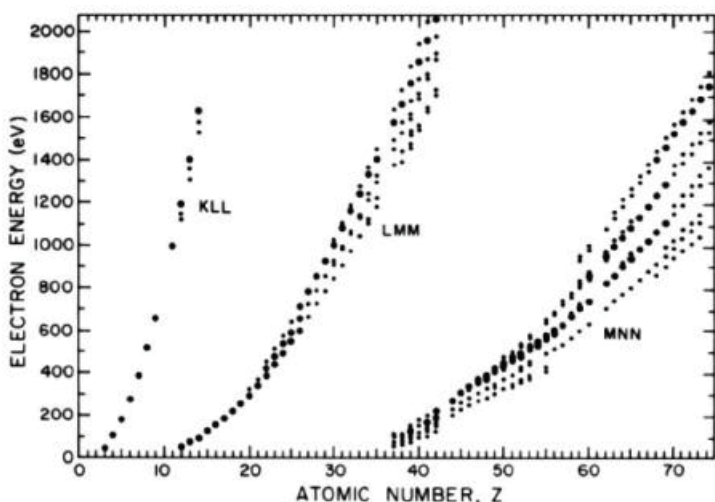
- La prima lettera identifica il livello che è stato ionizzato durante l'espulsione dell'elettrone primario e quindi il livello coinvolto durante la prima ionizzazione.
- La seconda e la terza lettera identificano gli altri due livelli coinvolti.

Se la lacuna creata inizialmente viene riempita da un elettrone proveniente dallo stesso strato (ad esempio $L_1L_2M_1$), il processo viene chiamato transizione Coster-Kronig.

Se l'atomo coinvolto nel processo di Auger appartiene a un reticolo cristallino, le transizioni possono coinvolgere stati della banda di valenza. L'identificazione degli stati della banda di valenza nel processo viene indicata con l'etichetta V (ad esempio L_3VV).

Vediamo rappresentati alcuni processi di Auger.

Nel seguente grafico, su x abbiamo il numero atomico e su y abbiamo l'energia degli elettroni. I pallini rappresentano l'emissione Auger da un corrispondente atomo sull'asse x. Mano a mano che il numero atomico aumenta possiamo avere transizioni che coinvolgono livelli energetici più alti (MNN). Il messaggio è che ogni specie chimica è caratterizzata da elettroni Auger con diversa energia cinetica.



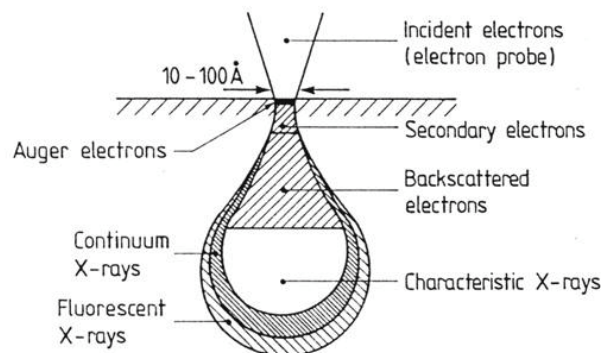
Perché i pallini nel grafico non partono proprio dallo 0 su x? Perché idrogeno ed elio non possono essere rilevati da un esperimento di spettroscopia Auger perché non ci sono abbastanza elettroni (ovvero livelli occupati) nell'idrogeno e nell'elio per dare origine

all'effetto Auger.

Infine, così come nel XPS, i picchi degli elettroni Auger emessi da una determinata specie chimica possono essere coinvolti in un chemical shift di frazioni di eV legate alla possibilità che l'elemento esista contemporaneamente in diversi stati di ossidazione. Nei picchi, su x c'è l'energia cinetica e su y l'intensità ovvero il numero di elettroni che arriva con quella determinata energia cinetica. L'energia cinetica è indipendente dall'energia del fascio primario quindi possiamo confrontare picchi provenienti da laboratori diversi.

Altre caratteristiche:

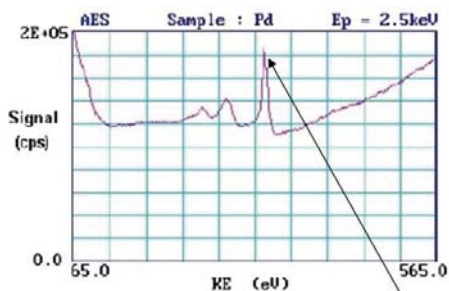
- Gli elettroni Auger sono generati in uno strato sottile di materiale appena sotto la superficie (profondità $\approx 10-30 \text{ \AA}$).
- Gli elettroni secondari sono elettroni emessi per collisioni anelastiche, che vengono diffusi in modo anelastico e perdono memoria dell'energia che avevano al momento dell'emissione dall'atomo.
- La radiazione X caratteristica proviene da un volume maggiore di materiale (profondità $\approx 10 \text{ nm}$).



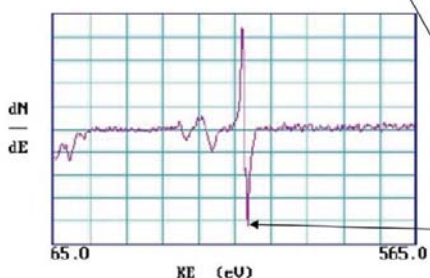
STRUMENTAZIONE PER AES

Vediamo una possibile geometria dello strumento (nella foto è in sezione):

- Electron gun o cannone elettronico che genera il fascio primario con una specifica energia cinetica (tra 2 e 5 keV);
- Di fronte ad esso a sinistra ho il campione, gli elettroni in questo caso incidono perpendicolarmente al campione;
- L'analizzatore analizza quanti elettroni sono emessi con una determinata energia cinetica. In questo caso si tratta di un analizzatore cilindrico (nel XPS era semisferico) ed è un condensatore;
- Ho due armature cilindriche: una interna che circonda l'electron gun collegata al polo positivo mentre abbiamo anche l'armatura esterna che è collegata al polo negativo. Queste armature selezionano elettroni con una specifica energia cinetica;



- The Auger energies are often given as the position of the minima of the spectra obtained in derivative mode
- This energy does not coincide directly with the maximum in the “normal” spectra.



Maximum of the integral spectra

Minimum of the derivate spectra

Se volessimo fare un'analisi quantitativa, con gli spettri Auger sarebbe difficile perché il segnale è basso. Se gli spettri sono in derivata, la concentrazione dell'elemento è proporzionale alla distanza picco-picco tra massimo e minimo → si misura la distanza e si dice che la concentrazione dell'elemento è proporzionale alla distanza ma anche alla cross section (ricordo che le cross section sono tabulate).

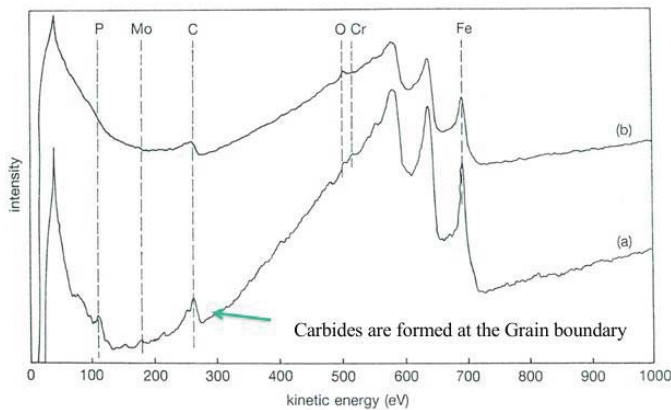
Quando eseguiamo una spettroscopia XPS è possibile che possano registrarsi anche emissioni di elettroni Auger. Perché? Nel XPS arriva un fotone che collide con un elettrone di core e lo espelle → lo avevamo chiamato fotoelettrone. Non ci eravamo chiesti che cosa avvenisse al nucleo dopo una prima ionizzazione. Il nucleo, in seguito alla prima ionizzazione, si può rilassare tramite transizione di un elettrone da un livello più esterno verso un livello di core ionizzato. Questa energia può poi essere ceduta a un elettrone più esterno che viene espulso dall'atomo → elettrone Auger. Il sistema è lo stesso della spettroscopia Auger solo che ci eravamo fermati prima. È per questo che a volte si hanno più picchi perché abbiamo sia quelli della spettroscopia XPS che degli elettroni Auger. Posson evidenziare in modo semplice e chiaro quale segnale proviene da fotoelettroni o da elettroni Auger? Cambio l'energia del fascio primario perché l'emissione degli elettroni Auger non dipende dall'energia del fascio primario mentre nei raggi X il fotoelettrone dipende dall'energia del fascio primario. Quindi, quando riporto uno spettro in cui varia l'energia cinetica, i picchi relativi ai fotoelettroni si muovono mentre quelli Auger no.

La spettroscopia Auger è usata quasi esclusivamente per la caratterizzazione di materiali metallici e non isolanti come l'XPS. Nel caso della spettroscopia Auger è infatti più complicato mantenere l'elettroneutralità della superficie perché in questo caso sto inviando sul campione elettroni e non fotoni e quindi sto pesantemente caricando la superficie con particelle negative. È vero che allo stesso tempo genero cariche positive localizzate a causa della ionizzazione ma gli elettroni che arrivano dal fascio sono molto molti di più. Se l'operatore che esegue la misura è molto abile, si riesce a mettere in una condizione tale per cui il flusso di elettroni che arrivano sulla superficie si eguaglia al flusso di elettroni che vengono emessi dalla superficie per effetto Auger o per prima ionizzazione.

Confronto XPS e AES.

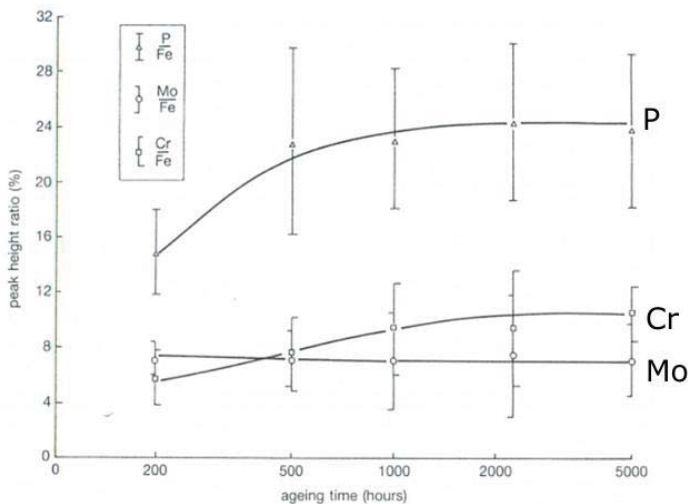
- La XPS è caratterizzata da una dimensione del punto (risoluzione spaziale) di 10 micron.
- L'AES ha una risoluzione spaziale di 15-20 nm (centinaia di angstrom) → Microscopia AES.
- La XPS consente un'analisi quantitativa ed è utilizzabile per analizzare isolanti.
- L'analisi quantitativa tramite AES è complessa ed è difficile raggiungere lo stesso livello di precisione della XPS.
- Per entrambe le tecniche, la sensibilità è dello 0,1% atomico, ma non sono sensibili a H e He.
- Entrambe richiedono un alto vuoto.

spot size più piccolo e quindi più selettivo. I bordi di grano sappiamo che hanno dimensioni molto ristrette. La segregazione di elementi ai bordi di grano infragilisce il materiale. Gli elementi maggiormente studiati sono fosforo e zolfo, ma anche silicio, germanio, arsenico, selenio, stagno, antimonio, tellurio e bismuto possono produrre questo effetto. Poiché la quantità di segregante ai bordi dei grani è molto ridotta (persino a livello sub-monostrato) e localizzata lungo i bordi dei grani in materiali con dimensioni dei grani di circa 100 micron o meno, è evidente la necessità di specificità superficiale e una risoluzione spaziale ragionevole. Per misurare la quantità di segregante all'interfaccia, l'acciaio deve essere fratturato in modo intergranulare, solitamente a temperatura di azoto liquido. Questa operazione deve essere effettuata in un ambiente di UHV (Ultra High Vacuum) per evitare l'ossidazione e la successiva cancellazione del debole segnale del segregante. Le composizioni tipiche dell'acciaio al carbonio contengono approssimativamente tra lo 0,05% e lo 0,25% di carbonio.



Auger spectra from regions of (a) intergranular and (b) transgranular failure of an alloy steel fractures at liquid nitrogen temperature

segregazione ai bordi dei grani presente in un acciaio dopo una serie di trattamenti termici di diversa durata. Risultati per un acciaio contenente Cr e Mo.



Ci sono due spettri: quello a che è eseguito nella zona intergranulare mentre lo spettro b è eseguito nella zona transgranulare e quindi all'interno del grano. Da questo spettro si evince che il picco del carbonio è molto più intenso nella zona intergranulare e quindi a bordo grano rispetto alla zona al di fuori di esso → ciò significa che si sono formati carburi presso il bordo di grano che infragiliscono il materiale.

È spesso utile confrontare il grado di

La segregazione del fosforo (P) raggiunge un plateau dopo circa 1000 ore. Il rapporto Cr/Fe segue sorprendentemente l'andamento di P/Fe e deriva dalla formazione di carburi ai bordi dei grani.

Scienza della corrosione nei metalli

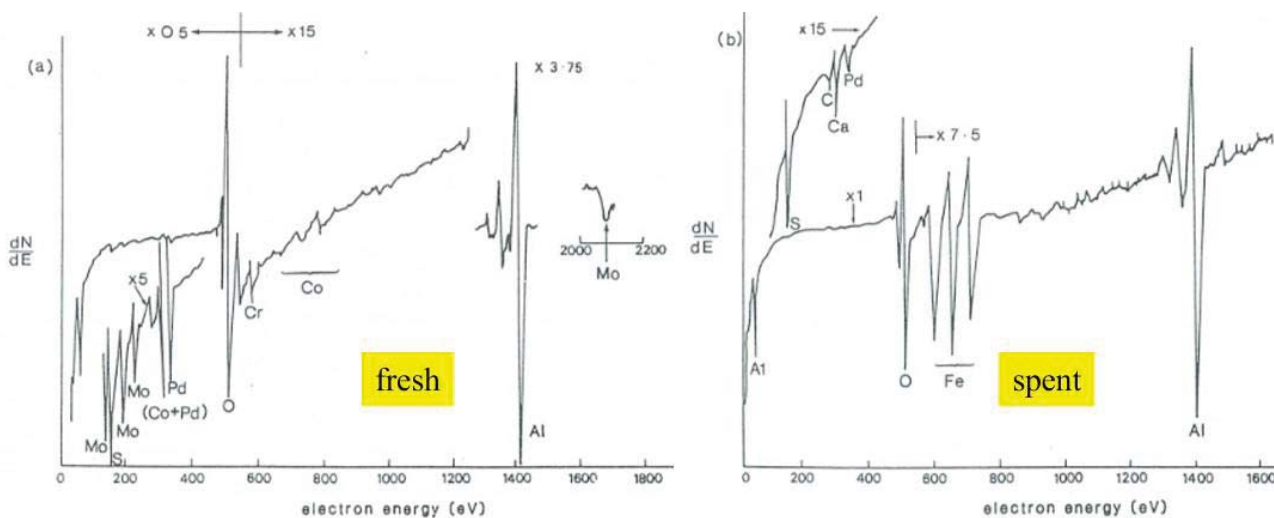
Esistono due aree nella scienza della corrosione in cui la spettroscopia elettronica ha avuto un impatto significativo:

- L'interazione di una superficie metallica con l'ambiente, che può portare alla formazione di uno strato passivante.
- La rottura del film superficiale a causa di fenomeni localizzati, come la "pitting" (corrosione a buche).

La spettroscopia XPS fornisce preziose informazioni sulla composizione dello strato passivante. Per studiare il degrado ambientale di una superficie metallica, che è di solito un fenomeno localizzato, è necessaria la

3. L'area in cui l'analisi superficiale ha avuto il maggiore impatto è l'identificazione dei veleni per i catalizzatori.

Vediamo un'applicazione nella catalisi: spesso si analizza il catalizzatore prima e dopo le reazioni che deve velocizzare. Come sappiamo il catalizzatore può smettere di funzionare a causa di impurezze che si assorbono sul catalizzatore stesso. Vediamo due spettri Auger. Vediamo delle particelle di palladio supportate da ossido di alluminio. Lo spettro di sinistra rappresenta il catalizzatore che ancora non ha iniziato a lavorare mentre lo spettro di destra rappresenta il catalizzatore che ha smesso di funzionare a causa delle impurezze che si sono accumulate sulla sua superficie. Si nota nello spettro di sinistra il picco del palladio e dell'alluminio, mentre in posizione secondaria vediamo cobalto, cromo e molibdeno. Dopo che il catalizzatore lavora, lo spettro diventa quello di destra in cui prevale il segnale del ferro. Quello del palladio c'è ancora ma è molto meno intenso, infatti, è stato ingrandito di 15 volte. La disattivazione è associata alla grande concentrazione di ferro che attenua i segnali di Al, Pd, Cr e Mo presenti sulla superficie pulita. La scarsa prestazione di questo materiale potrebbe essere correlata a un contaminante di ferro probabilmente proveniente dalle tubazioni in acciaio o dal recipiente di reazione, che maschera gli atomi di Pd altamente attivi.



