

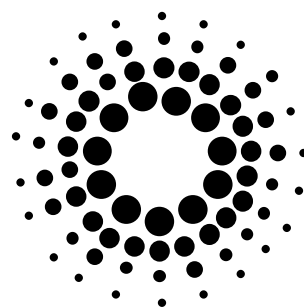
CNR - INFN - INFN

1° Convegno Utenti GILDA

Folgarìa (Trento)

18-19 gennaio 2001

**Riassunti
delle
comunicazioni**



Sommario

- 1. Vetri silicati drogati tramite scambio ionico e impianto ionico: risultati e prospettive.**
F. Gonella, F. D'Acapito, E. Cattaruzza, C. Maurizio, P. Mazzoldi
- 2. Primo confronto sperimentale tra Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) e Beta Environmental Fine Structure (BEFS): il caso del Renio cristallino.**
F. Gatti, F. D'Acapito, C. Maurizio, F. Gonella, F. Fontanelli, S. Vitale, S. Mobilio
- 3. Structural characterization of nanoparticles with size of about 2nm present in bimetallic Pd-Au/C Catalysts using EXAFS.**
A. Balerna, A. Benedetti, P. Canton, A. Minesso and P. Riello
- 4. Studi XAS su sistemi ossidici inorganici.**
I. Pettiti, S. Colonna, M. Faticanti, D. Gazzoli, G. Minelli, P. Porta, M. Valigi
- 5. Dimeri e clusters di Co in matrice di Ag**
G. Faraci, A. R. Pennisi, A. Balerna, H. Pattyn, G. Koops, G. Zhang
- 6. Confinamento di agglomerati di InO_3 e In_2O_3 in matrice vetrosa.**
G. Faraci, A. R. Pennisi, A. Balerna, I. Pollini
- 7. Local order around Er^{3+} ions in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glassy films studied by EXAFS**
F. d'Acapito
- 8. Cinetiche di cristallizzazione di materiali vetro-ceramici studiate "in situ" mediante diffrazione RX con detector IP**
P. Canton, G. Fagherazzi, C. Meneghini, P. Riello:
- 9. Studio di metalli di transizione su MgO (100)**
S. Colonna
- 10. Studio mediante spettroscopia di assorbimento di raggi X di super-reticoli superconduttori.**
S. Colonna, F. Arciprete, A. Balzarotti, G. Balestrino, P.G. Medaglia, G. Petrocelli, A. Tebano
- 11. X-ray absorption and diffraction characterization of zeolites and zeotypes materials**
C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Berlier, M. Milanesio, F. D'Acapito, G. Artioli
- 12. EXAFS e XRD in gel di silice contenenti terre rare**
C. Armellini, G. Dalba, N. Diab Afify, M. Ferrari, A. Kuzmin, F. Monti, F. Rocca
- 13. Investigazione sull'ordine locale di droganti delle colonne III e V in film di germanio amorfo idrogenato**
G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, I. Chambouleyron, D. Comedi
- 14. Studi XAFS mediante rivelazione di luminescenza ottica (XEOL): primi risultati a Gilda e prospettive**
G. Dalba, N. Daldosso, P. Fornasini, R. Graziola, R. Grisenti, F. Rocca
- 15. Studi EXAFS in temperatura di sistemi cristallini e amorfi**
S. a Beccara, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, A. Sanson, F. Rocca, F. Monti
- 16. Caratterizzazione strutturale del sito attivo di una emoglobina gigante extracellulare mediante spettroscopia XANES.**
M. Girasole, A. Arcovito, A. Congiu-Castellano, C. Davoli, A. Marconi, G. Amiconi
- 17. Strain effect on interatomic distances in InGaAs/InP epitaxial layers.**
D. De Salvador, M. Tormen, F. Boscherini, F. Romanato, G. Rossetto, S. Mobilio, A.V. Drigo.

18. **Caratterizzazione strutturale di catalizzatori eterogenei presso la beamline GILDA di ESRF**
A. Martorana, G. Deganello, A. Longo, F. Deganello, S. Costanza, L. Liotta, A. Macaluso, A. Balerna, C. Meneghini, S. Mobilio
19. **Atomic environment in semiconductor nanostructures: recent experiments and opportunities at the GILDA beamline**
F. Boscherini
20. **Study of nanostructural features of Pd/C and Pd-Au/C catalysts.**
P. Canton, C. Meneghini, P. Riello, A. Benedetti
21. **Caratterizzazione strutturale e stato di ossidazione di elementi minori e in traccia in silicati**
S. Quartieri, G. Antonioli, F. Boscherini, J. Chaboy, M.C. Dalconi, C.A. Geiger, A. Sani
22. **Time-resolved powder diffraction of mordenite group zeolites**
G. Cruciani, M.C. Dalconi, A. Martucci, M. Sacerdoti
23. **La struttura di vetri appartenenti al sistema CaO-ZrO₂-SiO₂ studiata mediante XRD e XAS.**
F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, L. Lusvarghi, C. Siligardi, M. Montorsi C. Meneghini
24. **Spettri refLEXAFS di interfacce sepolte: studi strutturali nelle interfacce Si_n/Ge_m e nell'ossidazione del NbAl**
Ivan Davoli, Francesco d'Acapito
25. **Struttura locale in ossidi prodotti da sol-gel**
G. Antonioli, D. Bersani e P.P. Lottici
26. **The oxidation of hemocyanin by X-ray absorption studies. Characterization of native and derivative forms.**
E. Borghi, P. L. Solari, M. Beltramini, L. Bubacco, P. Di Muro, B. Salvato
27. **Recent RefLEXAFS experiments at GILDA**
F. d'Acapito
28. **EXAFS and XRD Analysis on RuO₂-based Thick Film Resistors**
R. Benedetti, C. Meneghini, B. Morten, M. Prudenziati
29. **Anomalous Co segregation and its influence in the magnetoresistance in Co_xCu_{100-x}**
M.L. Fdez-Gubieda, A. García Prieto, A. García-Arribas, C. Meneghini, S. Mobilio
30. **Evoluzione strutturale a corto raggio nel trattamento termico di leghe magnetoelastiche.**
C. Aruta, G. Ausanio, A. DiCicco, L. Lanotte, C. Meneghini, F. Miletto Granozio, M. Minicucci, F. Ricci
31. **Studio EXAFS di strutture artificiali di cuprati.**
G. Balestrino, S. Lavagna, P.G. Medaglia, P. Orgiani, G. Pasquini, G. Petrocelli, A. Tebano
32. **Struttura e proprietà di magneto-trasporto in manganiti drogata**
C. Meneghini, C. Castellano, S. Mobilio, A. Kumar, D. D. Sarma
33. **Evoluzione strutturale del tessuto osseo nello stadio fetale**
S. Nuzzo, F. Peyrin, C. Meneghini, S. Mobilio
34. **Dehydration mechanism in zeolites: recent results on bikitaite and future prospects**
G. Vezzalini, O. Ferro, S. Quartieri, A. Gualtieri, G. Cruciani
35. **EXAFS study of the active-site of Cu, Zn *P. leiognathi* superoxide dismutase**
P.L. Solari, M.E. Stroppolo, S. Nuzzo, S. Mobilio, A. Desideri

Indice dei nomi

a Beccara S.	15	Di Cicco A.	30	Milanesio M.	11
Amiconi G.	16	Di Muro P.	26	Miletto Granozio F.	30
Antonoli G.	21-25	Diab Afify N.	12	Minelli G.	4
Arciprete F.	10	Drigo A.V.	17	Minesso A.	3
Arcovito A.	16	Fagherazzi G.	8	Minicucci M.	30
Armellini C.	12	Faraci G.	5-6	Mobilio S.	2-17-18-29-32-33-35
Artioli G.	11	Faticanti M.	4	Monti F.	12-15
Aruta C.	30	Fdez-Gubieda M.L.	29	Montorsi M.	23
Ausanio G.	30	Ferrari A.M.	23	Morten B.	28
Balerna A.	3-5-6-18	Ferrari M.	12	Nuzzo S.	33-35
Balestrino G.	10-31	Ferro O.	34	Orgiani P.	31
Balzarotti A.	10	Fontanelli F.	2	Pasquini G.	31
Beltramini M.	26	Fornasini P.	13-14-15	Pattyn H.	5
Benedetti A.	3-20	Garcia Arribas A.	29	Pennisi A.R.	5-6
Benedetti R.	28	Garcia Prieto A.	29	Petrocelli G.	10-31
Berlier G.	11	Gatti F.	2	Pettiti I.	4
Bersani D.	25	Gazzoli D.	4	Peyrin F.	33
Bondioli F.	23	Geiger C.A.	21	Pollini I.	6
Bordiga S.	11	Girasole M.	16	Porta P.	4
Borghi E.	26	Gonella F.	1-2	Prudenziati M.	28
Boscherini F.	17-19-21	Graziola R.	14	Quartieri S.	21-34
Bubacco L.	26	Grisenti R.	13-14-15	Ricci F.	30
Canton P.	3-8-20	Gualtieri A.	34	Riello P.	3-8-20
Castellano C.	32	Koops G.	5	Rocca F.	12-13-14-15
Cattaruzza E.	1	Kumar A.	32	Romanato F.	17
Chaboy J.	21	Kuzmin A.	12	Rossetto G.	17
Chambouleyron I.	13	Lamberti C.	11	Sacerdoti M.	22
Colonna S.	4-9-10	Lanotte L.	30	Salvato B.	26
Comedi D.	13	Lavagna S.	31	Sama D.D.	32
Congiu-Castellano A.	16	Leonelli C.	23	Sani A.	21
Costanza S.	18	Liotta L.	18	Sanson A.	15
Cruciani G.	22-34	Longo A.	18	Siligardi C.	23
D'Acapito F.	1-2-7-11-24-27	Lottici P.P.	25	Solari P.L.	26-
Dalba G.	12-13-14-15	Lusvarghi L.	23	Stroppolo M.E.	35
Dalconi M.C.	21-22	Macaluso A.	18	Tebano A.	10-31
Daldosso N.	14	Marconi A.	16	Tormen M.	17
Davoli C.	16	Martorana A.	18	Valigi M.	4
Davoli I.	24	Martucci A.	22	Vezzalini G.	34
Deganello F.	18	Maurizio C.	1-2	Vitale S.	2
Deganello G.	18	Mazzoldi P.	1	Zecchina A.	11
DeSalvador D.	17	Medaglia P.G.	10-31	Zhang G.	5
Desideri A.	35	Meneghini C.	8-18-20-23-28-29-30-		

Vetri silicati drogati tramite scambio ionico e impianto ionico: risultati e prospettive

F. Gonella^{1,2}, F. D'Acapito^{2,3}, E. Cattaruzza¹,
C. Maurizio^{2,4}, P. Mazzoldi^{2,4}

- (1) Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Venezia
- (2) Istituto Nazionale per la Fisica della Materia
- (3) GILDA-CRG, ESRF
- (4) Dipartimento di Fisica, Università di Padova

A partire dal 1996, presso la linea GILDA sono stati effettuati diversi esperimenti EXAFS aventi come oggetto lo studio di vetri silicati (silice fusa o vetri soda-lime) drogati con specie metalliche tramite le tecniche di scambio ionico o impianto ionico.

Nel caso dello scambio ionico, realizzato con droganti argento o rame, si è studiata la modifica strutturale dell'intorno del drogante al variare dei parametri di preparazione, evidenziando il carattere dei legami chimici che portano infine alla formazione di nanoclusters metallici. Nel caso dell'impianto ionico, è stata osservata la formazione di strutture cristalline in nanoaggregati di metalli di transizione.

Recentemente, gli esperimenti EXAFS a GILDA hanno riguardato lo studio dei meccanismi di formazione di nanostrutture di lega metallica (AuCu, AuAg, CuNi...) o di semiconduttore (GaAs, GaN,...) ottenute con impianto sequenziale delle specie droganti seguito da trattamenti termici in atmosfera controllata.

I risultati ottenuti a GILDA sono corredati da quelli ottenuti in altri esperimenti sugli stessi sistemi svolti presso altre beamlines ad ESRF, in particolare, esperimenti di diffrazione in incidenza radente (ID09) e esperimenti di scattering a basso angolo in incidenza radente (ID01 e ID10B).

