

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione di film sottili polimerici multifasici tramite tecniche di riflettività di neutroni e raggi X



Relatrice

Prof.ssa Alessandra Vitale

Co-relatrice

Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni

Candidata

Margaux Zollo

Marzo 2021

Indice

Abstract	VI
Lista delle figure	VII
Lista delle tabelle	IX
Introduzione	1
1 Copolimeri fluorurati a base perfluoropolietere	3
1.1 <i>Polimeri fluorurati</i>	3
1.1.1 Proprietà.....	3
1.2 <i>Perfluoropolietere</i>	6
1.2.1 Applicazioni dei perfluoropolietere.....	8
1.3 <i>Segregazione superficiale</i>	9
1.4 <i>Copolimeri metacrilici contenenti strutture perfluoropolieteree</i>	11
1.4.1 Sintesi dei copolimeri.....	11
1.4.2 Caratterizzazione dei copolimeri	12
2 Riflettività di raggi X e dei neutroni	15
2.1 <i>Considerazioni generali</i>	15
2.2 <i>Convenzioni e formule di base</i>	15
2.2.1 Equazione d'onda	16
2.2.2 Intensità, corrente e flusso.....	18
2.3 <i>Riflettività dei raggi X</i>	19
2.3.1 Considerazioni generali.....	19
2.3.2 Descrizione classica: Scattering di Thomson da un elettrone libero.....	20
2.3.3 Descrizione classica: Scattering di Thomson di un atomo dall'elettrone, scattering di Rayleigh	21
2.3.4 Intensità riflessa da una superficie idealmente liscia	22
2.4 <i>Riflettività dei neutroni</i>	29
2.4.1 Introduzione.....	29
2.4.2 Equazione di Schrödinger	30
2.4.3 Interazione Neutroni – Materia.....	30
2.4.4 Riflettività su sistemi non magnetici.....	32
2.4.5 Indici ottici per i neutroni.....	32
2.4.6 Angolo critico di riflessione totale.....	33
2.4.7 Riflessione su un mezzo omogeneo	34
3 Tecniche di analisi di riflettività	37
3.1 <i>Modello di fitting dei dati di riflessività per un mezzo stratificato</i>	37
3.2 <i>Metodi di determinazione dei parametri</i>	39
3.2.1 Ottimizzazione genetica	39

3.2.2	Algoritmo di ottimizzazione di Levenberg-Marquardt	40
4	Parte sperimentale	43
4.1	<i>Copolimeri fluorurati</i>	43
4.2	<i>Preparazione dei film tramite spin-coating</i>	43
4.3	<i>Misure di riflettività a raggi X</i>	44
4.4	<i>Misure di riflettività di neutroni</i>	45
4.5	<i>Analisi di riflettività di raggi X e di neutroni</i>	45
5	Risultati e discussione	47
5.1	<i>Modello monolayer</i>	47
5.1.1	Presentazione dei risultati.....	47
5.1.2	Confronto tra i diversi campioni.....	50
5.2	<i>Modellazioni Bilayer</i>	53
5.2.1	Presentazione dei risultati.....	54
5.2.2	Confronto tra i diversi campioni.....	62
	Conclusioni e prospettive	67
	Bibliografia	69
	Appendice	LXXII
	Ringraziamenti	LXXVI

Abstract

Per l'utilizzo di rivestimenti polimerici, una delle proprietà più importanti ai fini applicativi è l'energia superficiale. Una bassa energia superficiale, infatti, permette di ottenere superfici antiaderenti e idro- e/o oleo- repellenti. In questo campo è grande l'interesse per i materiali perfluoropolietteri (PFPE), polimeri fluorurati a struttura eterea che presentano eccezionali proprietà superficiali oltre ad una grande stabilità chimica e termica. La presenza del legame etereo, inoltre, conferisce elevata flessibilità alla struttura e facilita la processabilità. La problematica che nasce con l'utilizzo di polimeri fluorurati è la debole adesione, conseguenza delle ridotte forze intermolecolari che questo tipo di componenti presentano. Diversi studi hanno illustrato come l'utilizzo di copolimeri parzialmente fluorurati sia promettente. Infatti, grazie ad una spontanea segregazione di fase, le catene fluorurate si dispongono sulla superficie del rivestimento permettendo di conservare le caratteristiche superficiali dei composti fluorurati, mentre le catene non fluorurate si posizionano a contatto con il substrato garantendo al film una buona adesione.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati studiati film sottili ottenuti tramite spin coating di diversi copolimeri casuali di metilmetacrilato (MMA) e PFPE metacrilati, che differiscono a seconda della struttura e del peso molecolare. I film sottili sono stati caratterizzati tramite analisi di riflettività di neutroni (NR) e di raggi X (XRR). Il lavoro di tesi è consistito nel modellizzare i dati di NR e XRR tramite tecniche di inversione non lineare, per stimare e confrontare i valori di spessore, rugosità e densità di scattering dei diversi campioni. È stato utilizzato sia un modello di tipo monostrato, che considera il film copolimerico come uniforme, sia un modello di tipo bistrato, che considera la segregazione superficiale delle catene fluorurate PFPE del copolimero. I risultati delle modellazioni hanno permesso di mettere in luce le differenze tra i valori ottenuti con le due diverse tecniche di caratterizzazione (NR e XRR). Inoltre si è studiato l'effetto della struttura del monomero PFPE, della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning e della presenza di un trattamento termico sui valori di spessore e rugosità dei film sottili.

Lista delle figure

Figura 1.1: Concetto di tensione superficiale (Thomas, 2002).....	4
Figura 1.2: Angolo di contatto (Thomas, 2002).	5
Figura 1.3: Angoli di contatto teorici per l'acqua (—) e l'esadecano (---) su PTFE, FA, e nylon-6,6 (Thomas, 2002).....	5
Figura 1.4: Fenomeno di segregazione superficiale.....	9
Figura 1.5: Angolo di contatto statico con l'acqua di copolimeri epossidici contenenti piccole quantità di PFPE, misurato sia sul lato aria che sul lato vetro del rivestimento, in funzione della concentrazione del monomero fluorurato. Gli inserti sono immagini di gocce d'acqua depositate sugli strati (Trusiano, et al., 2019_A).....	10
Figura 1.6: Rappresentazione schematica della reazione di copolimerizzazione. (PFPE= catena perfluoroetere) (Bongiovanni, et al., 2012).....	11
Figura 2.1: definizione della lunghezza di scattering $b(\hat{\mathbf{u}})$ e della sezione trasversale differenziale di scattering $d\sigma/d\Omega(\hat{\mathbf{u}})$. L'onda piana incidente è $A_{in}e^{-ik.r}$ e l'onda dispersa è $A_{in}(\mathbf{b}(\hat{\mathbf{u}})/OM)e^{-ikOM}$. Quest'ultima espressione fornisce un flusso nel cono OM. La lunghezza di scattering e la sezione trasversale differenziale nella direzione di $\hat{\mathbf{u}}$ sono, rispettivamente, $b(\hat{\mathbf{u}})$ e $ b(\hat{\mathbf{u}}) ^2$ (de Bergevin, 2009).....	19
Figura 2.2: Direzioni delle polarizzazioni incidenti e disperse (de Bergevin, 2009).....	20
Figura 2.3: Rifrazione della luce all'interfaccia tra due mezzi con indice di rifrazione rispettivamente n_1 ed n_2 . Un raggio di luce incidente I viaggia dal mezzo 1 al mezzo 2, creando un angolo di incidenza i con normale N. Attraversa l'interfaccia e viaggia nel mezzo 2 come raggio rifratto T, con un angolo di rifrazione t ed una normale N al mezzo 2. Considerando che la velocità della luce è più piccola nel mezzo 2, l'angolo di rifrazione t è più piccolo dell'angolo incidente i (Okoroanyanwu, 2020).....	25
Figura 2.4: Riflessione e rifrazione di un'onda incidente polarizzata lungo y che viaggia nel piano xy di incidenza xOz (Gibaud & Vignaud, 2009).	26
Figura 2.5: Rappresentazione schematica della misura della riflettività neutronica con il fascio di neutroni incidenti sulla superficie e riflessi con un angolo θ_1 rispetto alla superficie. L'angolo θ_2 è l'angolo di rifrazione. Il campione è in questo caso un film uniforme di spessore d (Brundle, et al., 1992).....	29
Figura 2.6: Intensità riflessa come funzione di q_z per un substrato di silicene (a $\lambda = 0.4$) (Fermon, et al., 2009).	35
Figura 3.1: Rappresentazione del piano medio della superficie ed indicazioni relative alla coordinata Z (Nevot & Croce, 1980).....	37
Figura 3.2: Riflessione a partire da un mezzo stratificato (Nelson, 2006).....	38
Figura 3.3: Pseudocodice dell'algoritmo genetico classico (Katoch, et al., 2020).	40
Figura 3.4: Algoritmo di Levenberg-Marquardt dei minimi quadrati non lineare (Lourakis, 2005).....	42
Figura 4.1: Formula di struttura dei copolimeri fluorurati (PFPE indica la catena fluorurata con struttura Cl, Y o Z) (Bongiovanni, et al., 2012).....	43

Figura 5.1: Effetto della struttura del monomero fluorurato sullo spessore per i campioni a concentrazione di polimero nella soluzione di spinning di 0,2% w/v.....	51
Figura 5.2: Effetto della struttura del monomero fluorurato sullo spessore per i campioni a concentrazione di polimero nella soluzione di spinning 0,5% w/v.....	51
Figura 5.3: Effetto della struttura del monomero fluorurato sulla rugosità del campione per i campioni ottenuti con concentrazione di monomero nella soluzione di spinning di 0,2% w/v (a), e 0,5% w/v (b).....	52
Figura 5.4: Effetto del trattamento termico sui film polimerici; i dati sono ottenuti da modellazioni NR.....	52
Figura 5.5: Effetto della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sullo spessore (a) e sulla rugosità (b) dei film polimerici; i dati sono ottenuti da modellazioni NR.	53
Figura 5.6: Rappresentazione schematica del modello bilayer e del fenomeno di segregazione superficiale del copolimero. Viene riportata anche la numerazione dei due strati.	53
Figura 5.7: Finestra relativa al database per le densità di scattering con esempio di calcolo (Nelson, 2006).....	56
Figura 5.8: Rappresentazione dell'effetto della struttura della catena fluorurata sull'ampiezza dello spessore (1) (a) e dello spessore (2) (b) per i campioni ottenuti con concentrazione di polimero nella soluzione di spinning di 0,2 % w/v e che non hanno subito trattamento termico.	63
Figura 5.9: Rappresentazione dell'effetto della struttura della catena fluorurata sull'ampiezza dello spessore (1) (a) e dello spessore (2) (b) per i campioni ottenuti con concentrazione di polimero nella soluzione di spinning di 0,5 % w/v e che non hanno subito trattamento termico.	63
Figura 5.10: Effetto del trattamento di annealing sugli spessori dello strato (1) esterno (a) e dello strato (2) interno (b).....	64
Figura 5.11: Effetto del trattamento di annealing sulla rugosità dello strato (2).....	65
Figura 5.12: Effetto della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sullo spessore dello strato (1) esterno (a) e dello strato (2) a contatto con il substrato (b).....	65
Figura 5.13: Effetto della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sulla rugosità dello strato (2) a contatto con il substrato.....	66
Figura 6.1: Esempio di crossover a singolo punto.	LXXIII
Figura 6.2: Esempio di crossover a 2 punti.	LXXIII
Figura 6.3: Esempio di crossover uniforme.....	LXXIV
Figura 6.4: Esempio di crossover parzialmente ordinato.	LXXIV
Figura 6.5: Esempio di crossover ciclico.	LXXV

Lista delle tabelle

Tabella 1.1: Esempi di fluidi PFPE (Hoshino & Morizawa, 2016).	7
Tabella 1.2: Formule di struttura e temperature di transizione vetrosa (T_g) dei PFPE (Hoshino & Morizawa, 2016).	8
Tabella 1.3: Proprietà fisico-chimiche dei copolimeri MMA-PFPE (Bongiovanni, et al., 2012).	12
Tabella 4.1: Descrizione dei campioni e delle condizioni di spin-coating utilizzate per la preparazione dei film sottili.	44
Tabella 5.1: Risultati delle modellazioni monostrato con parametri liberi.	47
Tabella 5.2: Risultati delle modellazioni per il calcolo della rugosità del substrato di silicio.	48
Tabella 5.3: Risultati delle modellazioni monostrato con la rugosità del substrato fissata.	48
Tabella 5.4: Risultati per le modellazioni per valutare l'effetto del trattamento termico sulla rugosità dei film polimerici.	49
Tabella 5.5: Risultati delle modellazioni monolayer con rugosità del film fissata al valore ottenuto dalle modellazioni dei dati XRR.	50
Tabella 5.6: Risultati delle modellazioni bilayer con i parametri liberi.	54
Tabella 5.7: Risultati delle modellazioni realizzate fissando la rugosità del substrato di Si e la rugosità dello strato (1) a contatto con l'aria al valore ottenuto con il monolayer	55
Tabella 5.8: Numero e natura degli elementi chimici che compongono i 3 monomeri fluorurati	57
Tabella 5.9: Risultati relativi alle densità di scattering dei comonomeri fluorurati.	57
Tabella 5.10: Coefficienti stechiometrici per la parte MMA dei copolimeri aventi le tre catene fluorurate Cl, Y e Z.	59
Tabella 5.11: Risultati di densità di scattering per lo strato acrilato a contatto con il substrato.	59
Tabella 5.12: Risultati per le modellazioni a parametri fissati.	59
Tabella 5.13: Risultati delle modellazioni realizzate con il fitting Genetico + LM.	60
Tabella 5.14: Coefficienti stechiometrici associati alle catene PFPE senza il gruppo UMA e valori delle densità di scattering di neutroni e di raggi X con e senza il gruppo. Viene riportato anche il valore assoluto della differenza tra le due.	61
Tabella 5.15: Risultati delle modellazioni ottenute fissando la densità di scattering ottenuta rimuovendo il gruppo metacrilico dalla catena fluorurata messi a confronto con i valori ottenuti precedentemente considerando la presenza del gruppo nella catena.	61

Introduzione

Le nuove tecnologie si fondano spesso su materiali con proprietà superficiali controllate. In particolare, spesso si utilizzano rivestimenti polimerici, deposizioni superficiali che sono applicabili a moltissime tipologie di oggetti che hanno lo scopo di fornire al materiale caratteristiche funzionali aggiuntive per migliorarne la performance. Una delle proprietà chiave è l'energia superficiale. I rivestimenti a bassa energia superficiale trovano infatti applicazione in diversi campi: nel trattamento della pelle e nel tessile, per la capacità di questo tipo di materiali di repellere sia l'acqua che l'olio; come lubrificanti in mezzi magnetici ed in sistemi micromeccanici per il loro basso attrito; poiché hanno bassa adesione possono agire come materiali di rilascio o materiali antiaderenti; poiché sono generalmente biocompatibili possono essere utilizzati come biomateriali. Molte soluzioni hanno inoltre anche le caratteristiche necessarie per essere considerate adatte al contatto con gli alimenti e questo ne ha permesso un notevole sviluppo.

Uno degli approcci più utilizzati per ridurre l'energia superficiale di una qualsiasi superficie è l'introduzione di atomi di fluoro all'interno della struttura molecolare idrocarburica del rivestimento, ottenendo quindi un rivestimento fluorurato. Il legame C-F che si ottiene è infatti un legame ad altissima energia che conferisce al sistema proprietà superficiali eccezionali ed una grande stabilità chimica e termica. All'interno della classe dei materiali fluorurati, è grande l'interesse per la famiglia dei perfluoropolietteri (PFPE), polimeri fluorurati a struttura eterea che, proprio grazie alla presenza di questo particolare legame, presentano elevata flessibilità e mobilità da cui deriva una più semplice processabilità. I PFPE sono principalmente utilizzati come fluidi lubrificanti, termovettori o solventi in applicazioni di alta tecnologia, ma se opportunamente funzionalizzati trovano applicazione anche come film di rivestimento.

La problematica che si pone quando si vuole utilizzare un rivestimento fluorurato di tipo PFPE è quella dell'adesione. Infatti, a causa delle scarse forze intermolecolari che derivano dall'elevata forza del legame C-F, risulta complessa la deposizione di uno strato polimerico su di un qualsiasi substrato. Molteplici studi hanno illustrato come l'utilizzo di rivestimenti parzialmente fluorurati sia promettente. Infatti, grazie ad una spontanea segregazione di fase, le catene fluorurate si dispongono sulla superficie del rivestimento permettendo di conservare le caratteristiche superficiali dei composti fluorurati, mentre le catene non fluorurate si posizionano a contatto con il substrato garantendo al film una buona adesione.

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati studiati film sottili ottenuti tramite spin coating di diversi copolimeri casuali di metilmetacrilato (MMA) e PFPE metacrilati, che differiscono a seconda della struttura, del peso molecolare e del contenuto di fluoro. I film sottili sono stati caratterizzati tramite analisi di riflettività di neutroni (NR) e di raggi X (XRR).

Il lavoro di tesi è consistito nel modellare i dati di NR e XRR tramite le tecniche di inversione ed ottimizzazione non lineare implementate nel software *Motofit* di *Igor Pro (wavemetrics)*, allo scopo di stimare e confrontare i valori di spessore, rugosità e densità di scattering nei diversi campioni analizzati. Data una curva sperimentale di riflettività in funzione del vettore di scattering ed a partire da valori di primo tentativo, il programma esplora vettori di soluzioni diverse al fine di trovare il gruppo di valori che meglio permette di approssimare la curva sperimentale.

È stato utilizzato sia un modello di tipo monostrato, che considera il film copolimerico come uniforme, sia un modello di tipo bistrato, che considera la segregazione superficiale delle catene fluorurate PFPE del copolimero. I risultati delle modellazioni hanno permesso di mettere in luce le differenze tra i valori ottenuti con le due diverse tecniche di caratterizzazione (NR e

XRR). Inoltre, si è studiato l'effetto della struttura del monomero PFPE, della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning e della presenza di un trattamento termico sui valori di spessore e rugosità dei film sottili.

I primi tre capitoli riassumono la letteratura di riferimento che riguarda i materiali considerati nel lavoro e le tecniche di caratterizzazione utilizzate. Nel primo capitolo vengono introdotti i polimeri fluorurati e le loro proprietà, con un focus sulla famiglia dei perfluoropolietere e dei copolimeri metacrilici contenenti strutture perfluoropolieteree. Viene spiegato il fenomeno di segregazione superficiale caratteristico di questa classe di materiali ed esplicitato il metodo di preparazione e caratterizzazione dei copolimeri. Nel secondo capitolo invece vengono illustrate le teorie che sono alla base delle procedure sperimentali per la misura di riflettività di neutroni e di raggi X.

Il capitolo 3 descrive le tecniche di analisi dei dati e quindi esplicita le formule matematiche e gli algoritmi su cui si basano i metodi di modellazione teorica dei dati. Prima viene descritto il modello di inversione dei dati sperimentali e poi i metodi per la determinazione dei parametri. Si passa poi alla descrizione delle fasi sperimentali: nel quarto capitolo si riassumono infatti le procedure di ottenimento dei film sottili per spin-coating e vengono raccolte le caratteristiche e i parametri degli strumenti utilizzati nel processo di spinning e nelle fasi di analisi di riflettività.