Scienza dell'adesione

Ci sono tre aree distinte in cui l'analisi superficiale ha dato un contributo nella scienza e tecnologia dell'adesione:

- l'analisi della superficie prima dell'applicazione dell'adesivo e la successiva correlazione dell'adesione con la pulizia della superficie;
- l'indagine del legame del polimero con il substrato;
- la definizione esatta del punto di rottura dopo il fallimento del legame

La pulizia di un substrato metallico prima del suo contatto con un adesivo o un rivestimento polimerico è facilmente valutabile mediante XPS o AES: sono tecniche sensibili alla superficie in grado di valutare l'efficacia del metodo di pulizia.

Esempio 1: gli spettri sono stati ottenuti da acciaio preparato mediante pulizia alcalina (soluzioni basiche) e abrasione con carta vetrata. Il livello di contaminazione carboniosa è notevolmente più elevato sulla superficie in cui è stata eseguita la pulizia alcalina, indicando che la pulizia abrasiva produce una superficie di migliore qualità dal punto di vista chimico.

Le scansioni di indagine sottostanti mostrano un materiale comune per lenti idrogeli, il poli(idrossietilmetacrilato) (HEMA), senza (Figura 1) e con (Figura 2) l'incorporazione di un co-polimero idrofilo poli(vinilpirrolidone) (PVP). È chiaro che la XPS può rilevare il PVP sulla base dell'azoto presente nella lente contenente PVP.

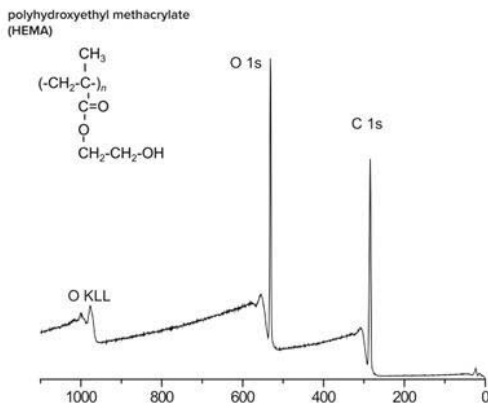


Figure 1 HEMA-based contact lens spectrum

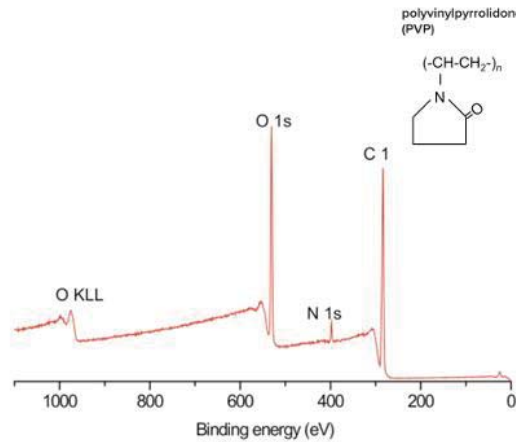


Figure 2 HEMA + PVP contact lens spectrum

Il PVP è stato aggiunto alla seconda lente per migliorare la bagnabilità del film lacrimale sulla superficie della lente, quindi è importante essere in grado di quantificare la frazione di PVP presente sulla superficie. Questo viene fatto confrontando la concentrazione di azoto osservata con quella attesa per il PVP puro. La lente 2

Lens 1

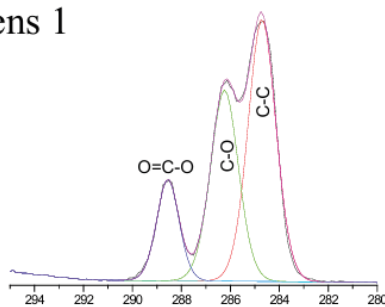


Figure 3 Curve fit of high resolution carbon 1s spectrum from pHEMA lens. Note the 2:1 ratio of C-O : COO consistent with known HEMA chemical structure. Expected concentrations are [C]=66.7% and [O]=33.3%, in excellent agreement with Table 1.

Lens 2

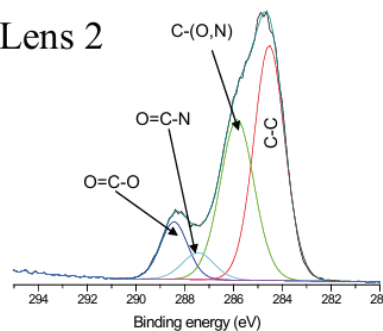


Figure 4 Curve fit of high resolution carbon 1s spectrum from pHEMA-PVP lens. Note the O=C-N component at 287.4 eV indicative of PVP (and absent in Figure 3 above).

conteneva il 20% di PVP sulla superficie. Questo risultato è confermato dalla presenza di un picco O=C-N nello spettro del carbonio 1s (Figura 4).

Microelettronica e materiali semiconduttori

L'XPS è stato utilizzato per identificare gli stati di valenza dei composti intermedi e per identificare gli strati di ossido. L'AES è stato principalmente utilizzato per la profilazione in profondità e l'imaging, in particolare per determinare lo spessore dei sottili strati sovrapposti e gli effetti che i parametri di processo hanno sulle caratteristiche, come lo spessore dell'ossido o il livello di interdiffusione degli elementi.

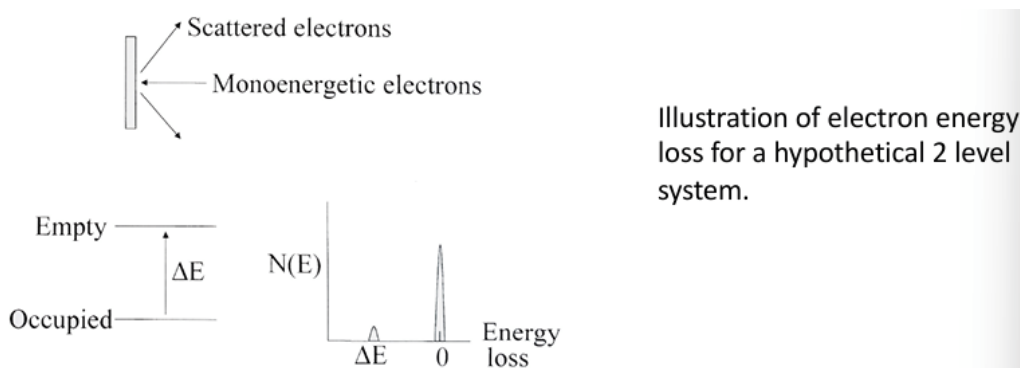
Microelettronica e materiali semiconduttori

L'AES è stato utilizzato per studiare gli effetti dell'aumento della temperatura sulla diffusione all'interno di uno strato di W_xSi_y prodotto tramite CVD su un substrato di silicio su isolante (SOI).

- La zona II invece rappresenta elettroni che hanno subito scattering anelastico e riemergono dalla superficie con energie cinetiche ben precise. Questi sono gli elettroni che esaminiamo nel HEELS.

Mandiamo un fascio monoenergetico e raccogliamo e misuriamo l'energia cinetica degli elettroni scatterati anelasticamente e riemessi dalla superficie del campione. Se nella superficie del campione ci sono livelli energetici quantizzati, quando gli elettroni arrivano sulla superficie possono causare la transizione tra questi livelli energetici. Conseguentemente, l'elettrone che fuoriesce dal campione, se ha eccitato questa transizione ΔE , riuscirà dalla superficie con un'energia pari all'energia incidente meno ΔE ovvero riemerge con un'entità energetica persa pari a ΔE . Con l'HEELS si misura quindi la perdita di energia (energy loss) che hanno subito gli elettroni che sono stati scatterati anelasticamente all'interno della superficie del materiale.

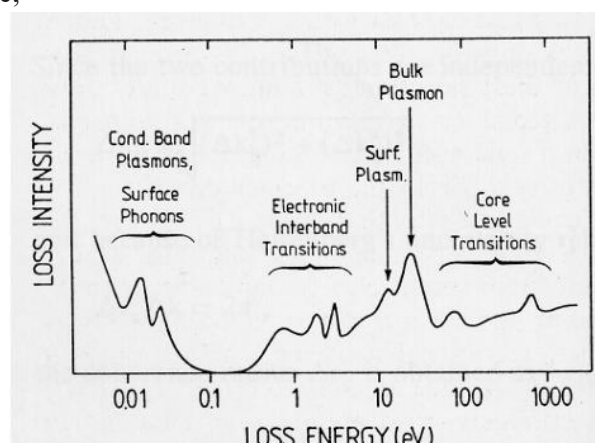
Riportando l'energy loss su x e su y il numero di elettroni con quell'energy loss, abbiamo a 0 il picco elastico perché questi elettroni non hanno energy loss mentre a bassa energia abbiamo picchi dovuti a elettroni che hanno preso energia in modo discreto.



Vediamo i tipici meccanismi che comportano la perdita di energia:

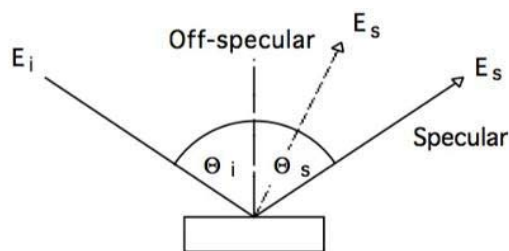
- A bassa energia (frazioni di eV ovvero meV o 0.1 eV) abbiamo vibrazioni dovute alle transizioni meno energetiche o plasmoni dovuti alla banda di conduzione. I plasmoni ricordo che sono onde collettive di elettroni che si propagano nel materiale, praticamente stiamo considerando gli elettroni quasi come se fossero un gas → i campi elettrici e magnetici possono indurre onde plasmoniche ovvero onde di densità elettronica.
- Attorno alle unità di eV avvengono le transizioni interbanda ovvero tra un livello elettronico e un altro. Queste transizioni dipendono dal gap del materiale;
- A energie maggiori ci sono plasmoni di superficie o di bulk che possono richiedere decine di eV;
- Andando a energie ancora maggiori l'urto del fascio primario con gli elettroni della superficie può causare anche transizioni di core. Queste ultime però non sono di interesse per la tecnica HEELS.

Le informazioni che otteniamo sono sulle vibrazioni, sulle frequenze plasmoniche, sulle transizioni interbanda e quindi energy gap e densità degli stati.



Quindi in questa tecnica si prepara un fascio primario monoenergetico di elettroni a bassa energia (decine di eV). Analizziamo poi l'energia cinetica degli elettroni emessi dalla superficie del campione colpita dal fascio primario. Per misurarla o usiamo l'analizzatore cilindrico o semisferico che abbiamo già visto per le altre tecniche.

Tra le applicazioni principali, lo studio delle vibrazioni delle molecole adsorbite sulla superficie stessa è quella di maggior interesse. La superficie del campione da analizzare viene esposta a una quantità di molecole di



uno spettro IR, è conveniente rappresentare lo spettro HEELS in termini di frequenza o numeri d'onda.

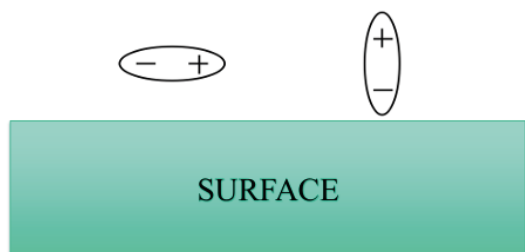
E quindi conosciamo la frequenza ν dell'onda elettromagnetica che avrebbe dato quella transizione. Possiamo rappresentare lo spettro come energy loss su x e su y l'intensità degli elettroni che arrivano all'analizzatore con una determinata energy loss. Alternativamente, al posto dell'energy loss, possiamo rappresentare la frequenza o numeri di onda. Dato che noi confrontiamo questo spettro con

Regola di selezione: se misuro gli elettroni scatterati in modo anelastico attraverso una geometria speculare misuro gli elettroni emessi dalla superficie con un angolo ϑ_s rispetto alla normale che è uguale a ϑ_i ovvero all'ampiezza dell'angolo del fascio di elettroni incidente. Misuriamo quindi le vibrazioni delle molecole orientate perpendicolarmente alla superficie. A seconda che considero la loro orientazione verticale o orizzontale cambia l'accoppiamento con il fascio incidente. La risposta sta nella natura quantistica tra l'interazione del fascio primario e le molecole della superficie:

- se raccolgo gli elettroni in geometria speculare allora vedo le vibrazioni di molecole perpendicolari alla superficie.
- se invece raccolgo gli elettroni fuoriusciti dalla superficie in geometria non speculare (quindi ϑ_s diverso da ϑ_i) vedo le molecole adsorbite sulla superficie disposte parallelamente ad essa.

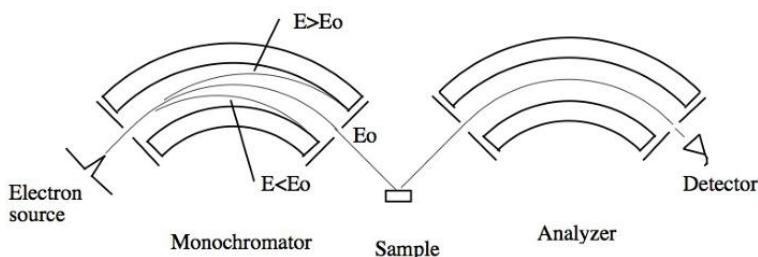
In conclusione, eseguendo una misura HEELS posso farla

- In **geometria speculare** e quindi mettendo rivelatore e il cannone elettronico in modo che ϑ_i sia uguale ϑ_s . In questo modo vedo gli spettri relativi alle vibrazioni dei legami di molecole adsorbite in modo perpendicolare alla superficie;
- in **geometria non speculare** e quindi la direzione di scattering ϑ_s è diversa dalla direzione di incidenza ϑ_i . In questo modo vedo le vibrazioni dei legami paralleli alla superficie.



Posso eseguire sia uno spettro in geometria speculare che non speculare in modo da ottenere informazioni sia sulle molecole legate perpendicolarmente alla superficie sia delle molecole legate parallelamente alla superficie.

Lo strumento è dato dalla seguente immagine: al centro è posizionata la superficie del campione da analizzare.



Questo strumento ricorda l'analizzatore semisferico di cui abbiamo già parlato. In questi casi però ce ne sono due: uno prima e dopo il campione. Quello prima del campione viene in realtà usato come monocromatore. Vogliamo che il fascio primario, infatti, sia rigorosamente monocromatico perché vogliamo una sola

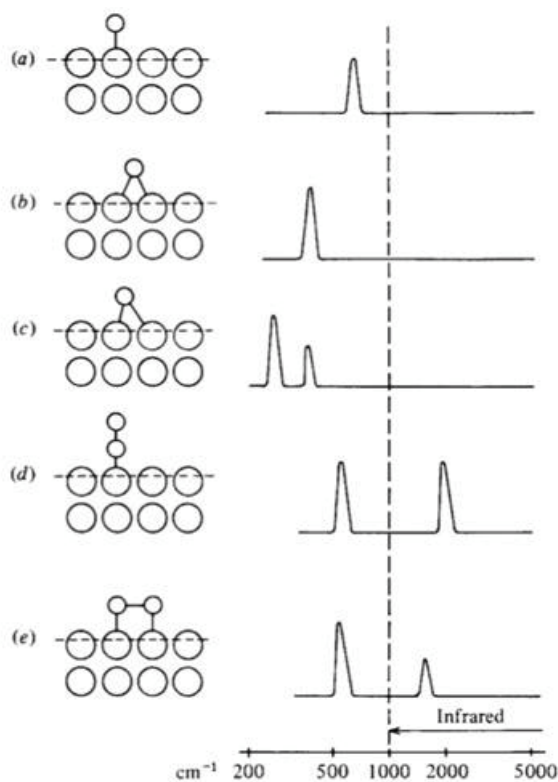
energia di incidenza E_i in modo da calcolare in modo preciso e specifico l'energia persa dagli elettroni riemessi che hanno subito scattering anelastico. Quando il fascio primario arriva nel monocromatore, a causa della differenza di potenziale applicata tra le armature di questo monocromatore, direzioniamo solo gli elettroni con l'energia cinetica specifica voluta (decine di eV) verso la fenditura di destra \rightarrow sono riuscito a monocromatizzare il fascio con questo oggetto che solitamente si usa come analizzatore.