**Primo confronto sperimentale tra
"Extended X-ray Absorption Fine Structure" (EXAFS)
e "Beta Environmental Fine Structure" (BEFS):
il caso del Renio cristallino.**

F. Gatti ¹, F. D'Acapito ², C. Maurizio ³, F. Gonella ⁴,
F. Fontanelli ¹, S. Vitale ¹, S. Mobilio ⁵

(1) Università di Genova and INFN-Genova (e-mail: gatti@ge.infn.it)

(2) INFN-GILDA CRG, ESRF, Grenoble (F)

(3) Università di Padova, INFN-Padova and INFN-Genova (e-mail:
maurizio@padova.infn.it)

(4) Università Ca' Foscari, Venezia and INFN-Venezia

(5) Università Roma Tre and INFN-Roma

La modulazione dello spettro beta del ^{187}Re , dovuta alla struttura del cristallo in cui il decadimento avviene, è stata messa in evidenza per la prima volta [1] in un esperimento effettuato con un rivelatore criogenico costituito da un cristallo di Renio metallico e da un termistore di Germanio NT operante a temperature inferiori a 100 mK. Rivelatori criogenici di questo tipo sono in grado di rivelare l'energia di una singola particella con risoluzione ordini di grandezza migliore di quella dei rivelatori tradizionali. L'effetto osservato, denominato BEFS (Beta Environmental Fine Structure) era stato previsto alcuni anni prima [2] ed è dovuto a meccanismi analoghi all'EXAFS. Lo spettro beta dell'isotopo naturale ^{187}Re è particolarmente adatto per ricercare, nella parte terminale, anomalie eventualmente connesse con valori non nulli della massa del neutrino. Il confronto tra le oscillazioni osservate nello spettro BEFS e nello spettro EXAFS di un cristallo di Renio si rende necessario per la corretta interpretazione di tutte le strutture che contribuiscono a determinare la forma dello spettro beta. È stato quindi misurato lo spettro EXAFS di un cristallo di Renio a 4K; per ottenere uno spettro direttamente confrontabile con le oscillazioni BEFS è stato necessario lavorare alla soglia K del Renio (71676 eV).

[1] F.Gatti,F.Fontanelli,M.Galeazzi,A.M.Swift & S.Vitale, Nature **397**,137-139 (1999)

[2] S.E.Koonin, Nature **354**, 468-469 (1991)

Structural characterization of nanoparticles with size of about 2 nm present in bimetallic Pd-Au/C catalysts using EXAFS.

Antonella Balerna¹, Alvisè Benedetti², Patrizia Canton²,
Alessandro Minesso² and Piero Riello²

(1) INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, Casella Postale 13 - 00044 Frascati (RM)

(2) Dip. Chimica Fisica- Università' di Venezia, Calle Larga S.Marta 2137 - 30123 Venezia

Supported metal catalysts are systems mostly composed of a support and an active phase (metal), responsible for the principal chemical reaction.

Generally, the metal is highly dispersed on the support by a chemical procedure in order to have aggregates so small that a lot of the atoms are on the surface. It is well known that metallic clusters present a high catalytic activity, and generally the reactivity and the physical properties of metallic nanoparticles largely depend on their size and dispersion. For these reasons, it is very important to characterise the metal phases, both quantitatively and microstructurally. Bimetallic catalysts are subject to great interest in catalysis because of their industrial impact and their intrinsic scientific interest. In fact, many alloy catalysts show superior performances (better stability and/or activity and/or selectivity) with respect to their components. Although the role of the second metal is not always straightforward, the improvement of the catalytic properties can be very often related to a greater dispersion of the metallic phase and/or to the presence of metallic alloys. Previous experiments have suggested that a population of very fine particles or nanoclusters is present in some samples of Au, Pd and Au-Pd supported on active carbon. A structural characterization of these samples has been performed using EXAFS and first results will be shown.

Studi XAS su sistemi ossidici inorganici

L. Pettiti^a, S. Colonna^b, M. Faticanti^a, D. Gazzoli^c, G. Minelli^a, P. Porta^a e M. Valigi^a

^a Centro di studio CNR SACSO “Struttura ed Attività Catalitica su Sistemi di Ossidi” c/o Dip. di Chimica, Università “La Sapienza”, P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italia

^b CNR – Gilda CRG, ESRF, BP 220, F-38043, Grenoble Cedex, France

^c Dip. di Ing.a Meccanica ed Industriale, Università Roma 3, Via della Vasca Navale 79, 00146 Roma, Italia

Negli ultimi 5 anni numerosi sono stati gli esperimenti XAS da noi svolti presso la beamline GILDA ad ESRF (Francia), mirati alla caratterizzazione EXAFS e XANES di materiali costituiti da ossidi misti inorganici (contenenti metalli di transizione e di terre rare), supportati e non, utilizzati come catalizzatori. I catalizzatori rappresentano una classe di materiali importante e molto studiata sia per scopi accademici che industriali. In particolare, nei catalizzatori supportati, la fase attiva è dispersa su un supporto opportuno che non agisce semplicemente da supporto meccanico, ma interagisce chimicamente con la fase attiva dando vita ad un fenomeno complesso che condiziona le proprietà di superficie del catalizzatore stesso. In tal senso l'indagine XAS è molto utile al fine di investigare la struttura locale del sito attivo (interagente o meno con il supporto), sia come intorno chimico che come stato di ossidazione del metallo costituente il sito attivo stesso e verificare possibili meccanismi che intervengono durante il processo catalitico a modificare la struttura e/o lo stato di ossidazione del metallo. Per quest'ultimo scopo è importante eseguire misure XAS *in situ*, a temperature ed atmosfere di gas controllate, che riproducano le condizioni di trattamento a cui sono sottoposti i catalizzatori. A tal fine una cella in acciaio Inox, di piccole dimensioni e basso costo, è stata costruita nei nostri laboratori apposta per essere montata sull'apparecchiatura della beamline GILDA. Tale cella permette di eseguire misure XAS *in situ* (anche a bassa temperatura) dopo trattamenti termici possibili fino a 823 K.

I sistemi investigati, preparati e caratterizzati preliminarmente nei nostri laboratori, sono divisibili in tre classi principali: 1) ossidi di tungsteno supportati su zirconia; 2) perovskiti con formula ABO_3 contenenti lantanio nei siti *A* a coordinazione 12 e manganese, cobalto, rame e ferro nei siti *B* a coordinazione 6, supportate e non su zirconia; 3) catalizzatori solforati contenenti nickel (o cobalto) e molibdeno, supportati su γ -allumina.

- 1) I catalizzatori contenenti ossidi di tungsteno supportati su zirconia vengono usati principalmente come catalizzatori per reazioni di isomerizzazione e alchilazione di idrocarburi. In letteratura è già stato visto che la loro attività catalitica è massima in presenza di un monostrato di materiale supportato e per questo motivo i nostri sforzi sono stati volti a preparare diversi composti, variando opportunamente le condizioni di preparazione e la concentrazione della fase supportata, e a caratterizzarli confrontando l'attività catalitica con la struttura della fase attiva. Mediante indagine XAS sulle soglie L_I e L_{III} del tungsteno è stato molto interessante osservare che, nei catalizzatori trattati termicamente a 1073 K, la struttura del primo strato di fase supportata (corrispondente ad un catalizzatore ottenuto mediante un opportuno lavaggio in una soluzione acquosa di ammoniaca 1 M) è simile all'ossido WO_3 massivo che segrega al di sopra del primo strato ma non identica, poiché presenta piccoli agglomerati di ossido con atomi di tungsteno più vicini tra di loro che non in WO_3 . Tutto ciò a parità di stato di ossidazione e coordinazione ottaedrica (o pseudo-ottaedrica) del tungsteno.
- 2) I catalizzatori a struttura perovskitica vengono generalmente usati per reazioni di combustione di idrocarburi ed abbattimento di NO_x . In combinazione con l'indagine XRD, gli studi XAS sulle perovskiti $LaBO_3$ (con $B = Mn, Co, Cu, Fe$), effettuati sulla soglia K del metallo posto nel sito *B*, hanno confermato la struttura perovskitica dei campioni preparati nei nostri laboratori mediante coprecipitazione di nitrati dei metalli con acido citrico, e hanno rivelato la presenza di Mn^{4+} nelle perovskiti contenenti manganese. Nel caso dei campioni supportati su zirconia (con un carico di perovskite pari a 2, 6 e 12 % in peso), lo studio ha rivelato la presenza di una struttura perovskitica poco ordinata anche per i campioni al 12 % e, solo nel caso del cobalto, la contemporanea segregazione di piccole particelle di Co_3O_4 , non rivelate mediante XRD.
- 3) I catalizzatori solforati contenenti nickel (o cobalto) e molibdeno, supportati su γ -allumina, vengono usati per reazioni di idrodesolforazione (HDS). Lo scopo dell'indagine XAS è stato studiare la struttura locale dei solfuri di Ni (o Co) e Mo che si formano per solforazione di materiali preparati, non convenzionalmente, a partire dalla fase di Anderson contenente i metalli di interesse. Lo studio ha rivelato la presenza di una fase MoS_2 contenente Ni (o Co) sui bordi, secondo un modello già proposto in letteratura e, contemporaneamente, la presenza di Ni (o Co) circondato da atomi di ossigeno in una struttura tipo spinello $[Ni(Co)Al_2O_4]$.

Dimeri e clusters di Co in matrice di Ag

G. Faraci¹, A. R. Pennisi¹, A. Balerna², H. Pattyn³,
G. Koops³, G. Zhang⁴

¹Dip. Fisica – Università Catania, INFN-Unità di Catania

²INFN – Lab. Naz. Frascati – Roma

³IKS – Dip. Fisica – Università di Leuven, Belgio

⁴Accademia Sinica – Shanghai, Cina

Clusters di cobalto in matrice di Ag sono stati ottenuti mediante Epitassia da fasci molecolari, o Impiantazione ionica, ed osservati tramite EXAFS e XANES sulla linea GILDA. E' stato possibile ottenere campioni in cui sono stati isolati dimeri di Co e piccoli clusters con 8 e 20 atomi/cluster. Un opportuno trattamento termico induce una crescita delle dimensioni dei clusters che possono raggiungere dimensioni fino a 140 atomi/cluster.

Lo studio presentato ha potuto distinguere le shell Co-Co e Co-Ag, consentendo di evidenziare una transizione di fase da fcc ad hcp, attorno ai 100 atomi/cluster. Inoltre dai contributi delle varie shell si e' potuto dedurre che nel range di concentrazioni 0.1% - 0.7% catene di dimeri molto stabili si distribuiscono lungo le facce fcc dell'argento in configurazioni ortogonali fra loro. Tali risultati sono di grande rilievo in connessione con le proprietà magnetiche di nanoagglomerati del cobalto.

Confinamento di agglomerati di InO_3 e In_2O_3 in matrice vetrosa.

G. Faraci¹, A. R. Pennisi¹, A. Balerna², I. Pollini³

¹Dip. Fisica – Università Catania, INFN -- Unità di Catania

²INFN – Lab. Naz. Frascati – Roma

³Dip. Fisica – Università di Milano, INFN – Unità di Milano

Sono stati preparati campioni a diversa diluizione (0.1%, 0.5%, 2%) di In_2O_3 in matrice vetrosa. Alla concentrazione più bassa è stato evidenziato il confinamento di aggregati di InO_3 , mentre a concentrazioni più alte vengono formati clusters di In_2O_3 con dimensioni che sono state valutate in circa 0.75 nm di raggio. Le dimensioni dei clusters non dipendono dalla concentrazione e sembrano stabili nell'intervallo analizzato.

Questi risultati sono di grande interesse per la preparazione di quantum dots di materiali semiconduttori quali l' In_2O_3 , selezionati in dimensione, all'interno di matrici isolanti.

L'esperimento è stato effettuato mediante spettroscopia EXAFS e XANES sulla linea GILDA di ESRF.

Local order around Er³⁺ ions in SiO₂-TiO₂-Al₂O₃ glassy films studied by EXAFS

Francesco d'Acapito

ESRF, Gilda, Grenoble

The structural environments of Er³⁺ ions were studied by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements above the Er L_{III} and K edges, in SiO₂-TiO₂-Al₂O₃ sol-gel derived glassy films with varying Er and co-dopant (Al) contents. The ⁴I_{13/2} excited state lifetimes of the Er³⁺ ion were also measured for selected samples containing equal amounts of Er₂O₃ and Yb₂O₃, the latter being added as a fluorescence sensitizer.

Both the first and the second Er³⁺ coordination shells were analyzed. The first coordination shell was composed of ~ 6 - 7 oxygen atoms at distances varying between 0.225-0.229 nm, with small Debye-Waller factors, varying between 1.2-2.2 *10⁻⁴ nm². The second shell was basically composed of tetrahedrally coordinated Second Near Neighbor (SNN) atoms, bonded through corner-sharing Er-O-SNN bridges. The SNN species were found to be either Si, or a combination of Si and Al, depending on the matrix composition.