L'ultimo capitolo infine raccoglie i risultati delle modellazioni. Si ha una divisione in due sezioni, una che riguarda le modellazioni monostrato e una per il modello a due strati. Per ogni sezione poi, una prima parte riguarda le diverse fasi di modellazione che hanno portato poi all'ottenimento dei risultati finali, una seconda invece riguarda il confronto dei risultati considerando i tre effetti di struttura, concentrazione di polimero ed effetto di un trattamento termico.

1 Copolimeri fluorurati a base perfluoropolietere

1.1 Polimeri fluorurati

Nella chimica del fluoro, lo studio del legame C-F ha permesso di approfondire le conoscenze sulle proprietà fisiche e le reattività chimiche dei composti carboniosi fluorurati. L'estrema elettronegatività permette infatti all'atomo di fluoro (valore di elettronegatività di 3,98 nella scala Pauling) di attrarre gli elettroni nel legame con il carbonio ottenendo un legame fortemente polarizzato che ha un elevato carattere ionico (Sansotera, et al., 2017). Gli elettroni risultano quindi strettamente legati all'atomo di fluoro e non possono essere polarizzati da un campo elettrico esterno (Lombardi, 2001) (Thomas, 2002).

L'atomo di fluoro ha dimensioni maggiori rispetto a quello di idrogeno ($H = 1,20 \text{ \AA}$; $F = 1,47 \text{ \AA}$) ma è abbastanza piccolo da poter essere sostituito ad esso senza generare ingombro o creare distorsioni nella geometria del sistema. È quindi potenzialmente possibile ottenere un'ampia varietà di prodotti fluorocarburi per sostituzione degli atomi di idrogeno degli idrocarburi con atomi di fluoro (Lombardi, 2001). Le proprietà di questi prodotti saranno strettamente legate alla presenza del legame C-F ed alle sue caratteristiche.

Grazie alla sostituzione degli atomi di idrogeno con fluoro, anche il numero potenzialmente ottenibile di polimeri contenenti fluoro è vasto. Sono stati ad esempio incorporati gruppi fluorurati in poliesteri e poliammidi spesso con lo scopo di aumentarne la stabilità termica o abbassarne la costante dielettrica o l'energia superficiale. Alcuni di questi, con le rispettive caratteristiche, vengono dettagliatamente descritti in (Feiring, 2001).

I tipi di prodotti che si possono ottenere per introduzione dell'atomo di fluoro in una struttura chimica sono complessivamente appartenenti a due categorie:

- 1) i fluoropolimeri, ovvero polimeri basati su monomeri altamente fluorurati. Sono materiali costituiti principalmente da legami C-F ed includono esempi come quello del PTFE (politetrafluoroetilene);
- 2) composti chimici contenenti il gruppo perfluoroalchilico, $F(CF_2)_n$ con $n = 4 - 18$, che vengono anche indicati con l'acronimo FA che deriva dal gruppo caratteristico. Questi ultimi contengono un quantitativo minore di legami C-F e spesso esistono come derivati di altre classi di molecole.

Le proprietà di queste due classi di composti sono descritte nella sezione successiva e nella maggior parte dei casi sono le stesse; ci sono però alcune caratteristiche che possono risultare differenti.

Poiché i fluorocarburi sono generalmente più costosi rispetto ai corrispondenti idrocarburi, vengono preferiti esclusivamente quando sono necessarie caratteristiche che non possono essere ottenute tramite altri materiali e che li rendono unici rispetto agli omologhi idrocarburi. Generalmente le caratteristiche richieste sono: la capacità di schermare sostanze come acqua ed olio (idro- ed oleo- repellenza), il potere lubrificante, la bassa costante dielettrica e l'inerzia chimica e termica (Thomas, 2002).

1.1.1 Proprietà

La volatilità dei fluorocarburi è sorprendentemente simile a quella dei corrispondenti idrocarburi nonostante la notevole crescita di peso molecolare (la massa atomica dell'atomo di fluoro è 19 uma, paragonata a quella dell'idrogeno di 1 uma) (Chambers, 2004). Questo è indice della presenza di forze intermolecolari molto basse nei sistemi fluorurati a loro volta legate alla bassa polarizzabilità associata al legame C-F, come riportato anche da Thomas (2002).

Conseguenza della bassa polarizzabilità del legame sono anche le basse costanti dielettriche che caratterizzano i fluoropolimeri, spesso scelti per fornire al materiale proprietà elettriche favorevoli.

Il legame che risulta tra l'atomo di fluoro e quello di carbonio è poi più forte di qualsiasi altro legame C-X. L'energia di dissociazione del legame (circa 545 kJ/mol) è più alta di quella del legame C-H e questo spiega la stabilità chimica, termica e fotochimica dei composti fluorurati rispetto agli analoghi idrocarburici. L'elevata energia di questo legame comporta anche altre importanti proprietà, come la bassa solubilità, il basso attrito, il basso indice di rifrazione (Sansotera, et al., 2017). In più, la presenza del fluoro sulla catena idrocarburica rafforza anche i legami C-C. Guardando infatti all'energia del legame tra gli atomi di carbonio dell'etano, questa risulta essere 368 kJ/mol, per il perfluoroetano invece il valore è sensibilmente più alto (406 kJ/mol) (Lombardi, 1997).

Un'altra conseguenza delle basse forze intermolecolari è la bassa tensione superficiale. Questa è una proprietà che descrive la spesa energetica, in termini di variazione di energia libera, necessaria per ottenere un aumento di area superficiale. La schematizzazione del processo può essere osservata nella **Figura 1.1**. A partire da una condizione di equilibrio, l'area superficiale viene aumentata per "stiramento" della superficie (A). Questo ingrandimento farà sì che nuove molecole dal bulk del sistema debbano raggiungere la zona di interfaccia (B). Il sistema allora tornerà allo stato di equilibrio quando le nuove molecole arrivate si saranno posizionate come allo stato originario (C).

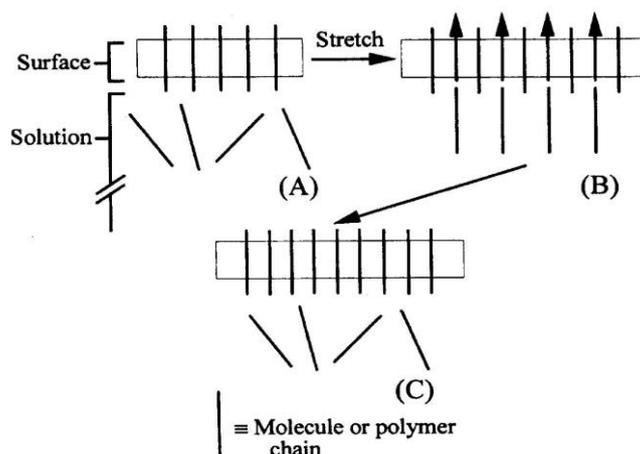


Figura 1.1: Concetto di tensione superficiale (Thomas, 2002).

L'effetto repulsivo nei confronti di sostanze come acqua ed olio è una caratteristica legata ad osservazioni macroscopiche basate sull'angolo di contatto. L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica caratteristica di una superficie e descritta dall'angolo che si forma dall'incontro tra un'interfaccia liquido-vapore ed un'interfaccia liquido-solido, o meno comunemente liquido-liquido (l'angolo θ in **Figura 1.2**). In **Figura 1.2** viene mostrato il comportamento di una goccia di acqua su due diverse superfici e l'influenza dell'angolo di contatto sulla bagnabilità delle stesse. Nella condizione (A), che rappresenta la condizione tipica che si ha nel caso in cui il solido è un fluoropolimero o un FA, l'angolo di contatto è $\theta > 90^\circ$ e si dice che la goccia di liquido non bagna la superficie solida, definita idrofoba. Diversamente, nella condizione (B), che può essere considerata descrittiva di materiali come il nylon-6,6, l'angolo di contatto è $\theta < 90^\circ$ e si dice che il liquido bagna la superficie, definita idrofila.

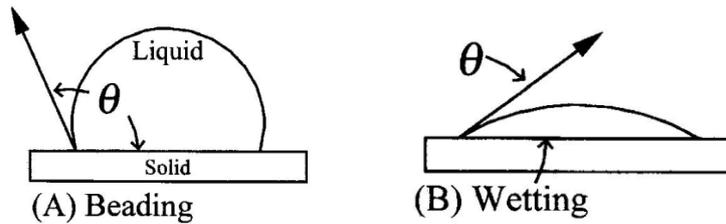


Figura 1.2: Angolo di contatto (Thomas, 2002).

L'espressione dell'angolo di contatto in condizioni di equilibrio termodinamico e per una superficie liscia ed omogenea è data dall'Equazione di Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (1.1)$$

dove γ_s è la tensione superficiale del solido, rappresentato dalla superficie, in equilibrio con il vapore, γ_l la tensione superficiale del liquido della goccia in equilibrio con il vapore, γ_{sl} la tensione di interfaccia tra il liquido ed il solido e θ l'angolo di contatto.

È importante notare che nell'equazione (1.1) non compare solo la tensione superficiale del solido di interesse ma anche quella del liquido e la tensione di interfaccia.

La Figura 1.3 mostra come varia l'angolo di contatto al variare della tensione superficiale del solido, considerando come liquidi l'acqua (curva continua), un liquido polare, e l'esadecano (curva tratteggiata), un liquido oleoso e apolare. Si può ricavare il valore dell'angolo di contatto di un solido con uno dei due liquidi, dall'intersezione della retta verticale che corrisponde al valore della tensione superficiale del materiale, con ognuna delle due curve (Thomas, 2002).

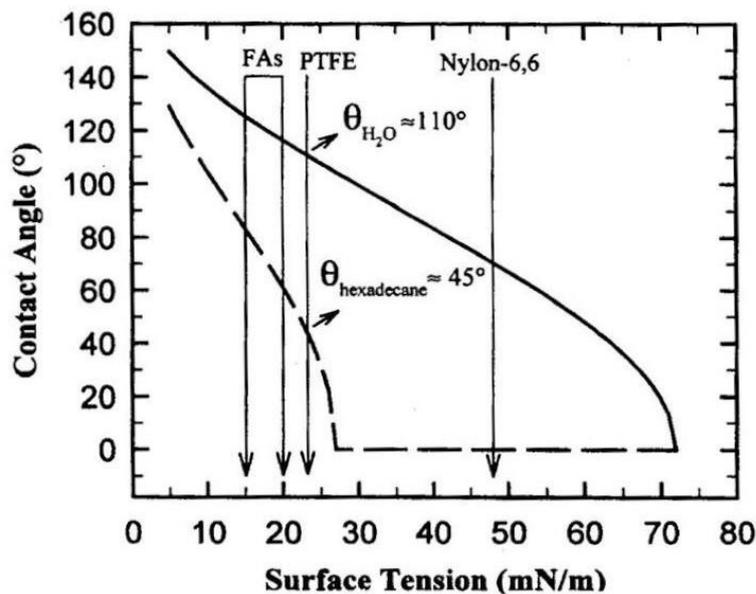


Figura 1.3: Angoli di contatto teorici per l'acqua (—) e l'esadecano (---) su PTFE, FA, e nylon-6,6 (Thomas, 2002).

Come si può osservare, sia per il PTFE che per i FA l'angolo di contatto con l'acqua è molto alto (110-130°). Questo può essere ascrivito all'elevata tensione superficiale dell'acqua (73

mN/m) ed al fatto che questa sia dovuta principalmente alle forze dei legami ad idrogeno. Diversamente, la tensione superficiale di PTFE e FA è legata principalmente alle forze di dispersione. Sarà quindi possibile un'interazione molecolare molto piccola all'interfaccia acqua/fluorocarburo, e si avrà un'elevata tensione di interfaccia γ_{sl} e quindi un elevato angolo di contatto.

Nel caso dell'esadecano, la tensione superficiale è legata alle forze di dispersione ed è molto più bassa rispetto a quella dell'acqua (27 mN/m). Ci sarà un'interazione più forte all'interfaccia esadecano/fluorocarburo e ne risulterà una più bassa tensione di interfaccia ed un più basso angolo di contatto. Anche per il nylon-6,6 la tensione superficiale ha un grande contributo dato dalle forze di dispersione ed è molto più elevata rispetto a quella dei fluorocarburi. Dalla **Figura 1.3** si può osservare che l'angolo di contatto con l'esadecano in questo caso è nullo, questo vuol dire che la superficie sarà completamente bagnata.

L'angolo di contatto ha un effetto sulla capacità del materiale di repellere diversi liquidi. Infatti, il lavoro di adesione W_a , richiesto per rimuovere una goccia da una superficie, ignorando l'effetto viscoelastico, è pari a (Thomas, 2002):

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos \theta). \quad (1.2)$$

Aumentando l'angolo di contatto, il lavoro di adesione diminuisce.

È importante sottolineare che la definizione di angolo di contatto deriva da una condizione di equilibrio termodinamico e vale per superfici lisce ed omogenee. In condizioni reali, quando quindi la superficie presenta una rugosità o non risulta omogenea, si osserva un fenomeno di isteresi che fa sì che l'angolo di contatto possa variare, tra due valori caratteristici che sono quelli di angolo di contatto avanzante e recedente.

Oltre alle eccezionali proprietà appena descritte, i polimeri fluorurati presentano un'elevata difficoltà nella processabilità, scarsa adesione al substrato ed elevato costo. La difficoltà nella processabilità deriva in primis dall'elevato punto di fusione: risultano infatti bassamente fluibili fino a temperature di 300°C, a volte anche fino a 400 °C. Inoltre, la forza e le caratteristiche del legame C-F rendono la catena principale altamente rigida e questo fa sì che i fluoropolimeri siano scarsamente solubili nei comuni solventi organici. I costi crescono, per effetto dell'elevato punto di fusione, sia dal punto di vista energetico, perché sarà necessario fornire una grossa quantità di calore per ottenere la fusione del polimero, sia per quanto riguarda i materiali da utilizzare per le parti meccaniche dei sistemi di lavorazione che dovranno essere molto resistenti (Lombardi, 1997). La scarsa adesione ai substrati è invece legata principalmente alle basse forze intermolecolari e darà problemi quando si vogliono ottenere rivestimenti polimerici.

1.2 Perfluoropolietteri

I perfluoropolietteri (PFPE) sono una famiglia di fluoropolimeri a struttura eterea contenenti carbonio, fluoro ed ossigeno. Tipicamente presentano una o due delle seguenti unità ripetitive: $-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF(CF_3)CF_2O-$, mentre i gruppi terminali possono essere CF_3O- , C_2F_5O- e C_3F_7O- , a seconda del processo di sintesi che si sceglie (Trusiano, et al., 2019_A).

Questo tipo di sostanze presentano le proprietà caratteristiche legate alla presenza del legame C-F (vedi sez. 1.1) con proprietà aggiuntive dovute alla presenza del legame etereo. Come tutti i polimeri fluorurati, infatti, sono estremamente stabili termicamente e chimicamente, hanno un

basso indice di rifrazione ed una bassa tensione superficiale. La forte polarità del legame C-F influenza fortemente le proprietà di interfaccia, portando ad una riduzione dell'adesione e dell'attrito, una buona resistenza alla corrosione, ai graffi ed agli agenti atmosferici ed un basso impatto ambientale. Il legame etero in più conferisce alla struttura un'elevata flessibilità e per questo i PFPE restano allo stato liquido anche ad elevati pesi molecolari e questo ne favorisce la processabilità (Hoshino & Morizawa, 2016).

Il loro sviluppo rappresenta, nella chimica organica dei fluorurati, la maggior contribuzione all'avanzamento della tecnologia. Questi materiali, infatti, che non danno problemi dal punto di vista tossicologico ed ambientale, presentano una serie di eccezionali proprietà fisico-chimiche che li rendono adatti per diverse aree di applicazione (Sianesi, et al., 1994). I PFPE sono generalmente usati come oli e lubrificanti di alta performance ed anche in condizioni particolari poiché presentano una viscosità adeguata su di un ampio range di temperature. Sono spesso utilizzati come fluidi per lo scambio termico in trasformatori ad elevata potenza o come lubrificanti e fluidi idraulici in condizioni di servizio estreme come alte temperature e ambienti corrosivi (Siegemund, et al., 2016). Negli ultimi anni poi, l'estrema mobilità dei PFPE, il loro basso attrito e la loro bassa energia superficiale, che comporta caratteristiche di idro- ed oleo-repellenza, ne ha permesso l'applicazione anche nel campo della modificazione superficiale.

A livello commerciale, i PFPE sono oramai disponibili e distribuiti in tutto il mondo ma i loro primi sviluppi risalgono agli inizi del 1960 ad opera delle aziende DuPont (Krytox[®]) e Solvay (Fomblin[®]). Un terzo materiale è stato commercializzato da Daikin nel 1984. La **Tabella 1.1** riporta esempi di fluidi PFPE commerciali con la struttura molecolare ed i corrispettivi pesi molecolari.

Tabella 1.1: Esempi di fluidi PFPE (Hoshino & Morizawa, 2016).

Fornitore	Prodotto	Struttura	Peso molecolare
DuPont	Krytox	$CF_3CF_2CF_2O - (CF(CF_3)CF_2O)_n - CF_2CF_3$	2000 – 10000
Solvay	Fomblin Y	$CF_3O - (CF(CF_3)CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_3$	1500 – 7000
	Fomblin Z	$CF_3O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_3$	4000 – 15000
Daikin	Demnum	$CF_3CF_2CF_2O - (CF_2CF_2CF_2O)_n - CF_2CF_3$	2000 – 10000

La struttura dell'unità ripetitiva dei PFPE può essere ricollegata alle tre principali famiglie a seconda delle modalità di sintesi. Il Krytox[®] è ottenuto dalla polimerizzazione per apertura dell'anello anionico dell'ossido dell'esafuoropropilene (HFPO), che a sua volta deriva dall'esafuoropropilene e dall'ossigeno. Il Fomblin[®] viene sintetizzato per polimerizzazione ossidativa di una fluoroolefina in presenza di ossigeno. Il Demnum[®] si ottiene invece per polimerizzazione con apertura di anello del 2,2,3,3-tetrafluoroossetano, seguito da una fluorurazione. Questi diversi procedimenti sono ben spiegati in (Hoshino & Morizawa, 2016).

I PFPE presentano alcune differenze nelle proprietà, come la viscosità o il comportamento alle basse temperature, che sono legate ai gradi di libertà delle catene principali. La flessibilità di un polimero può essere collegata alla sua temperatura di transizione vetrosa (T_g) (Wypych, 2019): se la temperatura di transizione vetrosa è bassa, i movimenti molecolari si mantengono per un range di temperature più ampio ed il polimero risulta più flessibile.

Nella **Tabella 1.2** vengono riportati i valori di T_g per alcuni PFPE. Si può osservare come la temperatura più alta si abbia per il polimero sviluppato da DuPont, legata alla presenza di una barriera nella rotazione dovuta al gruppo $-CF_3$ collegato all'unità ripetitiva. I due prodotti con unità ripetitiva lineare ($-CF_2CF_2O$) e ($-CF_2CF_2CF_2CF_2O$) hanno più o meno la stessa

temperatura di transizione vetrosa, mentre la più bassa è registrata per il *Fomblin Z* che presenta come unità ripetitiva $-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n$.