Quando gli elettroni fuoriescono dal monocromatore, colpiscono il campione e riemergono dalla superficie stessa del campione dopo aver subito scattering anelastico e rientrano nell'analizzatore. In questo caso abbiamo

Il primo picco è dovuto a un fonone superficiale della superficie Ni(110) e quindi sarebbe presente anche se non ci fosse il cicloesano → la molecola non è andata incontro a modifiche per interazioni con il nichel. Il secondo picco è interpretato come dovuto all'idrogeno che interagisce con la superficie e dà quindi origine a vibrazioni di tipo legame idrogeno rispetto agli atomi del substrato. Dall'esistenza di questa caratteristica di perdita si può concludere una geometria di adsorbimento planare ovvero quando la molecola si adsorbe sulla superficie, alcuni legami C-H puntano verso la superficie stessa ovvero interagiscono con la superficie. Come conseguenza di questa interazione, è come se l'idrogeno condividesse parte dei suoi elettroni con il nichel di superficie che ha un'interazione con il Ni sottostante. Cosa succede al legame C-H in seguito a questa interazione? Questo legame risulta più debole e quindi la sua frequenza di vibrazione avrà una costante elastica (pensiamo al legame come una molla che vibra) inferiore. Di conseguenza, la frequenza di vibrazione di questo oscillatore sarà più bassa. Quest'ultimo picco viene quindi descritto dicendo che quando il cicloesano si adsorbe sulla superficie, alcuni suoi legami C-H puntano verso la superficie e vengono indeboliti dall'interazione con la superficie stessa e quindi la loro frequenza di vibrazione diminuisce rispetto a quella che avrebbero se fossero presenti solo in fase gassosa. Inoltre, vediamo da questi picchi a geometria speculare che probabilmente il legame è perpendicolare alla superficie.

Gli spettri HEELS possono in generale essere utilizzati per avere informazioni più dettagliate sulla geometria di adsorbimento. Se abbiamo una specie monoatomica data dal pallino bianco esterno, a seconda che si disponga su un singolo atomo o a ponte su due atomi cambia la geometria di adsorbimento. Vediamo le possibili geometrie:

- Nel primo caso si forma un solo legame specifico con la superficie e quindi vibra a una certa frequenza.
- Se invece il legame è a ponte, si formano due legami che sono equivalenti perché il sistema è simmetrico. Tuttavia, questi sono più deboli rispetto al legame che si instaura in una geometria non a ponte. Otteniamo uno shift di vibrazione inferiore della specie adsorbita sulla superficie del campione.
- Nel caso c vediamo un atomo a ponte ma asimmetrico e quindi i due legami non sono più uguali → abbiamo lo shift a più basse energie e abbiamo pure lo split del picco a causa della differente forza dei due legami.
- Nel caso d abbiamo una specie gassosa biatomica adsorbita. Abbiamo una geometria di adsorbimento che coinvolge solo un atomo di superficie e abbiamo due picchi: uno che corrisponde alla vibrazione del primo atomo in superficie dall'interazione con la prima specie gassosa (picco di sinistra) e poi avrò una vibrazione legata al legame tra i due atomi del gas (picco di destra).
- Nel caso e è presente un'altra geometria che comporta una variazione di frequenza.



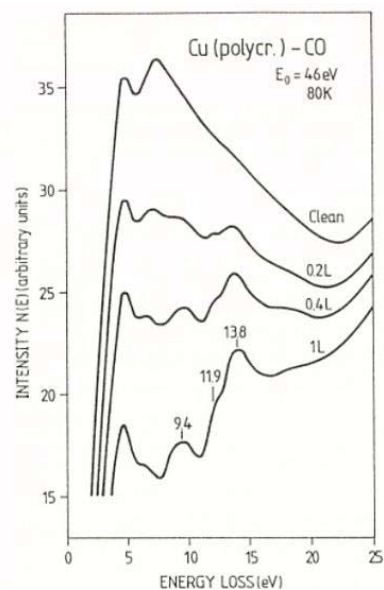
Otteniamo quindi informazioni specifiche dalla geometria di adsorbimento che può essere compresa confrontando diverse superfici e diversi adsorbimenti e diverse frequenze di vibrazione che si vedono nello spettro.

Caso del CO

Una delle molecole che spesso viene usata per capire le proprietà di una superficie è il CO → capiamo come il CO si adsorbe sulla superficie di diversi metalli che possono avere attività catalitica. Supponiamo di avere

vedo che ho due componenti per la vibrazione metallo carbonio, una a più alta e una a più bassa energia. Sfrutto questo spettro sia per vedere lo shift in frequenza e sia per capire la geometria di adsorbimento.

Vediamo un altro spettro in cui su x è presente sempre l'energy loss. Vediamo il CO adsorbito a una T bassa di 80 K su una superficie di rame cristallino. Lo spettro viene misurato al variare dell'esposizione: lo spettro più in alto riguarda quello relativo alla superficie pulita e gli altri invece riguardano la superficie esposta a maggiori Langmuir. Notiamo che lo spettro cambia e quindi qualcosa sta avvenendo alla superficie. Riosservando lo spettro precedente, notiamo che avevamo un campione simile poiché avevamo CO su Pt mentre ora abbiamo CO su Cu. Prima avevamo che il range energetico di energy loss andava da 0 a 250 meV → eravamo a basse perdite di energie. Ora invece abbiamo un fascio primario di 46 eV (prima era 5 eV) e le energy loss vanno da 0 a 25 eV. Essendo il range diverso, non sto più focalizzando la mia attenzione a perdite di bassa energia in cui il range è di qualche frazione di eV, quelle ci sono ma non le sto analizzando nel dettaglio come nel caso precedente. È noto che le transizioni vibrazionali avvengono sempre a basse energie. Ora siamo in un alto range per cui sto analizzando transizioni diverse e quindi saranno transizioni elettroniche e non vibrazionali → sto eccitando elettroni dagli stati occupati agli stati non occupati e quindi osservo transizioni elettroniche. L'energy loss ha quindi indotto transizione da un livello quantizzato elettronico a più bassa energia a uno a più alta energia per molecole di CO adsorbite sulla superficie.



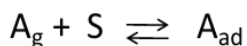
Nel caso della superficie pulita, ci sono due picchi: uno a 4.3 eV e uno a 7.3 eV. Si tratta di transizioni tipiche del Cu ovvero di **transizioni interbanda** (all'interno delle bande d parzialmente occupate nel rame). Successivamente, quando espongo il rame al CO, compaiono nuovi picchi che sono caratteristici dell'adsorbato sulla superficie di rame. Compaiono a 11.9 eV, 13.8 eV e 9.4 eV. Si tratta di energie abbastanza alte, basti pensare che il gap del silicio è 1.2 eV. Ora abbiamo molecole di CO che sono soggette a **transizioni elettroniche** a energie molto maggiori. Le transizioni di 11.9 e 13.8 eV sono di tipo **intermolecolare** e quindi sono di tipo homo lumo o homo elettroni più alti del lumo e quindi stati non occupati a energia maggiore. Si sa che queste transizioni sono già presenti nel CO gassoso. Se quindi voglio fare un confronto tra il CO adsorbito sulla superficie di Cu e di CO gassoso non devo confrontare gli spettri vibrazionali ma devo confrontare gli spettri dell'UV visibile ovvero quegli spettri che mi danno informazioni su transizioni elettroniche a energia maggiore. Il CO ha le stesse transizioni intermolecolari e quindi non viene fortemente modificato dall'interazione con il substrato perché sono molto simili alla fase gassosa. Il picco a 9.4 eV è una transizione in più che non avviene quando si ha solo CO isolato per cui è interpretata come un'eccitazione legata alla formazione di un legame tra il CO e il rame. È interpretata come un'eccitazione che causa un trasferimento di elettroni tra gli stati occupati del rame (elettroni d) verso gli orbitali molecolari di antilegame del CO. Adesso osservo quindi una superficie che interagisce con CO dal punto di vista delle **transizioni elettroniche**. In questo caso il legame sembra debole perché le transizioni intermolecolari del CO non risultano molto modificate. Bisogna quindi porre attenzione al range energetico riportato sull'asse x perché ci dà informazioni sul tipo di transizioni stanno avvenendo.

CHIMICA DELLE SUPERFICI

ADSORBIMENTO

La chimica della superficie differisce dalla chimica allo stato solido perché la superficie reagisce in maniera diversa dal bulk e dagli ioni/atomi in soluzione. In prima approssimazione possiamo considerare la superficie come reagente di un'interazione con qualcosa, tipicamente una molecola di fase gas o liquida in soluzione. Ci interessa l'interazione tra la superficie e la molecola. Questo fenomeno è detto **adsorbimento**. Altre volte ci interessa invece la reazione tra queste molecole adsorbite e la superficie → reattività → catalisi eterogenea. In ogni caso l'adsorbimento è sempre il primo step. È per questo che quest'ultimo svolge un ruolo primordiale.

Durante l'adsorbimento si ha la cattura di molecole o atomi (più comunemente di molecole) da parte della superficie ovvero da parte di siti di adsorbimento della superficie. Questo fenomeno lo tratteremo quasi sempre come una reazione chimica e ciò significa considerare la molecola un reagente e la superficie pulita il secondo reagente. Consideriamo per cominciare un adsorbimento di fase gas e quindi molecole in fase gas che si legano più o meno fortemente alla superficie. Le molecole in fase gas le chiamo con A_g , la superficie la indico con S e il prodotto $A_{(ad)}$:



La molecola che interagisce con la superficie si chiama **adsorbato** mentre la superficie si chiama **adsorbente** o supporto. Questa reazione da fase gas è sempre esotermica ovvero se indico il calore sviluppato a pressione e T costante (ΔH) questo è sempre negativo. Il **calore di adsorbimento** è un parametro dell'adsorbimento che è legato alla forza dell'interazione tra l'adsorbato e il sito di adsorbimento: più grande è questa forza, maggiore è l'energia dell'interazione maggiore è il calore sviluppato. Siccome tale calore di adsorbimento in fase gas è sempre negativo lo consideriamo per convenzione positivo.

Perché gli adsorbimenti da fase gas sono sempre esotermici? Perché si tratta di fenomeni spontanei che non necessitano un lavoro: se metto una superficie di ossido di magnesio o cloruro di sodio in contatto con un ambiente composto da molecole di CO_2 o acqua, spontaneamente queste ultime si adsorbono. Queste trasformazioni a pressione e T costanti sono governate dall'energia libera di Gibbs e poiché sono spontanee, il

Quello che si osserva nel tempo è che il peso dell'adsorbente aumenta perché si hanno nuove molecole di adsorbato sulla superficie. La pressione invece diminuisce perché c'è un trasferimento di molecole dalla fase gas alla superficie. Ad un certo punto, qualsiasi siano le condizioni in cui effettua la misura, non registriamo più variazioni di pressione e peso → siamo giunti ad un equilibrio chimico dinamico dovuto al fatto che le molecole si portano da una fase all'altra con la stessa velocità. In questo fenomeno di adsorbimento, noi riconosciamo diversi tipi di adsorbimento che mettiamo in relazione alla forza e al tipo di interazione tra la molecola e il sito. Inoltre, le prime molecole adsorbite vanno a formare il monostato che corrisponde a uno strato con tutti i siti occupati. Il monolayer ci permette di definire il ricoprimento θ dato dal rapporto tra il numero di siti occupati e il numero di siti totali:

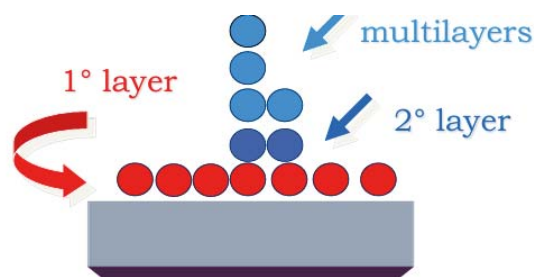
Ricoprimento

$$\theta = N_s / N$$

La formazione del monolayer (primo strato) può essere dovuta a interazioni fisiche o chimiche, rispettivamente fisisorbimento e chemisorbimento (il secondo ha interazioni più forti).

- **Fisisorbimento:** interazioni deboli, aspecifiche, tipo condensazione. Quando una molecola è fisisorbita NON subisce un significativo cambiamento nella sua struttura elettronica.
- **Chemisorbimento:** legami chimici, specifici, spesso irreversibile. Quando una molecola è chemisorbita subisce un significativo cambiamento nella sua struttura elettronica. Non va oltre al primo strato.

Il secondo strato è formato da molecole che interagiscono con le molecole già adsorbite → si origina per un fenomeno di fisisorbimento perché si tratta di interazioni intermolecolari ovvero tra la molecola già adsorbita e la fase gas. Dal terzo strato in poi abbiamo sempre fisisorbimento ma è possibile che da questo strato in poi gli strati hanno interazioni diverse da quelle del secondo strato: le interazioni tra le molecole del primo e del secondo strato sono diverse dalle interazioni che si sviluppano tra le molecole dal terzo strato in su. Ciò è dovuto al fatto che è possibile che le molecole del primo strato siano influenzate dalle interazioni che hanno con la superficie che è data da molecole di bulk che sono diverse. Parliamo di multistrato quando ci riferiamo dal terzo strato in su e le interazioni tra le molecole del multistrato vengono considerate equivalenti alle interazioni della fase liquida di quella sostanza. Scegliendo tra la fase solida liquida e gassosa, la più simile al multistrato è la fase liquida, infatti, spesso si parla di liquid like. Quindi:



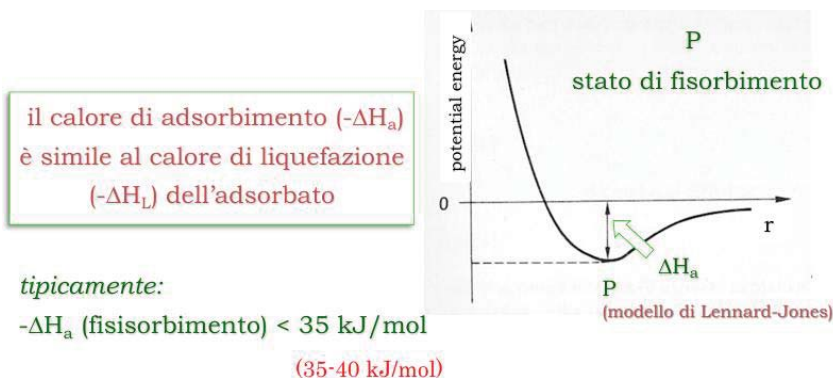
1° layer: chemisorbimento o fisisorbimento

2° layer: fisisorbimento

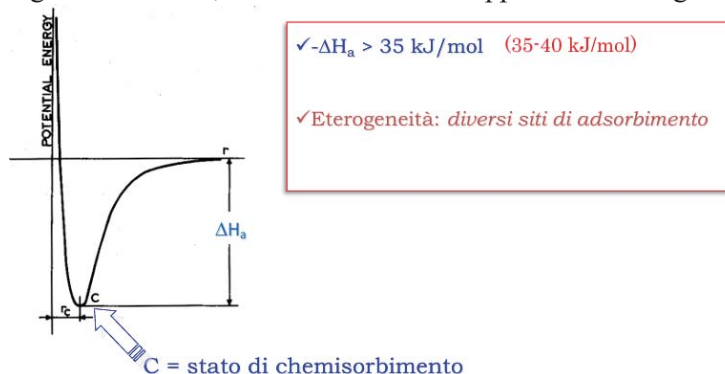
Layer successivi: fase tipo liquido

- Primo strato: risente dell'interazione con la superficie;
- Secondo strato: può risentire dell'interazione con la superficie;
- Terzo strato: non risente più dell'interazione con la superficie → liquid like.