Although the measured lifetime values for the Er³⁺ fluorescence at 1540 nm varied between ca. 0.5 - 5.0 ms, depending on the Al content and indicated the occurrence of Er³⁺ concentration quenching above 0.5 at% Er in films co-doped with 9% Al, no Er-Er interactions were detected by EXAFS in films doped with up to 1.75% Er, within the sensitivity of this technique (~ 0.5 nm). This suggests that there was no rare-earth (RE) clustering in the present films, but that certain mechanisms of RE ion-ion interactions at longer distances were active.

Comparison with Er -doped phosphate glasses and crystalline Si will be presented that help to construct a new model for Er clustering.

Cinetiche di cristallizzazione di materiali vetro-ceramici studiate "in situ" mediante diffrazione RX con detector IP

P.Canton^a, G.Fagherazzi^a, C.Meneghini^b, P.Riello^a

^aDipartimento di Chimica Fisica, Università di Venezia, Venezia

^bLinea Gilda, ESRF, Grenoble

Si è studiato, mediante sperimentazione diffrattometrica ai raggi X ($\lambda=0.620158\text{\AA}$) ad alta temperatura, "in situ", con l'uso di un rivelatore bidimensionale Image Plate (IP) e di un forno opportuno, il fenomeno della cristallizzazione controllata di materiali vetro-ceramici a partire da due composizioni vetrose significativamente differenti, all'interno del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Altri ossidi specifici erano stati aggiunti in piccole quantità per ottenere opportune proprietà tecnologiche. L'indagine "in situ" ha potuto procurare, a parità di temperatura, molte misurazioni diffrattometriche ai raggi X a tempi differenti (fino ad un massimo di 2 ore circa), utilizzando campioni di vetro (spezzoni di bacchette o fibre tirate dal fuso di ciascun vetro di partenza) perfettamente cilindrici, di 1mm circa di diametro. Dagli spettri bidimensionali, così ricavati, si sono potuti ottenere i diffrattogrammi tradizionali, ai vari tempi di misura, su cui si sono individuate le fasi cristalline e, mediante l'analisi di Rietveld, calcolarne le quantità sviluppate. Dalle quantità in volume così ricavate per la fase β -eucryptite s.s., che rappresenta la fase cristallina di maggiore interesse per le proprietà di trasparenza cercate nel materiale vetroceramico finale, si sono costruiti gli andamenti cinetici di accrescimento di tale fase alle tre temperature indagate (765, 790 e 800°C per un campione e 770, 785, 800°C per l'altro).

L'interpretazione delle curve così ricavate è stata fatta mediante l'equazione di Johnson-Mehl-Avrami, da cui si sono ricavati gli indici morfologici e le costanti cinetiche. Gli indici morfologici trovati sono, in media, abbastanza vicini ad 1, ciò denotando che il meccanismo di cristallizzazione era prevalentemente guidato dalla superficie. Dalle costanti cinetiche, applicando l'equazione di Arrhenius, si sono ottenute le energie di attivazione del processo di cristallizzazione per i due sistemi vetrosi, che avevano in precedenza subito un opportuno processo di nucleazione, studiato anche mediante microscopia elettronica in trasmissione.

Studio di metalli di transizione su MgO (100)

S. Colonna

ESRF - GILDA CRG

La conoscenza del sito di adsorbimento degli atomi di metallo in un film metallico e' di fondamentale importanza nello studio del legame tra metallo e substrato. Sulla superficie di ossidi gli atomi del film metallico vengono normalmente adsorbiti sugli atomi di ossigeno della superficie. Un esempio tipico di questo tipo di interfaccia si ha nei metalli di transizione depositati su MgO(100).

Nello studio dell'interazione del metallo con il substrato, l'EXAFS di superficie si rivela uno strumento molto potente. Infatti sfruttando la polarizzazione della luce di sincrotrone e' possibile studiare la distanza di legame tra gli atomi di metallo parallelamente alla superficie o la distanza tra gli atomi metallici ed il substrato.

Una serie di esperimenti di EXAFS di superficie sono stati realizzati sulla linea GILDA per studiare le seguenti interfacce: Pd/MgO(100); Cu/MgO(100); Ag/MgO(100). Tutti questi sistemi sono stati misurati in situ nella camera UHV installata nella terza hutch della beam line. In particolare differenti metodi di preparazione della superficie sono stati impiegati al fine di assicurare l'interazione del metallo con un substrato privo di contaminazioni e di ottima qualita' cristallina. Da queste misure si evince una scarsa interazione del metallo con il substrato. Che si traduce in una distanza di legame tra gli atomi di metallo molto simile a quella del metallo massivo. Tali risultati risultano in alcuni casi con precedenti studi riportati in letteratura.

Studio mediante spettroscopia di assorbimento di raggi X di super-reticoli superconduttori.

S. Colonna, F. Arciprete, A. Balzarotti, G. Balestrino, P.G. Medaglia,
G. Petrocelli, A. Tebano

La crescita di super-reticoli superconduttori ha richiamato un notevole interesse negli ultimi anni. Strutture artificiali di cuprati superconduttive vengono realizzate mediante la deposizione alternata di materiali singolarmente non superconduttori. Tale approccio è basato sull'osservazione che tutti i superconduttori ad alta temperatura di transizione contengono due unità strutturali, non superconduttive singolarmente, impilate lungo l'asse c della struttura cristallografica. Questi elementi costitutivi sono formati da piani CuO_2 intercalati da ioni di terre alcaline (Ca, Sr, Ba). Queste strutture (infinite layer) possono essere ottenute per sintesi ad alta pressione o per crescita epitassiale su un substrato opportuno.

Misure di assorbimento di raggi X sono state impiegate per studiare la coordinazione locale intorno al rame in campioni tipo "infinite layer" CaCuO_2 e SrCuO_2 e super-reticoli $(\text{CaCuO}_2)_n/(\text{BaCuO}_2)_2$ o $(\text{SrCuO}_2)_2/(\text{BaCuO}_2)_2$.

Variando l'angolo di incidenza del fascio di raggi X è stato possibile sondare la struttura locale parallelamente e perpendicolarmente all'asse c cristallografico.

X-ray absorption and diffraction characterization of zeolites and zeotypes materials

C. Lamberti^{1,2}, S. Bordiga¹, A. Zecchina¹, G. Berlier¹, M. Milanesio¹,
F. D'Acapito³, G. Artioli⁴

¹ Dipartimento di Chimica IFM, Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

² INFN Unità di Ricerca di Torino Università

³ INFN-OGG, c/o ESRF, GILDA CRG, BP220 F-38043 Grenoble, France

⁴ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Milano, via Botticelli 23, I-20133 Milano, Italy

Zeolites [1] are nanoporous crystalline aluminosilicates constituted by corner-sharing [TO₄] tetrahedra, where T represents a silicon or an aluminum atom, which chemical composition can be described by the general formula: Xⁿ⁺_{x/n} [(Al O₂)_x(SiO₂)_y]^{x-}. The introduction of a trivalent Al(III) atom in a [TO₄] unit (substituting the tetravalent Si(IV) atom), induces a net negative charge to zeolitic framework (x-) which must be compensated by the presence of charge balancing extra-framework cations (Xⁿ⁺_{x/n}). Due to the great complexity of zeolite structures (most of them being characterized by low symmetry unit cells containing up to some hundred atoms) and due to the fact that often the material characteristics are strongly related with the introduction of "dopants" atoms, either in the framework (isomorphically substituting silicon), either as extraframework charge-balancing cations, it is evident that an accurate characterizations of such materials is a difficult task. For this reason there is an increasing need to support the information obtained from conventional laboratory techniques with data obtained using non conventional sources like neutrons or synchrotrons [1]. Important structural information can be obtained from powder diffraction (PD) of both neutrons and X-rays [1]. The Rietveld refinement of high quality PD data, *in situ* collected, can give the extraframework location and occupancies [2] and their evolution upon interaction with adsorbates [3] as well as the location of the adsorbed molecule; *i.e.* key information in understanding the catalytic activity of the material. The use of a translating image plate allows to perform time-resolved XRPD experiments *i.e.* to follow a kinetic process. The atomic selectivity can be used to obtain information on a single atomic species giving so a fundamental tool in the characterization of framework and extraframework "dopant" species. This is the field anomalous XRPD and, in the local scale, of EXAFS and XANES spectroscopies. XANES can be used to follow the red-ox cycle of a transition-metal zeolite [4] and EXAFS will provide important information on the local scale on adducts formed on the cationic sites [5].

[1] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Vlaic, *Notiziario Neutroni e Luce di Sincrotrone*, 4, 3 (1999).

[2] G. L. Marra, C. Lamberti et al. *J. Phys. Chem. B* 101, 10653 (1997).

[3] Turnes Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. L. Marra and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* 104, 8641 (2000); *ESRF Highlights 2000*, submitted.

[4] C. Lamberti, et al. *Chem. Phys. Lett.* 269, (1997) 500; *J. Phys. Chem. B* 104, 4064(2000); *J. Chem. Phys.* 113, 9248 (2000).

[5] C. Lamberti, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39 (2000) 2138; *J. Phys. Chem. B* 103, 3833 (1999).

EXAFS e XRD in gels di silice contenenti terre rare

C. Armellini¹, G. Dalba², N. Diab Afify², M. Ferrari¹, A. Kuzmin³,
F. Monti⁴, F. Rocca¹

¹ CeFsa – Centro CNR-ITC di Fisica degli Stati Aggregati, 38050 Povo (TN)

² INFN e Dipartimento di Fisica – Università di Trento, 38050 Povo (TN)

³ Institute of Solid State Physics, University of LATVIA, RIGA (Lv)

⁴ Dip. Scientifico e Tecnologico – Università di Verona, Strada le Grazie, 37134 Verona

I materiali attivati con terre rare hanno un notevole interesse per lo sviluppo di componenti attivi e passivi nel campo dell'optoelettronica. Presso il CNR-CeFSA e il Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento è in corso da molti anni un'attività di ricerca in questo campo che ha sviluppato competenze nel campo della preparativa (vetri, xerogels di silice, film per guide ottiche,...) e della caratterizzazione ottica e spettroscopica. La ricerca attuale è rivolta a produrre materiali con una più alta concentrazione di ioni otticamente attivi, riducendo il più possibile gli effetti di trasferimento non radiativo che limitano drasticamente le proprietà d'interesse applicativo.

Misure EXAFS in fluorescenza X sono state effettuate dal 1996 su tempo pubblico assegnato ESRF e, parzialmente, su tempo italiano. Sono stati misurati campioni di gel di silice contenenti Pr o Tb o Er in concentrazioni variabili da 200 a 40000 ppm, e in funzione della diversa storia termica. Per un'analisi quantitativa della coordinazione sono stati preparati e misurati diversi composti cristallini e in soluzione acquosa, che sono stati utilizzati sia come standard di riferimento per un'analisi con il metodo dei cumulanti (analisi di prima shell), sia per ottimizzare e convalidare i calcoli teorici (analisi di più shell ed eventuale scattering multiplo).

Gli studi EXAFS si sono rivelati molto utili ed adeguati a caratterizzare la prima sfera di coordinazione degli ioni di terre rare, anche nei sistemi a più alta diluizione. È stato possibile seguire in dettaglio il processo di densificazione dei gels, e le modifiche strutturali attorno agli ioni otticamente attivi.

I più recenti studi su gels attivati Erblio e co-drogati con Alluminio hanno permesso di estrarre un'informazione più certa anche sulle distanze e sul tipo dei secondi vicini. In questa regione, infatti, si concentra ora l'attenzione delle ricerche, perché le teorie che spiegano il degrado delle proprietà ottiche al crescere della concentrazione di terre rare prevedono la presenza di un'interazione diretta fra ioni di terre rare, con il conseguente aumento della probabilità di decadimenti non radiativi.

Le nostre misure EXAFS, in accordo con altre simili ottenute a GILDA da altri gruppi, non rivelano alcuna presenza di questa coordinazione, almeno fino a 4 Å.

Per completare l'informazione strutturale, misure di Diffrazione X sono in corso da tempo a Trento, e a Luglio 2000 è stata effettuata una prova di 1 giorno a GILDA, usando il rivelatore image-plate. I primi risultati ottenuti a Gilda saranno presentati e discussi: il confronto con misure in Laboratorio illustra chiaramente i limiti (troppo corto intervallo di misura) e potenzialità (ottima qualità del segnale in tempi brevi) della presente configurazione della Stazione XRD di Gilda per questi materiali.