Tabella 1.2: Formule di struttura e temperature di transizione vetrosa (T_g) dei PFPE (*Hoshino & Morizawa, 2016*).

Formula		M_n	$T_g/^\circ C$
$CF_3CF_2CF_2O - [CF(CF_3)CF_2O]_n - CF_2CF_3$ (Krytox)		35000	-82.2
$CF_3O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_3$ (Fomblin Z)	$n/m = 0.87$	4500	-132.8
$CH_3OC(O)CF_2O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_2COOCH_3$	$n/m = 1.25$	2000	-128.7
$CH_3OC(O)C_3F_6O - (CF_2CF_2O)_n - C_3F_6COOCH_3$		2050	-98.6
$CH_3OC(O)C_3F_6O - (CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n - C_3F_6COOCH_3$		3300	-100.4

Sono stati poi ottenuti composti PFPE modificati con un gruppo terminale reattivo o assorbente rispetto al substrato o ad altre molecole, per utilizzi come materiali di rivestimento. I gruppi funzionali introdotti permettono infatti di aumentare le forze intermolecolari, migliorare le proprietà reologiche e fornire reattività e capacità di assorbimento alla molecola.

1.2.1 Applicazioni dei perfluoropolietteri

Grazie alle loro proprietà i PFPE sono composti chimici che possono essere adattati a numerose applicazioni. Le richieste di volumi ed utilizzi variano in un ampio spettro dal fornire lubrificazione per meccanismi delicati e precisi al fare da cuscinetti per centrifughe in grossi impianti.

Storicamente, la prima applicazione dei PFPE è stata come fluido di lavoro in pompe meccaniche a vuoto in diversi semiconduttori di processi manifatturieri. In quest'applicazione i tradizionali idrocarburi fluidi subiscono processi di degradazione operata da agenti chimici aggressivi che ne provocano la "polimerizzazione", il che si traduce in un frequente bisogno di manutenzione del sistema. La stabilità dei PFPE permette di ridurre i rischi associati all'utilizzo di sostanze chimiche di processo estremamente reattive (Sianesi, et al., 1994).

Alcuni composti a base di PFPE sono stati utilizzati anche come fluidi per test elettronici di shock termici, chiusura ermetica, e combustione di liquidi. Sono stati usati come mezzi di trasporto di calore o di raffreddamento, spesso con vantaggi di prestazione rispetto ai fluorocarburi che hanno sostituito.

Una delle applicazioni più comuni riguarda le applicazioni come fluidi lubrificanti. Queste non sono solo limitate a fluidi di lavoro per pompe ma anche per valvole e cuscinetti, soprattutto quando questi dispositivi sono a contatto con gas aggressivi. Come riportato in (Sianesi, et al., 1994) c'è anche una leggera tendenza alla sostituzione di idrocarburi e siliconi usati per applicazioni impegnative e di lunga durata su nastri trasportatori, cinghie, ingranaggi, cuscinetti a rulli associati alla lavorazione degli alimenti, alla fonderia di metalli ed alla produzione di tessuti e carta.

La tendenza a ridurre le dimensioni per guadagnare spazio, soprattutto nell'industria automobilistica comporta globalmente aumenti della temperatura operativa. Questo ha stimolato l'attenzione degli utenti ai PFPE, che offrono possibilità di lubrificazione a vita grazie alla loro elevata stabilità termica.

Con la bassa volatilità, le buone caratteristiche di lubrificazione hanno permesso ai PFPE utilizzi anche nel campo dei progetti aerospaziali, in alcuni casi anche con incorporazione di additivi.

Un ultimo campo applicativo per i PFPE riguarda i dispositivi energetici come le batterie o le fuel cells. Questo tipo di polimeri, infatti, grazie alla loro stabilità termica ed elettrochimica ed alla loro conduttività elettronica sono stati testati come elettroliti sotto forma di gel polimerico ed allo stato solido nelle batterie a litio (Deveaux, et al., 2017) (Baik, et al., 2018). Nelle batterie Litio-Metallo, se utilizzati come elettroliti, permettono inoltre di inibire la corrosione del metallo e di minimizzare la crescita di dendriti di litio, come studiato da (Cong, et al., 2018). Nello sviluppo di batterie Litio-Aria invece, vengono utilizzati come membrana permeabile all'ossigeno e permettono di evitare, grazie alla loro forte idrofobicità, che l'umidità corroda il litio all'anodo o generi reazioni secondarie al catodo (Xie, et al., 2019).

Uno studio di (Latorrata, et al., 2020) ha osservato l'aumento delle performance elettriche delle celle a combustibile con membrane elettrolitiche polimeriche quando si usano PFPE funzionalizzati nella membrana di diffusione del gas. La caratteristica idrofobica di questo tipo di materiali infatti permette di garantire un'efficace gestione dell'acqua in maniera tale da poter ricavare grosse quantità di energia, ma allo stesso tempo evitare la degradazione dei materiali e l'allagamento degli elettrodi durante il funzionamento che si avrebbero nel caso di carenza o eccesso di acqua (Latorrata, et al., 2015).

Nel campo della modifica dei polimeri vengono utilizzati come additivi per modificare le proprietà finali del composto soprattutto per applicazioni come rivestimenti, adesivi e sigillanti. Si cercano di modificare ad esempio la temperatura di transizione vetrosa, l'idro e l'oleo fobicità, la resistenza alle sostanze chimiche, l'indice di rifrazione. Gli usi dei PFPE in questo campo, come gruppo laterale o appartenente alla struttura principale del polimero, includono elastomeri, membrane permeabili ai gas, soprattutto in oftalmica, rivestimenti di rilascio e finiture tessili (Sianesi, et al., 1994) (Gao, et al., 2009).

L'utilizzo come rivestimenti negli ultimi anni è stato anche applicato per la protezione di strutture architettoniche e monumenti deturpati dai prodotti chimici corrosivi trasportati dall'aria (Sianesi, et al., 1994).

1.3 Segregazione superficiale

Le superfici dei polimeri PFPE sono note per la loro elevata dinamicità (elevata mobilità della catena dovuta alla bassa T_g) e, se a contatto con diversi ambienti, possono riorganizzarsi rapidamente o scambiare componenti con il bulk.

La riorganizzazione indotta dall'ambiente ha l'obiettivo di minimizzare l'energia libera di interfaccia e quindi le catene a bassa energia superficiale del fluoropolimero tendono a disporsi preferenzialmente verso la superficie, come si vede in **Figura 1.4**. La tendenza è infatti quella di esporre le parti non idrofobiche ad un ambiente non polare, come l'aria, e le parti idrofiliche ad un ambiente polare, come l'acqua o un substrato (Trusiano, et al., 2019_B).

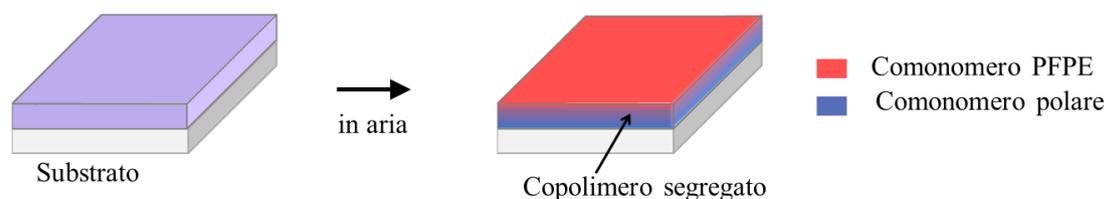


Figura 1.4: Fenomeno di segregazione superficiale.

Diversi studi hanno analizzato questo fenomeno perché il controllo della segregazione superficiale di un gruppo chimico permetterebbe di conservare le proprietà del materiale ad un

livello di alta performance per tutta la durata del servizio. Ad esempio, (Esteves, et al., 2013) hanno combinato un approccio sperimentale e simulativo per studiare la segregazione superficiale di catene polimeriche a bassa energia superficiale. Vengono variati una serie di parametri del sistema per studiare la loro influenza sull'idrofobicità del film polimerico. Uno dei risultati è stato ad esempio che la concentrazione delle catene influenza significativamente la segregazione. Dopo un certo limite di concentrazione però questa dipendenza non si osserva più, segno che l'idrofobicità non può più crescere. La lunghezza delle catene non sembra invece influenzare il fenomeno.

In una struttura dove il polimero PFPE non è l'unico componente, il sistema cerca di riorganizzarsi in maniera tale da disporre i gruppi a bassa energia superficiale a contatto con l'aria e quelli a più alta energia superficiale a contatto con il substrato. Questo è stato osservato anche in un lavoro di Trusiano et al. (2019_A) per una struttura copolimerica ottenuta a partire da una resina epossidica a cui è stata aggiunta, per polimerizzazione UV e come agente modificatore di superficie, una piccola quantità di PFPE funzionalizzati con gruppi alcolici.

Sono state realizzate misure di angolo di contatto al variare della concentrazione di PFPE funzionalizzato. Le misure sono state realizzate sia per la superficie a contatto con l'aria che per quella a contatto con il substrato (vetro). I risultati sono riportati in **Figura 1.5** e gli inserti sono rappresentazioni di una goccia d'acqua depositata sulla superficie.

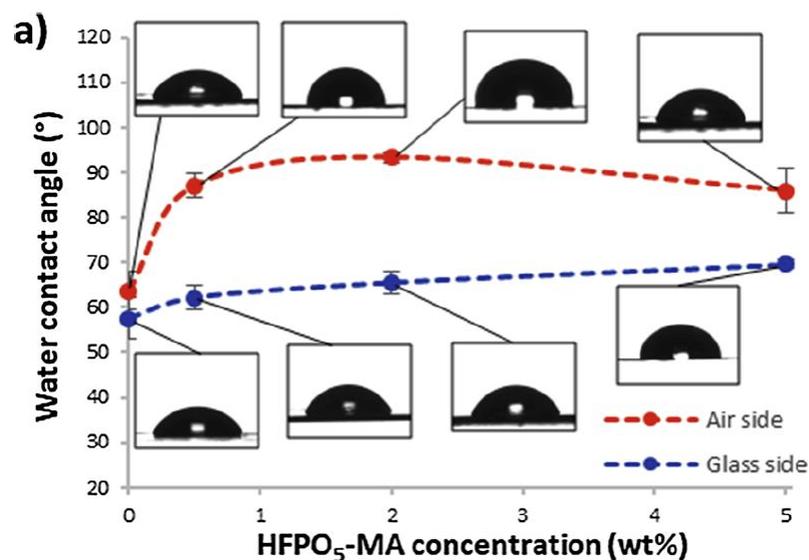


Figura 1.5: Angolo di contatto statico con l'acqua di copolimeri epossidici contenenti piccole quantità di PFPE, misurato sia sul lato aria che sul lato vetro del rivestimento, in funzione della concentrazione del monomero fluorurato. Gli inserti sono immagini di gocce d'acqua depositate sugli strati (Trusiano, et al., 2019_A).

Per valori nulli della concentrazione, si può ricavare il valore di angolo di contatto della sola resina epossidica, che vale circa 60°. Per i risultati lato vetro, non si osserva una grossa variabilità dell'angolo di contatto con l'acqua rispetto al valore della sola resina anche per valori di concentrazione elevati. Questo può essere un'indicazione del fatto che a contatto con il vetro è presente principalmente la resina. Diversamente, guardando a quello che si ottiene lato aria, l'angolo di contatto è visibilmente più elevato con conseguenti caratteristiche idrorepellenti della superficie. Questo è evidentemente dovuto alla presenza dei segmenti fluorurati migrati in superficie.

1.4 Copolimeri metacrilici contenenti strutture perfluoropolieterree

Una delle tecniche più comuni per ottenere superfici a bassa tensione superficiale consiste nell'introdurre atomi di fluoro all'interno della struttura chimica della superficie. Come già riportato sopra, un polimero fluorurato, a causa della bassa tensione superficiale da cui conseguono le proprietà di idro- ed oleo- repellenza, risulta interessante per diverse applicazioni tra cui quella dei rivestimenti. La deposizione però di un singolo strato polimerico su di un substrato solido risulta difficile a causa delle ridotte forze intermolecolari e della bassa adesione.

Anche per i fluoropolimeri tradizionali, come il PTFE, l'applicazione come rivestimenti sottili risulta complessa; in questo caso si aggiungono i problemi della bassa solubilità e dell'elevata viscosità del fuso.

Diversi studi hanno testato l'utilizzo di copolimeri parzialmente fluorurati che è risultato promettente: la segregazione superficiale della frazione fluorurata del polimero permette infatti di avere degli strati esterni con caratteristiche ed energie superficiali molto vicine a quelle degli omologhi fluorurati (Bongiovanni, et al., 2012) (Trusiano, et al., 2019_A) (Trusiano, et al., 2019_B).

In questo lavoro di tesi si sono studiati strati sottili di copolimeri casuali ottenuti a partire da metilmetacrilato (MMA) e PFPE metacrilati che differiscono a seconda della struttura e del peso molecolare. Questi PFPE funzionalizzati con un gruppo acrilico sono spesso utilizzati come additivi per conferire ai substrati plastici sensibili come il polimetilmetacrilato (PMMA) capacità antincrostazione ed antigraffio (Hoshino & Morizawa, 2016).

1.4.1 Sintesi dei copolimeri

I copolimeri fluorurati sono stati ottenuti per polimerizzazione radicalica partendo da una soluzione di MMA e di metacrilati di uretano monofunzionali con una catena laterale di PFPE (**Figura 1.6**), come descritto in (Bongiovanni, et al., 2012).

Poiché i monomeri di metacrilato di uretano hanno una viscosità relativamente bassa anche a temperature fredde, sono scarsamente solubili nei solventi ordinari. La copolimerizzazione è quindi stata realizzata in α,α,α -trifluorotoluene per ottenere una soluzione realmente omogenea.

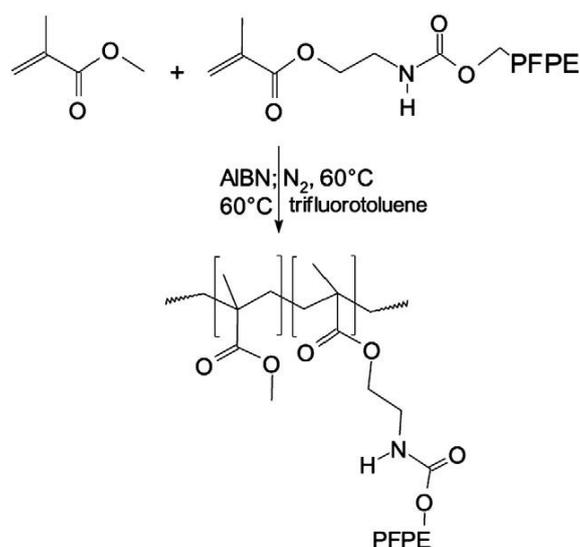
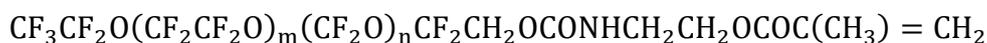


Figura 1.6: Rappresentazione schematica della reazione di copolimerizzazione. (PFPE= catena perfluoroeterea) (Bongiovanni, et al., 2012).

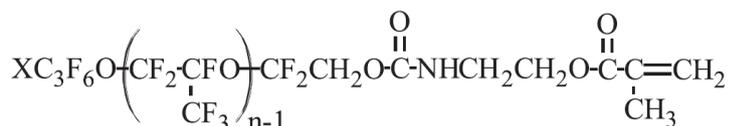
In particolare, sono stati utilizzati tre monomeri perfluoropolieterei monofunzionali (forniti da Solvay-Solexis):

Monomero Z



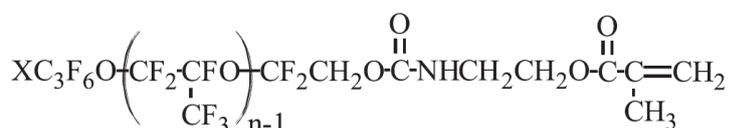
dove $m/n = 2$ ed $M_n = 1079$.

Monomero Cl



dove $X = \text{Cl}$, $n = 3$ e $\text{XC}_3\text{F}_6\text{O} = \text{XCF}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CFO}}$ - oppure $\text{CF}_3\underset{\text{X}}{\text{CFCF}_2\text{O}}$ -, e $M_n = 604$.

Monomero Y



dove $X = \text{F}$, $n = 3$ e $\text{XC}_3\text{F}_6\text{O} = \text{XCF}_2\underset{\text{CF}_3}{\text{CFO}}$ - oppure $\text{CF}_3\underset{\text{X}}{\text{CFCF}_2\text{O}}$ -, e $M_n = 613$.

1.4.2 Caratterizzazione dei copolimeri

La composizione elementare in fluoro, il rapporto molare di fluoromonomero rispetto al metilmetacrilato, i pesi molecolari in media numerica ed in media ponderale e le proprietà termiche dei tre copolimeri (con struttura Z, Y e Cl) sono riassunte nella **Tabella 1.3**.

Tabella 1.3: Proprietà fisico-chimiche dei copolimeri MMA-PFPE (Bongiovanni, et al., 2012).

Struttura PFPE	Contenuto di fluoro (wt%)	Rapporto molare fluoromonomero/ MMA	M_n	M_w	$I \left(\frac{M_w}{M_n}\right)$	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
Z	9.56	0.019	74000	140000	1.9	-121	114
Y	5.52	0.018	73000	138000	1.8	-90	110
Cl	5.85	0.019	71000	130000	1.9	-90	112

Mentre il contenuto in fluoro è diverso a seconda del peso molecolare del fluoromonomero, il rapporto molare PFPE/MMA è simile nei diversi campioni (0.018 – 0.019). Anche i pesi molecolari, sia in media numerica (M_n) che in media ponderale (M_w) sono molto vicini tra di loro e la polidispersità (I) è bassa.

Per quanto riguarda le proprietà termiche, invece, i risultati che si ottengono sono rappresentativi di una morfologia eterogenea ed a fasi separate: la prima temperatura di transizione vetrosa corrisponde infatti ai segmenti fluorurati (T_{g1}); la seconda (T_{g2}), che è associata alle frazioni idrogenate, è molto vicina a quella del PMMA puro sintetizzato nelle stesse condizioni ($T_g = 116^\circ\text{C}$). Il copolimero di tipo Z, che contiene i gruppi perfluorometossi- e perfluoroetossi- è il più mobile e flessibile ed ha la temperatura di transizione vetrosa più

bassa. Le altre due strutture, basate sui monomeri Cl ed Y, sono leggermente più rigide sia per la loro struttura chimica che per la loro lunghezza ridotta.

Infine, la compatibilità di questi copolimeri nei confronti di diversi solventi è stata valutata osservando direttamente la trasparenza delle soluzioni. Si è scoperto che i migliori solventi sono acetone, metiletilchetone (MEK) ed i solventi fluorurati. Questi risultati sono una verifica della natura copolimerica del prodotto: acetone e MEK sono infatti i solventi tipici per il polimetilmetacrilato (PMMA), ma non solubilizzano i polimeri fluorurati; l'1,1,1-trifluoroetano e l' α,α,α -trifluorotoluene invece sono compatibili con i polimeri fluorurati.

2 Riflettività di raggi X e dei neutroni

Il seguente capitolo riassume la teoria su cui si basano le tecniche di riflettività di neutroni e di raggi X ampiamente descritte in (de Bergevin, 2009), (Gibaud & Vignaud, 2009) e (Fermon, et al., 2009).