In realtà la differenza tra chemisorbimento e fisisorbimento non è molto grande. Spesso si pensa che il chemisorbimento sia irreversibile e che sia dovuto a un legame chimico vero e proprio come quello covalente mentre si pensa che il fisisorbimento sia reversibile e che sia dovuto a interazioni intermolecolari. Queste classificazioni, tuttavia, sono troppo restrittive, ad esempio non includono il legame a idrogeno. Questo legame è un legame abbastanza forte, non forte come un legame chimico ma è molto più forte rispetto a un'interazione intermolecolare. Per questo motivo spesso il legame a idrogeno mi dà origine a un chemisorbimento. Un tentativo volto a definire i fenomeni di fisisorbimento o chemisorbimento potrebbe essere il seguente: nel fisisorbimento non abbiamo un cambiamento significativo della struttura elettronica della molecola → confrontando le proprietà elettroniche tra l'adsorbato e tra la molecola libera (fase gas) vedo che più o meno



- Quando si ha un chemisorbimento, il calore misurato è maggiore di 35-40 kJ/mol. L'andamento della curva energia-distanza è spesso quello correlato alla formazione di un legame chimico: se si forma un legame covalente, l'altezza della buca rappresenta l'energia di legame.



Un'altra caratteristica che può differenziare i due fenomeni è la **specificità**: il fisisorbimento è uguale su tutti i siti superficiali → se la superficie è eterogenea, la molecola si adsorbe allo stesso modo. Il chemisorbimento è invece sempre specifico perché se ho siti diversi nella molecola ci daranno un calore diverso.

Sempre Lennard-Jones propose un modello legato alle curve di energia potenziale per spiegare quando un fenomeno di adsorbimento è dissociativo o molecolare e in più quando è attivato o meno. Considero una molecola biatomica di adsorbato B_2 . L'adsorbimento molecolare è descritto da un minimo dell'energia potenziale mentre l'adsorbimento dissociativo corrisponde dall'aver sulla superficie i due atomi separati e legati a due siti di adsorbimento. In generale, siccome l'adsorbimento dissociativo è dovuto ad interazioni più forti tra la molecola B_2 e i siti di adsorbimento presenti sulla superficie, allora la buca di potenziale nella curva di Lennard Jones è più profonda e la distanza di legame è minore → si tratta di un criterio generale in cui più il legame è forte, più la distanza di legame è breve. Il minimo dell'adsorbimento dissociativo è più profondo (più vicino allo zero) rispetto al minimo dell'adsorbimento molecolare. L'adsorbimento dissociativo può essere descritto in termini energetici partendo dai due atomi B e B già separati. Considerando quindi di partire con i due atomi di B separati, sto assumendo di adsorbire i due atomi B → si ha un adsorbimento dissociativo. Questo adsorbimento però ha un punto di partenza diverso in quanto i due atomi B e B separati hanno un'energia maggiore rispetto ai due atomi B insieme (ovvero rispetto alla molecola B_2). La differenza di questa energia è proprio l'energia di dissociazione di B_2 . Posso quindi descrivere il fenomeno di adsorbimento di B_2 in termini energetici con due curve:

- B_2 che cade nella buca di adsorbimento molecolare
- B_2 che cade nella buca di adsorbimento dissociativo.

Queste si incontrano in un punto e il fato di B_2 corrisponde sempre al minimo dell'energia.

La quantità adsorbita che sia in fase gas o in soluzione dipende da molti fattori:

- Area superficiale o numero di adsorbimento;
- T che è sempre un fattore fisico determinante;
- Pressione se si parla di adsorbimento in fase gas;
- Concentrazione della molecola in soluzione se si parla di adsorbimento in soluzione.

La quantità adsorbita si mette in relazione

- alla pressione se l'adsorbimento è in fase gas;
- alla concentrazione se l'adsorbimento avviene in soluzione a T costante.

A T costante creiamo le isoterme di adsorbimento. La quantità di gas adsorbito si determina sperimentalmente mediante:

- la misura della pressione del gas (a volume e temperatura noti): volumetria;
- la misura del peso dell'adsorbente: gravimetria;
- il cambiamento di altri parametri fisici: calore svolto, assorbanza, ecc..

Isoterme di adsorbimento

Non c'è dubbio che quando si costruiscono **isoterme** da fase gas si sfrutta la volumetria: si misura la pressione della fase gas. La misura della quantità adsorbita nella volumetria si basa sul principio di conservazione della massa assumendo il comportamento del gas perfetto per il gas: si assume che il gas segua la legge dei gas perfetti.

Lo strumento volumetrico è dato da due comparti di misura con due volumi diversi V_1 e V_2 . Questi comparti sono messi in comunicazioni da una valvola. In uno si inserisce l'adsorbente (2) mentre nell'altro comparto è presente solo il gas (1). Immagino di fare il vuoto nei due comparti (ricordo che in V_2 è contenuto il campione). Poi riempiamo il comparto V_1 con una certa quantità di gas (facciamo un primo invio) a T costante. Apriamo poi la valvola e colleghiamo i due comparti, il gas diffonde dal comparto 1 al comparto 2, parte del gas viene adsorbito fino ad arrivare all'equilibrio in cui si avrà un'unica pressione nei due comparti. Questa pressione è data dalle molecole che sono state inviate in fase gas. Chiudiamo ora nuovamente la valvola e nel comparto V_2 contenente il campione abbiamo la pressione di equilibrio. Introduco nuovo gas nel comparto 2 e quindi la pressione aumenta → diventa diversa dal campione. Adesso apro la valvola e si giunge di nuovo a un equilibrio di pressioni. Deriva la seguente relazione:

$$(p_1 - p) V_1 = (p - p_2) V_2 + \Delta n RT$$

dove Δn è il numero di moli passate dalla fase gas alla fase adsorbita a pressione e temperatura T. La pressione è dovuta all'adsorbimento. Ogni dosaggio mi dà un punto che corrisponde a un certo numero di moli adsorbite ad una pressione di equilibrio p. A seconda di quanto gas posso adsorbire ho una misura che dura un certo tempo. Costruisco poi una curva di punti sperimentali con la quantità adsorbita in ordinate e la pressione di equilibrio in ascisse. La quantità adsorbita può essere espressa in diversi modi (moli, grammi ecc). La pressione cresce in funzione del dosaggio.

Se sto facendo una misura a una T maggiore della T critica dell'adsorbato non posso liquefare per compressione l'adsorbato in quanto siamo sopra la sua T critica. Quindi, la pressione cresce arbitrariamente. In linea di principio non ho limiti per la pressione. Se invece faccio una misura a una T minore della T critica della sostanza che adsorbo ho un limite nella pressione che è la pressione di vapore → sopra la pressione di vapore la sostanza condensa. Quindi, nell'adsorbimento di gas non ho limiti nella pressione (perché siamo già sopra la T critica dell'adsorbato) mentre nell'adsorbimento di vapori (T minori della T critica della specie che adsorbo) ho un limite nella pressione pari alla pressione di vapore p^0 . Per questo le isoterme di adsorbimento di vapori hanno in ascisse il rapporto tra p e p^0 che al massimo può arrivare a 1.

Esempio: se faccio una misura a T ambiente, l'azoto è un gas e non ho limiti sulla pressione usata nella misura perché non posso liquefare l'azoto. Se invece faccio adsorbimento di acqua a T ambiente, l'acqua si può

- **Isoterma di tipo II:** caratterizzata da un cambio di concavità all'aumentare della pressione → abbiamo una concavità verso il basso a basse pressioni e una concavità verso l'alto mano a mano che la pressione aumenta. Si tratta di una tipica isoterma che si ha quando abbiamo fisisorbimento e formazione di multistrato. All'inizio si ha concavità verso il basso e quindi a basse pressioni, a parità di Δp , la curva segue l'andamento della isoterma di tipo I. Ad un certo punto però la quantità adsorbita cresce molto poco all'aumentare della p (tratto quasi costante) fino a quando si ha il cambio di concavità in cui l'adsorbato torna di nuovo ad aumentare → a parità di Δp la quantità adsorbita aumenta all'aumentare della p . Per questo la curva si interpreta così: la prima quantità adsorbita e quindi la prima parte della curva corrisponde alla formazione del monostrato (B rappresenta il punto in cui si conclude il monostrato). Poi si formano i multistrati fino alla parte in cui la curva impenna dove si ha liquefazione e quindi la quantità adsorbita tende a infinito.
- **Isoterma di tipo III:** situazione analoga alla precedente perché alla fine ottengo un multistrato ma la concavità è verso l'alto in tutta la curva. Questo è dovuto al fatto che a basse pressioni, la quantità adsorbita a parità di Δp , è molto minore rispetto che ad alte pressioni. Comincio a mettere in contatto la superficie con il gas, a basse pressioni la quantità adsorbita è pochissima ma mano a mano che il ricoprimento aumenta la quantità adsorbita aumenta a parità di Δp → l'adsorbimento è favorito ad alti ricoprimenti piuttosto che a bassi ricoprimenti ovvero è favorito quando ci sono già più siti occupati. Questo accade quando l'affinità tra la superficie e l'adsorbato è bassa. Questo significa che l'interazione tra il primo strato e il secondo è competitiva o più forte rispetto all'interazione tra il primo strato e la superficie. Un esempio è dato dall'acqua su una superficie idrofoba: l'acqua è idrofila ma la superficie no quindi non c'è molta affinità. Mano a mano che aggiungo acqua, incontrando già molecole di acqua, quest'ultima si adsorbe più facilmente laddove ci sono già molecole di acqua → di fatto le molecole già adsorbite rappresentano dei siti di adsorbimento per le altre molecole. Il termine energetico maggiore è quello del multistrato e quindi mano a mano che aumenta il multistrato ho un aumento dell'adsorbimento.
Quando vedo una concavità verso l'alto o verso il basso posso capire se abbiamo scarsa o buona affinità tra la molecola di adsorbato e la superficie, rispettivamente.
- **Isoterma tipo IV(b):** tipica di materiali porosi, in particolare dei materiali mesoporosi (pori tra 2 e 50 nm). La caratteristica di questa isoterma è un tratto in cui la quantità adsorbita aumenta rapidamente entro un breve intervallo di p → questo salto è dovuto alla condensazione capillare nei pori. Siccome si tratta di pori, non posso liquefare qualsiasi quantità perché non ho una superficie aperta e quindi l'andamento della curva non rimane costante. Il primo tratto della curva ricorda quello dell'isoterma II: monostrato all'interno dei pori, stiamo ricoprendo solo la superficie interna dei pori. Successivamente la pendenza diminuisce molto senza però arrivare al plateau e ciò indica che si sta formando il multistrato sulla superficie interna dei pori. Poi arriviamo a un plateau che corrisponde al multistrato dei pori che, aumentando, ad un certo punto si incontra dando origine alla condensazione capillare dove il poro si riempie di una fase di tipo liquido completamente e la curva impenna fino ad arrivare a una sorta di plateau che in alcuni casi può crescere un po'. Questo ultimo tratto è considerato come adsorbimento multistrato esterno ovvero che un po' di adsorbato si può ancora adsorbire sulla superficie esterna dei pori.
Ciascuna curva è data da una freccia di andata e di ritorno perché spesso l'adsorbimento segue lo stesso andamento del desorbimento → in questi casi abbiamo un adsorbimento reversibile. L'isoterma di questo tipo descrive questa categoria perché riempio e svuoto i pori alla stessa T a cui li ho riempiti. Questo però è un fenomeno raro.
- **Isoterma di tipo IV(a):** se posso far avvenire condensazione capillare nei mesopori, spesso i materiali reali hanno pori con dimensioni diverse tra loro e quindi molto comunemente andata e ritorno non coincidono → i punti che raccolgo in adsorbimento e in desorbimento cambiano. Questo andamento si chiama cappio di isteresi e il desorbimento avviene a pressioni di equilibrio minori rispetto a quelle a cui ho avuto l'adsorbimento: la liquefazione (condensazione capillare) nei pori in andata avviene in condizioni di pressione maggiori rispetto a quando i pori si svuotano → si svuotano a pressioni di equilibrio minori.

$$r_{ad} = k_{ad}P_A[S]$$

$$r_d = k_d[A_{ad}]$$

Poi si eguagliano le velocità e esprimiamo il rapporto tra le costanti cinetiche che a T costante è costante:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = \frac{k_{ad}}{k_d} = K_{equ}^A \quad \text{K}_{eq}^A \text{ diminuisce se T cresce } (\Delta H_{ads} < 0)$$

Questa costante è anche chiamata costante di Langmuir. Quindi la concentrazione delle specie adsorbite è uguale alla concentrazione dei siti occupati. Esprimiamo ora la concentrazione dei siti liberi in funzione della concentrazione dei siti totali. Quindi definendo S_0 la concentrazione dei siti totali so che la concentrazione dei siti all'equilibrio è:

siti occupati all' equilibrio ← $\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = K_{equ}^A$
pressione di equilibrio ← $\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = K_{equ}^A$
 One also needs a site balance to derive the isotherm → siti liberi all' equilibrio
 $[S] = [S_0] - [A_{ad}]$

with $[S_0] = S_0/a$. Note that $[S_0]$ is the concentration of sites in number/cm².
 Substituting the expression for $[S]$ from Equation 4.6 into Equation 4.7 yields

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A K_{equ}} + [A_{ad}] = [S_0]$$

Rearranging and defining θ_A , the fraction of the surface sites covered with A via

$$\theta_A = \frac{[A_{ad}]}{[S_0]}$$

Fino ad arrivare all'equazione di Langmuir:

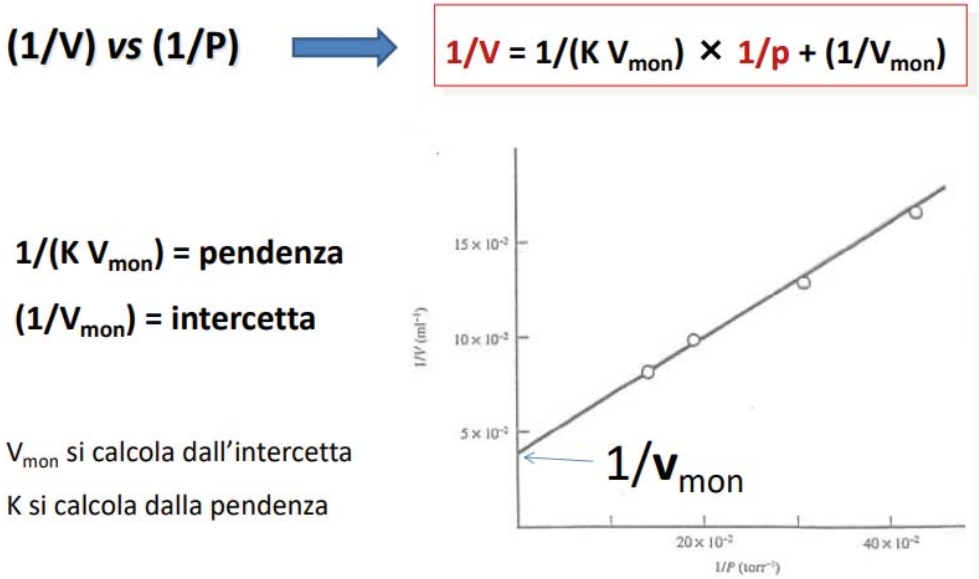
$$\theta_A = \frac{K_{equ}^A P_A}{1 + K_{equ}^A P_A}$$

Questa è un'isoterma di adsorbimento che non deve essere dissociativo e neanche competitivo ovvero che la specie A non compete con nessun'altra molecola di adsorbimento. L'equazione può essere riscritta nel seguente modo:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta) P}$$

È la forma più comune che mi permette di arrivare all'isoterma di tipo I perché se riporto in grafico tale funzione ottengo proprio l'andamento di tale isoterma → ottengo diverse curve al variare di k. Mano a mano che k cresce, la pendenza del primo tratto cresce e a parità di Δp, maggiore è k, minori saranno i valori di p a cui arrivo a saturazione. Avere la pendenza e k crescenti significa che quanto più l'equilibrio è spostato a destra

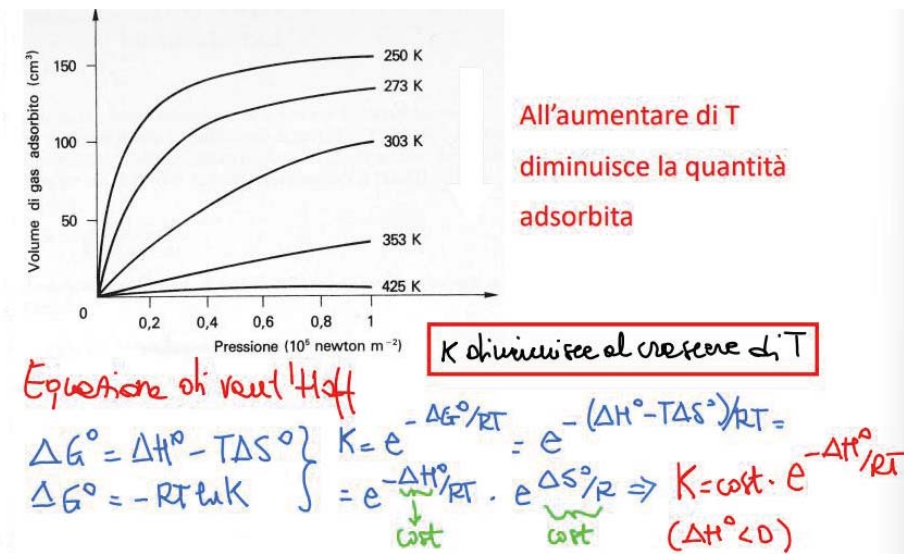


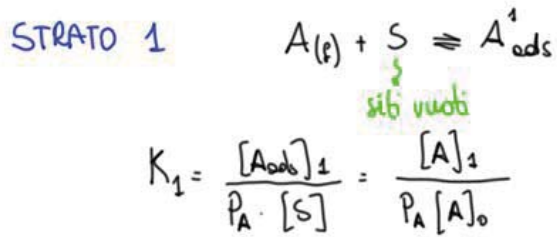
Il numero di monolayer mi dice il numero totale dei siti di adsorbimento che non conosco a priori. Se quindi posso descrivere l'adsorbimento con l'isoterma di Langmuir, ricavo v_{mon} da cui posso trovare la capacità massima ovvero la quantità max per grammo di materiale che posso adsorbire a quella T → mi dice la capacità adsorbente. Poi possiamo trovare l'energia di interazione tra la molecola e la superficie: più k è grande più l'interazione è grande. La capacità assorbente e k sono due cose diverse.