[1] F. Rocca, G. Dalba, R. Grisenti, M. Bettinelli, F. Monti and A. Kuzmin, "Extended x-ray absorption fine structure measurements of the local environment of Pr³⁺ ions in silica xerogels and zinc borate glasses", J. Non-Cryst. Solids 232-324, 581-586 (1998).

[2] F. Rocca, F. Monti, A. Kuzmin, A. Dalmaso and D. Pasqualini, "EXAFS study of Tb-doped silica xerogels", J. Synchrotron Rad. 6, 737-739 (1999).

[3] F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger and F. Monti, "EXAFS studies of the local structure of Er³⁺ ions in silica xerogels co-doped with aluminum", J. Non-Cryst. Solids, in press 2001.

Investigazione sull'ordine locale di droganti delle colonne III e V in film di germanio amorfo idrogenato.

G. Dalba^{*}, P. Fornasini^{*}, R. Grisenti^{*}, F. Rocca⁺,
I. Chambouleyron[°] e D. Comedi[°]

^{*} Dip. di Fisica dell'Università di Trento e INFN - 38050 Povo (Trento)

⁺ CeFsa – Centro CNR-ITC di Fisica degli Stati Aggregati, 38050 Povo (TN)

[°] Instituto de Física ‘ Gleb Wataghin’ – UNICAMP – Campinas - Brasile

Nelle applicazioni di foto-elettronica i semiconduttori amorfi arricchiti con idrogeno costituiscono una classe di materiali di grande interesse. Fra questi il germanio amorfo idrogenato è particolarmente adatto alla costruzione di elementi sensibili all'infrarosso. La maggior parte dei vantaggi dipende dalla capacità di controllare l'ampiezza del gap fra la banda di valenza e quella di conduzione in funzione del grado di drogaggio. Tale tecnica e i meccanismi di drogaggio sono ben noti per i materiali cristallini, ma molto meno capiti nel caso di quelli amorfi, dove manca la periodicità del reticolo. Per indagare in questo campo sono stati perciò preparati dei campioni di film di germanio amorfo idrogenato drogato con elementi di valenza 3 e 5 che sono stati studiati con la tecnica dell'EXAFS in fluorescenza. Tali campioni con spessore di circa 3 μm sono stati drogati in quantità variabile da 1.5×10^{18} fino a 4.5×10^{20} atomi per cm^3 . Il numero di atomi esposti al fascio di raggi X (di dimensioni di 4 mm x 1.5 mm circa) è stato quindi dell'ordine di 3×10^{13} fino a circa 8×10^{15} . Per gli elementi Ga, In e Sb è stato studiato l'edge K, con rivelazione della fluorescenza, mentre si sono recentemente concluse misure all'edge L_2 del Bi. Interessanti risultati sono stati ottenuti sul numero di coordinazione e sul fattore di Debye-Waller in funzione della concentrazione.

Studi XAFS mediante rivelazione di luminescenza ottica (XEOL): primi risultati a Gilda e prospettive.

G. Dalba¹, N. Daldosso¹, P. Fornasini¹, R. Graziola¹, R. Grisenti¹, F. Rocca²

¹ INFN e Dip. di Fisica – Università di Trento, 38050 Povo (TN)

² CeFsa – Centro CNR-ITC di Fisica degli Stati Aggregati, 38050 Povo (TN)

L'analisi dei processi secondari indotti a seguito dell'assorbimento di un fotone X è ampiamente utilizzata nella Spettroscopia XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) per esperimenti dove la normale configurazione in assorbimento risulta inutilizzabile. Tipici esempi sono le misure di Fluorescenza X per sistemi molto diluiti, o del Total Electron Yield (TEY) per campioni molto sottili o depositi su un substrato.

In materiali otticamente attivi, un'altra possibilità è offerta dalla rivelazione della luminescenza ottica eccitata dal processo di Assorbimento X (XEOL). Questa tecnica (denominata anche PLY, Photo Luminescence Yield) si presenta molto interessante quando l'intensità della luminescenza è direttamente correlata al processo di assorbimento di un fotone X da parte di un atomo presente nel sito emettitore. In questo caso, la tecnica PLY permette di ottenere informazioni selettive esclusivamente sui siti direttamente coinvolti nel processo di luminescenza. Negli anni scorsi abbiamo progettato e messo a punto una strumentazione adeguata a misurare la XEOL, che è ora utilizzabile a LURE (linea SA-32) e a ESRF (linea GILDA): tale apparecchiatura si basa su un sistema a fibre ottiche, uno spettrometro dispersivo e un rivelatore CCD.

La nostra esperienza a LURE su Silicio poroso emettitore di luce ci ha permesso di ottenere informazioni originali sulla struttura locale dei siti luminescenti, che risultano diverse e complementari rispetto a quelle ottenibili misurando il TEY. Una selettività ancora più spinta è stata ottenuta analizzando in lunghezza d'onda la banda di luminescenza, che è piuttosto larga a causa della presenza nello stesso materiale di una distribuzione di diversi siti (dovuta alle diverse dimensioni delle nanostrutture di Si o a un diverso ricoprimento superficiale): in particolare, tramite spettri di "partial PLY-XANES" ottenuti integrando parti diverse della luminescenza, è stato possibile evidenziare modifiche piuttosto significative per quanto riguarda sia la posizione della soglia di assorbimento sia l'intensità relativa delle strutture fini. Ciò significa che la tecnica è in grado di fornire informazioni originali su siti con diverse proprietà di emissione.

A Gilda, l'apparato XEOL è stato installato e integrato nel sistema di acquisizione nel 1998, con l'intenzione di studiare materiali otticamente attivi a base di ioni di terre rare, o sistemi contenenti nanocristalli, in cui le proprietà di luminescenza sono attribuibili a effetti di confinamento quantico. Nella maggior parte dei casi studiati, l'elevata diluizione dei siti otticamente attivi ha messo in luce la presenza di effetti di trasferimento di energia dal resto del campione, che hanno impedito di estrarre informazioni strutturali come nel caso del silicio poroso. Una valutazione critica dei risultati e delle prospettive di utilizzo della tecnica XEOL a GILDA è attualmente oggetto di studio e sarà presentata nella comunicazione orale.

[1] G. Dalba, N. Daldosso, P. Fornasini, R. Graziola, R. Grisenti and F. Rocca, *J. Non-Cryst. Solids* 232-234, 370-376 (1998)

[2] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, N. Daldosso and F. Rocca, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1454 (1999).

[3] G. Dalba, N. Daldosso, P. Fornasini, M. Grimaldi, R. Grisenti and F. Rocca, *Phys. Rev. B* 62, 9911- 9914 (2000)

Studi EXAFS in temperatura di sistemi cristallini e amorfi

S. a Beccara ¹, G. Dalba ¹, P. Fornasini ¹, R. Grisenti ¹, A. Sanson ¹,
F. Rocca ², F. Monti ³

¹ INFM e Dip. di Fisica – Università di Trento, 38050 Povo (TN)

² CeFsa – Centro CNR-ITC di Fisica degli Stati Aggregati, 38050 Povo (TN)

³ Dip. Scientifico e Tecnologico – Università di Verona, Strada le Grazie, 37134 Verona

Lo studio dell'EXAFS in funzione della temperatura consente di ottenere informazioni sulla dinamica locale [1], in particolare sulla correlazione del moto atomico vibrazionale e sugli effetti dell'anarmonicità, e di separare il disordine termico dall'eventuale disordine strutturale [2]. La conoscenza della dinamica locale permette di aumentare l'accuratezza nella determinazione delle distanze interatomiche [3].

Il programma di ricerca in corso presso la linea Gilda riguarda lo studio strutturale e dinamico dell'intorno dell'argento in vetri argento-borati drogati con AgI: $(\text{AgI})_x (\text{Ag}_2\text{O} \text{ n } \text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Questi vetri sono caratterizzati da elevati valori di conducibilità ionica, dipendenti dalla concentrazione relativa dei componenti. Il meccanismo di conduzione non è tuttavia ancora ben noto, e l'EXAFS può dare un contributo sostanziale al suo chiarimento [4].

A partire dall'autunno 1999 sono state eseguite misure in temperatura alla soglia Ag K nel cristallo Ag_2O , in vetri binari $(\text{Ag}_2\text{O} \text{ n } \text{B}_2\text{O}_3)$, con $n=2,4$ e in un vetro drogato con AgI. Nel cristallo Ag_2O si sono rilevate peculiari proprietà dinamiche, in termini sia di correlazione che di anarmonicità. Nei vetri binari l'EXAFS evidenzia un numero di coordinazione Ag-O estremamente basso ($N \approx 1$) e un elevato grado di disordine strutturale, differente per differenti composizioni. L'analisi preliminare nel vetro drogato con AgI ha consentito di separare la due coordinazioni Ag-O e Ag-I.

[1] G. Dalba and P. Fornasini, J. of Synchrotron Rad. 4, 243 (1997).

[2] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, I. Chambouleyron, and C.F.O. Graeff, J. Phys.: Condens. Matter 9, 5875 (1997).

[3] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, and J. Purans, Phys. Rev. Lett. 82, 4240 (1999).

[4] F. Rocca, G. Dalba, P. Fornasini, and A. Tomasi, Solid St. Ionics 53-56, 1253 (1992).

Caratterizzazione strutturale del sito attivo di una emoglobina gigante extracellulare mediante spettroscopia XANES

M. Girasole^{1,2}, A. Arcovito³, A. Congiu-Castellano², C. Davoli⁴,
A. Marconi⁴ and G. Amiconi³

1 - Istituto Struttura della Materia CNR - V. Fosso del Cavaliere 100 - 00133 Roma, Italy

2 - Dipart. Fisica Universita' "La Sapienza" ed unita' INFM di Roma 1- P.le A. Moro 5
00185 Roma, Italy

3 - Dipart. Scienze Biochimiche Univ. "La Sapienza"; P.le A. Moro 5 - 00185 Roma (Italy)

4 - Istituto Medicina Sperimentale CNR - V. Fosso del Cavaliere 100- 00133 Roma, Italy

Abbiamo studiato, mediante spettroscopia di assorbimento XANES, la struttura del sito attivo di una emoglobina gigante purificata da un comune verme terrestre: l'Anellide *E. Foetida*.

Questa proteina costituisce un macro-aggregato complicato di peso molecolare circa 4.2 MD (contro i circa 80 kD delle Hb di vertebrato) e dimensioni di circa 25 nm. La proteina è costituita da 4 diverse catene contenenti ferro-eme ripetute in complessive 144 unita' ed è completata da un numero non ben definito di catene, dette clinker, che non contengono eme.

L'emoglobina di *E. Fetida* esibisce una elevata cooperatività ed affinità di legame per l'ossigeno ed inoltre, sorprendentemente, non è trasportata all'interno di strutture in qualche modo analoghe ai globuli rossi che, nei vertebrati, danno luogo ad un microambiente chimico-fisico controllato che consente la migliore funzionalità della proteina.

Presentiamo i primi dati XANES, eseguiti alle soglie K di Fe e Zn, del sito attivo della molecola intera e dei sottoaggregati gerarchici di massa rispettivamente 200; 50 e 18 kD.

I dati alla soglia del Fe mostrano la presenza di alcune strutture spettroscopiche peculiari che non sono presenti nelle proteine di vertebrato ne, per quanto di nostra conoscenza, in nessun'altra emoglobina studiata. Vengono presentati i primi dati riguardanti l'esistenza di Zinco in un arrangiamento non amorfo nella proteina intera ed in alcuni dei più stabili sotto-aggregati.

Strain effect on interatomic distances in InGaAs/InP epitaxial layers.

D.De Salvador¹, M. Tormen^{1,*}, F. Boscherini², F. Romanato³,
G. Rossetto⁴, S. Mobilio⁵, A.V. Drigo¹.

(1) INFN, Dipartimento di Fisica "G. Galilei" via Marzolo 8, I35131 Padova (Italy).

(2) INFN, Universita' di Bologna, viale C. Berti Pichat 6/2 40127 Bologna.

(3) TASC-INFN at Electra Synchrotron SS.14 Km 163.5 I-32 Basovizza, Trieste (Italy).

(4) Istituto Chimica Tecn. Inorganiche Materiali Avanzati (ICTIMA-CNR), Corso Stati
Uniti4, I35020 Padova (Italy).