2.1 Considerazioni generali

La riflettometria a raggi X e la riflettometria a neutroni sono tecniche analitiche utilizzate in chimica, fisica e scienza dei materiali per caratterizzare superfici, strati sottili e multistrato. Il principio base è quello di riflettere un fascio di raggi X o di neutroni che impatta su di una superficie piana e misurare l'intensità dei raggi riflessi nella direzione speculare, ovvero quando l'angolo riflesso e quello incidente sono uguali. L'intensità della radiazione riflessa viene riportata in funzione dell'angolo di incidenza o della lunghezza d'onda.

Questo tipo di tecnica permette di ottenere diverse informazioni importanti come la struttura dettagliata della superficie di un qualsiasi rivestimento posto sul substrato che si usa durante l'analisi, includendo dati di spessore, densità e rugosità. In particolare, la riflettometria dei neutroni è stata usata per un'ampia varietà di applicazioni scientifiche nel campo della "soft matter" come, ad esempio, il mixing di polimeri o la struttura dei liquidi in superficie (Fermon, et al., 2009).

La propagazione della radiazione è generalmente presentata in accordo con un formalismo ottico in cui le proprietà del mezzo sono descritte da un indice di rifrazione. Conoscenze sull'indice di rifrazione sono infatti sufficienti per capire quello che succede all'interfaccia tra due sostanze, ovvero per imporre la legge di Snell-Descartes (vedi sezione 2.3.4.1) e poi calcolare i coefficienti di riflessione e trasmissione.

Si possono allora associare le leggi della propagazione della radiazione, ed in particolare l'indice di rifrazione, ai fenomeni fondamentali coinvolti nell'interazione della radiazione con la materia, tra i quali il principale è la polarizzazione delle molecole (de Bergevin, 2009).

2.2 Convenzioni e formule di base.

In letteratura, si possono trovare due principali convenzioni per descrivere un'onda.

In ottica ed in quantomeccanica, un'onda planare monocromatica è generalmente scritta come

$$A \propto e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.1)$$

questa è anche la notazione che si usa nello scattering dei neutroni.

In quest'espressione $k = 2\pi/\lambda$ è il vettore d'onda dipendente dalla lunghezza d'onda λ , mentre $\omega = 2\pi\nu$ è la frequenza angolare, legata alla frequenza ν del fenomeno periodico che viene usato per descrivere l'onda.

Diversamente, gli strumenti a raggi X scrivono l'onda piana come

$$A \propto e^{+i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.2)$$

I termini immaginari sono opposti gli uni agli altri in queste due convenzioni.

C'è poi un'altra convenzione che riguarda il segno del vettore di scattering \mathbf{q} , che viene definito come differenza vettoriale tra il vettore d'onda del fascio incidente e di quello disperso. Questo può essere scritto come

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{sc} - \mathbf{k}_{in} \quad (2.3)$$

o come

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{sc} \quad (2.4)$$

Dove k_{in} e k_{sc} sono i vettori d'onda dell'onda incidente e di quella dispersa, rispettivamente. Poiché il valore dei parametri reali misurati potrebbe essere influenzato dalla scelta che si fa su queste convenzioni, è importante sceglierne e mantenerne una unica. In questo lavoro di tesi verranno considerate le convenzioni indicate dalle equazioni (2.2) e (2.3).

2.2.1 Equazione d'onda

2.2.1.1 Propagazione nel vuoto

La propagazione di una radiazione nel vuoto, che questa sia di neutroni o a raggi X, obbedisce ad una serie di equazioni differenziali parziali del secondo ordine. Una radiazione elettromagnetica può essere rappresentata da un vettore potenziale a 4 componenti A_ν ($\nu = 0, 1, 2, 3, 4$) definito da

$$\begin{aligned} A_0 &= \Phi/c ; \\ (A_1, A_2, A_3) &= \mathbf{A} \end{aligned} \quad (2.5)$$

dove Φ è il potenziale elettrico scalare, c è la velocità della luce nel vuoto ($c = 299792458 \text{ m/s}$) ed \mathbf{A} è un vettore potenziale a 3 componenti.

Il vettore potenziale a 4 componenti soddisfa la condizione di Lorenz

$$\Delta A_\nu = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 A_\nu}{\partial t^2}, \left(\Delta = \sum_{x_i=x,y,z} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \varepsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2} \right). \quad (2.6)$$

Dove ε_0 e μ_0 sono rispettivamente la costante dielettrica e la permeabilità magnetica del vuoto ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$; $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$).

Per un neutrone con funzione d'onda Ψ , la relazione equivalente alla (2.6) è l'equazione di Shrödinger nel caso di assenza di potenziale esterno, ovvero

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi = i \frac{\hbar \partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.7)$$

In quest'espressione, m è la massa della particella ed \hbar è la costante "h tagliato" o "costante di Planck ridotta" $\hbar = h/2\pi$, con $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ costante di Plank. Consideriamo solo problemi indipendenti dal tempo e radiazioni monocromatiche che hanno una frequenza $\omega/2\pi$. La variabile temporale allora scompare tramite l'uso delle seguenti relazioni

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} = -k_0^2 \quad (\text{campo elettromagnetico}) \quad (2.8)$$

$$i \frac{\hbar \partial}{\partial t} = \hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 \quad (\text{equazione di Shrödinger}) \quad (2.9)$$

in cui k_0 è il vettore d'onda nel vuoto e $\hbar\omega$ l'energia.

In entrambi i casi, scrivendo il generico campo o funzione d'onda come A , la propagazione è descritta con l'equazione di Helmholtz,

$$(\Delta + k_0^2)A = 0. \quad (2.10)$$

Le soluzioni di quest'equazione sono onde piane con vettore d'onda k_0 .

2.2.1.2 Propagazione in un mezzo

L'equazione (2.10) può essere applicata anche quando la radiazione si propaga in un mezzo omogeneo. Assumiamo allora che il mezzo sia omogeneo ed isotropo, il che non è banale per tutti i tipi di materiale.

Il mezzo è caratterizzato da permittività elettrica e permeabilità magnetica ε e μ che sostituiscono i corrispettivi valori nel vuoto ε_0 e μ_0 nell'equazione (2.6) che si ha per una radiazione elettromagnetica. In realtà però, anche se la permeabilità magnetica varia a seconda del materiale, siamo interessati in questo caso ai suoi valori alle frequenze ottiche o inferiori che non si discostano molto dal valore di μ_0 . In un mezzo allora l'equazione (2.10) può essere riscritta come

$$(\Delta + k^2)A = 0; \quad \left(k = nk_0, \quad n^2 = \frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0} \cong \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right) \quad (2.11)$$

oppure:

$$(\Delta + k_0^2 - U)A = 0; \quad (U = k_0^2(1 - n^2)). \quad (2.12)$$

Nella prima forma (Eq. (2.11)) si evidenzia che il vettore d'onda k si è modificato di un fattore n , che è l'indice di rifrazione. La seconda (Eq. (2.12)) invece è simile all'equazione di Shrödinger nel caso in cui il materiale è caratterizzato da un potenziale V :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta + k_0^2) + V \right] \Psi = 0 \quad (2.13)$$

che è equivalente all'equazione (2.12) con

$$U = \frac{2m}{\hbar^2} V. \quad (2.14)$$

Dobbiamo di nuovo definire un'espressione per l'indice di rifrazione

$$n^2 = 1 - \frac{U}{k_0^2} = 1 - \frac{V}{\hbar\omega}. \quad (2.15)$$

Le due espressioni ricavate sono equivalenti.

2.2.2 Intensità, corrente e flusso

È necessario introdurre poi una serie di altre definizioni. Il quadrato del modulo dell'ampiezza del campo, $|A|^2$, definisce **l'intensità della radiazione** che è usata per rappresentare la probabilità di trovare un quanto di radiazione in un dato volume o la densità dell'energia trasportata dalla radiazione. Se combinato con il vettore d'onda, questo parametro è anche usato per misurare la densità del flusso.

Il **flusso** attraverso una data superficie è la quantità di radiazione, misurata come energia o numero di particelle, che passa attraverso la superficie per unità di tempo. Questo parametro è quindi uno scalare. La **densità di flusso** o **densità di corrente** è invece un vettore. Il flusso si può ottenere dalla densità di flusso moltiplicando scalarmente per la superficie elementare. La **densità di energia u** è invece legata alla densità di flusso tramite l'equazione di conservazione dell'energia.

2.2.2.1 Lunghezza di scattering e sezione trasversale

Consideriamo un oggetto (molecola, atomo, elettrone), completamente immerso nel campo di un'onda incidente. L'oggetto riemette parte della radiazione incidente. Inizialmente possiamo assumere che la dimensione dell'oggetto è piccola rispetto alla lunghezza d'onda in maniera tale che l'ampiezza dispersa rimanga la stessa in tutte le direzioni. Esaminando l'ampiezza di dispersione ad una distanza r dall'oggetto si ottiene

$$A_{sc} = -A_{in}b \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (2.16)$$

La funzione ha una simmetria sferica (k ed r sono scalari), è proporzionale all'ampiezza incidente A_{in} ed ha localmente la giusta lunghezza d'onda $2\pi/k$. La proporzionalità inversa rispetto ad r garantisce la conservazione del flusso totale dato che l'intensità associata si riduce come l'inverso di una superficie di raggio r . Il coefficiente b che rimane ha le dimensioni di una lunghezza; questo coefficiente caratterizza il potere di dispersione del campione ed è quella che viene chiamata **lunghezza di scattering**. Lasciando il segno negativo nella formula, il valore di b è positivo. Questo parametro può anche avere un termine immaginario che però risulta trascurabile se l'atomo non si assorbe.

Per giustificare che b abbia le dimensioni di una lunghezza, dobbiamo considerare il flusso totale disperso. Il rapporto tra questo flusso e quello incidente per unità di superficie, ovvero la densità del flusso incidente, ha le dimensioni di una superficie ed è uguale a

$$\sigma_{scat,tot} = 4\pi|b|^2. \quad (2.17)$$

Questa è quella che si chiama **sezione trasversale di scattering totale**. Il flusso disperso in tutto lo spazio è allora uguale a quello ricevuto da una superficie uguale a $\sigma_{scat,tot}$ posizionata ortogonalmente al fascio incidente.

In generale, con un oggetto esteso, lo scattering misurato su lunghe distanze dipende dalla direzione di osservazione definita tramite un versore \hat{u} , in questo modo b è scritto come $b(\hat{u})$. Perciò, è utile definire una sezione trasversale per questa particolare direzione che è chiamata **sezione trasversale differenziale di scattering**

$$(d\sigma/d\Omega)(\hat{\mathbf{u}}) = |b(\hat{\mathbf{u}})|^2. \quad (2.18)$$

Questa è uguale al flusso attraverso l'angolo solido $d\Omega$ diretto lungo $\hat{\mathbf{u}}$, diviso per $d\Omega$, per unità di flusso incidente (**Figura 2.1**). L'Eq. (2.17) diventa allora in questo caso un integrale della sezione differenziale di scattering.

$$\sigma_{scat,tot} = \iint |b(\hat{\mathbf{u}})|^2 d\Omega, \quad (2.19)$$

dove l'integrazione è realizzata su tutte le direzioni definite dal vettore $\hat{\mathbf{u}}$.

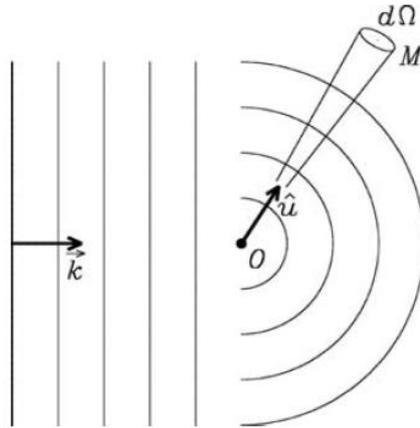


Figura 2.1: definizione della lunghezza di scattering $b(\hat{\mathbf{u}})$ e della sezione trasversale differenziale di scattering $(d\sigma/d\Omega)(\hat{\mathbf{u}})$. L'onda piana incidente è $A_{in}e^{-ik \cdot r}$ e l'onda dispersa è $A_{in}(b(\hat{\mathbf{u}})/OM)e^{-ikOM}$. Quest'ultima espressione fornisce un flusso nel cono OM. La lunghezza di scattering e la sezione trasversale differenziale nella direzione di $\hat{\mathbf{u}}$ sono, rispettivamente, $b(\hat{\mathbf{u}})$ e $|b(\hat{\mathbf{u}})|^2$ (de Bergevin, 2009).

Qualsiasi oggetto (atomo o molecola) assorbe anche parte della radiazione incidente senza disperderla. Si deve allora definire anche quella che viene chiamata **sezione trasversale di assorbimento**, σ_{abs} , uguale al rapporto tra il flusso assorbito e la densità del flusso incidente. Si definisce allora la **sezione trasversale totale**, σ_{tot} , come somma delle sezioni trasversali di tutti i processi di interazione (assorbimento e scattering)

$$\sigma_{tot} = \sigma_{scat,tot} + \sigma_{abs}. \quad (2.20)$$

Considerate queste basi teoriche, si può ricavare l'espressione dell'intensità della radiazione riflessa per lo scattering dei raggi X e per lo scattering dei neutroni.

2.3 Riflettività dei raggi X

2.3.1 Considerazioni generali

La radiazione elettromagnetica interagisce principalmente con gli elettroni, molto debolmente invece con il nucleo. L'interazione si ha principalmente tra il campo elettrico e la carica ma un'interazione molto più debole si manifesta anche tra il campo elettromagnetico e lo spin, oppure è associata al momento magnetico.

Un fotone che interagisce con un atomo può essere sottoposto ai seguenti fenomeni:

- **Scattering elastico**: senza variazioni di energia;

- **Scattering anelastico**: parte dell'energia è trasferita all'atomo, frequentemente questo succede con il rilascio di un elettrone (*effetto Compton*); può succedere che l'energia rilasciata porti l'atomo ad uno stato eccitato, senza alcuna ionizzazione (*effetto Raman*)
- **Assorbimento**: tutta l'energia è trasferita all'atomo e il fotone sparisce. Un altro fotone può essere poi riemesso con energia più bassa: questa è quella che si chiama **fluorescenza**.

La teoria classica per la descrizione di questi meccanismi è quella meccanica anche detta *Teoria di Thomson* anche se non riesce a descrivere l'*effetto Compton* (de Bergevin, 2009).

2.3.2 Descrizione classica: Scattering di Thomson da un elettrone libero

Lo scattering di un elettrone libero è semplice e presenta le caratteristiche principali dello scattering di un atomo. L'elettrone subisce un'accelerazione che è dovuta alla forza esercitata dal campo elettrico incidente

$$\mathbf{E}_{in}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (2.21)$$

Se \mathbf{z} è la posizione dell'elettrone e $(-e)$ la sua carica, allora

$$m\ddot{\mathbf{z}} = (-e)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (2.22)$$

L'elettrone presenta delle oscillazioni di piccola ampiezza, e produce una corrente localizzata

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= (-e)\dot{\mathbf{z}}\delta(\mathbf{r}) \\ &= \frac{(-e)^2 \mathbf{E}_{in}(t)}{i\omega m} \delta(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dove $\delta(\mathbf{r})$ è la densità di carica.

Su lunghe distanze la radiazione di questa corrente vibrante ($kr \gg 1$) genera

$$\mathbf{E}_{sc} \underset{kr \rightarrow \infty}{\sim} - \left[\mathbf{E}_{in} - (\mathbf{E}_{in} \cdot \mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}}{r^2} \right] \frac{(-e)^2 e^{-ikr}}{4\pi\epsilon_0 mc^2 r}. \quad (2.24)$$

Quella che viene misurata è la proiezione del campo in una direzione di polarizzazione data dal versore $\hat{\mathbf{e}}_{sc}$, ed $\hat{\mathbf{e}}_{in}$ è il versore che descrive la polarizzazione incidente. Questi versori sono scelti in maniera tale da rendere $\hat{\mathbf{e}}_{in}$ parallelo o antiparallelo a \mathbf{E}_0 e $\hat{\mathbf{e}}_{sc}$ ortogonale ad \mathbf{r} (**Figura 2.2**):

$$\mathbf{E}_{in} = (\mathbf{E}_{in} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{in}) \hat{\mathbf{e}}_{in} \quad e \quad \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{sc} = 0. \quad (2.25)$$

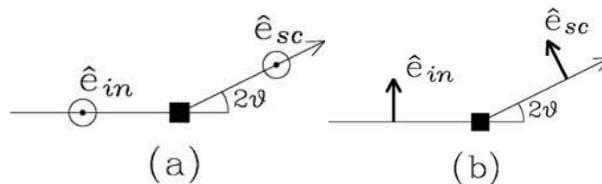


Figura 2.2: Direzioni delle polarizzazioni incidenti e disperse (de Bergevin, 2009).

Per tenere in considerazione la polarizzazione, la definizione della lunghezza di scattering b (Eq. (2.16)) può essere adattata come segue:

$$\mathbf{E}_{sc} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{sc} = -\mathbf{E}_{in} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{in} b(\hat{\mathbf{e}}_{sc}, \hat{\mathbf{e}}_{in}) \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad (2.26)$$

L'equazione (2.24) diventa allora

$$b(\hat{\mathbf{e}}_{sc}, \hat{\mathbf{e}}_{in}) = r_e \hat{\mathbf{e}}_{sc} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{in}, \quad (2.27)$$

Dove r_e è il *raggio classico dell'elettrone di Lorentz* che presenta carica e e massa m ($r_e = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2 = 2,818 \cdot 10^{-15}m$). Il campo disperso è in ogni caso opposto a quello incidente a causa della sua relazione con la corrente. Allora se la polarizzazione in ingresso è normale o parallela al piano di scattering, quella uscente ha la stessa orientazione. Queste polarizzazioni sono chiamate (s) o (σ) quando sono perpendicolari al piano di scattering e (p) o (π) quando sono paralleli. Il processo descritto è quello che chiamiamo *Thomson scattering*.

2.3.3 Descrizione classica: Scattering di Thomson di un atomo dall'elettrone, scattering di Rayleigh

I risultati ottenuti dallo scattering di Thomson sono esatti finché la frequenza dei raggi X rimane grande rispetto alle frequenze atomiche caratteristiche. È comunque necessario tenere conto del numero di elettroni e della loro posizione nella nuvola elettronica quando si calcola lo scattering di un atomo. Ogni punto della nuvola elettronica infatti si disperde indipendentemente dagli altri e le ampiezze di scattering si sommano in maniera coerente. Si può ottenere la lunghezza di scattering dalla trasformata di Fourier della densità elettronica $\rho(\mathbf{r})$

$$b = r_e \hat{\mathbf{e}}_{sc} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{in} f(\mathbf{q}), \quad f(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

dove ($\mathbf{q} = \mathbf{k}_{sc} - \mathbf{k}_{in}$).

La quantità $f(\mathbf{q})$ è chiamata *fattore atomico di scattering* o *fattore atomico di forma*. L'integrale di $\rho(\mathbf{r})$ su tutti i valori di \mathbf{r} deve essere uguale al numero di elettroni nell'atomo.

$$f(0) = Z. \quad (2.29)$$

La giustificazione di questi calcoli viene da calcoli quantici che danno gli stessi risultati.