Che ruolo ha la T sull'isoterma di Langmuir ovvero sul fenomeno di adsorbimento? Partiamo da dati sperimentali che rappresentano isoterme registrate a T differenti. L'isoterma ci dice che a parità di p di equilibrio, più bassa è la T più alta è la quantità adsorbita.

- Più la T è bassa, più l'equilibrio è spostato a destra verso la specie adsorbita.
- Più la T è alta, più l'equilibrio è spostato a sinistra perché si tratta di una reazione esotermica e quindi se si alza la T la reazione è sfavorita.

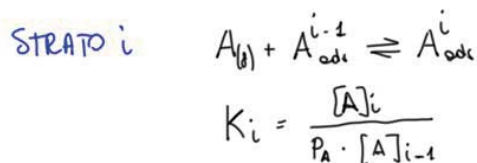
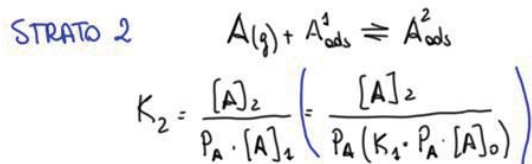
Questo è descritto dall'equazione di Vant'Hoff che descrive la dipendenza dalla T della costante di equilibrio chimico. La costante di equilibrio dipende dal ΔH di reazione. Per le reazioni endotermiche $\Delta H > 0$ e se T cresce k cresce. In questo caso però abbiamo una reazione esotermica per cui $\Delta H < 0$ → se T cresce k decresce. Se l'intervallo di T è ridotto (entro 100°C) considero il ΔH costante e finisco nell'equazione di Vant'Hoff dove la costante esponenziale contiene il termine entropico. Più la curva è pendente più k è grande mentre meno pendente è la curva più k è piccola.





Dove $[A]_0$ è la concentrazione dei siti vuoti mentre $[A]_1$ è la concentrazione dei siti coperti da 1 molecola .

La costante di equilibrio che corrisponde alla formazione degli altri strati è K_i :



Dove $[A]_i$ è la concentrazione dei siti coperti da i molecole.

Quindi tutti i termini $[A]_{i-1}$ possono essere espressi in funzione di $[A]_0$.

si assume $K_2 = K_3 = \dots = K_m$

$$\begin{cases} [A]_1 = K_1 P_A [A]_0 \\ [A]_2 = K_2 P_A [A]_1 = K_1 K_m P_A^2 [A]_0 \\ [A]_i = K_i P_A [A]_{i-1} = K_1 K_m^{i-1} P_A^i [A]_0 \end{cases}$$

Abbiamo assunto che le k dal primo strato in poi sono tutte uguali (l'unica diversa è quella del primo strato). Ho tutti i siti occupati dalle i molecole esprimibili dai siti liberi all'equilibrio. Nel modello di Langmuir l'obiettivo era esprimere θ che veniva scritto come la concentrazione dei siti occupati fratto la concentrazione dei siti totali. Adesso in questo modello il rapporto non è tra i siti occupati e quelli totali ma è tra le molecole adsorbite e i siti totali. Tuttavia, il numero di molecole adsorbite non è uguale al numero di siti occupati perché il numero di molecole adsorbite è molto maggiore in quanto ho un multistrato e non più solo un monostrato. Per questo vado a considerare tutte le molecole adsorbite e tutti i siti sulla superficie:

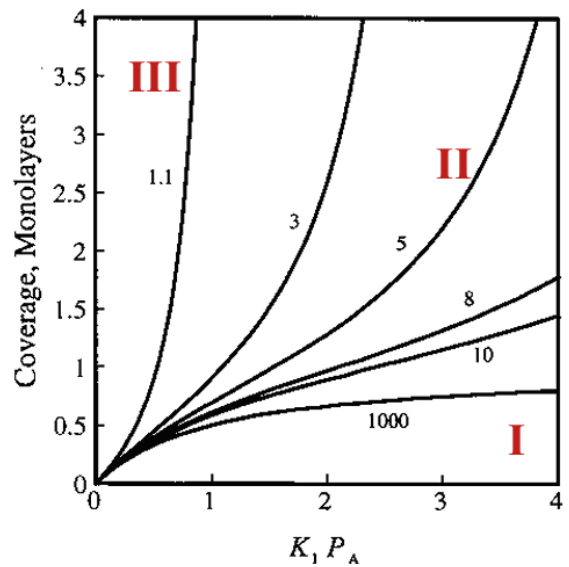
$$S_0 = \sum_{i=0}^{\infty} [A]_i = [A]_0 + \sum_{i=1}^{\infty} K_1 K_m^{i-1} P_A^i [A]_0$$

Dove S_0 è il numero totale dei siti. i va da 0 a infinito perché abbiamo diviso la superficie in infiniti siti. $[A]$ è la concentrazione del numero totale di molecole sulla superficie:

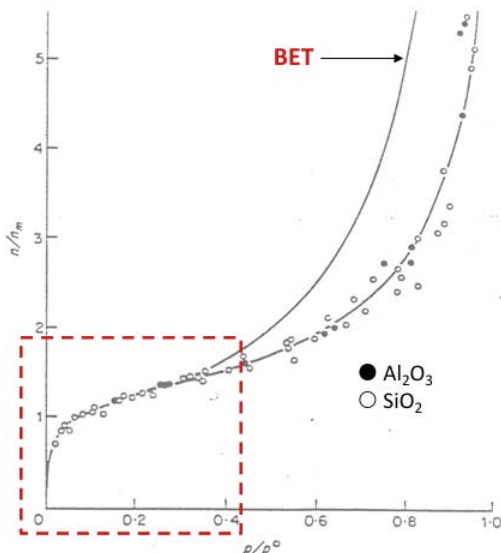
$$[A] = \sum_{i=1}^{\infty} i [A]_i = \sum_{i=1}^{\infty} i K_1 K_m^{i-1} P_A^i [A]_0$$

Il rapporto tra queste due quantità è dato da:

- Quando invece le K sono simili, non c'è grande affinità tra la molecola e la superficie e c'è competizione tra l'adsorbimento sulla superficie e tra l'interazione delle molecole tra loro. Quindi finisco in un'isoterma di tipo III dove l'adsorbimento è favorito ad alti ricoprimenti (nell'isoterma di tipo I è favorito a bassi ricoprimenti) → più monolayer ho meglio è. L'adsorbimento di acqua su una superficie idrofoba è favorito se c'è già acqua su tale superficie. L'equazione BET mi permette di descrivere isoterme anche diverse dal tipo I.



Così come dalla Langmuir ricavo K , dal modello di BET ricavo c . L'uso più diffuso dell'equazione BET è molto utile riportare i dati in questo modo:

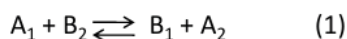
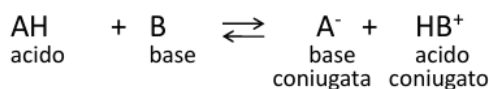


in ordinate abbiamo la quantità adsorbita, invece che essere stata riportata in volume è riportata in n/n_m dove n_m è il numero di molecole che costituiscono il primo strato (monolayer) mentre n è il numero totale di molecole adsorbite. Riportando i dati in questo modo, descrivo le quantità adsorbite riferendoci alla quantità che forma il monostato. Quando $n/n_m = 1$ vuol dire che ho adsorbito la quantità che forma il monostato ovvero A corrisponde alle moli necessarie per creare il monostato. Se $n/n_m = 2$ ho adsorbito una quantità che è doppia rispetto a quella necessaria per formare il monostato e così via. Questo vale per qualunque pressione di equilibrio. I punti in grafico rappresentano siti di adsorbimento di azoto a 77 K su una superficie di silice o di allumina. Vediamo che si tratta di un'isoterma di tipo II: concavità verso alto e poi verso il basso. La linea continua applicando l'equazione BET coincide molto bene con l'isoterma sperimentale fino a 1.5 ma dopo diverge.

Questo mi dice che il modello BET fino a una quantità adsorbita che corrisponde a uno strato quasi monolayer funziona bene. Dopodiché diverge perché il sistema va incontro a liquefazione le curve divergono. A me, tuttavia, interessa che l'equazione BET funzioni bene all'inizio perché mi consente di calcolare in maniera accurata quante molecole formano il monolayer.

Il modello BET non funziona ad alti ricoprimenti (ad es. ignora gli effetti di tensione superficiale), ma funziona a ricoprimenti prossimi al monolayer, per questo viene usato per determinare quanto gas viene adsorbito al monolayer. Noi usiamo il modello BET per misurare le estensioni delle superfici. Usiamo delle molecole che di fatto sono delle sonde di estensione della superficie. Eseguiamo una misura di fisisorbimento e quindi un adsorbimento non specifico ma che va in tutta la superficie → principale applicazione: misura delle aree superficiali.

Quindi, usiamo l'equazione nella forma linearizzata per ricavare il volume monolayer ovvero il volume occupato dal numero di molecole che formano il monolayer:



$$K = C_{B1} \cdot C_{A2} / C_{A1} \cdot C_{B2}$$

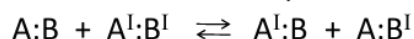
La forza degli acidi (e delle basi) si esprime con una costante di equilibrio: scala di pK_a ($-\log K_a$).

Generalmente la forza degli acidi e delle basi si descrive in termini di una costante di equilibrio. Spesso, parlando di soluzioni, il solvente è l'acqua per cui si creano delle scale di costanti di deprotonazione in acqua dove l'acqua si protona. Ci sono quindi delle scale di k acide. Non esistono acidi più forti di H_3O^+ e basi più forti di OH^- → l'acqua è un solvente con un effetto livellante: l'**effetto livellante** di un solvente, come l'acqua, è un fenomeno per cui tutti gli acidi più forti dell'acido coniugato del solvente (in questo caso di H_3O^+) e tutte le basi più forti della base coniugata del solvente (in questo caso di OH^-) si comportano allo stesso modo all'interno di quel solvente. Quindi, qualunque acido più forte di H_3O^+ è uguale a qualunque altro acido e qualunque base più forte di OH^- è uguale a qualunque altra base. Questo perché qualunque acido più forte di H_3O^+ si dissocerà completamente in acqua, producendo ioni H_3O^+ mentre qualunque base si dissocerà completamente in acqua producendo ioni OH^- . Se voglio espandere acidità devo usare un solvente meno basico dell'acqua se invece voglio espandere la basicità devo usare un solvente meno acido dell'acqua.

Un **acido di Lewis** è una specie in grado di ricevere una densità elettronica da una base di Lewis.



Tra addotti di Lewis possono aversi reazioni di scambio



Solitamente si forma un legame di idrogenazione dativo in cui acido e base accettano e donano un doppietto. Chi mette in gioco la densità elettronica è sempre la base e chi la cerca è l'acido. Qui la forza di interazione acido-base di Lewis si misura tramite un calore ovvero tramite il ΔH di reazione di formazione della reazione 2. Ecco che in termini energetici e quindi in termini di calori si può dare una definizione di acidità e basicità anche per le specie in fase gas ovvero per le specie isolate → cominciamo a liberare il sistema dalle interazioni con le altre molecole che possono influenzare queste reazioni. Se invece ci riferiamo alle specie in fase gas non abbiamo queste interazioni.

Definiamo acidità e basicità in base alle energie di legame che si devono rompere in seguito a una protonazione. Un esempio di misura dell'acidità della molecola è dato dall'energia di deprotonazione visibile nella seguente reazione: abbiamo una mole in fase gas che si trasforma in una mole di protoni liberi e una mole di ioni liberi in fase gas. La deprotonation energy è spesso misurata in kJ/mol ed è sempre positiva perché è energia spesa per rompere un legame in modo eterolitico → è l'energia necessaria per rimuovere un protone (H^+) da una molecola in fase gas. Questa energia misura la forza del legame che tiene il protone legato alla molecola: quanto più forte è il legame, tanto più sarà difficile rimuovere il protone, e quindi maggiore sarà l'energia richiesta per la deprotonazione. Più alta è l'energia di deprotonazione, meno acida è la molecola, perché essa trattiene il protone più fortemente, rendendo più difficile la deprotonazione. Viceversa, più bassa è l'energia di deprotonazione, più acida è la molecola. Questo è dovuto al fatto che acidi forti sono molecole che si dissociano facilmente, rilasciando protoni senza richiedere molta energia. Quindi, hanno un'energia di deprotonazione bassa.

Dal punto di vista più generale (Lewis), una superficie è definita acida (accettore di densità elettronica) o basica (donatore di densità elettronica) a seconda della direzione del trasferimento di densità elettronica che risulta nella formazione dei nuovi legami con una molecola adsorbita.

- Una superficie è acida se in seguito all'adsorbimento accetta densità elettronica ovvero riceve densità elettronica dalla molecola adsorbita.
- Una superficie è basica se in seguito all'interazione con l'adsorbato c'è trasferimento elettronico dalla superficie all'adsorbato.

Questa definizione ci permette di poter parlare di proprietà acide e basiche anche per le superfici metalliche come metalli puri o leghe con cui non siamo abituati a parlare di acidità o basicità. Possiamo quindi definire anche per una superficie metallica un comportamento acido o basico in base alla direzione di trasferimento della densità elettronica nella formazione del legame con un adsorbato. Quindi se una molecola, legandosi alla superficie del metallo, accetta densità elettronica, il metallo si comporta da base e la molecola adsorbita da acido di Lewis. Se avviene il contrario allora la superficie si comporta da acido e la molecola da base.

Questo trasferimento di densità elettronica si misura nei metalli osservando come varia la funzione lavoro a seguito dell'adsorbimento:

- Se la funzione lavoro aumenta ho un trasferimento elettronico dalla superficie all'adsorbato e quindi la superficie si comporta da base.
- Se a seguito di un adsorbimento ho una diminuzione della funzione lavoro allora il trasferimento elettronico avviene dalla molecola alla superficie e la superficie si comporta come acido di Lewis.

Acidità e basicità di superfici metalliche

Le superfici metalliche si comportano sia in un modo che nell'altro a seconda della molecola che adsorbono. Un esempio classico è una molecola di CO o una molecola organica aromatica. Il CO generalmente si adsorbe ricevendo densità elettronica dal metallo e quindi funge da acido di Lewis e la superficie funge da base di Lewis. Tuttavia, la stessa superficie che adsorbe un idrocarburo insaturo o aromatico si comporta in modo contrario perché tali molecole sono ricche di densità elettronica o hanno elettroni delocalizzati e quindi trasferiscono densità elettronica al metallo che quindi mostra un comportamento acido. Queste superfici si comportano sia da acido che da base a seconda della molecola di adsorbato con cui interagiscono. Ad esempio, una superficie (111) di Ni è una base per il CO ($\Delta\phi > 0$) ed è un acido per l'acetilene e il benzene ($\Delta\phi < 0$).