(5) INFN, Laboratori Nazionali di Frascati, P.O. Box, I-00044 Frascati (Italy) and
Dipartimento di Fisica, Universita' Roma Tre, Via della Vasca Navale84, 00146 Roma (Italy).

(*) Present address: Physikalisches Institut, Universitat Wurzburg, AmHubland, 97974
Wurzburg, Germany.

The bond-lengths inside an alloy undergo local deformations due to the accommodation of different interatomic distances in the lattice. The modern epitaxial systems add to this internal strain an external strain due to the mismatch between the alloy layer and the substrate. The epitaxial strain can be described macroscopically by the continuum elasticity theory but very few is known about its effect on a local scale. In order to study this topic we decided to start with a series of XAFS experiments on one of the most studied semiconductor alloy: InGaAs. A series of XAFS measurements were performed on both tensile and compressive strained layers and the interatomic distances were analyzed up to the third coordination shell.

Both pseudomorphic (no dislocations) and partially relaxed (dislocated) films were measured. We saw that the local deformations due to strain are measurable and that their amount is close to that due to alloying.

Furthermore, the local deformation in the InGaAs system can be described quite well by applying the macroscopic strain matrix to a local scale. This result implies that the amount of local deformation is equal for different kinds of bond-lengths, it is proportional to the strain and that the proportionality constant can be evaluated by means of the continuum elasticity theory.

Caratterizzazione strutturale di catalizzatori eterogenei presso la beamline GILDA di ESRF

A. Martorana^{1,2*}, G. Deganello^{1,2}, A. Longo², F. Deganello¹, S. Costanza¹,
L. Liotta², A. Macaluso¹, A. Balerna³, C. Meneghini⁴, S. Mobilio⁵

¹ Dip. di Chimica Inorganica, Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90126 Palermo

² ICTPN-CNR, Via Ugo La Malfa, 153, 90146 Palermo, Italy, e-mail: nino@ictpn.pa.cnr.it

³ INFN, Laboratori Nazionali di Frascati, via E. Fermi 40, 00044 Frascati, Italy

⁴ Istituto Nazionale per la Fisica della Materia-GILDA c/o ESRF BP 220 Grenoble, France

⁵ Dip. di Fisica, Università di Roma Tre, via della Vasca Navale 84, 00146 Roma, Italy

L'attività di ricerca del gruppo che negli ultimi cinque anni si è occupato di caratterizzazione strutturale di catalizzatori eterogenei presso GILDA ha riguardato tre tipi di materiali:

- (5) catalizzatori monometallici (Pd, Rh) supportati su pomice (per reazioni di idrossilazione);
- (6) catalizzatori bimetallici (Pd-Cu, Pd-Ag) supportati su pomice (riduzioni selettive);
- (7) catalizzatori a base di ossidi misti (CeO₂-ZrO₂, CeO₂-La₂O₃), per l'abbattimento dei gas di scarico prodotti dagli autoveicoli.

Gli studi strutturali su questi materiali si sono avvalsi sia della linea EXAFS che di quella di diffrazione; vanno sottolineati alcuni aspetti dell'attività del gruppo di ricerca, più propriamente legati all'utilizzo delle due tecniche:

1. uso combinato di EXAFS e WAXS (anche AWAXS) nello studio delle leghe Pd-Ag;
2. tentativo, tuttora in corso, di utilizzare la diffusione anomala per discriminare lo scattering del supporto da quello del metallo supportato;
3. sviluppo di un dispositivo e di una serie di procedure per effettuare esperimenti di diffrazione *in situ*.

Il punto 3., in particolare, trae la sua motivazione dagli studi strutturali sui catalizzatori a base di ossido di cerio. Il cerio cambia facilmente stato di ossidazione passando da Ce⁴⁺ a Ce³⁺ grazie al basso potenziale di ossidoriduzione ($E^0 = 1.7$ V). Il maggior raggio ionico del Ce³⁺ (1.14 Å) rispetto al Ce⁴⁺ (0.97 Å) causa l'aumento del parametro reticolare (cella cubica di tipo fluoritico) degli ossidi misti ceria-lantania e ceria-zirconia in ambiente riducente e, viceversa, la sua contrazione in ambiente ossidante. Il monitoraggio di tali variazioni, dipendenti anche dalla composizione chimica del materiale e dalla temperatura, è stato effettuato a GILDA mediante esperimenti di diffrazione *in situ* che si sono avvalsi dell'imaging plate e dell'heat gun disponibili sulla linea, di un quadrupolo di massa per monitorare i prodotti di reazione, e di un circuito comprendente un capillare di quarzo che contiene il campione e che può essere flussato con gas diversi. Nel caso specifico, sono state utilizzate miscele CO/He (per produrre un ambiente riducente) e O₂/He, che simulano la situazione pratica di utilizzo, in cui i catalizzatori a base di ossido di cerio devono svolgere la triplice funzione di ossidare CO e idrocarburi e di ridurre gli ossidi di azoto prodotti nel ciclo di combustione dagli autoveicoli.

Atomic environment in semiconductor nanostructures: recent experiments and opportunities at the GILDA beamline

F. Boscherini

INFN and Physics Department, University of Bologna, Italy

XAFS can have an important role in elucidating local atomic arrangements in semiconductor nanostructures produced by state-of-the-art growth techniques such as MBE, MOCVD and others. In fact, these growth techniques are able to provide new materials whose optical and electronic properties are of great interest, often as a result of reduced dimensionality effects, both for fundamental and applied research; however, a characterization and an understanding of the local structure is often not available.

XAFS (especially in the fluorescence mode) is an ideal tool to study the issues of interdiffusion and strain at a local level due to its chemical selectivity, its applicability to high dilutions, surfaces and interfaces, and to the local character of the probe. New opportunities and a greatly improved data quality have become available with high-brilliance third-generation sources and beamlines.

In this talk I will review some of the results obtained on the GILDA beamline in this field in the past five years.

In short-period InGaAs/InP superlattices the presence of strained interface layers was demonstrated while a detailed study of local strain was performed on InGaAs epilayers of varying strain and composition; in the latter system direct use of the directional properties of XAFS was made to probe the structure in and out of the growth plane. The same directional properties were used to demonstrate that GaN epilayers on SiC and AlN are only partially strained and to probe the local elasticity.

Unexpected atomic interdiffusion was found in two systems characterized by reduced dimensionality: Ga/Si and InAs/GaAs islands and quantum dots; this result shows that a modified Stranski-Krastanow growth takes place.

Finally, the modifications of the local atomic structure in GeSi alloys upon the addition of a few percent of C was also studied.

Study of nanostructural features of Pd/C and Pd-Au/C catalysts

Patrizia Canton*, Pietro Riello*, Carlo Meneghini**, Alvisè Benedetti*

* Dipartimento di Chimica Fisica Università di Venezia

** INFM GILDA c/o ESRF, Università di Roma3

Il Palladio è un importante catalizzatore molto usato nei processi industriali di idrogenazione, è normalmente costituito da particelle di taglia nanometrica ancorate ad un supporto inerte.

Le piccole dimensioni delle particelle favoriscono la reattività chimica aumentando il numero di atomi esposti sulla superficie, questa caratteristica è ottenuta supportando il metallo su materiali inerti ad elevata superficie specifica.

Un tipico supporto è il carbone attivo. E' noto dalla letteratura [1, 2] che soluzioni solide Pd_{1-x}C_x esistono per x fino a ~0.15 per temperature minori di 720K, tali soluzioni sono state ottenute decomponendo composti ricchi in C su Palladio metallico.

Dato che il range di stabilità di questi composti è centrato sulle tipiche temperature di utilizzo dei catalizzatori supportati su carbone, si è voluto verificare se questo tipo di composti potevano formarsi dall'interazione Pd-supporto.

Le misure di diffrazione sono state fatte presso la beamline GILDA a ESRF (Grenoble) usando un image plate come detector. Le misure sono state effettuate riscaldando il Pd/C in atmosfera inerte di N₂ seguendo una rampa da temperatura ambiente fino a 873K.

Effettivamente si è osservato oltre alla sinterizzazione delle particelle di Palladio, anche la formazione di Pd_{0.87}C_{0.13} soluzione solida alla temperatura di ~553K e la sua successiva scomparsa a ~700K.

Si è inoltre osservato che la formazione del Pd_{0.87}C_{0.13} interferisce con il processo di sinterizzazione delle particelle.

Si sono inoltre studiati catalizzatori Pd-Au/C per analizzare l'effetto del secondo metallo sul catalizzatore. I campioni misurati in rampa di temperatura nelle stesse condizioni usate per il Pd, hanno rivelato la formazione di una fase non identificata. Per capire la composizione di questa nuova fase si faranno delle misure di diffrazione anomala.

[1]Ziemecki, S. B.; Jones, G. A.; Swartzfager, D. G.; Harlow, R. L. J. Amer. Chem. Soc. 1985, 107, 4547.

[2]Maciejewski, M.; Baiker, A. J. Phys. Chem. 1994, 98, 285.

Caratterizzazione strutturale e stato di ossidazione di elementi minori e in traccia in silicati

S. Quartieri¹, G. Antonioli², F. Boscherini³, J. Chaboy⁴, M.C. Dalconi⁵,
C.A. Geiger⁶, A. Sani⁷

¹Dipartimento di Scienze della Terra, Messina, Italy; ²INFM e Dipartimento di Fisica, Parma, Italy;

³INFM e Dipartimento di Fisica, Bologna, Italy;

⁴Inst. Ciencia Mat. de Aragon and Dep. Fis. Mat. Cond. Zaragoza, Spain;

⁵Istituto di Mineralogia, Ferrara, Italy; ⁶Inst. Geowissenschaften, Kiel, Germany;

⁷ESRF, Grenoble, France.

Gli studi cristallografici sui sistemi mineralogici costituiscono una fonte inestimabile di informazioni strutturali sui materiali di interesse nelle Scienze della Terra e hanno una fortissima ricaduta, oltre che nella mineralogia, anche in altri ambiti, quali la petrografia, la geochemica e la termodinamica dei sistemi mineralogici. Un problema cristallografico che tuttavia è stato raramente affrontato in modo diretto è quello della individuazione dell'intorno strutturale di quegli elementi che nei vari minerali sono presenti in concentrazioni troppo basse per poter essere individuati inequivocabilmente tramite le convenzionali tecniche diffrattometriche a raggi X e neutroni. La precisa caratterizzazione dell'intorno locale degli elementi minori e in traccia contenuti nei minerali è invece di estremo interesse per: a) meglio comprendere i comportamenti di miscela di quei minerali complessi costituiti da soluzioni solide di diversi membri puri e b) individuare i parametri cristallografici e geometrici che influenzano la sostituzione e i meccanismi di diffusione degli elementi diluiti e in traccia nella struttura cristallina. L'acquisizione di risposte a questi problemi cristallografici può essere utile anche per coadiuvare, con un approccio strutturale microscopico, gli studi termodinamici e geochemici riguardanti i minerali delle rocce.

Da diversi anni il nostro gruppo si occupa della caratterizzazione strutturale e della determinazione dello stato di ossidazione di elementi minori e in traccia in minerali tramite spettroscopia XAFS e calcoli di scattering multiplo. Gli esperimenti più recenti eseguiti a ESRF sulla linea GILDA hanno riguardato in particolare lo studio di granati (alla soglia di K di Fe, Mn, Nd, Ce e alla soglia L_I e L_{III} di Yb) (Quartieri et al. 1997; 1999a,b; 2000a,b), spinelli (soglia K del Cr) (Levy et al. 1999), cordieriti (soglia K del Fe) (Geiger et al. 2000), zeoliti (soglia K del Fe) e vetri di interesse archeologico di epoca romana e medioevale (soglia K di Fe e Mn) (Triscari et al. 2000). Nell'intervento saranno in dettaglio discussi i risultati ottenuti dagli studi sui granati, i quali hanno, in particolare, confermato l'ingresso delle terre rare in traccia nel sito X del granato, e non in difetti strutturali. I risultati ottenuti ribadiscono il fondamentale controllo cristallografico che si esercita sulla distribuzione degli elementi minori e in traccia tra minerali coesistenti.