Il modello può essere migliorato introducendo il legame tra gli elettroni e l'atomo che viene modellato tramite una rigidità κ ed un coefficiente di smorzamento γ . Lo smorzamento risulta dalla radiazione emessa dall'elettrone o dall'energia trasferita agli altri elettroni. L'equazione di moto del singolo elettrone (2.22) diventa allora

$$m\ddot{\mathbf{z}} + \gamma\dot{\mathbf{z}} + \kappa\mathbf{z} = (-e)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (2.30)$$

Si cerca allora una soluzione del tipo ($e^{i\omega t}$) che deve soddisfare quest'equazione di moto.

$$(-m\omega^2 + i\gamma\omega + m\omega_0^2)\dot{\mathbf{z}} = (-e)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (2.31)$$

Dove $\kappa/m = \omega_0^2$. La corrente localizzata $(-e)\dot{\mathbf{z}}\delta(\mathbf{r})$ è allora

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\omega(-e)^2\mathbf{E}_{in}(t)\delta(\mathbf{r})}{m(\omega^2 - \omega_0^2) - i\gamma\omega}. \quad (2.32)$$

E, come visto per lo scattering di Thomson, questo porta alla seguente lunghezza di scattering:

$$b = r_e \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\gamma\omega/m} \hat{\mathbf{e}}_{sc} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{in}. \quad (2.33)$$

Dobbiamo ora analizzare cosa succede per diverse energie quando consideriamo un elettrone ed una risonanza. Poiché $\omega, \omega_0 \gg \gamma/m$ dobbiamo mettere a confronto semplicemente ω con ω_0 . Per raggi X ad elevata energia e atomi non troppo pesanti abbiamo $\omega > \omega_0$ o anche $\omega \gg \omega_0$, allora l'espressione (2.33) è semplicemente ridotta all'espressione di Thomson. Se invece $\omega \ll \omega_0$, b diventa

$$b = -r_e \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \hat{\mathbf{e}}_{sc} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{in}. \quad (2.34)$$

Questo è quello che chiamiamo **scattering di Rayleigh**, originariamente proposto per spiegare lo scattering della luce visibile da parte di gas o piccole particelle. Si devono osservare tre caratteristiche:

- Il fattore di polarizzazione è lo stesso dello scattering di Thomson;
- L'ampiezza di scattering è proporzionale al quadrato della frequenza ed alla sezione di scattering alla quarta;
- Il segno della lunghezza di scattering è opposto rispetto a quello della formula di Thomson.

Questo modello classico, sebbene sia semplice, descrive la maggior parte dei fenomeni e permette di ottenere valori esatti di un certo numero di quantità fisiche. Nonostante ciò, i valori delle frequenze di risonanza e del fattore di smorzamento non sono calcolabili e sono lasciati arbitrari. In aggiunta, non si hanno informazioni sulla dipendenza da \mathbf{q} del fattore di scattering in condizioni di risonanza e non viene descritto lo scattering nel caso in cui viene rilasciato un elettrone (effetto Compton). Per questo scopo solo l'approccio quantistico è corretto.

2.3.4 Intensità riflessa da una superficie idealmente liscia

2.3.4.1 Concetti base – calcolo dell'indice di rifrazione

L'interazione dei raggi X con la materia può essere spiegata in maniera quantitativa se l'indice di rifrazione per la radiazione a raggi X nel materiale è noto. Una determinazione base di questa

quantità può essere ottenuta considerando un modello in cui gli elettroni sono legati elasticamente al nucleo. In questo modello, solo gli elettroni si muovono e il nucleo è fermo (Gibaud & Vignaud, 2009).

L'equazione fondamentale del moto applicata ad un elettrone in un campo elettromagnetico E (Eq. 2.30), risulta essere:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + h \frac{dr}{dt} + kr = -eE, \quad (2.35)$$

dove h è un coefficiente di attrito (coefficiente di smorzamento dell'Eq. (2.30)) e k la costante elastica (rigidezza nell'Eq. (2.30)). La soluzione di quest'equazione segue le oscillazioni del campo e fornisce lo spostamento dell'elettrone rispetto ad una posizione media

$$r = \frac{-e}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega \frac{h}{m}} E e^{i\omega t}, \quad (2.36)$$

dove $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ è la pulsazione dell'elettrone legato al nucleo. Questo valore è in realtà molto più piccolo delle pulsazioni delle radiazioni a raggi X poiché $\omega_0 \approx 10^{15} \text{rad/s} \ll \omega = 1.2 \cdot 10^{19} \text{rad/s}$. Possiamo allora semplificare l'espressione (2.36):

$$r \approx \frac{eE}{m\omega^2}. \quad (2.37)$$

La polarizzazione dielettrica diventa

$$P = \varepsilon_0 \chi E = -\frac{\rho_e^2 E}{m\omega^2}. \quad (2.38)$$

In quest'espressione ρ_e è la *densità elettronica* ovvero il numero di elettroni per unità di volume, mentre χ è la *suscettibilità elettrica*, misura di quanto un materiale si polarizza in risposta ad un campo elettrico, che può anche essere scritta come

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = -\frac{\rho_e e^2}{\varepsilon_0 m \omega^2}. \quad (2.39)$$

L'indice di rifrazione può invece essere calcolato come

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 - \chi}, \quad (2.40)$$

poiché $\chi \ll 1$, si può scrivere

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2m\varepsilon_0\omega^2}. \quad (2.41)$$

Introducendo poi il classico raggio dell'elettrone:

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} = 2.8 \cdot 10^{-15} m, \quad (2.42)$$

si può finalmente ottenere nel caso in cui non si considerino fenomeni di assorbimento

$$n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}. \quad (2.43)$$

Per materiali cristallini, il volume della cella unitaria è noto e di conseguenza si può ricavare un'espressione per la densità elettronica ρ_e :

$$\rho_e = \sum_k \frac{Z_k}{V_m}, \quad (2.44)$$

dove V_m è il volume della singola cella e Z_k il numero di elettroni dell'atomo k nella cella.

Nel caso di fasci di raggi X o di neutroni, l'indice di rifrazione viene generalmente scritto come

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (2.45)$$

Il termine immaginario dell'indice di rifrazione è associato al fenomeno di assorbimento dell'onda. In generale, per film sottili questo fenomeno non è significativo e quindi il coefficiente β può essere trascurato, essendo anche spesso molto più basso del coefficiente δ (Brundle, et al., 1992). I coefficienti sono entrambi positivi.

Una proprietà specifica dei raggi X e dei neutroni è che, come si può vedere dall'Eq. (2.45), l'indice di rifrazione associato è poco più basso di 1 e quindi un fascio che impatta su di una superficie piana può essere totalmente riflesso. La condizione per cui questo fenomeno si verifichi è che l'angolo θ incidente (che viene definito come l'angolo tra il fascio incidente e la superficie) sia più piccolo dell'angolo critico θ_c . Quest'ultimo può essere ottenuto applicando la legge di Snell-Descartes'

$$n_1 \sin i = n_2 \sin t \quad (2.46)$$

dove $\sin i$ è il seno dell'angolo di incidenza, $\sin t$ il seno dell'angolo di rifrazione (**Figura 2.3**) ed n_1 ed n_2 sono gli indici di rifrazione del raggio luminoso nel mezzo 1 e 2, rispettivamente (Okoroanyanwu, 2020).

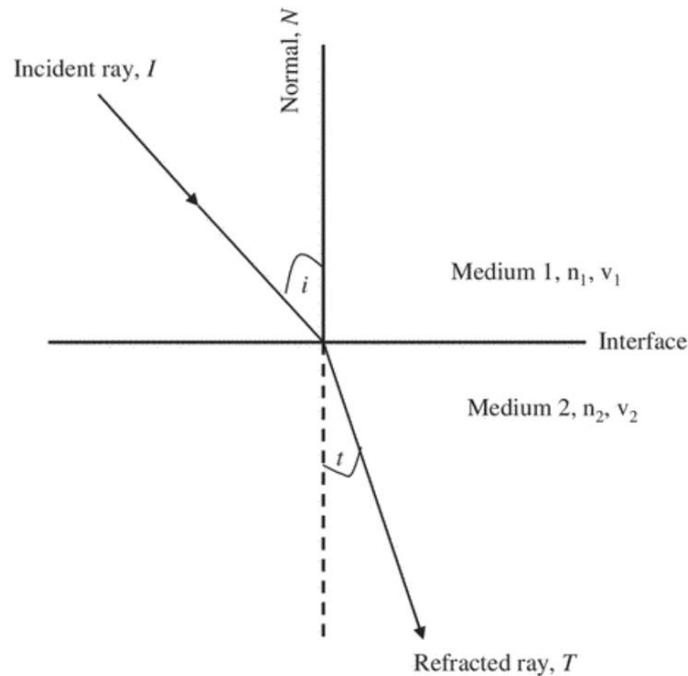


Figura 2.3: Rifrazione della luce all'interfaccia tra due mezzi con indice di rifrazione rispettivamente n_1 ed n_2 . Un raggio di luce incidente I viaggia dal mezzo 1 al mezzo 2, creando un angolo di incidenza i con normale N . Attraversa l'interfaccia e viaggia nel mezzo 2 come raggio rifratto T , con un angolo di rifrazione t ed una normale N al mezzo 2. Considerando che la velocità della luce è più piccola nel mezzo 2, l'angolo di rifrazione t è più piccolo dell'angolo incidente i (Okoroanyanwu, 2020).

Riferendoci alle leggi della trigonometria per angoli complementari per riportare gli angoli a quelli di nostro interesse, considerando l'aria come mezzo 1, considerando $\cos \theta_{cr} = 1$, ed in assenza di fenomeni di assorbimento si ottiene la seguente relazione

$$\cos \theta_c = n = 1 - \delta. \quad (2.47)$$

Poiché δ ha come ordine di grandezza circa 10^{-5} , l'angolo critico per la totale riflessione è estremamente piccolo. Per piccoli valori di θ_c , $\cos \theta_c \approx 1 - \theta_c^2/2$, e quindi l'Eq. (2.47) diventa

$$\theta_c^2 = 2\delta. \quad (2.48)$$

La riflessione totale di un fascio di raggi X (o di neutroni) è quindi osservata solo ad angoli di incidenza sotto $\theta < 0.5^\circ$. A valori più elevati, la riflessività decresce rapidamente.

La riflessività poi viene calcolata e riportata come funzione dell'angolo incidente θ o, in alternativa, come funzione del modulo $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ del vettore d'onda di trasferimento \mathbf{q} . Verranno allora determinati i seguenti rapporti:

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}, \quad (2.49)$$

$$R(\mathbf{q}) = \frac{I(\mathbf{q})}{I_0}, \quad (2.50)$$

dove $I(\theta)$ e $I(\mathbf{q})$ è l'**intensità riflessa**, per un angolo di incidenza θ o un vettore di trasferimento \mathbf{q} , ed I_0 è l'intensità del fascio incidente. La teoria della riflessività dei raggi X è valida considerando come assunzione che la densità elettronica sia continua. Fissata quest'approssimazione, la riflessione è trattata come in ottica e l'ampiezza riflessa è ottenuta scrivendo le condizioni limite all'interfaccia ovvero la continuità dei campi elettrico e magnetico che portano alle relazioni di Fresnel.

2.3.4.2 Riflessività di Fresnel

Consideriamo un'onda elettromagnetica piana che si propaga nel piano di incidenza xOz , il campo elettrico polarizzato ad essa associato è lungo la direzione Oy . L'interfaccia tra l'aria ed il mezzo riflettente, posizionata a $z = 0$, come mostrato in **Figura 2.4** viene considerata netta.

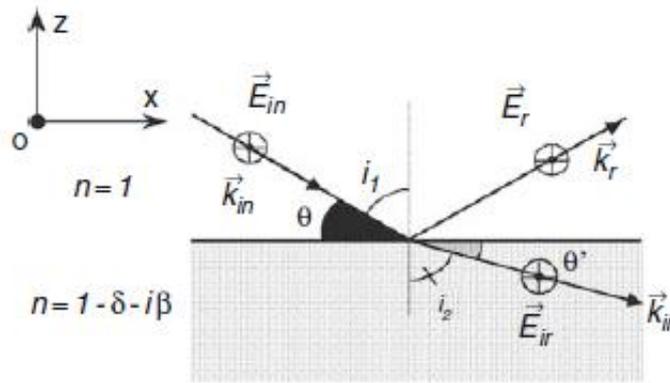


Figura 2.4: Riflessione e rifrazione di un'onda incidente polarizzata lungo y che viaggia nel piano di incidenza xOz (Gibaud & Vignaud, 2009).

L'espressione per il campo elettrico in un mezzo omogeneo viene ottenuta dalle equazioni di Maxwell che, se combinate portano all'equazione di propagazione del campo elettrico nota come equazione di Helmholtz (Eq. (2.10) par. 2.2.1.1):

$$\Delta \mathbf{E} + k_j^2 \mathbf{E} = 0, \quad (2.51)$$

dove k_j è il vettore d'onda nel mezzo j . La soluzione di quest'equazione è il campo elettrico ed è dato per l'onda piana incidente (in), riflessa (r) e trasmessa (tr), dalla formula:

$$E_j = A_j e^{i(\omega t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})} \hat{\mathbf{e}}_y, \quad (2.52)$$

con $j = in, r$ o tr , $k_0 = |\mathbf{k}_{in}| = |\mathbf{k}_r| = 2\pi/\lambda = |\mathbf{k}_{tr}|/n$ ed $\hat{\mathbf{e}}_y$ è un versore lungo l'asse y (vedi Fig. 3). È immediato ottenere allora le componenti dei vettori d'onda (in), (tr) ed (r)

$$\begin{cases} \mathbf{k}_{in} = k_0(\sin i_1 \hat{\mathbf{e}}_x - \cos i_1 \hat{\mathbf{e}}_z) \\ \mathbf{k}_r = k_0(\sin i_1 \hat{\mathbf{e}}_x + \cos i_1 \hat{\mathbf{e}}_z) \\ \mathbf{k}_{tr} = k_0 n(\sin i_2 \hat{\mathbf{e}}_x - \cos i_2 \hat{\mathbf{e}}_z). \end{cases} \quad (2.53)$$

In aria, il campo è la somma del campo incidente e di quello riflesso. Assumendo allora che il mezzo è abbastanza sottile da permettere a tutta la radiazione trasmessa di essere assorbita, deve essere verificata la seguente relazione.

$$A_{in}e^{i(\omega t - k_0 \sin i_1 x)} + A_r e^{i(\omega t - k_0 \sin i_1 x)} = A_{tr}e^{i(\omega t - k_0 n \sin i_2 x)}, \quad (2.54)$$

Quest'equazione deve essere verificata per ogni valore di x , solo in questo modo infatti la seconda legge di Snell-Descartes' può reggere.

$$\sin i_1 = n \sin i_2. \quad (2.55)$$

Come conseguenza ottengo dalla conservazione della componente perpendicolare del campo elettrico

$$A_{in} + A_r = A_{tr}. \quad (2.56)$$

Si assume che il mezzo non sia magnetico, in questo modo la componente tangenziale del campo magnetico anche deve essere continua. In accordo con l'equazione di Maxwell-Faraday,

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial E_y}{\partial x} \hat{\mathbf{e}}_z - \frac{\partial E_y}{\partial z} \hat{\mathbf{e}}_x. \quad (2.57)$$

La componente tangenziale del campo magnetico è data da

$$B_t = -\frac{1}{i\omega} \frac{\partial E}{\partial z}, \quad (2.58)$$

e dall'equazione (2.52) è facile mostrare che la conservazione di questa quantità porta a

$$(A_{in} - A_r) \cos i_1 = n A_{tr} \cos i_2. \quad (2.59)$$

Introducendo allora l'ampiezza riflessa $r = A_r/A_{in}$ e quella trasmessa $t = A_{tr}/A_{in}$

$$1 + r = t. \quad (2.60)$$

$$1 - r = nt \frac{\cos i_2}{\cos i_1}. \quad (2.61)$$

Mettendo poi insieme queste due equazioni, il coefficiente di ampiezza riflessa nel caso di una polarizzazione ortogonale al piano di incidenza (tipo s) è dato da

$$r^{(s)} = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}. \quad (2.62)$$

Che diventa, usando la relazione di Snell-Descartes'

$$r^{(s)} = \frac{\sin(i_2 - i_1)}{\sin(i_1 + i_2)} \quad (2.63)$$

Nel caso invece di un campo elettrico parallelo al piano di incidenza (polarizzazione di tipo p), stessi ragionamenti portano a

$$r^{(p)} = \frac{\tan(i_2 - i_1)}{\tan(i_2 + i_1)} \quad (2.64)$$

Queste equazioni sono note come *Equazioni di Fresnel*. Per raggi X e piccoli angoli di incidenza $r^{(p)} \approx r^{(s)} \approx r$ e sarà quindi considerata solo la polarizzazione di tipo s.

Nelle misure di riflettività la variabile sperimentale tipica è l'angolo di incidenza θ . È per questo che è importante esprimere il coefficiente di riflessione come funzione di quest'angolo e dell'indice di rifrattività n .

Partiamo allora dall'equazione (2.63) e, facendo riferimento alla **Figura 2.4**, ricordiamo che θ e i_1 e θ_{tr} e i_2 sono angoli complementari. L'equazione allora diventa

$$r = \frac{\sin \theta - n \sin \theta_{tr}}{\sin \theta + n \sin \theta_{tr}} \quad (2.65)$$

Applicando allora la legge di Snell-Descartes'

$$\cos \theta = n \cos \theta_{tr}, \quad (2.66)$$

si ottiene il seguente coefficiente di riflessione:

$$r(\theta) = \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}} \quad (2.67)$$

Nel caso di piccoli angoli di incidenza, ($\cos \theta = 1 - \theta^2/2$) e per onde elettromagnetiche a raggi X, l'indice di rifrazione, in assenza del fenomeno di assorbimento) è dato da:

$$n^2 = 1 - 2\delta = 1 - 2\theta_c^2. \quad (2.68)$$

L'equazione (2.49) allora diventa

$$r(\theta) = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \quad (2.69)$$

L'indice di riflettività, che è la quantità misurata con l'esperimento, è rappresentato dal quadrato del modulo del coefficiente di riflessione

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2. \quad (2.70)$$

Se poi consideriamo il fenomeno di assorbimento della radiazione, nell'indice di rifrazione si aggiunge il termine complesso e il coefficiente diventa:

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2. \quad (2.71)$$

Il coefficiente di riflessione può essere anche espresso in funzione del vettore d'onda di trasferimento q :

$$R(\mathbf{q}) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2. \quad (2.72)$$

Quest'equazione descrive completamente la riflessività di un materiale omogeneo.

2.4 Riflettività dei neutroni

2.4.1 Introduzione

Un fascio di neutroni entra nel reticolo cristallino come un'onda piana, interagisce con il reticolo e diventa, per effetto di quest'interazione un'onda piana uscente (**Figura 2.5**).