In base alla direzione di trasferimento protonico e a come questi trasferimenti coinvolgono gli orbitali molecolari dell'adsorbato, si hanno effetti sul legame chimico dell'adsorbato. Per esempio, si potrebbe indebolire un legame all'interno della stessa molecola di adsorbato comportandone la dissociazione. Come conseguenza si avrebbe il chemisorbimento dissociativo. Ad esempio, se abbiamo H₂, si scinde in due atomi di H → questi trasferimenti coinvolgono gli orbitali molecolari dell'adsorbato che in questo caso è H₂. Ovviamente se sulla superficie metallica sono presenti impurezze o strati di ossido il trasferimento elettronico cambia. Le proprietà acido-base della superficie possono essere fortemente modificate da:

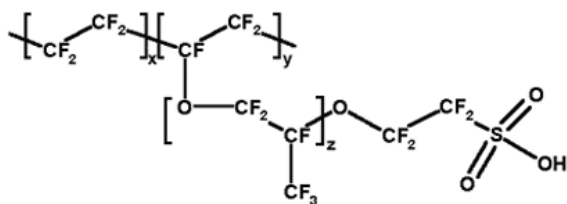
- Riarrangiamenti della carica superficiale che possono accompagnare i fenomeni di chemisorbimento sui metalli.
- Presenza di impurezze e dopanti.
- Ossidazione e formazione di strati di ossido

Ovviamente il valore del pH dipenderà dalla superficie. Tutte le volte che ho specie che si possono sia protonare che deprotonare la superficie è anfotera.

Acidità e basicità per materiali polimerici

Anche per i materiali polimerici si può pensare a una certa acidità o basicità della superficie. Di solito pochi polimeri hanno area superficiale elevata (porosità elevata).

Il nafion è un polimero super acido che presenta acidità di Bronsted ed è spesso preso come riferimento per l'acidità di Bronsted anche per altre superfici inorganiche. È un polimero in cui gli idrogeni sono sostituiti da atomi di fluoro e poi si hanno gruppi solfonici.



I gruppi solfonici sono responsabili dell'acidità di Bronsted molto forte di questi materiali. L'esempio del nafion è interessante perché mi permette di vedere un fatto generale e che vale anche per superfici ossidiche: l'acidità del gruppo solfonico è amplificata ed è resa più alta rispetto a un altro polimero solfonato dalla presenza degli atomi di fluoro. L'elettronegatività del fluoro fa sì

che venga richiamata densità elettronica dal gruppo solfonico. Facendo questo richiamo si stabilizza il solfonato ovvero la specie deprotonata. Tutte le volte che si porta via carica elettronica dalla specie deprotonata vado a stabilizzare la forma deprotonata → la deprotonation energy diminuisce perché stiamo stabilizzando il prodotto della reazione di deprotonazione. Quindi tutto ciò che porta via densità elettronica a una forma deprotonata di un acido di Bronsted aumenta l'acidità di Bronsted. L'opposto ovviamente avviene se introduco un qualcosa che dona densità elettronica → l'acidità diminuisce. Quindi, parlando di un polimero con una superficie reattiva, tutti i gruppi acidi e tipici della chimica organica danno proprietà acide.

Misura delle proprietà acido-base delle superfici – caratterizzazione proprietà acide o basiche

È molto più esteso il mondo della caratterizzazione delle proprietà acide perché la catalisi acida è molto più estesa rispetto a quella basica. Tuttavia, quello che diremo vale sia per acidi che per basi. Non esiste una sola tecnica che ci permette di misurare acidità o basicità di una superficie. Quindi, la caratterizzazione delle proprietà acido-base di una superficie è sempre una caratterizzazione multi-tecnica ovvero ci vogliono più tecniche: ogni tecnica mi dice una cosa ma non mi dà una descrizione completa delle proprietà acide o basiche di una superficie. Se volessi avere una descrizione completa dell'acidità della superficie devo cercare di rispondere a 3 domande:

- Diche natura sono i siti acidi? Di Bronsted o Lewis?
- Quanto sono forti questi siti?
- Quanto sono numerosi questi siti sulla superficie?

Queste 3 caratteristiche insieme descrivono il comportamento acido della superficie. Per esempio, in catalisi contano tutte e 3 e quindi per progettare e capire come funziona un catalizzatore devo cercare di conoscere tutte queste 3 caratteristiche. In questo caso ho sia una questione qualitativa che quantitativa ovvero quanti sono e quanto sono forti i siti acidi. Per questo mi servono più tecniche per rispondere a tutte queste domande.

Per quanto riguarda la **natura** dei siti acidi le tecniche più efficaci sono le spettroscopie, in particolare le **spettroscopie di molecole sonda**, non sonda di estensione come nel modello BET ma sonda delle proprietà chimiche della superficie → si studiano le interazioni tra una molecola sonda e la superficie attraverso la spettroscopia ottenendo informazioni sui siti esposti dalla superficie ovvero se sono siti di Bronsted o Lewis. Quelle più efficaci sono IR o MNR, quella più usata è la MNR.

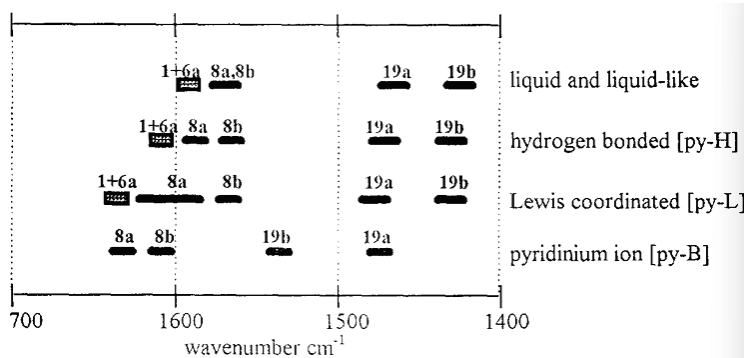
Una volta capiti i siti esposti devo capire quanto sono forti: la **forza** può essere misurata attraverso le **titolazioni**, per esempio le titolazioni calorimetriche: si misura il calore di adsorbimento di una molecola sonda basica → si crea un'interazione acido-base e il calore di interazione viene usato come parametro indicativo della forza del sito ovvero della forza acida. Molte superfici hanno sia siti acidi che basici quindi prima caratterizzo gli acidi e poi in basici. Grazie alla sonda ottengo informazioni sulla forza dei siti. Dalla

Già vediamo che ci sono tante bande della piridina. Su due di queste bande, vediamo una lettera: B sta per Bronsted e L sta per Lewis. La banda L viene tipicamente associata a piridina su Lewis mentre la zona tra 1500 e 1600 è tipica dei Bronsted ovvero del piridinio. Se non si forma il piridinio questa banda non c'è. Se c'è una banda lì invece so che si forma il piridinio e si formano dei siti acidi.

Questa sequenza di spettri a T crescenti di degasamento mi dà informazioni su una superficie decrescente perché gli atomi vaporizzano. Andando a vedere quanto diminuisce l'intensità delle bande in funzione del degasamento, in proporzione la banda identificata dalla B è quasi scomparsa rispetto alla L. Siccome i siti più forti sono quelli che interagiscono con la molecola sonda in maniera più forte, trattengono la molecola fino a T maggiori. Quando desorbo la molecola sonda, maggiore è l'interazione, più alta è la T a cui quella molecola viene desorbita. Pur rimanendo su un piano totalmente qualitativo questi spettri mi dicono che i siti di Bronsted sono più deboli dei siti di Lewis: l'interazione della base con i siti di Bronsted è più debole dell'interazione della stessa base con i siti di Lewis. Le molecole che vengono eliminate prima hanno interazioni più deboli con i siti.

Come potrei sfruttare la spettroscopia che mi ha permesso di individuare i siti Lewis e Bronsted per quantificare i Lewis e Bronsted? Per farlo bisogna misurare con gran dettaglio le intensità assolute dei picchi e attraverso la legge di Lambert Beer che correla l'assorbanza al numero di oscillatori (alla concentrazione), risalire al numero di molecole. Se dall'intensità posso risalire al numero di molecole di piridina o di piridinio so quanti siti ho. Per farlo però devo conoscere la costante di proporzionalità tra adsorbanza e concentrazione che è nota con il nome di coefficiente di estinzione. È proprio questo coefficiente il problema perché il coefficiente di estinzione del piridinio è diverso a seconda della superficie considerata.

Nella spettroscopia IR si usano spesso queste tabelle di correlazione che riportano gli intervalli del numero d'onda delle bande tipiche di una molecola. Il liquid like della piridina ovvero della piridina fisiorbita ha 4 bande con un certo intervallo. Se la piridina si va a legare per legame a idrogeno, iniziamo a perturbare l'azoto con un legame a idrogeno ed ecco che vedo uno splitting di bande: dove ce ne erano due per il fisiorbita ne compaiono 3. La terza supera una certa soglia del numero d'onda ovvero supera i 1600 cm^{-1} . Se questa diventa una piridina coordinata a un sito acido di Lewis il cambiamento dello spettro è analogo ma è più importante perché sia il legame a idrogeno che l'acido di Lewis sono interessati al doppietto dell'azoto ma l'acido di Lewis è interessato a tale doppietto in maniera più pronunciata e quindi ho uno spostamento delle bande verso l'alto. Se invece abbiamo la piridina che si protona creando il piridinio mi compare anche la banda in mezzo. Le varie notazioni (19a, 19b, ecc...) riguardano i modi vibrazionali della molecola mentre le notazioni 1+6a rappresentano delle combinazioni dei modi vibrazionali della molecola.



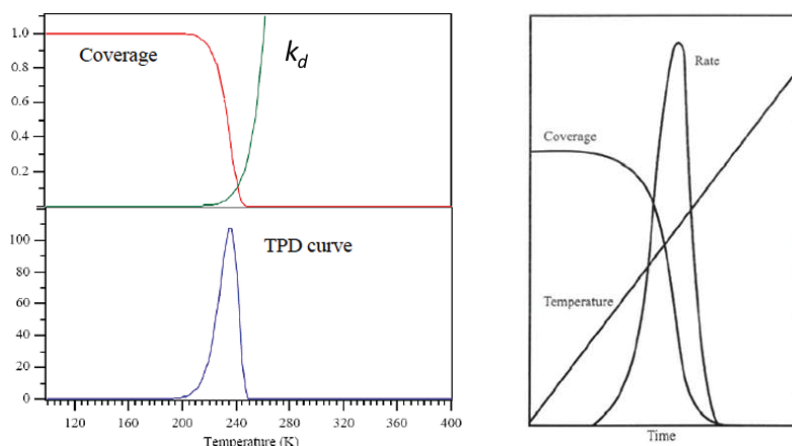
liquid and liquid-like
 hydrogen bonded [py-H]
 Lewis coordinated [py-L]
 pyridinium ion [py-B]

Se l'adsorbimento non è attivato, l'energia per attivarlo è pari al ΔH , se invece è attivato l'adsorbimento è dato dal $\Delta H +$ la barriera necessaria al desorbimento. Siccome il desorbimento è un processo attivato e sto facendo una misura della variazione della T, la costante di desorbimento aumenta perché la T sta aumentando. Quindi, con l'aumentare della T ho due fattori che cambiano: il ricoprimento che diminuisce e la k di desorbimento che aumenta esponenzialmente secondo Arrhenius. La mia velocità di desorbimento è dovuta al prodotto di questi due termini. Quindi, la velocità prima sale e poi scende: passa attraverso un max in cui prima sale perché è governata da k_d che sale e poi il ricoprimento va a zero e quindi la velocità va a zero perché non ho nulla di adsorbito. Quindi, ho un max nella velocità di desorbimento.

Se ho una sola specie (superficie ideale di Langmuir) ho solo un picco (picco TPD) e la T di questo massimo, che dipende dalla combinazione dei due fattori, è tanto maggiore quanto è maggiore il calore di adsorbimento ovvero quanto più è forte l'interazione. Quindi da una misura TPD ottengo curve chiamate spettri TPD (anche se non hanno per nulla a che fare con l'adsorbimento o emissione della luce) dove posso riconoscere in maniera più o meno chiara più picchi a T diverse. All'aumentare della T aumenta la forza del sito da cui si ha il desorbimento di quella sonda. Quindi:

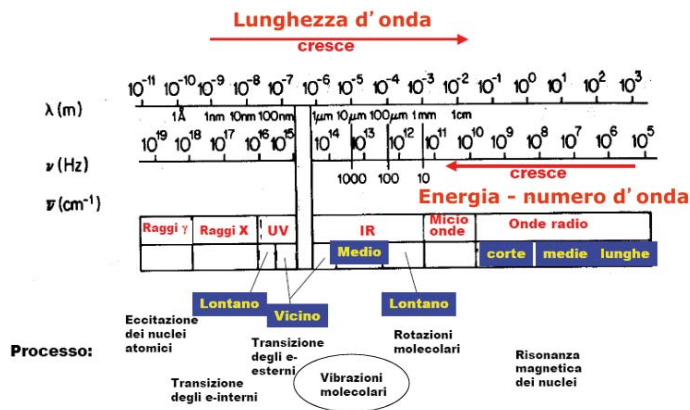
- Il numero di picchi mi dà un'immagine dell'eterogeneità della superficie ovvero dei siti;
- La T del picco mi permette di fare una scala di acidità.

Immagino quindi una situazione in cui ho sempre 3 siti di b. Se misuro le molecole desorbite posso usare la quantità desorbita per risalire alla quantità di siti \rightarrow tante molecole desorbite per grammo \rightarrow tanti siti desorbiti per grammo. Di nuovo non posso sapere se abbiamo molecole Lewis o Bronsted perché misuro una T max di adsorbimento.



NH₃ - TPD

Vediamo un esempio di 3 superfici acide (zeoliti). Abbiamo curve TPD ottenute sui 3 campioni che si riferiscono a una T di pretrattamento diversa: la T₀ da cui parte la misura è diversa nei 3 casi. Quindi, abbiamo messo in contatto la zeolite con l'ammoniaca a T ambiente. L'ammoniaca si è poi adsorbita in tutti i modi possibili, e successivamente è stato eseguito un pretrattamento per ogni tipologia di zeolite a T crescenti (in alto ci sono le curve per la zeolite pretrattata a T inferiore mentre in basso ci sono le curve relative alla zeolite pretrattata con la T maggiore). In seguito al pretrattamento si fa partire la rampa di riscaldamento. La pulizia eseguita mediante un pretrattamento a T maggiore è superiore e questo lo si può notare dal fatto che i picchi delle curve diminuiscono all'aumentare della T di pretrattamento. Osservando le curve riconosco dei massimi che corrispondono alla presenza di ammoniaca adsorbita sulla superficie. I pretrattamenti eseguiti a T crescenti mi permettono di pulire la superficie e di avere una descrizione più fine dell'eterogeneità dei siti. Osservando quindi le curve relative a temperature di pretrattamento crescente, notiamo che i picchi diminuiscono e questo è dovuto al fatto che, aumentando la T di pretrattamento, vengono rimosse le ammoniache che si sono adsorbite alla superficie in maniera più debole. La curva eseguita con la T di pretrattamento maggiore, infatti, presenta solo un picco ed è il picco relativo all'ammoniaca che si è maggiormente adsorbita alla superficie.



Si distinguono 3 zone: Vicino, Medio e Lontano IR

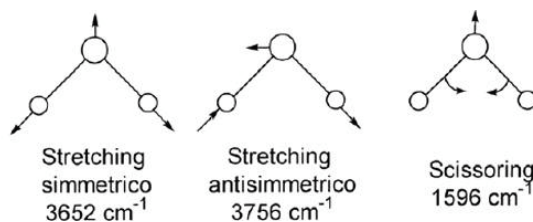
Near IR (3,600 - 12,800 cm⁻¹) - Mid IR (200 - 3,600 cm⁻¹) - Far IR (10 - 200 cm⁻¹)

si spostasse senza considerare gli spostamenti reciproci degli atomi costituenti la molecola. Restano quindi 3 gradi di libertà rotazionali e vibrazionali. Se la molecola è lineare, i gradi di libertà rotazionali si riducono a 2 (acetilene, se ruota attorno al proprio asse, gli atomi attorno non si spostano). Se quindi abbiamo n atomi in una molecola abbiamo 3n gradi di libertà. Per trovare i gradi vibrazionali, da questi 3n gradi di libertà togliamo 3 gradi di libertà traslazionali e 3 gradi di libertà rotazionali oppure 3 gradi di libertà traslazionali e solo 2 gradi di libertà rotazionali se la molecola è lineare. Per quanto riguarda le tipologie di vibrazione abbiamo

- variazione di lunghezze di legame (modi di stiramento o stretching) → vibrazione lungo l'asse di legame con aumento e diminuzione della lunghezza di legame;
- variazione degli angoli di legame (di piegamento o bending).