Riferimenti bibliografici:

- Quartieri S., Antonioli G., Artioli G., Geiger C.A., Lottici P.P. (1997) Temperature dependence of disorder and correlation effects in almandine X-site: XAFS study and comparison with XRD data. *Phys. Chem. Minerals.*, **24**, 200-205.
- D. Levy, G. Artioli, A. Gualtieri, S. Quartieri, M. Valle. (1999) "Chromium crystal chemistry in mullite-spinel refractory ceramics." *Material Research. Bull.* **34**, 711-720
- S. Quartieri, G. Antonioli, C.A. Geiger, G. Artioli, P.P. Lottici. (1999a) "XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets." *Phys. Chem. Minerals.* **26**:251-256.
- S. Quartieri, J. Chaboy, G. Antonioli, C.A. Geiger. (1999b) "XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets. II: XANES full multiple scattering calculations at the Yb L_I- and L_{III}-edges." *Phys. Chem. Minerals.* **27**:88-94
- S. Quartieri, A. Sani, G. Antonioli, F. Boscherini, C.A. Geiger (2000a) XAFS study of the structural environment of Fe and Mn in almandine-spessartine garnets. SILS Meeting, 1-2/7/2000 Palermo
- Geiger CA, Armbruster Th, Khomenko V, Quartieri S (2000) "Cordierite I: The Role of Fe²⁺." *Amer. Mineral.* **85**:1255-1264
- Triscari M., Quartieri S., Boscherini F., Sani A. (2000) "Application of X-ray Absorption Spectroscopy with synchrotron radiation to the study of glasses of archaeological interest." in press.
- Quartieri S., Boscherini B., Dalconi M.C., Sani A. (2000b) Site location of trace level Nd and Ce in natural garnets by K edge XAFS. ESRF Exp. Rep. CH825

Time-resolved powder diffraction of mordenite group zeolites.

G. Cruciani, M.C. Dalconi, A. Martucci, M. Sacerdoti,

Istituto di Mineralogia, Università di Ferrara, 44100 Ferrara, +39.0532210161, cru@unife.it.

In mordenite group, the framework consist of 5-membered tetrahedral rings. So called 'pentasil' zeolites have been found to display the highest activity towards a large number of catalytic applications (e.g. the decomposition of nitrogen oxides).

The continuous structural transformations upon thermal dehydration of Co-ferrierite, mordenite and epistilbite have been studied by synchrotron X-ray powder diffraction and Rietveld refinement. Data have been collected at the GILDA beamline (ESRF, France) in the Debye-Scherrer geometry using a translating image plate detector.

All three studied zeolites are pentasil and silica rich; they are therefore expected to exhibit high thermal stability. However, they also contain divalent cations (i.e. Ca and Co^{2+}) which are often responsible for framework collapse in dehydrated zeolite phases.

Mordenite is stable well above 800 °C. Among the framework distortions, as monitored by the continuous variation of the T-O-T angles, the largest is the flattening of the T3-O9-T3 and T4-O4-T3 bridges, at about 200 °C, associated to the maximum water loss; the relaxation to original value of T3-O9-T3 likely indicates a constrained diffusion path of water molecules along the 8-ring channel parallel to [001]. Above 300 °C, the T1-O6-T1 angle of the 8-ring side pocket decreases and the T1-O1-T3 increases, so to become similar, following the changes in the (K, Na) cations sites. A combined distortion of T2-O2-T4 and T4-O10-T4 is related to splitting and increased interaction with the framework oxygens of Ca cations.

Co-ferrierite is also stable above 800 °C with only slight framework distortion. Above 150 °C, the Co^{2+} ions - initially forming a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ octahedron within the ferrierite cage - move closer to the centre of the 6-ring (Co1a-O3=2.28[x4]; Co1a-O1=2.23[x2] Å) and into a poorly coordinated position (Co1b-O5=2.05[x2]; Co1b-O6=1.92[x1] Å).

Contrary to above, epistilbite is completely disrupted above 400 °C. A first order phase transition occurs at about 290 °C leading to a collapsed phase with a cell volume contraction of about 15.4 %. As the refinements show, the reduction to a minimum number of six water molecules coordinated to calcium is a likely cause of this transition. The continuous variation of the T-O-T bridges show that the largest framework distortion involves the most aluminum rich tetrahedra similarly to what observed in other zeolites.

La struttura di vetri appartenenti al sistema $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ studiata mediante XRD e XAS

Bondioli Federica¹, Ferrari Anna Maria¹, Leonelli Cristina¹, Lusvarghi Luca¹,
Siligardi Cristina¹, Monia Montorsi¹, Meneghini Carlo²

¹ Dipartimento di Chimica, Università di Modena e Reggio Emilia

² INFM-GILDA c/o ESRF Grenoble, France

Dip. di Fisica E. Amaldi, Università di Roma Tre, Roma

I vetri appartenenti al sistema ternario $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ risultano particolarmente interessanti per la presenza nella struttura di ZrO_2 , che conferisce ad essi particolari proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. Determinare con precisione la struttura nell'intorno dello Zr è di importanza fondamentale per capire il suo ruolo nel determinare la struttura del vetro, nell'influencare l'evoluzione del sistema in funzione dei trattamenti termici e/o della composizione, e per correlare proprietà strutturali microscopiche con proprietà meccanico-fisiche del materiale.

In questo lavoro, è stato preso in considerazione un sistema binario CaO-SiO_2 (40-60 peso% rrispettivamente) al quale sono state aggiunte quantità crescente di ZrO_2 (5-10-15-20% in peso). Tali vetri, ottenuti per fusione sono stati ampiamente caratterizzati mediante SEM, DTA, NMR e la struttura è stata modellizzata con metodi di dinamica molecolare. Recenti misure XAS (EXAFS e XANES) e XRD (convenzionale e anomala) hanno fornito informazioni dettagliate sulla struttura locale dello Zr e sull'evoluzione di fasi metastabili dell'ossido di Zr in funzione del trattamento termico e della composizione del vetro:

Le misure XAS hanno mostrato come la struttura locale dello Zr non sia influenzata dalla composizione del vetro e lo Zr si presenta in coordinazione ottaedrica con circa 6 atomi di ossigeno primi vicini in accordo con i risultati di simulazioni di MD. Al contrario l'evoluzione della struttura locale dello Zr in funzione del trattamento termico varia sensibilmente in funzione della composizione del materiale e i dati XAS suggeriscono la presenza di fasi intermedie di t- ZrO_2 .

Le misure di diffrazione e diffrazione anomala hanno dimostrato l'effettiva presenza di fasi cristalline di t- ZrO_2 che si formano e restano stabili a temperature intermedie (~1050 °C), per poi lasciare posto a fasi m- ZrO_2 , in campioni trattati a temperatura più alta (~1100 °C).

La presenza di una fase di zirconia tetragonale a temperatura inferiore rispetto alla fase monoclinica è un fenomeno inusuale rispetto al diagramma di fase dello ZrO_2 indica la fase monoclinica stabile a bassa temperatura e la fase tetragonale stabile a temperature più alte. L'origine di queste fasi t- ZrO_2 può essere dovuta o alla presenza di Ca, che è un noto stabilizzatore per le fasi tetragonali della zirconia, o ad una peculiarità nel diagramma di fase dello ZrO_2 che risulta invertito (t- ZrO_2 stabile a basse temperature) nel caso di piccole particelle [P.Li et al., Phys. Rev. B, 48, 10063 (1993)].

Spettri reflEXAFS di interfacce sepolte: studi strutturali nelle interfacce Si_n/Ge_m e nell'ossidazione del NbAl

Ivan Davoli* e Francesco d'Acapito[°]

* INFN – Dipartimento di Fisica, Università di Roma “TorVergata”, via della Ricerca Scientifica 1. 00133 Roma.

[°] INFN – OGG, GILDA-CRG, c/o ESRF B.O. Grenoble Cedex, France.

La tecnica reflEXAFS combina la sensibilità alla specie atomica tipica della spettroscopia di assorbimento di raggi X (EXAFS), con la sensibilità superficiale dovuta alla condizione di riflessione totale che si realizza quando il fascio dei raggi X incide sulla superficie del campione con un angolo di radenza di pochi milliradiani.

Il risultato di questa combinazione permette di studiare le proprietà strutturali all'interno di uno strato superficiale dello spessore di qualche decina di Å. In particolare la tecnica mostra di avere un campo di applicazione, quasi esclusivo, nello studio delle proprietà strutturali delle interfacce sepolte. I campi di applicabilità di questa tecnica sono molteplici e comprendono le interfacce solido-solido, le interfacce solido-liquido e le interfacce solido-gas.

In questa comunicazione riportiamo dei risultati misurati su alcune interfacce solido-solido, specificamente: Si_n/Ge_m , e ossidazione del Nb alla interfaccia NbAl.

Nel caso del sistema Si_n/Ge_m , in cui due monostrati di Ge sono depositati su un substrato di Si e quindi ricoperti da 22 ML di Si, si mostra come, la predeposizione di un monostrato di Sb migliora la “sharpness” dell'interfaccia. In particolare tramite la simulazione dell'assorbimento X alla soglia del Ge si trova che gli atomi di Si prossimi al Ge passano dal 60%, al 30% quando si interpone l'antimonio che agisce da surfattante.

Nel caso del NbAl si è studiato il progredire dell'ossidazione del Nb ricoperto di 60Å di Al, in funzione della temperatura. Sotto i 200 °C si osserva sempre una fase mista fra metallo puro (circa il 90%) ed ossido. Mentre, per temperature considerevolmente più alte, si osserva la formazione di uno spesso strato di ossido. Tale processo non è attribuibile alla presenza dell'ossigeno dell'atmosfera poiché l'Al passiva il processo di diffusione dell'ossigeno e alla saturazione non penetra oltre i 25Å. Come conclusione si trova che, l'ossigeno residuo dei sistemi da vuoto non ultra spinto, a temperatura sufficientemente elevata diffonde verso la interfaccia NbAl, creando quella serie di ossidi stechiometricamente instabili che proprio la deposizione dell'Al doveva evitare.

In prospettiva è previsto lo studio di altre interfacce solido-solido e interfacce solido-liquido come lo studio strutturale nei fenomeni di fusione superficiale.

Struttura locale in ossidi da sol-gel

G.Antonioli, D. Bersani, P.P. Lottici

Dipartimento di Fisica dell'Università and INFM
Parco Area delle Scienze 7/a
43100 PARMA

La tecnica sol-gel è largamente usata per la preparazione di ossidi metallici con elevata purezza e in particolare di films sottili di buona morfologia per applicazioni sensoristiche ed optoelettroniche. Le caratteristiche strutturali del prodotto finale della preparazione dipendono in larga misura dalla natura dei precursori organici utilizzati, dal tipo di ambiente chimico e dai trattamenti termici.

Le fasi che si ottengono hanno spesso natura amorfa o nanocristallina e la tecnica XAFS è importante per la determinazione dell'ordine a corto raggio e della sua evoluzione durante i processi chimici.

Lo studio ha riguardato ossidi di ferro, titanio, zirconio.

Nel caso degli ossidi a base di ferro sono state studiate le varie fasi nanocristalline che si formano a partire da precursori organici o inorganici. Particolare interesse è stato rivolto agli ossidi misti ferro-titanio e all'evoluzione termica delle fasi ottenibili quando le percentuali dei metalli sono confrontabili.

Nella zirconia drogata ittrio e ferro si è studiato l'effetto stabilizzante dei droganti sulla fase tetragonale e cubica, in funzione della temperatura di trattamento delle polveri.

The oxidation of hemocyanin by X-ray absorption studies. Characterization of native and derivative forms.

E. Borghi,¹ P. L. Solari,^{1, 2} M. Beltramini,³ L. Bubacco,³
P. Di Muro,³ B. Salvato³

¹ Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza", P.le A.Moro 5, I-00185 Roma, Italy.

² GILDA CRG, ESRF, B.P.220, F-38043 Grenoble, France.

³ Dipartimento di Biologia, Università di Padova, via Trieste 75, I-35121 Padova, Italy.

Questo progetto, che e' stato approvato dal comitato scientifico ESRF, concerne la caratterizzazione del sito attivo di forme met-Hc e di addotti azide-met-Hc da *Octopus vulgaris* (mollusco) e da *Carcinus maenas* (artropodo) in differenti condizioni di pH.

La forma met-Hc, [Cu(II)Cu(II), EPR silente], e' un derivato chiave per definire le correlazioni struttura-funzione nel sito attivo della Hc. La reazione di conversione della forma oxy-Hc a met-derivato avviene spontaneamente, ma molto lentamente; tuttavia puo' essere stimolata da vari anioni. L'azide e' un legante esogeno adatto a testare l'intorno del sito attivo poiche' le caratteristiche delle bande LMCT UV e CD del cromoforo dell'addotto azide-Cu(II) permettono di distinguere una coordinazione terminale da una coordinazione a ponte del legante.