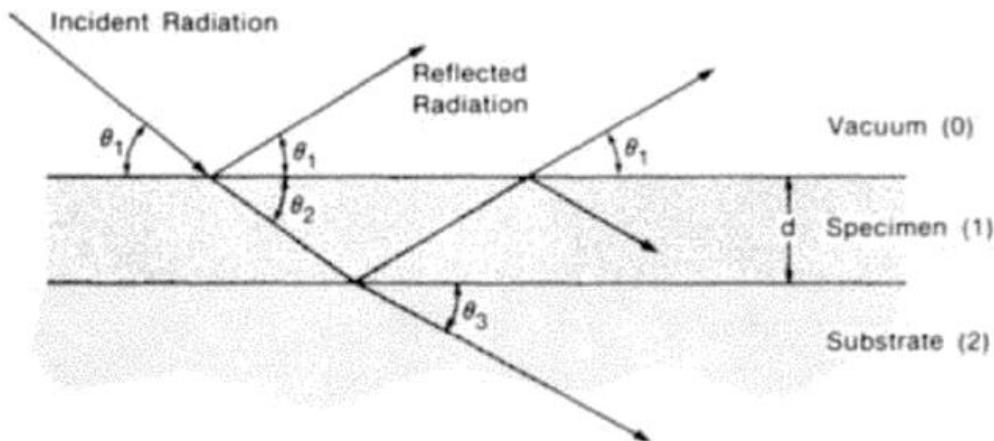


Figura 2.5: Rappresentazione schematica della misura della riflettività neutronica con il fascio di neutroni incidenti sulla superficie e riflessi con un angolo θ_1 rispetto alla superficie. L'angolo θ_2 è l'angolo di rifrazione. Il campione è in questo caso un film uniforme di spessore d (Brundle, et al., 1992).

Aumentando l'angolo con cui i neutroni impattano l'interfaccia, aumenta la proporzione del raggio che entra nel substrato, il che comporta una riduzione dell'intensità. Superfici che ricoprono il substrato provocano poi interferenze costruttive o distruttive e ne risulta una

complessa dipendenza della frazione di neutroni riflessa che raggiunge lo strumento dall'angolo di incidenza.

2.4.2 Equazione di Shrödinger

Il neutrone può essere descritto da un'onda con lunghezza d'onda λ e vettore d'onda:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.73)$$

ed energia

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}. \quad (2.74)$$

La sua funzione d'onda è una delle soluzioni dell'equazione di Shrödinger (2.7):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dr^2} + [E - V(r)]\Psi = 0, \quad (2.75)$$

dove m è la massa del neutrone, E la sua energia e V il potenziale di interazione.

2.4.3 Interazione Neutroni – Materia

Le due interazioni principali sono l'interazione forte con i nuclei e l'interazione magnetica con i momenti magnetici esistenti, ovvero quello nucleare e quello elettronico. Ci sono poi anche un ampio numero di interazioni del secondo ordine che non descriveremo (Fermon, et al., 2009).

2.4.3.1 Interazione Neutrone – Nucleo: Pseudo-potenziale di Fermi

Lo scattering di un neutrone da un nucleo deriva principalmente dall'interazione forte. Il potenziale di interazione è in questo caso ampio ma rimane più piccolo della lunghezza d'onda associata al neutrone. Questo permette a quest'interazione di essere considerata puntale ed isotropica. Considerando allora l'approssimazione di Born, il potenziale può essere descritto come pseudo-potenziale di Fermi:

$$V_F(r) = b \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(r), \quad (2.76)$$

In quest'espressione, b è la lunghezza di scattering e r la posizione del neutrone. Il valore della lunghezza di scattering b dipende dal nucleo e dallo spin nucleare del nucleo. Formalmente può essere scritta come:

$$b = b_c + \frac{1}{2} b_N I \cdot \sigma, \quad (2.77)$$

È importante notare che la lunghezza di scattering generalmente viene rappresentata come un numero complesso: $b = b' + ib''$.

Il primo termine b_c viene chiamato “lunghezza di scattering coerente”. Il secondo termine invece corrisponde all’interazione forte dello spin del neutrone (descritto dall’operatore $1/2\sigma$) con quello del nucleo (operatore I). Lo spin totale $J = 1/2\sigma + I$ è una buona approssimazione del numero quantico associato all’interazione tra lo spin del neutrone e quello del nucleo $1/2\sigma \cdot I$. Nell’intervallo $\{I \pm 1/2\}$, gli autovalori dell’operatore dipendente dallo spin $I \cdot \sigma$ sono I (per $J = I + 1/2$) e $-(I+1)$ (per $J = I - 1/2$). Chiamiamo allora b^+ e b^- le due lunghezze di scattering associate a questi due autovalori, corrispondenti ai due stati $|+\rangle$ e $|-\rangle$ dello spin dei neutroni. Le lunghezze di scattering del nucleo dipendenti dallo spin possono allora essere scritte come di seguito:

$$\begin{cases} b^+ = b_0 + \frac{1}{2}b_n I \\ b^- = b_0 - \frac{1}{2}b_n(I + 1) \end{cases} \quad (2.78)$$

Dove I è il numero quantico dello spin nucleare.

Si ricorda che la sezione trasversale totale di scattering è data da:

$$\sigma_{tot} = 4\pi\langle |b|^2 \rangle, \quad (2.79)$$

In cui le parentesi stanno ad indicare la media statistica valutata sugli spin del neutrone e del nucleo.

2.4.3.2 Assorbimento del neutrone

L’assorbimento del neutrone è descritto dalla parte immaginaria della lunghezza di scattering b'' . La sezione trasversale dell’assorbimento è data da:

$$\sigma_{abs} = \left(\frac{4\pi}{k_0}\right)b''. \quad (2.79)$$

Il fenomeno di assorbimento è trascurabile per films sottili eccetto per alcuni elementi: Gd, Sm, B e Cd.

2.4.3.3 Scattering Incoerente

Lo scattering incoerente deriva dalla distribuzione causale degli isotopi o degli stati di spin nucleari in un materiale. In questo caso, la sezione trasversale totale di scattering può essere scritta come:

$$\begin{aligned} \sigma_{tot} &= 4\pi\langle |b|^2 \rangle = 4\pi \left(\langle |b|^2 \rangle + (\langle |b|^2 \rangle - \langle |b|^2 \rangle) \right) \\ &= \sigma_{coh} + \sigma_{incoh}, \end{aligned} \quad (2.80)$$

dove σ_{coh} e σ_{incoh} sono le lunghezze di scattering coerente ed incoerente. Quando c'è un isotropo o disordine di spin, il secondo termine dell'equazione è diverso da zero. Se, per esempio, il nucleo si porta dietro uno spin, abbiamo una distribuzione spaziale b^+ e b^- delle lunghezze di scattering.

Allora, nel caso di una distribuzione isotropica b_α nel materiale, la sezione trasversale incoerente è data da:

$$\sigma_{inc, isotropo} = 4\pi \sum_{\alpha < \beta} c_\alpha c_\beta |b_\alpha - b_\beta|^2, \quad (2.81)$$

dove c_α rappresenta la frazione di isotropo α nel materiale.

Lo scattering incoerente è particolarmente importante per strati idrogenati ma è piccolo per strati deuterati, ovvero quando l'atomo di idrogeno è sostituito da quello di deuterio.

2.4.4 Riflettività su sistemi non magnetici

Per sistemi non magnetici si possono introdurre le nozioni di indici ottici. È un approccio simile ai formalismi dei raggi X.

Consideriamo un fascio di neutroni riflesso da una superficie ideale con angolo di incidenza θ . La superficie è definita dall'interfaccia tra l'aria ($n = 1$) ed un materiale con indice di rifrattività ottica n . Nel vuoto, l'energia de neutrone è data da:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}. \quad (2.82)$$

Considerando allora che $\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_{in}$ è il vettore di scattering, la proiezione di questo sull'asse z , perpendicolare alla superficie, è data da

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_{in}. \quad (2.83)$$

2.4.5 Indici ottici per i neutroni

Gli indici per i neutroni si ricavano dall'equazione di Shrödinger. Per fare questa derivazione, supponiamo che il potenziale di interazione $V(\mathbf{r})$ nel mezzo non dipenda dalle coordinate planari x ed y . Il potenziale medio nel mezzo è dato dall'integrale del pseudo-potenziale di fermi:

$$V = \frac{1}{v} \int_v V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho b, \quad (2.84)$$

dove ρ è il numero di atomi per unità di volume. I dettagli atomici all'interfaccia sono spianati ed il potenziale di interazione V è solo funzione della profondità del film z .

In assenza di campi magnetici, l'equazione di Shrödinger può essere scritta come

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dr^2} + [E - V]\Psi = 0. \quad (2.85)$$

Quest'equazione può essere scritta in termini di equazione di propagazione di Helmholtz simile al caso delle onde elettromagnetiche:

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + k^2\Psi = 0, \quad (2.86)$$

dove

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V]. \quad (2.87)$$

Definiamo allora l'indice ottico come segue:

$$n^2 = \frac{k^2}{k_0^2}. \quad (2.88)$$

L'indice può anche essere scritto come segue:

$$n^2 = 1 - \frac{V}{E} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} \rho b. \quad (2.89)$$

Poiché la quantità $1 - n$ è dell'ordine di 10^{-5} , n può essere scritto come

$$n \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \rho b. \quad (2.90)$$

2.4.6 Angolo critico di riflessione totale

All'interfaccia tra due sistemi, la legge di Snell può essere scritta come:

$$\cos \theta_{in} = n \cos \theta_{tr}. \quad (2.91)$$

Poiché l'indice è più piccolo di 1, per angoli $\theta \leq \theta_c$, c'è riflessione totale dell'onda incidente come nel caso dei raggi X. Allora l'angolo critico θ_c è dato dalla condizione $\theta_{tr} = 0$, ovvero

$$\cos \theta_c = n. \quad (2.92)$$

Poiché θ_c è molto piccolo è possibile usare l'espansione di Taylor. Facendo allora riferimento alle equazioni (2.90) e (2.92) l'espressione per θ_c è data da

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\rho b}{\pi}} \lambda. \quad (2.93)$$

Ed il corrispondente vettore d'onda critico:

$$q_c = \frac{4\pi \sin \theta_c}{\lambda} = 4\sqrt{\pi\rho b}. \quad (2.94)$$

Nel caso di materiali puri allora, la conoscenza di ρ e di b caratterizza completamente il materiale. Per materiali cristallini invece è necessario considerare la densità ρ della cella unitaria per unità di volume e la lunghezza di scattering diventa un valore mediato dipendente dalla struttura della cella del reticolo.

2.4.7 Riflessione su un mezzo omogeneo

Come mostrato dall'equazione (2.85), il problema della riflessione di un fascio di neutroni, su un mezzo non magnetico può essere trattato esattamente come la riflessione dei raggi X. Poiché il potenziale V , considerate le approssimazioni fatte, dipende solo dalla coordinata z , l'equazione di Shrödinger (2.85) diventa in realtà un'equazione ad una dimensione:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_z}{dz^2} + [E_z - V_z]\Psi_z = 0, \quad (2.95)$$

che ha come soluzioni le equazioni d'onda nella forma: $\Psi = e^{i(k_{inx}x + k_{iny}y)}\Psi_z$.

In un mezzo, la soluzione generale è data da

$$\Psi_z = Ae^{ik_{trz}z} + Be^{-ik_{trz}z}. \quad (2.96)$$

Il vettore d'onda trasmesso può essere poi collegato al vettore d'onda incidente usando l'espressione (2.87):

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V] = k_{in}^2 - 4\pi\rho b. \quad (2.97)$$

All'interfaccia dobbiamo applicare la condizione di continuità della funzione d'onda. È poi possibile dimostrare, in una maniera simile a quanto fatto per i raggi X, che i componenti paralleli delle onde incidenti e riflesse sono continui (Zhou & Chen, 1995). Questa condizione di continuità dei componenti paralleli permette di scrivere

$$k_{trz}^2 = k_{inz}^2 - 4\pi b\rho. \quad (2.98)$$

Considerando allora le equazioni (2.86) e (2.98), il problema della riflessività dei neutroni e dei raggi X sono formalmente uguali. È possibile allora usare le formule di Fresnel, di conseguenza le ampiezze riflesse e trasmesse sono date da

$$r = \frac{\sin \theta_{in} - n \sin \theta_{tr}}{\sin \theta_{in} + n \sin \theta_{tr}}, \quad (2.99)$$

$$t = \frac{2 \sin \theta_i}{\sin \theta_i + n \sin \theta_{tr}}. \quad (2.100)$$

E l'intensità riflessa, in termini di vettore d'onda di scattering, è data da

$$R = \left| \frac{k_{0z} - k_{trz}}{k_{0z} + k_{trz}} \right|^2. \quad (2.101)$$

La **Figura 2.6** mostra un tipico andamento calcolato per una superficie piana.

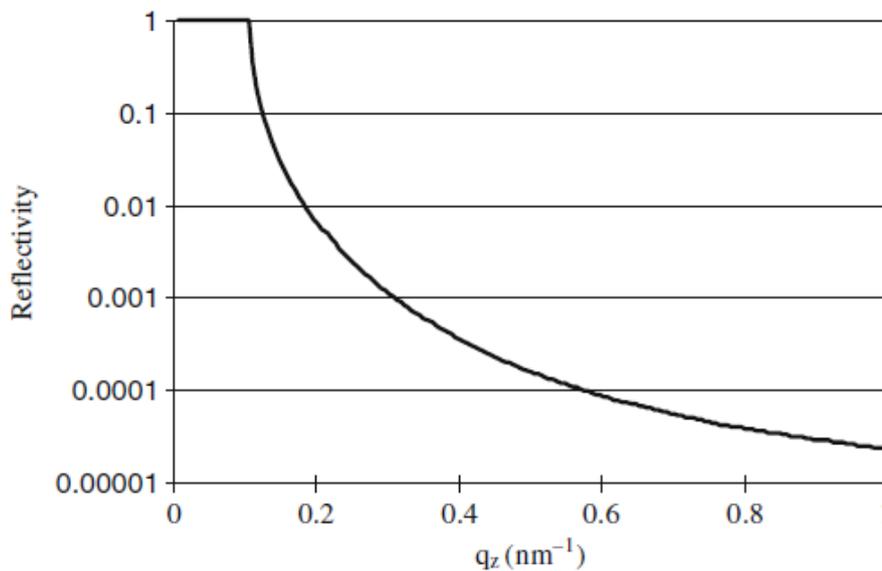


Figura 2.6: Intensità riflessa come funzione di q_z per un substrato di silicone (a $\lambda = 0.4$) (Fermon, et al., 2009).

3 Tecniche di analisi di riflettività

I dati di riflettività dei neutroni e dei raggi X non possono essere invertiti in maniera diretta, ovvero non è semplice ricavare espressioni che legano in maniera semplice ed immediata i parametri di interesse, che possono essere spessore del film analizzato, rugosità etc., all'intensità riflessa. Per questo l'analisi di dati sperimentali viene ottenuta aggiustando i diversi parametri che sono coinvolti nel problema finché non si ottiene un buon modello.

Nel nostro caso questa modellazione è stata realizzata tramite il software "open source" *Motofit*, che lavora all'interno del sistema di analisi IGOR PRO (Wavemetrics, OR) (Nelson, 2006).

3.1 Modello di fitting dei dati di riflessività per un mezzo stratificato

La riflettività è calcolata utilizzando il *metodo delle matrici di Abeles* per interfacce stratificate. Questo è un metodo veloce e semplice dal punto di vista computazionale e calcola la riflettività speculare a partire da un'interfaccia stratificata, come funzione della componente perpendicolare del momento di trasferimento o vettore di scattering:

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = 2k_z. \quad (3.1)$$

In quest'espressione θ è l'angolo di incidenza/riflessione della radiazione incidente e λ è la lunghezza d'onda della radiazione (Abelès, 1950).

La riflettività misurata dipende dal profilo di variazione della "Scattering Length Density" (SLD) in direzione perpendicolare all'interfaccia $\rho(z)$. Anche se questo profilo è normalmente descritto da una funzione continua, la struttura all'interfaccia può spesso essere ben approssimata da un modello "a lastre" in cui strati di spessore d_n , SLD ρ_n e rugosità $\sigma_{n,n+1}$ sono uno sopra l'altro e posizionati tra una fase inferiore ed una fase superiore.

La rugosità viene espressa in termini di rugosità quadratica media $\sigma = \sqrt{\langle Z^2 \rangle}$, dove Z è la distanza del punto considerato dal piano medio della superficie o da un qualsiasi altro piano ad esso parallelo (Nevot & Croce, 1980) (**Figura 3.1**).

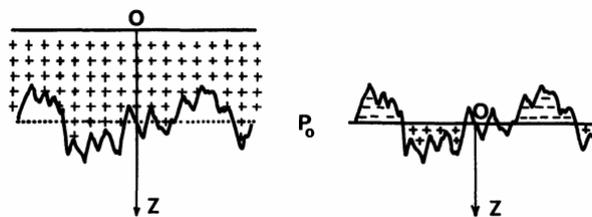


Figura 3.1: Rappresentazione del piano medio della superficie ed indicazioni relative alla coordinata Z (Nevot & Croce, 1980).

La procedura prevede di minimizzare le differenze tra le curve di riflettività teorica e misurata, cambiando i parametri che descrivono ognuno di questi strati.

In questa descrizione, l'interfaccia che viene rappresentata in **Figura 3.2** è divisa in n strati.

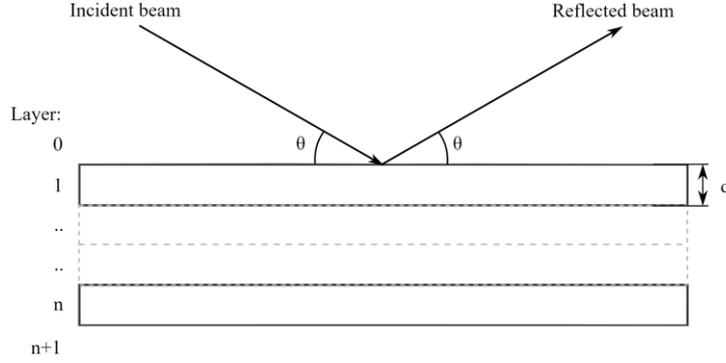


Figura 3.2: Riflessione a partire da un mezzo stratificato (Nelson, 2006).

Poiché il fascio di neutroni incidente è rifratto da ognuno degli n strati, il vettore d'onda k , allo strato n è dato da:

$$k_n = \sqrt{k_0^2 - 4\pi(\rho_n - \rho_0)}. \quad (3.2)$$

Il coefficiente di riflessione di Fresnel tra lo strato n e lo strato $n + 1$ è invece dato da:

$$r_{n,n+1} = \frac{k_n - k_{n+1}}{k_n + k_{n+1}}. \quad (3.3)$$

Poiché però l'interfaccia tra ogni strato non è perfettamente liscia, la rugosità di ogni interfaccia modifica il coefficiente di Fresnel dato dall'equazione (3.3) che viene moltiplicato per una funzione errore come descritto da (Nevot & Croce, 1980):

$$r_{n,n+1} = \frac{k_n - k_{n+1}}{k_n + k_{n+1}} \exp(-2k_n k_{n+1} \sigma_{n,n+1}^2). \quad (3.4)$$

Viene introdotto un fattore di fase β che tiene conto dello spessore di ogni strato:

$$\beta_0 = 0 \quad (3.5)$$

$$\beta_n = k_n d_n \quad (3.6)$$

Viene poi definita una matrice caratteristica c_n che viene calcolata per ogni strato

$$c_n = \begin{bmatrix} \exp(\beta_n) & r_{n,n+1} \exp(\beta_n) \\ r_{n,n+1} \exp(-\beta_n) & \exp(-\beta_n) \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

e viene definita una matrice risultante come prodotto delle matrici caratteristiche:

$$M = \prod_n c_n, \quad (3.8)$$

E da questa viene calcolata la riflettività:

$$R = \left| \frac{M_{00}}{M_{10}} \right|^2. \quad (3.9)$$

3.2 Metodi di determinazione dei parametri

La determinazione dei parametri di spessore, rugosità e SLD viene poi effettivamente realizzata dal software per modellazione ed ottimizzazione della curva teorica in maniera tale da ottenere una curva che possa essere il più vicina possibile a quella sperimentale. *Motofit* propone diverse opzioni per i metodi di ottimizzazione, tra questi la *Genetic Optimization* e il metodo di *Levenberg-Marquardt*. L'algoritmo genetico è uno strumento potente per il fitting dei dati e permette di raggiungere la soluzione migliore anche partendo da valori di primo tentativo lontani dal risultato finale. Diversamente, altri metodi come quello di *Levenberg-Marquardt* sono spesso più rapidi ma non riuscirebbero a raggiungere la soluzione migliore partendo da valori iniziali lontani.