L'acqua è una molecola triatomica e quindi non lineare, i suoi modi vibrazionali sono:

3 × 3 gradi di libertà totali = 9
 3 gradi di libertà rotazionali
 3 gradi di libertà traslazionali
 [9 - (3 + 3)] = 3 gradi di libertà vibrazionali



Ci restano quindi 3 gradi di libertà vibrazionali ovvero 3 modi fondamentali di vibrazione: 2 di stretching e 1 di bending. I due modi di stretching sono uno simmetrico in cui i due H si allontanano dall'ossigeno in fase oppure uno stretching antisimmetrico. Lo stiramento simmetrico nella molecola in fase gas sta a 3652 cm⁻¹ e l'antisimmetrico a 3756 cm⁻¹ → l'antisimmetrico sta sempre più alto del simmetrico. Poi c'è un bending dato dal legame H-O-H che si apre e si chiude e sta a 1596 cm⁻¹.

La CO₂ è una molecola lineare quindi

3 atomi
 3 × 3 gradi di libertà totali = 9
 2 gradi di libertà rotazionali
 3 gradi di libertà traslazionali
 [9 - (2 + 3)] = 4 gradi di libertà vibrazionali



Abbiamo 4 modi fondamentali di vibrazione. In particolare, si osservano due stiramenti: uno simmetrico in cui gli atomi di O si avvicinano e allontanano al C in fase e uno antisimmetrico in cui un atomo di O si avvicina e uno si allontana. Poi abbiamo due modi di bending degeneri (alla stessa energia) ovvero due vibrazioni che assorbono alla stessa lunghezza d'onda.

Affinché un modo vibrazionale sia attivo nell'infrarosso e quindi che a seguito della vibrazione mostri adsorbimento della radiazione elettromagnetica a quella frequenza, deve esserci variazione del momento di dipolo a quella vibrazione: è il momento di dipolo oscillante che interagisce con la radiazione elettromagnetica

c'è un buon assorbimento di luce, a volte è possibile vedere non solo la transizione fondamentale ma anche la transizione "armonica". Questa transizione non permette di passare solo da 0 a 1 ma anche da 0 a 2. Quest'ultima si trova a una frequenza che è circa il doppio (un po' meno del doppio) perché i due livelli si sono avvicinati. In particolare, facendo lo spettro di un solido la luce ha attraversato tantissima porzione del campione e quindi riesco a vedere sia la transizione fondamentale sia quella armonica.

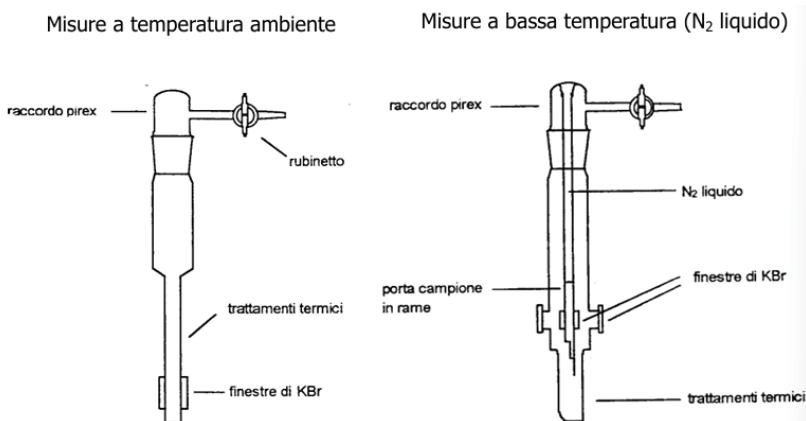
- Posso avere combinazione tra diversi modi fondamentali di vibrazione ovvero la combinazione tra due stretching o tra uno stretching e un bending. Quindi il mio spettro è più ricco di bande che sono più numerose rispetto ai modi fondamentali di vibrazione. Suppongo di avere un modo a 800 cm^{-1} e un modo a 1200 cm^{-1} che possono combinarsi e la combinazione sta circa a 2000 cm^{-1} . Questo mi serve per leggere e interpretare lo spettro per ricavare informazioni sulla molecola sonda e la superficie.

Campioni IR

Che caratteristiche deve avere il materiale per essere esaminato con spettroscopia IR?

- I materiali devono essere trasparenti alla radiazione IR perché stiamo lavorando in trasmissione. Se non fossero trasparenti non passerebbe la luce. Quindi, non posso mai fare una misura IR su un metallo perché questo assorbe la radiazione infrarossa, analogamente ad un carbone;
- Devono possedere una sufficiente area superficiale specifica (deve essere elevata);
- Vengono formati in pastiglie sottili ovvero il campione viene frantumato e ridotto in polvere e poi compattato in pastiglie che devono essere il più sottile possibile sempre per il discorso della trasmissione.

Vediamo uno schema di celle usate nei laboratori. Innanzitutto, occorre avere una zona trasparente alla radiazione infrarossa dove viene collocato il campione quando si fa una misura. Allo stesso tempo la cella deve permettere di esporre il campione a vapori o gas desiderati (che rappresentano la molecola sonda) e deve permettere anche di poter misurare la pressione di questi vapori o gas. Deve anche permettere di fare



dei trattamenti termici (pretrattamenti di pulizia del campione ecc..). Nel primo caso c'è una zona in quarzo dove vengono fatti i trattamenti termici, c'è anche una zona in cui il quarzo è bucato e la cella è chiusa mediante finestre in KBr che è trasparente all'infrarosso. Infine, c'è la possibilità di collegare la cella tramite un rubinetto a un sistema di pompaggio che permette di mettere in contatto il campione con vapori o gas di pressione nota. Si possono anche fare misure raffreddando il campione tipicamente con un liquido refrigerante, ad esempio azoto liquido. Così come facciamo una volumetria con l'azoto liquido per adsorbire azoto, possiamo fare un adsorbimento alla T dell'azoto liquido e seguire l'adsorbimento in IR. Quindi, mentre si fa la misura, il campione giace sotto il fascio e la pressione di equilibrio all'interno della cella può essere variata e controllata.

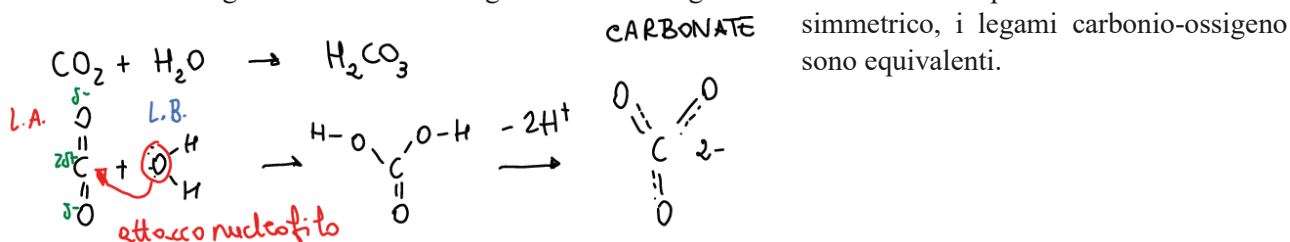
Questi vapori e gas che finiscono nella cella mentre si registra uno spettro (e quindi ogni spettro viene registrato a una pressione di equilibrio nota della sonda) da cosa sono composti? Dipende da cosa si vuole caratterizzare: a seconda della proprietà chimica che voglio misurare sulla superficie del campione, si usa una sonda specifica. Volendo ad esempio caratterizzare la basicità, posso adsorbire una sonda acida, la sonda acida di Lewis più comune è la CO_2 . Se invece volessi studiare l'acidità, potrei usare l'ammoniaca come sonda. Parlando di acidità e basicità, questa sonda dovrebbe darmi informazioni sulla natura dei siti. Il principio è che la sonda deve possedere almeno un modo di vibrazione che viene perturbato dall'interazione con il sito di adsorbimento. La forza dell'interazione va a influenzare la perturbazione della sonda → la sonda deve avere un modo di vibrazione attivo che cambia a seguito dell'interazione con la superficie del campione. Questo cambiamento

perché OH ha una vibrazione di stretching → sono fortunata perché la superficie ha un modo di vibrazione. Lo stretching del OH è legato alla forza di vibrazione del legame e all'armonicità. Quando si forma il legame a idrogeno, a seguito del fatto che questo idrogeno oscilla tra i due atomi, la vibrazione di stretching subisce una significativa perturbazione. Questa perturbazione è la seguente: la frequenza diminuisce perché è legata alla forza del legame → la vibrazione scende a più basse frequenze. A seguito della formazione del legame a idrogeno, la banda dovuta allo stretching del OH si sposta a più basse frequenze. Gli spettri rappresentati sopra si riferiscono a spettri presi a pressioni di equilibrio crescenti: prima abbiamo lo spettro della superficie pulita (ricoprimento nullo, spettro più basso), poi questa comincia ad adsorbire la molecola sonda e la pressione di equilibrio inizia ad aumentare, come il ricoprimento. Cresce anche il picco dell'ossidrile impegnato con il legame a idrogeno. È presente poi il punto isosbestico: è un punto in cui gli spettri si incontrano e l'assorbanza è costante, non cambia. Quando si osserva un punto di questo tipo in una trasformazione attraverso una spettroscopia qualsiasi posso dire che le due specie sono correlate ovvero uno si sta formando e una si sta consumando. Quindi, il fatto che ci sia un punto isosbestico conferma che la banda di destra deriva dalla trasformazione della specie che origina la banda di sinistra. Osservando lo spettro rosso, ho trasformato quasi tutti gli ossidrili liberi in ossidrili impegnati per legame a idrogeno. C'è una grande differenza tra questo spettro rosso e il primo spettro nero (quello più basso con ricoprimento nullo): la banda rossa è molto più larga e nel complesso è anche molto più intensa perché ha assorbanza molto maggiore. Quindi, a seguito del legame a idrogeno, la vibrazione di stretching dell'ossidrile adsorbe a frequenze più basse, ha maggiore intensità e mi dà una larghezza di banda più grande. Tutto deriva dalla condivisione dell'idrogeno tra i due atomi e quindi come cambia l'anarmonicità del legame e la forza del legame. Più è forte il legame a idrogeno, più è forte la perturbazione perché la banda si sposta, la larghezza della banda aumenta e aumenta anche l'intensità. Tra questi 3 fattori, quello che maggiormente si riesce a monitorare nello spettro è lo spostamento → usiamo quindi lo spostamento della banda dello stretching del legame OH oppure XH dell'acido di Bronsted a seguito del legame a idrogeno come misura della sua acidità di Bronsted.

In conclusione, solitamente si sceglie una sonda che non dà trasferimento di protoni con quell'ossidrile e quindi quanto più è forte l'acidità di questa specie tanto minore dovrà essere l'affinità protonica della specie B. Per avere legame a idrogeno ma non avere trasferimento protonico devo scegliere una sonda con la giusta affinità protonica perché quanto più questa è grande tanto più la sonda si deprotona. Quanto più il sito è forte, tanto minore deve essere l'affinità protonica della sonda che uso per fare legame a idrogeno, se no si avrebbe trasferimento protonico. Se voglio confrontare ossidrili diversi e quindi siti diversi, devo usare la stessa sonda perché se la cambio cambia il legame a idrogeno e cambia anche lo shift. Usando quindi l'indicatore shift creo una scala di acidità in cui al crescere dello shift aumenta l'acidità di Bronsted.

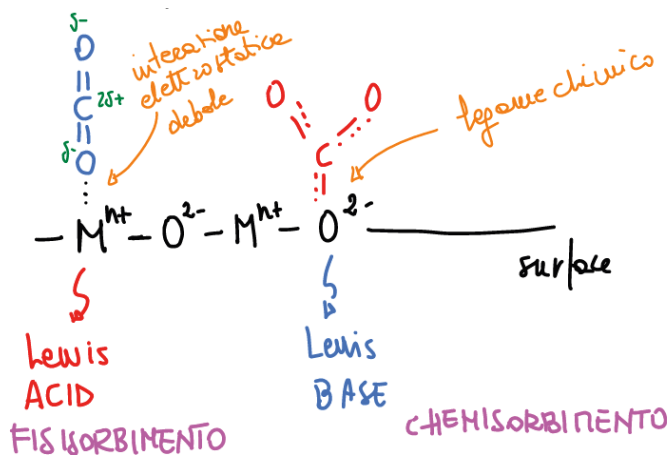
CO₂ come molecola sonda acida per misurare la basicità delle superfici

L'approccio che ora utilizziamo è quello di andare a sfruttare la CO₂ come sonda per andare ad esaminare se ci sono o meno siti abbastanza forti da interagire con la CO₂. La CO₂ è una molecola, in particolare un acido di Lewis, che mostra una parte elettrofila sul carbonio e una parte parzialmente negativa su entrambi gli ossigeni. Ricordiamo che la CO₂ è una molecola apolare e ha stretching simmetrico (non è IR attivo in fase gas) ma ha un momento di quadrupolo perché non c'è separazione di carica rispetto a una simmetria assiale ma abbiamo carica positiva al centro e carica negativa all'estremità della molecola. Perché la CO₂ è un acido di Lewis? Perché la sua parte elettrofila sul carbonio può subire un attacco nucleofilo ovvero può legarsi alla base di Lewis che è un donatore di densità elettronica. Quindi, l'ossigeno dell'acqua attacca il carbonio che cambia ibridazione, un OH rimane legato al C e l'altro idrogeno si lega all'ossigeno che prima era legato con un doppio legame al C. Si ottiene poi la specie deprotonata ovvero un carbonato con una specie ionica avente due elettroni di legame delocalizzati sugli atomi di ossigeno. Se il carbonato è perfettamente o libero o



CO₂ come sonda basica per caratterizzare l'acidità delle superfici

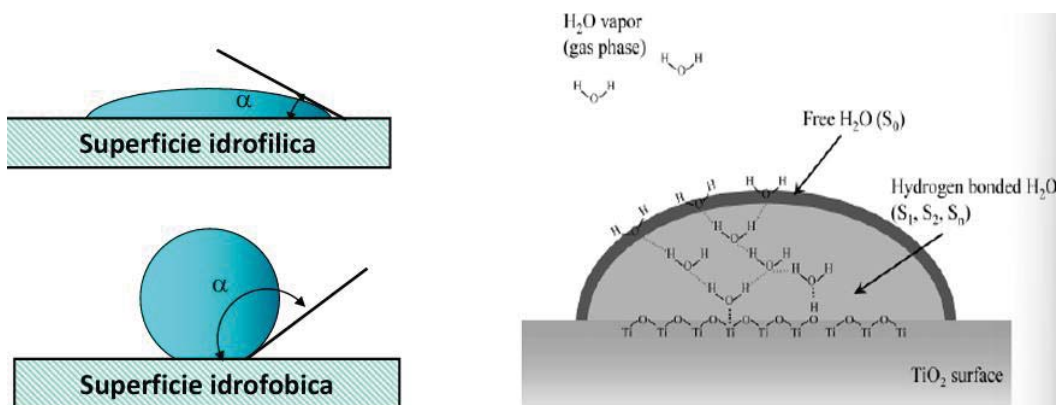
Quando vado ad adsorbire CO₂ sulla superficie di un ossido per cercare di capire se è basico o meno, in realtà osservo sempre anche un altro modo di vibrazione che corrisponde a un altro tipo di CO₂. Questa corrisponde a una CO₂ adsorbita in maniera molto debole sul catione → la CO₂ interagisce con il sito acido di Lewis, dato dal catione metallico, e funge da base di Lewis: interagisce con il catione dalla parte dell'ossigeno che è la parte negativa della molecola. Possiamo quindi considerarla un'interazione elettrostatica che cade nella classificazione del fisorbimento. Questa CO₂ ha una frequenza di vibrazione dello stretching asimmetrico diversa dalla molecola libera poiché è condizionata da queste interazioni. A seguito di queste interazioni si attiva anche lo stretching simmetrico che diventa IR attivo in quanto c'è una polarizzazione che fa sì che la molecola vari il momento di dipolo durante la vibrazione, un po' come l'azoto.



In linea di principio posso quindi usare la CO₂ come sonda anche per i siti acidi di Lewis perché a seconda dell'acidità di Lewis di questo sito (la forza), cambia il potere polarizzante sulla CO₂ e cambia la forza di interazione elettrostatica e la frequenza di vibrazione della CO₂. Tuttavia, la sonda che si usa più comunemente rispetto alla CO₂ con la stessa logica è il CO. Quindi, come caratterizzo i siti acidi di Lewis con un'interazione debole che non trasformi in maniera significativa la superficie? Lo faccio con una sonda che mi dà un'interazione elettrostatica debole ovvero il CO.