E' nostro scopo definire la geometria di coordinazione dei centri metallici nel sito attivo di questi derivati della Hc ed ottenere prove definitive della presenza e natura di ipotetici leganti esogeni responsabili dell'accoppiamento antiferromagnetico delle forme met-Hc. Interessanti aspetti della ricerca riguardano differenze nella coordinazione tra i due phyla di Hcs (mollusco ed artropodo) nelle stesse condizioni di pH e lo studio della coordinazione dei composti modello perche' molti di essi non sono ancora caratterizzati strutturalmente.

I composti modello previsti dal progetto sono sei complessi binucleari delle famiglie [Cu(II)₂(L)(X)₂]⁺ⁿ (ClO₄)_n con L=L-5,5, L-6,6 and X=OH⁻, OH₂, N₃⁻. I leganti L-5,5 e L-6,6 sono di tipo poli(benzoimidazolo) ed hanno identici gruppi azoto-donatori ma formano chelati con anelli di differente grandezza (5-T per L-5,5 e 6-T per L-6,6). Questi composti hanno caratteristiche spettroscopiche essenziali per comprendere la struttura del sito attivo delle forme met-Hc e per differenziare il modo di coordinazione del legante azide [1]. Soltanto l'analogo metossi derivato del complesso [Cu(II)₂(L-5,5)(OH)₂](ClO₄)₂ ha struttura a raggi X risolta. Abbiamo considerato due addizionali complessi mononucleari, caratterizzati cristallograficamente, della famiglia [Cu(II)(L)(X)]⁺ⁿ (ClO₄)_n con L= 2-BB and X=OH₂, N₃⁻. Il legante poli(benzoimidazolo) 2-BB e' correlato al legante L-6,6 e mima il motivo tris(imidazolo) con differenti numeri di coordinazione e differenti stereochimiche. Il complesso con azide mostra una coordinazione "end-on" del legante azide con due legami N-N statisticamente uguali [2].

Abbiamo ottenuto buone misure XAS su quattro campioni di Hcs a pH 7.0 e su otto complessi modello. Tutte le misure sono state condotte in fluorescenza a 77 K con approccio XANES ed EXAFS. I campioni di Hcs ed i composti modello sono stati misurati, rispettivamente, in soluzione in presenza di saccarosio e come polveri in matrice di saccarosio.

La parte EXAFS dello spettro e' stata inizialmente analizzata filtrando la FT della prima shell e successivamente con il programma GNXAS in approccio di MS per ottenere il "best fit" dell'intero spettro. La zona XANES dello spettro mostra complesse caratteristiche per cui abbiamo iniziato la simulazione dello spettro con i programmi G4XANES e CONTINUUM in approccio di MS.

Interessanti risultati dell'analisi dei dati XAS sono stati presentati in diversi Congressi internazionali [3-6]. L'analisi di MS per completare e rifinire i risultati in approccio EXAFS e XANES e' tuttora in corso. Inoltre il progetto deve essere completato studiando campioni di Hc dei due phyla a pH 5.5 e considerando il ruolo del parametro temperatura sulle conformazioni locali del sito attivo.

[1] Casella L., Carugo O., Gullotti M., Garofani S., Zanella P., Inorg. Chem. 1993, 32, 2056.

[2] Casella L., Carugo O., Gullotti M., Doldi S., Frassoni M., Inorg. Chem., 1996, 35, 1101.

[3] BioXAS, Workshop on X-Ray Absorption Spectroscopy for Biology using a third generation source, ESRF., 15-16 February 1999.

[4] BioXAS 2000, European Workshop on X-ray Absorption for Biology, LURE, Orsay (France), 3-4 July 2000.

[5] EUROBIC-5, 5th European Biological Inorganic Chemistry Conference, Centre de Congrès, Toulouse (France), 17-20 July 2000.

[6] O₂BiP 2000, XIIth International Conference on Invertebrate Dioxygen Binding Proteins, Station Biologique, Roscoff (France), 23-28 July 2000.

Recent ReflEXAFS experiments at GILDA

Francesco d'Acapito

ESRF, Gilda, Grenoble

In this contribution the present state-of-the-art of the ReflEXAFS facility will be discussed. Recent experiments will be presented with the aim to inform the users on the possibilities offered by the device. In particular we will show how we succeeded in directly measuring real-part EXAFS from Co-C multilayer Bragg reflections and preliminary results on reflEXAFs investigations on biological Langmuir blodgett films. Forthcoming development of the chamber will be also discussed.

EXAFS and XRD Analysis on RuO₂-based Thick Film Resistors

R. Benedetti ¹, C. Meneghini ², B. Morten ¹, M. Prudenziati ¹

1) Dip. di Fisica, Università di Modena e Reggio Emilia, Via G. Campi 213/A 41100 Modena

2) Istituto Nazionale di Fisica della Materia - GILDA CRG c/o ESRF BP 220, F-38000
Grenoble

Although Thick Film Resistors (TFRs) have been widely used for decades in hybrid thick film microelectronics and sensors, their electrical conduction mechanisms are still poorly understood. This is due to their complex microstructure, a glassy matrix in which nanosized grains of a conductive phase are embedded and dispersed.

Our work has included three main points:

1. The preparation of many types of RuO₂-based TFRs, using different compositions of glasses, substrates and vehicles, fired at various temperatures. The powders for the following analysis were scraped out from a lot of identical films in order to remove random differences due to non-homogeneities of a single film.
2. The XRD (X-Ray Diffraction) and EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) measurements on each type of sample using synchrotron radiation at E.S.R.F. (European Synchrotron Radiation Facility)
3. The analysis of the collected data in order to extract information about the microstructure of these systems and their relation with the compositional and process variables (mainly glass and substrate composition and firing temperature).

The main results are:

1. Evidence of a growing order in the Pb short-range neighbourhood at high firing temperatures, resulted from EXAFS Pb LIII-edge signals' analysis taking into account even the multiple scattering contribution. This effect should be related to the firing temperature dependency of the electrical resistivity.
2. Evidence of the formation of a new crystalline phase, a lead feldspar, at the highest firing temperature (1000 °C), revealed by diffraction analysis.
3. The size's growth of the RuO₂ crystallites embedded in glassy matrix as the firing temperature increases, revealed both by diffraction and EXAFS. This effect is directly connected with the increasing electrical resistivity.

Anomalous Co-segregation and its influence in the magnetoresistance in $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$

M.L. Fdez-Gubieda¹, A. García Prieto¹, A. García-Arribas¹,
C. Meneghini^{2,3}, S. Mobilio^{3,4}

¹ Departamento de Electricidad y Electrónica. Universidad del País Vasco. Apartado 644.
48080 Bilbao. Spain.

²INFM, c/o ESRF GILDA CRG, B.P. 220, F-38043 Grenoble, France.

³ Laboratori Nazionali di Frascati (INFN), P.O. Box 13, I-00044 Frascati, Italy.

⁴ Dip. di Fisica "E. Amaldi" Università di Roma Tre, Via della Vasca Navale 84,
I-00146 Roma, Italy.

The phenomenon of giant magnetoresistance (GMR), a great variation of the electrical resistance when a magnetic field is applied, has attracted great attention, given its promising capabilities for information storage systems and sensor technology. Granular magnetic systems formed by magnetic clusters (e.g., Co) embedded in a non magnetic matrix (e.g., Cu) are among the systems that can present giant magnetoresistance effect. Co and Cu are immiscible elements but a metastable CoCu solid solution can be prepared by rapid solidification techniques such as melt-spinning. After preparation, a thermal treatment provokes the segregation of the components in such a way that Co magnetic clusters are formed in the Cu matrix and the system presents MR. In granular alloys, the magnetoresistance comes mainly from the spin-dependent scattering at the interfaces between the granules and the matrix [1] and depends strongly on the size of magnetic particle, composition, as well as on the degree of interaction between them. All these parameters are controlled by the thermal treatment so a deep knowledge of the structural modification induced by the annealing is a fundamental issue to fully control the effect of the magnetoresistance. We have prepared a series of $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ ($x = 5, 10, 15, 20$) samples by melt-spinning. The samples were submitted to thermal treatments at increasing temperatures ($T_{\text{ann}} = 400, 450, 500, 550, 600, 650$ °C) during 30 minutes in an Argon controlled atmosphere furnace. The structural changes have been followed by two complementary techniques: high resolution X-ray diffraction (XRD) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), both performed at GILDA beamline in the ESRF. The same pieces of samples were magnetotransport characterised in order to unambiguously correlate the microstructural changes with the MR. All the samples present the maximum of the MR after annealed at $T_{\text{ann}} = 450$ °C, regardless the composition. High resolution XRD and EXAFS spectroscopies have detected an anomaly in the segregation of the Co atom at the very same temperature for all the samples, after annealed at $T_{\text{ann}} = 500$ °C, just at the temperature at which the MR drops.

[1] Zhang and Levy, Journal Applied Physics **73** (1993) 5315

Evoluzione strutturale a corto raggio nel trattamento termico di leghe magnetoelastiche.

C. Aruta, G. Ausanio, A. Di Cicco, L. Lanotte, C. Meneghini,
F. Miletto Granozio, M. Minicucci, e F. Ricci

Dipartimento di Scienze Fisiche dell'Università Federico II di Napoli, P.le Tecchio , 80
 80125 Napoli

Negli ultimi si è registrato un crescente interesse nei confronti di materiali con particolari proprietà magneto-meccaniche, sia in vista delle possibili applicazioni nel campo della sensoristica, sia per varietà di nuovi ed interessanti aspetti legati alla fisica di base. In questo campo sono state recentemente prodotte leghe metalliche amorfe (ad esempio le leghe 'LaMu': $\text{Fe}_{62.5}\text{Co}_6\text{Ni}_{7.5}\text{Zr}_6\text{CuNb}_2\text{B}_{15}$) che presentano proprietà ferromagnetiche ultra soft e mostrano effetti magneto-acustici di molto superiori a quelli osservabili in tradizionali materiali magneto-elastici [1].

La semplicità delle procedure di preparazione (melt spinning), la relativa resistenza all'ossidazione e alla ricristallizzazione durante i trattamenti termici, fanno del LaMu uno dei sistemi di maggiore interesse applicativo. Al fine di ottimizzare le prestazioni di queste leghe, risulta fondamentale l'individuazione di un opportuno trattamento termico che produca il completo rilassamento strutturale prevenendo tuttavia la formazione di nanocristalli o microcristalli, che ne penalizzerebbe fortemente le prestazioni magneto-elastiche. Precedenti misure [2, 3], hanno messo in luce come le proprietà magnetiche ed elastiche vengano ottimizzate da cicli isotermitici della durata di 1 h e temperature tipicamente non superiori ai 400 °C, benché gli effetti di *ordinamento a lungo raggio* (ricristallizzazione) appaiano trascurabili sino a 480 °C (inizio della 1^a cristallizzazione). E' quindi probabile che effetti di riarrangiamento e *ordinamento locale* della struttura giochino un ruolo importante nell'evoluzione delle proprietà magnetiche a temperature medio-basse comprese tra 400 e 500°C. La selettività chimica e la sensibilità locale fanno dello XAS lo strumento ideale per evidenziare le modifiche strutturali a corto raggio in funzione del trattamento termico e correlarle con l'evoluzione delle proprietà magneto-meccaniche.

Le misure preliminari effettuate recentemente sulla linea GILDA alla soglia K del Fe mostrano, già a $T = 450$ °C un incontestabile effetto di riordinamento della struttura locale del Fe da una fase essenzialmente amorfa verso una fase Fe-fcc che conferma il ruolo della formazione di nanocristalli nell'abbassare la permeabilità magnetica e l'accoppiamento magnetico prima della effettiva cristallizzazione.

[1] L. Lanotte, V. Iannotti, M. Muller, J. Appl. Electr, Mech. 10 215-220 (1999)

[2] L. Lanotte et al. , Nanostruct. Mater. 11, 805-811 (1999)

[3] L. Lanotte, G. Ausanio, M. Carbucicchio, V. Iannotti, M. Muller, J. Magn. Mater. 215-216, 276-279 (2000)

Studio EXAFS di strutture artificiali di cuprati

G.Balestrino*, S. Lavagna, P.G. Medaglia, P. Orgiani, G. Pasquini,
G. Petrocelli, A. Tebano

* INFN / Università di Roma "Tor Vergata"
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Fisiche ed Energetiche
Via di Tor Vergata 110 – 00141 Roma

I recenti sviluppi nelle tecniche di deposizione di film ultra-sottili hanno consentito importanti risultati nel campo della deposizione di superreticoli e strutture artificiali di ossidi complessi. In particolare la tecnica di fotodeposizione laser (PLD) è stata recentemente utilizzata per crescere strutture artificiali di ossidi dielettrici, magnetici, metallici e superconduttori ad alta temperatura critica. Scopo comune di queste attività è stato il tentativo di ottimizzare le proprietà fisiche di interesse di questi materiali attraverso modifiche mirate nella struttura cristallografica.