Per il fitting di dati di riflettometria l'algoritmo più utilizzato è quello di *Genetic Optimization*.

3.2.1 Ottimizzazione genetica

L'algoritmo genetico è un algoritmo meta-euristico basato su di una popolazione. Esso combina diverse procedure che ipotizzano la presenza di più soluzioni "candidate" durante il processo di ricerca, questo permette al sistema di evitare che le soluzioni rimangano bloccate su di un ottimo locale (Katoch, et al., 2020).

L'algoritmo genetico è basato sul processo di evoluzione biologica e selezione naturale, e simula la teoria di Darwin che ipotizza in natura la sopravvivenza del più adatto. Questo algoritmo è stato proposto da J.H. Holland nel 1992 e genera nuove popolazioni tramite l'uso iterativo di operatori genetici sugli individui presenti, i quali hanno il formato di una stringa binaria e vengono chiamati "cromosomi".

Una popolazione (Y) di n cromosomi è inizializzata in maniera casuale. Viene calcolato un parametro che rappresenta l'idoneità di ognuno dei cromosomi all'interno della popolazione. In base a questo valore, vengono scelti, tramite operatori di selezione, due cromosomi $C1$ e $C2$. Un operatore di crossover con una probabilità (C_p) viene applicato a $C1$ e $C2$ per ottenere una stringa prodotto O . Dopodiché, un operatore di mutazione è applicato su questo prodotto con una probabilità di mutazione M_p per ottenere O' . Questo nuovo prodotto viene poi inserito nella nuova popolazione. Queste procedure di selezione, crossover e mutazione vengono realizzate da operatori ispirati alla biologia e ripetute sulla popolazione attuale finché non si ottiene una nuova popolazione.

La descrizione degli schemi di codifica e degli operatori genetici di selezione, crossover e mutazione viene riportata nell' Appendice.

3.2.1.1 Analisi matematica

L'algoritmo genetico dinamicamente modifica il processo di ricerca attraverso le probabilità di crossover e di mutazione e raggiunge la soluzione ottimale. La formula di crossover è definita come:

$$R = (G + 2\sqrt{g})/3G \quad (3.10)$$

dove g è il numero di generazioni, e G il numero totale di generazione evolutiva settato dalla popolazione. Come si può vedere dall'equazione (3.10), R aumenta all'aumentare di G . Nelle prime fasi dell'algoritmo genetico, ci sono poche somiglianze tra gli individui della popolazione, il valore di R allora è basso per assicurare che la nuova popolazione non distrugga l'eccellente schema genetico degli individui. Alla fine dell'evoluzione, la somiglianza tra gli individui è alta e quindi anche il valore di R è elevato.

La **Figura 3.3** mostra lo pseudocodice dell'algoritmo genetico classico.

Multimedia Tools and Applications

Algorithm 1: *Classical Genetic Algorithm (GA)*

Input:
Population Size, n
Maximum number of iterations, MAX

Output:
Global best solution, Y_{bt}

begin
Generate initial population of n chromosomes Y_i ($i=1,2,\dots,n$)
Set iteration counter $t=0$
Compute the fitness value of each chromosomes
while ($t < MAX$)
 Select a pair of chromosomes from initial population based on fitness
 Apply crossover operation on selected pair with crossover probability
 Apply mutation on the offspring with mutation probability
 Replace old population with newly generated population
 Increment the current iteration t by 1.
end while
return the best solution, Y_{bt}
end

Figura 3.3: Pseudocodice dell'algoritmo genetico classico (Katoch, et al., 2020).

3.2.2 Algoritmo di ottimizzazione di Levenberg-Marquardt

L'algoritmo di Levenberg-Marquardt (LM) è un metodo iterativo veloce ed efficace che cerca il minimo di una funzione che è espressa come la somma di quadrati di funzioni non lineari a valore reale. Questo tipo di algoritmo è utilizzato frequentemente per problemi di minimi quadrati non lineari però permette di ottenere risultati accettabili solo se il primo tentativo è vicino al risultato finale perché ha difficoltà a distaccarsi da valori di minimo locale nella funzione dello scarto quadratico (Nelson, 2006) (Lourakis, 2005).

Si consideri f la relazione funzionale che associa un vettore di parametri $\mathbf{p} \in \mathcal{R}^m$ ad un vettore delle misurazioni previste $\hat{\mathbf{x}} = f(\mathbf{p})$, $\hat{\mathbf{x}} \in \mathcal{R}^n$. Sono forniti una stima iniziale del vettore dei parametri \mathbf{p}_0 ed un vettore di valori misurati \mathbf{x} . Si vuole ottenere il vettore \mathbf{p}^+ di parametri che meglio verifica la relazione funzionale f ovvero che minimizza la distanza quadratica $\boldsymbol{\epsilon}^T \boldsymbol{\epsilon}$ dove $\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}$ e la T indica l'operazione di trasposizione.

La base dell'algoritmo LM è una approssimazione lineare della funzione f nell'intorno di \mathbf{p} . Per un piccolo $\|\delta_{\mathbf{p}}\|$, un'espansione in serie di Taylor porta alla seguente approssimazione:

$$f(\mathbf{p} + \delta_{\mathbf{p}}) \approx f(\mathbf{p}) + \mathbf{J}\delta_{\mathbf{p}}, \quad (3.11)$$

dove \mathbf{J} è la matrice Jacobiana $\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$.

Come tutti i metodi di ottimizzazione non lineari, l'algoritmo LM è iterativo: a partire da un valore di primo tentativo \mathbf{p}_0 , il metodo produce una serie di vettori $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$, che convergono ad un minimizzatore locale \mathbf{p}^+ per la funzione f . Quindi, ad ogni step di iterazione, si deve trovare il $\delta_{\mathbf{p}}$ che minimizza la quantità

$$\|\mathbf{x} - f(\mathbf{p} + \delta_{\mathbf{p}})\| \approx \|\mathbf{x} - f(\mathbf{p}) - \mathbf{J}\delta_{\mathbf{p}}\| = \|\epsilon - \mathbf{J}\delta_{\mathbf{p}}\|. \quad (3.12)$$

Il $\delta_{\mathbf{p}}$ cercato è quindi la soluzione di un problema ai minimi quadrati lineare: il minimo viene raggiunto quando $\mathbf{J}\delta_{\mathbf{p}} - \epsilon$ è ortogonale allo spazio di \mathbf{J} . Questo porta a dire che:

$$\mathbf{J}^T(\mathbf{J}\delta_{\mathbf{p}} - \epsilon) = 0, \quad (3.13)$$

che restituisce $\delta_{\mathbf{p}}$ come soluzione di quelle che vengono chiamate *equazioni normali*:

$$\mathbf{J}^T\mathbf{J}\delta_{\mathbf{p}} = \mathbf{J}^T\epsilon. \quad (3.14)$$

La matrice che si trova alla sinistra dell'Eq. (3.14) è un'approssimazione della matrice Hessiana, ovvero della matrice delle derivate del secondo ordine. In realtà l'algoritmo LM risolve equazioni leggermente diverse rispetto alla (3.14), conosciute anche con il nome di *equazioni normali aumentate*

$$\mathbf{N}\delta_{\mathbf{p}} = \mathbf{J}^T\epsilon. \quad (3.15)$$

Nella matrice \mathbf{N} , gli elementi fuori dalla diagonale sono identici a quelli della matrice $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$, mentre gli elementi della diagonale sono dati da

$$N_{ii} = \mu + [\mathbf{J}^T\mathbf{J}]_{ii} \quad (3.16)$$

con un parametro $\mu > 0$.

Questa strategia di modificare gli elementi della diagonale della matrice $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$ è chiamata *smorzamento* e si definisce μ *termine di smorzamento*.

Se il nuovo vettore di parametri $\mathbf{p} + \delta_{\mathbf{p}}$, con $\delta_{\mathbf{p}}$ calcolato con l'Eq. (3.15) porta ad una riduzione dell'errore ϵ , l'aggiornamento viene accettato ed il processo si ripete con un termine di smorzamento ridotto. Se invece l'errore non si riduce, il termine di smorzamento viene incrementato, vengono di nuovo risolte le equazioni normali aumentate ed il processo continua finché non si trova un valore di $\delta_{\mathbf{p}}$ che riduca l'errore. Questo processo di ricerca iterativa di un valore del termine di smorzamento e conseguente risoluzione dell'Eq. (3.15) fino ad ottenere un aggiornamento accettabile per il vettore dei parametri corrisponde ad un'iterazione nell'algoritmo di Levenberg-Marquardt.

Nell'algoritmo LM, il termine di smorzamento viene adattato ad ogni iterazione per assicurare la riduzione dell'errore. Se questo ha un valore elevato, la matrice \mathbf{N} risulta quasi diagonale ed il $\delta_{\mathbf{p}}$ aggiornato è vicino alla direzione di discesa più rapida ed inoltre la sua ampiezza è ridotta. Lo smorzamento riesce anche a trattare situazioni in cui la matrice $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ è singolare. In questo modo il metodo LM riesce a percorrere una regione nello spazio dei parametri in cui il modello è altamente non lineare. Se invece il valore del termine di smorzamento è basso, lo step dell'algoritmo LM approssima l'esatto passo quadratico per un problema completamente lineare.

Da queste considerazioni si può dedurre allora che l'algoritmo LM è flessibile perché controlla il proprio smorzamento: aumenta lo smorzamento per ridurre ϵ se un passaggio risulta sbagliato; altrimenti riduce lo smorzamento. In questo modo l'algoritmo riesce ad alternare un avvicinamento lento quando si è lontani dal minimo ed una veloce convergenza quando si è nell'intorno del valore cercato.

Le iterazioni si fermano quando si raggiunge almeno una delle seguenti condizioni:

- L'ampiezza del gradiente di $\epsilon^T \epsilon$, ovvero $\mathbf{J}^T \epsilon$ nella parte destra dell'Eq. (3.14), scende al di sotto di una soglia ϵ_1 .
- La variazione relativa dell'ampiezza di $\delta_{\mathbf{p}}$ scende al di sotto di una soglia ϵ_2 .
- L'errore $\epsilon^T \epsilon$ va al di sotto di un limite ϵ_3 .
- Un numero massimo di iterazioni k_{max} viene completato.

La **Figura 3.4** mostra la sequenza di passaggi sopra descritta per l'algoritmo LM.

Input: A vector function $f : \mathcal{R}^m \rightarrow \mathcal{R}^n$ with $n \geq m$, a measurement vector $\mathbf{x} \in \mathcal{R}^n$ and an initial parameters estimate $\mathbf{p}_0 \in \mathcal{R}^m$.
Output: A vector $\mathbf{p}^+ \in \mathcal{R}^m$ minimizing $\|\mathbf{x} - f(\mathbf{p})\|^2$.
Algorithm:
 $k := 0; \nu := 2; \mathbf{p} := \mathbf{p}_0;$
 $\mathbf{A} := \mathbf{J}^T \mathbf{J}; \epsilon_{\mathbf{p}} := \mathbf{x} - f(\mathbf{p}); \mathbf{g} := \mathbf{J}^T \epsilon_{\mathbf{p}};$
 $\text{stop} := (\|\mathbf{g}\|_{\infty} \leq \epsilon_1); \mu := \tau * \max_{i=1, \dots, m} (A_{ii});$
while (not stop) and ($k < k_{max}$)
 $k := k + 1;$
 repeat
 Solve $(\mathbf{A} + \mu \mathbf{I}) \delta_{\mathbf{p}} = \mathbf{g};$
 if ($\|\delta_{\mathbf{p}}\| \leq \epsilon_2 \|\mathbf{p}\|$)
 stop:=true;
 else
 $\mathbf{p}_{new} := \mathbf{p} + \delta_{\mathbf{p}};$
 $\rho := (\|\epsilon_{\mathbf{p}}\|^2 - \|\mathbf{x} - f(\mathbf{p}_{new})\|^2) / (\delta_{\mathbf{p}}^T (\mu \delta_{\mathbf{p}} + \mathbf{g}));$
 if $\rho > 0$
 $\mathbf{p} = \mathbf{p}_{new};$
 $\mathbf{A} := \mathbf{J}^T \mathbf{J}; \epsilon_{\mathbf{p}} := \mathbf{x} - f(\mathbf{p}); \mathbf{g} := \mathbf{J}^T \epsilon_{\mathbf{p}};$
 stop:=($\|\mathbf{g}\|_{\infty} \leq \epsilon_1$) or ($\|\epsilon_{\mathbf{p}}\|^2 \leq \epsilon_3$);
 $\mu := \mu * \max(\frac{1}{3}, 1 - (2\rho - 1)^3); \nu := 2;$
 else
 $\mu := \mu * \nu; \nu := 2 * \nu;$
 endif
 endif
 until ($\rho > 0$) or (stop)
endwhile
 $\mathbf{p}^+ := \mathbf{p};$

Figura 3.4: Algoritmo di Levenberg-Marquardt dei minimi quadrati non lineare (*Lourakis, 2005*).

4 Parte sperimentale

Il processo di preparazione dei film copolimerici e l'acquisizione dei dati sperimentali di riflettività di raggi X e di neutroni di seguito riportati sono stati realizzati dal gruppo di ricerca della professoressa Roberta Bongiovanni del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino presso l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO), Sydney, Australia.

4.1 Copolimeri fluorurati

I copolimeri fluorurati utilizzati in questo lavoro di tesi sono copolimeri casuali ottenuti a partire da MMA e PFPE metacrilati con struttura Cl, Y o Z; la sintesi e la caratterizzazione dei copolimeri è descritta nella Sezione 1.4. La generica formula di struttura dei copolimeri è riportata nella **Figura 4.1**.

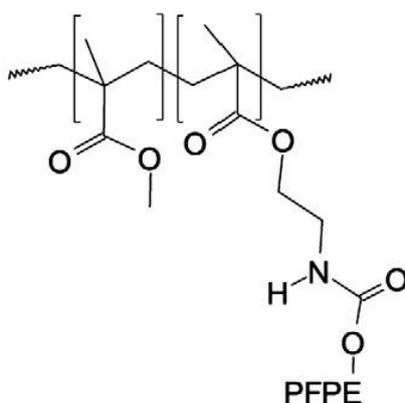


Figura 4.1: Formula di struttura dei copolimeri fluorurati (PFPE indica la catena fluorurata con struttura Cl, Y o Z) (Bongiovanni, *et al.*, 2012).

Viene riportata nella **Tabella 4.1** l'indicazione dei copolimeri utilizzati: viene in particolare specificata la struttura del comonomero PFPE, il rapporto PFPE/MMA e la percentuale di fluoro nel copolimero. Si può notare che a partire dal monomero con struttura Z sono stati prodotti due copolimeri con diverso rapporto MMA/PFPE: il copolimero Z4 risulta avere una quantità doppia di fluoro rispetto a Z2.

4.2 Preparazione dei film tramite spin-coating

I film sottili sono stati ottenuti tramite la tecnica di spin-coating. Lo strumento utilizzato era un *Laurell Spin Coater WS-400-6NPP-LITE* della compagnia Laurell Technologies, North Wales, PA, USA.

Sono stati utilizzati come substrato wafers di Si (100) ultra piatti a singolo cristallo, di diametro 2 in. e spessore 500 μm della ditta Si-Mat Silicon Material, Kaufering (Germania). Prima della deposizione, i wafer sono stati puliti con una soluzione piranha (2% H_2SO_4 , in H_2O_2 concentrato) per mezz'ora alla temperatura di ebollizione. I wafer sono stati poi risciacquati con acqua (Resistenza 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a 25°C) e asciugati con flusso di azoto.

Per realizzare lo spinning, i copolimeri sono disciolti in una miscela di acetone e toluene. L'acetone assicura la solubilità ma, a causa della sua elevata tensione di vapore, da solo non riesce a garantire la possibilità di ottenere film solidi ed omogenei.

Generalmente, i poliacrilati come il PMMA sono processati tramite spin-coating con cloroformio o toluene; tra i due, il secondo, che ha una tensione di vapore più bassa (0,036 atm rispetto a quella del cloroformio di 0,26), permette di raggiungere un'evaporazione più lenta garantendo un minor flusso radiale, film più sottili e di migliore qualità. I PFPE non sono invece solubili in toluene. Questo spiega perché i copolimeri fluorurati, per essere sottoposti a spin-coating, devono essere prima disciolti in acetone e poi diluiti in toluene. La concentrazione di polimero nella soluzione di spinning varia a seconda del campione, per la maggior parte dei campioni vale 0,2% w/v, per alcuni invece vale 0,5% w/v. Per tutti i campioni è stata eseguita un'operazione di spin-coating in due step. Primo step: 500 rpm, 5 s, secondo step: 1000 rpm, in alcuni casi 30 s, in altri 10 s.

Le condizioni di spin-coating (durata e velocità), con i dettagli delle soluzioni polimeriche utilizzate (concentrazione, rapporto acetone/toluene), sono riportati in **Tabella 4.1**.

Tabella 4.1: Descrizione dei campioni e delle condizioni di spin-coating utilizzate per la preparazione dei film sottili.

Nome campione	Struttura PFPE	Rapporto molare PFPE/MMA	% w/w fluoro nel copolimero	Conc. % di polimero nella soluzione di spinning	Composizione del solvente	Soluzione di partenza	Solvente di diluizione	Condizioni di Spinning				
								Step 1	Step 1	Step 2	Step 2	Tempo totale
				w/v				rpm	s	rpm	s	s
C1-0.2	C1	0.019	5.85	0.2	Acetone: toluene 1:9 v/v	2% w/w acetone	Toluene	500	5	1000	30	35
C1-0.2 annealed	C1	0.019	5.85	0.2				500	5	1000	30	35
Y-0.2	Y	0.018	5.52	0.2				500	5	1000	10	15
Y-0.2 annealed	Y	0.018	5.52	0.2				500	5	1000	10	15
Z2-0.2	Z	0.019	9.56	0.2				500	5	1000	10	15
Z2-0.2 annealed	Z	0.019	9.56	0.2				500	5	1000	10	15
Z2-0.5 annealed	Z	0.019	9.56	0.5	Acetone: toluene 1:3 v/v			500	5	1000	30	35
Z4-0.5 annealed	Z	0.043	17.25	0.5				500	5	1000	10	15

Infine, alcuni dei campioni sono stati sottoposti ad un trattamento termico che prende il nome di *annealing*: i film sono stati sottoposti per 16 ore una temperatura di 140°C in un ambiente sotto vuoto.