IDROFILICITA'-IDROFOBICITA' delle superfici

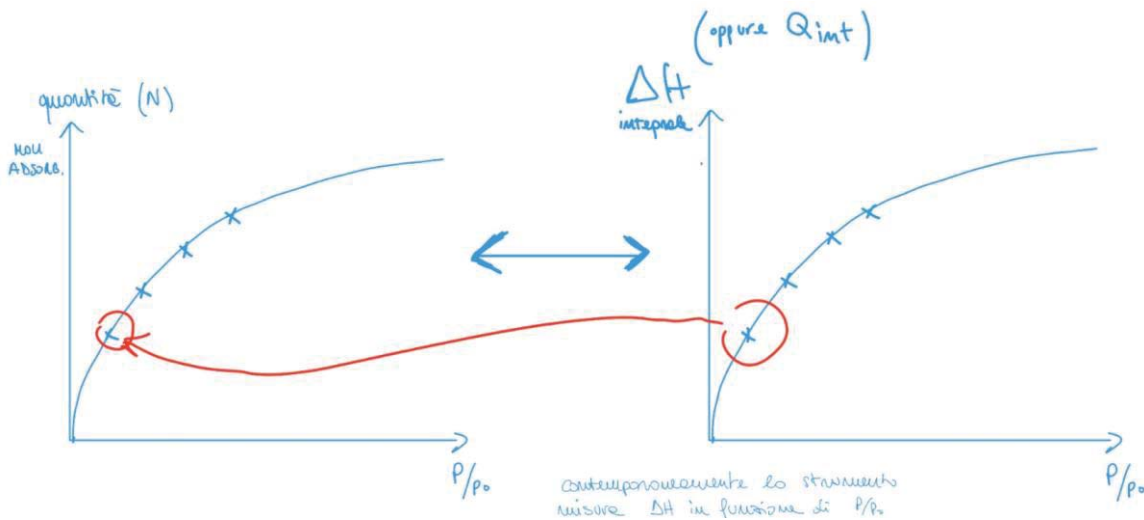
Per ricavare l'angolo di contatto ho bisogno di una superficie piana senza polvere. Per caratterizzare l'idrofobicità di un adsorbente in polvere come facciamo? L'idrofobicità di una molecola sulla superficie è determinata dalla possibilità di non formare legame a idrogeno: nell'acqua, ogni molecola di acqua forma 4 legami a idrogeno. Per far in modo che le molecole di acqua interagiscano con la superficie e non con le altre molecole di acqua occorre che la molecola d'acqua abbia tendenza competitiva a formare legami a idrogeno con la superficie e non con le altre molecole di acqua. Una superficie che ha scarsa o nulla capacità di formare legame a idrogeno con le molecole d'acqua è idrofoba e non bagnabile. La misura di angolo di contatto come misura della bagnabilità → idrofilicità/idrofobicità.



Un modo semplice che non va ad indagare sulle interazioni molecolari ma che macroscopicamente mi dà una risposta è l'osservazione della forma dell'isoterma volumetrica di adsorbimento di acqua: ora uso l'acqua come sonda di idrofilicità e vado a misurare un'isoterma. Se riesco ad ottenere un'isoterma volumetrica la sua forma mi dà informazioni (come abbiamo visto prima) sulla idrofilicità o idrofobicità della superficie:

- Volumetrica: mi dà la quantità adsorbita (per es. moli) in funzione della pressione di equilibrio (p/p^0) e quindi l'isoterma volumetrica supponendo di avere un campione non completamente idrofobico, ha concavità iniziale verso il basso.
- Calorimetrica: contemporaneamente lo strumento esegue una misura calorimetrica ovvero mediante calorimetro sappiamo la quantità di calore sviluppato nel processo \rightarrow ottengo questo calore in funzione di p/p^0 che ha un andamento simile: in base a come varia il ricoprimento varia il calore.

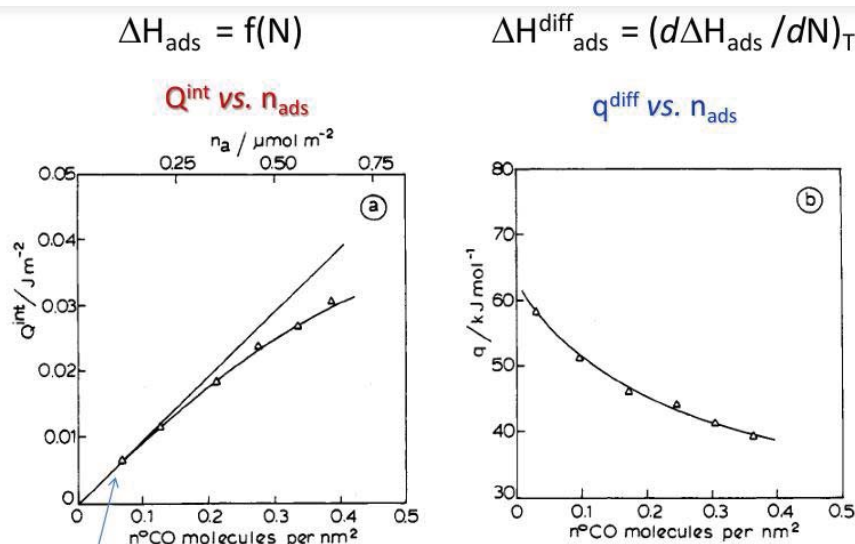
Da queste misure ottengo quindi due curve: ho un set di dati sperimentali che mi dicono la quantità adsorbita a determinate pressioni di equilibrio e ho una serie di calori misurati alle stesse pressioni di equilibrio.



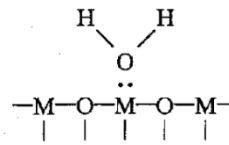
Questa è la curva e quindi il dato sperimentale su cui si basa la calorimetria di adsorbimento. Quindi, dalla curva calore integrale totale (si indica o con ΔH o Q) in funzione del ricoprimento, facendone la derivata ovvero differenziando la funzione calore-ricoprimento al variare del ricoprimento e quindi del numero di moli o molecole adsorbite, ottengo il calore differenziale (si indica con q).

$$\Delta H_{ads}^{diff} = (d\Delta H_{ads} / dN)_T = q_{ads} + N(dq_{ads} / dN)_T$$

Il calore differenziale mi dice come varia il calore associato all'interazione di quella molecola a quel ricoprimento al variare del ricoprimento. Quindi, se il mio sistema fosse ideale e l'adsorbimento seguisse un'isoterma Langmuir descrivibile da un'equazione di L. (quindi tutti i siti sono uguali e non interagenti), il calore in funzione del ricoprimento sarebbe una retta passante per l'origine \rightarrow ogni molecola mi dà lo stesso q e quindi $q_1=q_2=q_3=...q$ fino al monolayer.



- Legame coordinativo tra una molecola d'acqua e un sito cationico ovvero un sito acido di Lewis forte. Questo comporta un calore sviluppato molto alto, sopra i 100 kJ/mol → la superficie è idrofila. Questa specie è acqua adsorbita in modo molecolare e può essere precursore dell'elemento dissociativo dove l'acqua si spezza in due frammenti: uno OH che rimane sul metallo e uno è H che rimane sull'ossigeno.



$$\Delta H_{ads} = 70-120 \text{ kJ/mol}$$

- Per esempio su TiO_2 e Al_2O_3
- Può dipendere dalle facce esposte e dal reticolo

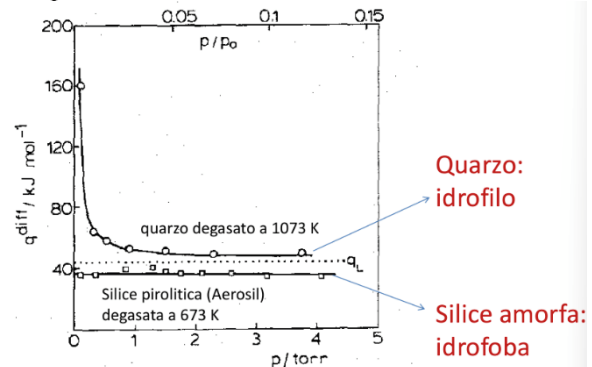
Se l'idrofilicità dipende significativamente dalla capacità di formare legami a idrogeno e dal numero di legami a idrogeno che si formano tra la superficie e la stessa molecola, la quantità di ossidrili (idrossilazione) sulla superficie è fondamentale nel determinare l'idrofilicità. Più la superficie è idrossilata, più sarà idrofila. Siccome l'idrossilazione dipende molto dalla storia termica di un materiale, per esempio, se tratto ad alta T un materiale causando la perdita di questi ossidrili (ovvero causa il desorbimento dell'acqua chemisorbita), ecco che cambio l'idrofilicità.

Caso delle silici

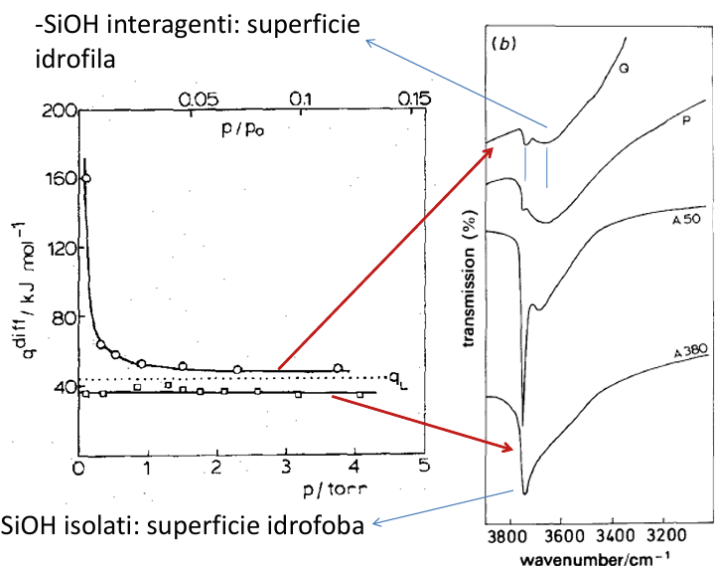
Vediamo un esempio su due silici. Le silici sono tra i materiali maggiormente utilizzati sia in adsorbimento sia in catalisi e sono dei comunissimi disidratanti ed essiccanti. In base al tipo di silice può cambiare tantissimo l'idrofilicità. Le silici comprendono un vastissimo mondo: amorfe, cristalline, pirolitiche, insomma tante varietà di silice in base alla modalità di preparazione. Veniamo però a due casi emblematici:

- un quarzo;
- una silice amorfa pirolitica (Aerosil) che si forma a alta T da un precursore del silicio, quindi non si forma da ambiente acquoso. Queste silici sono ancora usate molto come supporti catalitici e come silici amorfe per vari usi.

Notiamo nel grafico precedente due curve del calore differenziale per il quarzo e la silice pirolitica. Entrambi i materiali hanno subito un trattamento di degasaggio. Il



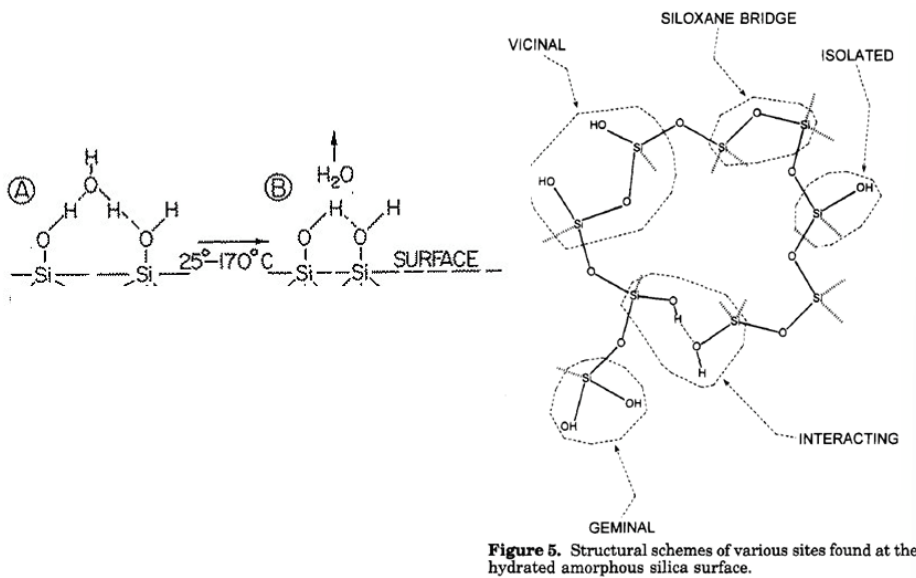
quarzo, nonostante abbia subito il trattamento a T più alta, è sempre più idrofilo. I quarzi sono quindi sempre più idrofili delle forme amorfe. Se la silice è amorfa, ha una flessibilità molto maggiore e quindi la deidrossilazione può avvenire fino a un grado maggiore, posso eliminare più silanoli interagenti → nonostante tratto termicamente a una T inferiore una silice amorfa, essa presenta più silanoli isolati rispetto al quarzo (silice cristallina). Abbiamo poi gli spettri IR che si riferiscono a quarzo (Q) e silice amorfa (A 380) del grafico precedente. Questi spettri si riferiscono alla T a cui è stata sviluppata la misura calorimetrica. Quello da notare in questi due spettri per spiegare la diversa idrofilicità è l'intensità relativa delle due componenti: si osserva una più stretta e una più larga per il quarzo, mentre per la silice amorfa la componente più larga è praticamente assente.



La componente stretta e quella larga nella zona ossidrilica delle silici si riferiscono a due famiglie importanti derivati dalla silice:

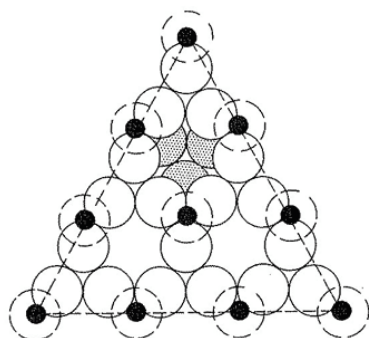
- Silanoni Si-O-H liberi o terminali (banda stretta);

- Silanoli isolati o liberi;
- Silanoli interagenti che sono quelli impegnati con legame a idrogeno che sono responsabili di una banda IR più larga a frequenze più basse;
- Silanoli geminali → 2 ossidrili sullo stesso atomo di silicio. Questi, dal punto di vista spettroscopico, quasi non si distinguono dagli isolati.
- Silanoli vicinali → due ossidrili su due atomi di silicio diversi ma il più vicino possibile, sono solo separati da un ossigeno.



In questo schema, gli ossidrili dei silanoli vicinali non sono stati rappresentati con interazione a legame a idrogeno → due silanoli vicinali ovvero appartenenti a due tetraedri differenti non possono dare origine a interazione di legame a idrogeno perché gli angoli di legame non lo permettono → gli OH sono vicini ma non sono così vicini da dare origine a legame a idrogeno. Possiamo però avere ponti silossanici.

Quanti sono gli ossidrili per unità di area? Questo cambia da silice a silice ma c'è un numero dato da un valor medio molto solido che possiamo prendere come riferimento. Questo sta tra 4 o 5 $\text{OH}\cdot\text{nm}^{-2}$ → se taglio la silice e conto il numero di ossidrili per unità di area arrivo a questo numero. Vediamo l'esempio del calcolo degli OH per la faccia ottaedrica (111) della cristobalite.



Cerchi chiari: atomi di O
 Cerchi piccoli: atomi di Si
 Cerchi tratteggiati: gruppi OH sugli atomi di Si sottostanti.

**Il numero di OH è
 $4.55 \text{ OH}\cdot\text{nm}^{-2}$**

Cosa succede con l'esecuzione del trattamento termico? Causiamo la condensazione dei silanoli: abbiamo legami covalenti Si-OH e questi OH danno le stesse reazioni di gruppi OH di molecole organiche (formano condensazione equindi il legame C-OH per formare gli eteri, ad esempio). Un esempio è dato dai silanoli che condensano per dare il ponte silossano: Si-O-Si. L'eliminazione dei due ossidrili avviene quindi per condensazione. Questi ossidrili devono però essere sufficientemente vicini affinché si formi il ponte silossanico. Se studiamo attraverso spettroscopia IR un trattamento termico di deidrossilazione della silice amorfa, aumentando la T di pretrattamento, resta solo la banda stretta relativa ai silanoli isolati e non interagenti mentre la banda dei silanoli interagenti si restringe sempre di più fino a sparire. Le curve dimostrano che per