Nel caso degli ossidi superconduttori, risultati molto interessanti sono stati ottenuti per i superreticoli $(\text{BaCuO}_2)_n/(\text{CaCuO}_2)_m$: T_c confrontabile con quella del composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e moderata anisotropia. Le proprietà strutturali medie di questi superreticoli sono state studiate nel dettaglio tramite diffrazione di raggi X. Sfortunatamente le proprietà superconduttive di queste strutture artificiali dipendono criticamente, così come nei cuprati convenzionali, dalla presenza di un modesto eccesso di atomi di ossigeno nella struttura difficilmente rilevabile tramite diffrazione di raggi X. Allo scopo quindi di chiarire il meccanismo di drogaggio, è stato effettuato uno studio EXAFS dei superreticoli $(\text{BaCuO}_2)_n/(\text{CaCuO}_2)_m$. Si è così potuto evidenziare la presenza di extra atomi di ossigeno nei piani del bario, dimostrando così che i blocchi BaCuO_{2+x} svolgono il ruolo di strati "riserva di carica" mentre i blocchi CaCuO_2 sono gli strati "superconduttori".

Struttura e proprietà di magneto-trasporto in manganiti drogate

C. Meneghini^{1,3}, C. Castellano², S. Mobilio^{3,4}, A. Kumar⁵, D. D. Sarma⁵

¹ INFM-GILDA c/o ESRF, BP 200, F-30040 Grenoble, France

² Università degli studi di Roma La Sapienza, Ple Aldo Moro 1, 00100 Roma

³ Dip. Di Fisica 'E. Amaldi', Università di Roma 3, Via della vasca Navale 181, Roma

⁴ LNF-INFN, Via E. Fermi 44, I-00044 Frascati

⁵ Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India

In seguito alla scoperta degli effetti di 'magneto-resistenza colossale' (CMR) [1], le manganiti di terre rare drogate con metalli divalenti si sono trovate al centro di un'attenzione senza precedenti sia per le importanti applicazioni pratiche (ad esempio nel campo della sensoristica) sia per la ricchezza e la varietà della fisica coinvolta nei fenomeni CMR. Le teorie sviluppate per spiegare questi fenomeni si sono andate via via arricchendo e complicando in seguito alla scoperta [2] che il meccanismo del Doppio Scambio (DE) non è sufficiente, da solo, per spiegare anche le proprietà più semplici di questi sistemi. L'inclusione dell'accoppiamento elettrone-fonone [2], variabile in funzione della temperatura, migliora l'accordo della teoria con esperienza ma non è ancora sufficiente per un'interpretazione esauriente dei fenomeni CMR [3].

In questo studio presentiamo i risultati di un'analisi EXAFS dettagliata effettuata alla soglia K del Mn su una serie di campioni $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in funzione della concentrazione. Lo studio della struttura locale del manganese in funzione della temperatura ($77 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$) dimostra la progressiva riduzione dell'accoppiamento elettrone-fonone passando dalla fase isolante-paramagnetica alla fase metallica-ferromagnetica in accordo con un modello di parziale delocalizzazione dei portatori di carica. Una serie di misure effettuate in funzione del campo magnetico applicato ($H=0, 1.1 \text{ T}$) mostrano, inoltre, che l'applicazione di un campo magnetico riduce le distorsioni locali nell'intorno del Mn. Questo implica un effetto diretto del campo magnetico sull'interazione elettrone-fonone e suggerisce accoppiamento tra spin e reticolo legato alla presenza di polaroni magnetici [4].

[1] R. von Helmholt *et Al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).

[2] A. J. Millis *et Al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).

[3] S. Yunoki *et Al.*, Science, **283**, 2034(1999).

[4] J. M. de Teresa *et Al.*, Nature, **386**, 256 (1997).

Evoluzione strutturale del tessuto osseo nello stadio fetale

S. Nuzzo¹, F. Peyrin¹, C. Meneghini^{2,3}, S. Mobilio^{3,4}

¹ ESRF, BP 200, F-30040 Grenoble, France

²INFM-GILDA c/o ESRF, BP 200, F-30040 Grenoble, France

³Dip. Di Fisica 'E. Amaldi', Università di Roma 3, Via della vasca Navale 181, Roma

⁴LNF-INFN, Via E. Fermi 44, I-00044 Frascati, Italy

Lo studio dei processi di ossificazione nelle fasi iniziali della crescita scheletrica è importante per capire lo sviluppo dell'apparato scheletrico e queste informazioni sono essenziali nello studio di patologie dell'apparato scheletrico e per lo sviluppo di terapie adeguate.

Presentiamo qui i risultati preliminari di uno studio effettuato combinando misure di diffrazione di raggi X (XRD) con misure di microtomografia a raggi X (μ CT) su una serie di campioni di ossa umane prelevate nello stadio fetale. L'impiego combinato di queste due tecniche, in larga misura complementari, ha messo in evidenza e quantificato alcuni parametri importanti della crescita ossea. In particolare le misure di μ CT hanno fornito informazioni originali su scala micrometrica evidenziando una struttura più compatta e una maggiore densità di strutture fini nell'osso *giovane* rispetto all'osso adulto. Le misure di XRD hanno fornito informazioni sulla struttura cristallografica e composizione (scala nanometrica) dell'osso mostrando come, anche allo stadio fetale, la parte minerale del tessuto osseo sia formata principalmente da Idrossiapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$). L'analisi dei diffrattogrammi ha permesso inoltre di determinare la dimensione dei cristalliti, che risultano in media più piccoli rispetto all'adulto, e la composizione, da cui risulta un contenuto di Ca sensibilmente ridotto rispetto all'adulto. I dati di XRD in funzione dell'età, in fine, dimostrano la crescita dei cristalliti di Idrossiapatite e un aumento nel contenuto di Ca verso i valori attesi nell'adulto.

Questi risultati permettono di ipotizzare un modello per l'evoluzione del tessuto osseo che implica da un lato la formazione di nuove strutture (accrescimento) da un precursore amorfo (cartilagini), dall'altro l'assestamento delle strutture (trabecole) formate sia dal punto di vista strutturale, mediante la crescita e/o stabilizzazione dei cristalliti, sia dal punto di vista chimico, tramite l'aumento del contenuto di Ca.

Dehydration mechanism in zeolites: recent results on bikitaite and future prospects

G. Vezzalini^a, O. Ferro^a, S. Quartieri^b, A. Gualtieri^a, G. Cruciani^c

^aDip. di Scienze della Terra, Università di Modena e Reggio Emilia, giovanna@unimo.it

^bDipartimento di Scienze della Terra, Università di Messina

^cIstituto di Mineralogia, Università di Ferrara

Zeolites are framework silicates used as catalysts, selective adsorbers and ionic exchangers in many industrial applications. The detailed knowledge of their thermal stability and of the thermal induced structural transformations have been object of a systematic investigation because the dehydration mechanism is of fundamental importance for their industrial applications. The present research regards the dehydration process of bikitaite studied through time resolved in-situ powder diffraction. Bikitaite [Li (AlSi₂O₆) H₂O, s.g. P1] is a rare zeolite with a high framework density and 100% Li as extraframework cations. Its topology is characterized by sheets of tetrahedra forming a hexagonal tiling connected by pyroxene chains to form a triclinic structure. In this way non-crossing channels, delimited by 8-membered rings, develop perpendicular to the sheets. Li cations are coordinated to three framework and one water molecule oxygens. The water molecules are hydrogen bonded to each other and form a peculiar one dimensional chain, parallel to the channel direction; no hydrogen bonds have been found between water and framework. Recent studies on the bikitaite system [1] have demonstrated that the water chain system develops a permanent dipole parallel to the channel direction and that rotational motion of water molecules can be excluded, indicating a high rigidity and stability of the chains. The study of the thermal stability of this system is of great interest relatively to the use of this microporous material in the production of low dimensionality systems in a confined medium.

The experiments have been carried out at ESRF (GILDA CRG), where a translating imaging plate for time and temperature resolved experiments has been developed. Sample heating has been obtained using a hot stream gas flow. Powder samples have been loaded in a quartz capillary and mounted on a standard goniometer head, which is mounted on the ϕ axis of the diffractometer. Sample spinning was used to optimize the powder averaging. The heating rate was 4.7°/min from 30 up to 800°C. External standard LaB₆ was used to calibrate the wavelength ($\lambda = 0.9534$). Diffraction patterns with maximum $\sin\theta/\lambda = 0.48$ were collected on the image plate (translation rate 180/165 mm/min, channels increment 25 pixels). 81 powder patterns suitable for Rietveld refinement were obtained by channel integration width = 25 pixel. The two-dimensional images have been digitalized into 2 θ -scan with the FIT2D software [2]. The cell parameters and the structural features have been obtained using Rietveld method using GSAS package [3]. The following results have been obtained: 1) the bikitaite cell volume undergoes variation smaller than 1%; 2) complete dehydration is obtained at about 450°C; 3) the dehydration process begins at about 100°C and affects initially only O27 water site; 4) at about 250°C also O17 water site begins to depopulate and the 8-membered ring gets more circular to allow the water diffusion; 5) the Li cation, up to complete dehydration, maintains the original position in the channels.

In the next future we intend to study the thermal behaviour of zeolites tschernichite and boggsite from Antarctica. Tschernichite [4] is the natural counterpart of one of the most important zeolite used as heterogeneous catalyst, the synthetic zeolite Beta. The main differences between natural and synthetic phase are the Al content, which is higher in the former, and the extraframework content. Since these factors are related to the catalytic activity of the material, there is now a great effort to synthesize a new beta-phase with a tschernichite composition. Recently, we have found tschernichite in Antarctica [5] and have resolved the structure of the two polytypes which contribute to the structure of both natural and synthetic phases [6]. We intend to perform the in-situ dehydration study on the natural materials. The second Antarctica zeolite of interest for this project is boggsite [5,7]. This zeolite, which synthetic counterpart has never been produced, is otherwise of interest for the industry since its framework is characterized by a three-dimensional system of very large intersecting channels, which could host complex organic molecules. The thermal behaviour of this zeolite is also unknown.

[1]Fois, E., Tabacchi, G., Quartieri, S. and Vezzalini, G. (1999) *J.Chem.Phys.*, **111**, 355.

[2]Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N. and Hausermann, D. (1996) *High Press. Res.*, **14**, 235.

[3]Larson, A.C. and Von Dreele, R.B., GSAS General structure analysis system, Report LAUR (1994) 86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico.

[4]Smith, J.V., Pluth, J.J., Boggs, R.C. and Howard, D.G. (1991) *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, 363.

[5]Galli, E., Quartieri, S., Vezzalini, G. and Alberti, A. (1995) *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1029.

[6]Alberti, A., Cruciani, G., Galli, E., Merlino, S., Millini, R., Quartieri, S., Vezzalini, G. and Zanardi, S. XIII International Zeolite Conference. 8-13/7/2001, Montpellier (France) accepted abstract.

[7]Pluth, J.J. and Smith, J.V. (1990) *Am.Mineral.*, **75**, 501.

EXAFS study of the active-site of Cu,Zn *P. leiognathi* superoxide dismutase.

Solari P.L.¹, Stroppolo M. E.², Nuzzo S.³, Mobilio S.^{1,4}, Desideri A.²

1 GILDA CRG, ESRF, Grenoble, France.

2 INFN and Department of Biology, University of Rome "Tor Vergata", Rome, Italy.

3 ESRF, Grenoble, France.

4 INFN and Department of Physics, University of Rome "Roma Tre", Rome, Italy.

In questa comunicazione verra' riportato lo stato dell'arte dello studio del rame di superossido dismutasi di origine procariotica ed eucariotica. Tale studio permette di evidenziare che quando il rame e' allo stato ridotto il metallo presenta una stessa coordinazione nelle due classi di proteine, mentre quando il rame e' allo stato ossidato una molecola di acqua ad una maggiore distanza dal metallo deve essere presa in considerazione nella proteina di origine procariotica per poter adeguatamente interpretare il segnale EXAFS.