4.3 Misure di riflettività a raggi X

Le misure di riflettività di raggi X sono state realizzate all' Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Sydney, Australia. La riflettività del film sottile polimerico fluorurato è stata misurata all'interfaccia aria-solido. Le misure a raggi X sono state realizzate in aria con un riflettometro Panalytical X'Pert Pro, con un raggio monocromatico Cu-K α con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Le misure sono state realizzate in funzione dell'angolo di incidenza (θ), misurando il fascio speculare riflesso come funzione della variazione di momento perpendicolarmente alla superficie ($Q_z = 4\pi\theta/\lambda$).

4.4 Misure di riflettività di neutroni

Anche le misure di riflettività di neutroni sono state realizzate presso l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Sydney, Australia. Le misure sono state realizzate in aria con lo strumento Platypus, con un raggio di larghezza 54 mm ed altezza 30 mm ed un flusso in corrispondenza della posizione del campione di circa $109 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (James, et al., 2006) (James, et al., 2011).

Come per la riflettività di raggi X, le misure sono state realizzate in funzione dell'angolo di incidenza.

4.5 Analisi di riflettività di raggi X e di neutroni

Per una radiazione riflessa con valori di angolo incidente sotto il valore critico per la riflessione esterna totale (θ_c), esiste un plateau e l'indice di riflettività $R=1$. Per angoli incidenti superiori a θ_c , R abbassa rapidamente la sua intensità (circa come Q_z^{-4}). Si sommano alla riflettività di Fresnel delle oscillazioni (Kiessing fringes) che sono dovute all'interferenza della radiazione riflessa dall'interfaccia dello strato sottile. Dal periodo di queste oscillazioni (ΔQ_z) si può determinare lo spessore (d) del film ($d \approx 2/Q_z$).

Per ottenere una stima della rugosità e dello spessore dei film, è stata fatta una prima modellazione delle curve come $\log R$ rispetto a Q usando uno strumento di inversione non lineare dei dati ottenuti sperimentalmente.

Il fitting è stato realizzato tramite il software opensource *Motofit* di *Igor Pro (wavemetrics)*. Questo tipo di programma permette di caricare un set di dati sperimentali ottenuti tramite le tecniche di caratterizzazione NR o XRR e li rappresenta su di un grafico $\log R - Q_z$ (\AA^{-1}). Sono poi disponibili diversi algoritmi di iterazione per la determinazione dei parametri. Il principale metodo utilizzato è stato quello dell'ottimizzazione con algoritmo genetico perché permette di ottenere buoni risultati anche partendo da valori di primo tentativo che sono lontani dalla soluzione finale. In alcuni casi, quando questa tecnica non permetteva di ottenere risultati adeguati, all'algoritmo genetico si è fatta seguire una modellazione di tipo Levenberg-Marquardt in maniera tale da raffinare i risultati ottenuti (Rif. Paragrafo 3.2). Un'altra alternativa consisteva nell'utilizzare il metodo Monte Carlo. Questa opzione è stata scartata dopo alcuni test perché si è visto che comportava un tempo computazionale molto più elevato senza grossi guadagni in qualità dei risultati.

A partire da un set di valori di primo tentativo sullo spessore, sulle densità di scattering e sulle rugosità, il software realizza la modellazione indagando nello spazio delle soluzioni alla ricerca del set di valori che permettano di ottenere una curva $\log R - Q_z$ il più possibile vicina a quella data dai dati sperimentali.

Tutte le modellazioni sono state realizzate mantenendo fissa la Scattering Length Density (SLD) dell'aria ($SLD_{aria} = 0 \rho/10^{-6}\text{\AA}$) e del substrato di silicio, che è stata ricavata dal database presente in *Motofit* ($SLD_{Si,NR} = 2,07 \rho/10^{-6}\text{\AA}$; $SLD_{Si,XRR} = 20,1 \rho/10^{-6}\text{\AA}$). Il criterio utilizzato per la scelta dei risultati è quello del minimo scarto quadratico medio (χ^2).

5 Risultati e discussione

In questa sezione vengono raccolti e discussi i risultati delle modellazioni ottenute a partire dai dati sperimentali di scattering di neutroni (NR) e di riflettività a raggi X (XRR) sui campioni descritti in **Tabella 4.1**. Vengono poi confrontati i diversi campioni per valutare l'effetto della struttura, e quindi del gruppo PFPE, del trattamento termico e della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sui parametri di spessore, rugosità e densità di scattering.

Per le stime dei parametri sono state considerate solo due cifre decimali, che rappresentano le cifre decimali significative in relazione all'errore ammesso sulle misure.

5.1 Modello monolayer

Le prime modellazioni sono state realizzate considerando un modello monostrato, che non tiene conto della segregazione superficiale che si ha all'interno del copolimero tra la parte fluorurata e quella metacrilica, e che considera la presenza di un unico strato uniforme di copolimero a contatto da un lato con il substrato siliceo e dall'altro con l'aria.

5.1.1 Presentazione dei risultati

5.1.1.1 Modellazioni con tutti i parametri liberi.

Vengono riportati in **Tabella 5.1** i risultati ottenuti con le prime modellazioni monolayer effettuate mantenendo tutti i parametri (spessore, rugosità e SLD del film polimerico e rugosità del substrato di silicio) liberi.

Tabella 5.1: Risultati delle modellazioni monostrato con parametri liberi.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore	SLD	Rugosità	Rugosità Si
Unità di misura		Å	$\rho/10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	Å	Å
CI-0.2	NR	202,22	1,18	0,27	15,41
CI-0.2 annealed	NR	207,47	1,23	0,56	1,32
CI-0.2	XRR	214,14	12,64	8,30	4,82
Y-0.2	NR	212,67	1,31	0,28	0,87
Y-0.2 annealed	NR	215,05	1,31	0,36	0,57
Y-0.2	XRR	215,61	9,15	4,56	3,58
Z2-0.2	NR	208,16	1,34	0,45	18,77
Z2-0.2 annealed	NR	196,43	1,28	0,30	18,34
Z2-0.2	XRR	199,94	15,40	3,84	14,61
Z2-0.5 annealed	NR	345,97	1,41	0,24	0,28
Z2-0.5 annealed	XRR	371,90	15,41	4,29	9,00
Z4-0.5 annealed	NR	310,69	1,49	0,03	0,37
Z4-0.5 annealed	XRR	315,68	11,91	5,39	4,74

Per quanto riguarda lo spessore, i risultati NR concordano con quelli XRR. A parità di concentrazione di polimero nella soluzione di spinning, non si registra una grossa variazione

anche cambiando il tipo di monomero fluorurato. Per la concentrazione di polimero di 0,2 % w/v, lo spessore vale circa 200 Å, quando invece la concentrazione di polimero sale a 0,5 % w/v, lo spessore aumenta sensibilmente e raggiunge valori intorno ai 310 – 345 Å.

Come previsto, le densità di scattering variano di un ordine di grandezza nel passaggio dai dati NR a quelli XRR. Nel caso di dati di scattering di neutroni, le SLD rimangono pressoché stabili e variano tra $1,18 \rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ e $1,49 \rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ per i copolimeri ottenuti a concentrazione più elevata. Per i dati di riflettività di raggi X invece, si osserva una variabilità tra $9,14 \rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ e $15,41 \rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

Si osserva invece un'anomalia per quel che riguarda i risultati di rugosità del substrato che, essendo sempre lo stesso, dovrebbe rimanere costante tra i risultati dei diversi campioni. Si registra invece una variazione anche di due ordini di grandezza. Un'altra anomalia riguarda la rugosità del film che varia di un ordine di grandezza tra i dati NR e i dati XRR relativi allo stesso campione.

Questi due risultati di rugosità hanno messo in dubbio la bontà dei valori ottenuti, Si è pensato allora di raffinare le modellazioni fissando i due parametri di rugosità. Per la rugosità del substrato, si sono fatte delle modellazioni aggiuntive sul solo substrato. Per fissare invece la rugosità del campione, si è pensato di fare riferimento ai risultati ottenuti nel caso della riflettività di raggi X, perché in accordo con i risultati riportati in (Bongiovanni, et al., 2012).

5.1.1.2 Modellazioni con la rugosità del substrato fissata

Date le anomalie riscontrate nei risultati delle prime modellazioni effettuate con tutti i parametri liberi per quanto riguarda la rugosità del substrato, si è deciso di fissare questo parametro. Il valore da imporre è stato calcolato a partire da dati di riflettività di raggi X del solo substrato; il risultato viene riportato nella **Tabella 5.2**.

Tabella 5.2: Risultati delle modellazioni per il calcolo della rugosità del substrato di silicio.

Campione	Tecnica di analisi	χ^2	Rugosità Si
Unità di misura			Å
Substrato di Si	XRR	0,024	6,9

Una volta noto questo valore, pari a 6,9 Å, lo si può fissare nelle modellazioni monostrato, essendo il substrato sempre lo stesso e quindi dovendo la sua rugosità rimanere costante tra i diversi campioni. I risultati sono riportati nella **Tabella 5.3**.

Tabella 5.3: Risultati delle modellazioni monostrato con la rugosità del substrato fissata.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore	SLD	Rugosità	Rugosità Si
Unità di misura		Å	$\rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	Å	Å
Cl-0.2	NR	207,45	1,22	0,26	6,9
Cl-0.2 annealed	NR	206,32	1,22	0,33	6,9
Cl-0.2	XRR	212,19	8,74	4,87	6,9
Y-0.2	NR	211,57	1,31	0,10	6,9
Y-0.2 annealed	NR	214,31	1,30	0,02	6,9
Y-0.2	XRR	216,56	11,58	3,51	6,9
Z2-0.2	NR	207,42	1,39	0,19	6,9

Campione	Tecnica di analisi	Spessore	SLD	Rugosità	Rugosità Si
Unità di misura		Å	$\rho/10^{-6} \text{ Å}^{-2}$	Å	Å
Z2-0.2 annealed	NR	194,97	1,32	0,29	6,9
Z2-0.2	XRR	204,37	17,84	3,94	6,9
Z2-0.5 annealed	NR	345,20	1,42	0,21	6,9
Z2-0.5 annealed	XRR	367,92	14,23	4,24	6,9
Z4-0.5 annealed	NR	310,69	1,49	0,13	6,9
Z4-0.5 annealed	XRR	316,01	11,69	4,89	6,9

Come si può osservare, i risultati di spessore, rugosità e densità di scattering non variano molto rispetto alle modellazioni a parametri liberi (vedi **Tabella 5.1**). Questo rafforza i risultati ottenuti precedentemente, che erano stati messi in discussione dalle anomalie riscontrate sulla rugosità.

Rimane anche in questo caso non spiegata l'anomalia che riguarda la diversa rugosità del campione in base alla tecnica di analisi

5.1.1.3 Modellazioni con la rugosità del campione fissata

Mantenendo variabile la rugosità del substrato, che si è visto non avere influenza rilevante sui risultati di spessore dei film copolimerici, sono state realizzate delle modellazioni con il parametro di rugosità del campione fissata. Come già accennato, il valore scelto è stato quello dei risultati delle modellazioni a raggi X perché più conservativo e perché concorde con i risultati di letteratura.

Per fissare questo parametro, non avendo dati di riflettività a raggi X per i campioni trattati con annealing, è necessario controllare che anche per i dati XRR il trattamento termico non produca un effetto rilevante sulla rugosità del campione. Si fa allora riferimento a dati di riflettività di raggi X di due campioni di copolimero con struttura Z2 con concentrazione di 0,5% w/v, uno dei due trattato termicamente: i risultati sono in **Tabella 5.4**.

Tabella 5.4: Risultati per le modellazioni per valutare l'effetto del trattamento termico sulla rugosità dei film polimerici.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore	SLD	Rugosità	Rugosità Si
Z2 - conc. 0,5	XRR	342,72	9,88	10,72	5,08
Z2 - conc. 0,5 - annealed	XRR	315,82	10,31	9,94	5,73

Come si può osservare dai risultati presenti in **Tabella 5.4**, la rugosità del campione non subisce una variazione rilevante (variazione percentuale di 7,2%) per effetto del trattamento termico, neanche per i dati di riflettività di raggi X. Si può allora fissare, per ogni copolimero fluorurato, il valore di rugosità ottenuto dalle modellazioni dei dati di raggi X anche per i campioni trattati termicamente. I risultati vengono riportati nella

Tabella 5.5.

Tabella 5.5: Risultati delle modellazioni monolayer con rugosità del film fissata al valore ottenuto dalle modellazioni dei dati XRR.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore	SLD	Rugosità	Rugosità Si
Unità di misura		Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å
Cl-0.2	NR	206,87	1,11	8,30	0,03
Cl-0.2 annealed	NR	206,52	1,08	8,30	0,03
Cl-0.2	XRR	214,14	12,64	8,30	4,82
Y-0.2	NR	212,64	1,31	4,56	0,28
Y-0.2 annealed	NR	214,77	1,27	4,56	0,48
Y-0.2	XRR	215,61	9,15	4,56	3,58
Z2-0.2	NR	207,16	1,37	3,84	0,48
Z2-0.2 annealed	NR	196,34	1,31	3,84	0,77
Z2-0.2	XRR	199,94	15,40	3,84	14,61
Z2-0.5 annealed	NR	346,66	1,40	4,29	0,66
Z2-0.5 annealed	XRR	371,9	15,41	4,29	9,00
Z4-0.5 annealed	NR	310,97	1,46	5,39	0,84
Z4-0.5 annealed	XRR	315,68	11,91	5,39	4,74

Anche in questo caso non si registrano grosse variazioni nei risultati di spessore rispetto ai casi precedenti.

5.1.2 Confronto tra i diversi campioni

Di seguito viene effettuato il confronto tra i diversi risultati di spessore, densità di scattering e rugosità dei film copolimerici contenuti nella

Tabella 5.5, ottenuti quindi con un modello monolayer; per le modellazioni dei dati NR, la rugosità è stata fissata con i valori ottenuti dalle modellazioni dei dati XRR. È stato in particolare considerato l'effetto della struttura della catena perfluoropolieterea e della concentrazione di fluoro nel copolimero, della presenza del trattamento termico di annealing e della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning. La densità di scattering non subisce grosse variazioni per effetto di struttura, trattamento termico e concentrazione di polimero per cui non viene considerata nel confronto.

5.1.2.1 Effetto della struttura

L'effetto della struttura della catena laterale PFPE del copolimero fluorurato e della % di fluoro presente nel copolimero (**Tabella 4.1**) si può osservare mettendo a confronto i campioni che non hanno subito annealing. Si osservano separatamente i dati relativi a rugosità e spessore e si considerano inizialmente i risultati ottenuti per i campioni in cui la concentrazione di polimero nella soluzione di spinning è più bassa (Cl-0.2, Y-0.2, Z2-0.2), come mostrato in **Figura 5.1**.

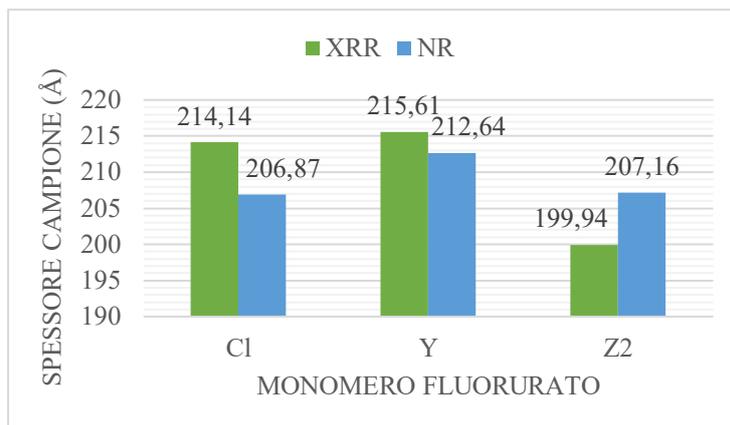


Figura 5.1: Effetto della struttura del monomero fluorurato sullo spessore per i campioni a concentrazione di polimero nella soluzione di spinning di 0,2% w/v.

Lo spessore non viene influenzato dalla struttura della catena laterale del monomero a parità di concentrazione di polimero nella soluzione di spinning. Si può infatti osservare solo un leggero aumento di spessore nel passaggio dalla struttura Cl (5,85% p/p fluoro) alla struttura Y, che contiene una percentuale di fluoro leggermente più bassa (5,52% p/p). Si ha poi una riduzione più rilevante dello spessore quando si considera il monomero Z, che ha una percentuale di fluoro ancora più elevata, pari a 9,56% (**Figura 5.1**).

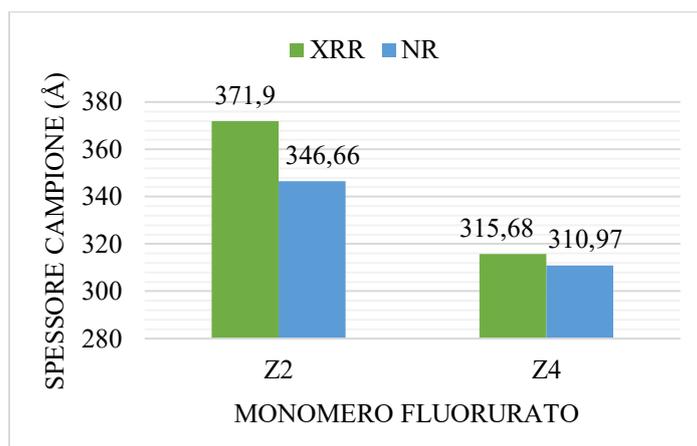


Figura 5.2: Effetto della struttura del monomero fluorurato sullo spessore per i campioni a concentrazione di polimero nella soluzione di spinning 0,5% w/v.

Questo effetto risulta anche più evidente nei campioni per cui la concentrazione di polimero nella soluzione di spinning è più elevata. Passando infatti dal campione Z2 al campione Z4, nonostante la struttura del monomero sia la stessa, si ha un grosso aumento della percentuale di fluoro (da 9,56% a 17,25%) ed una chiara riduzione dello spessore del film (**Figura 5.2**).

Per quanto riguarda invece l'effetto sulla rugosità, per i campioni ottenuti a concentrazione più bassa, si osserva una rugosità molto elevata per il campione Cl che contiene la percentuale di fluoro intermedia rispetto a quella che si ottiene per i copolimeri di tipo Z ed Y. Per i campioni ottenuti a concentrazione più elevata, si registra un leggero incremento all'aumentare della concentrazione di fluoro (**Figura 5.3**).

Si può allora intuire che la rugosità del film viene influenzata più dalla struttura del monomero fluorurato che dalla percentuale di fluoro presente. Infatti, nei risultati dei campioni ottenuti con concentrazione di polimero di 0,5% w/v, passando da Z2 a Z4, e quindi mantenendo la stessa struttura di monomero, la variazione è molto leggera. Questo non accade confrontando i

risultati per i monomeri Cl, Y e Z a concentrazione più bassa. La diversa rugosità del film copolimerico può infatti essere dovuta alla diversa deposizione delle catene PFPE sulla superficie a contatto con l'aria, a seguito della segregazione di fase, in base alla loro struttura macromolecolare.

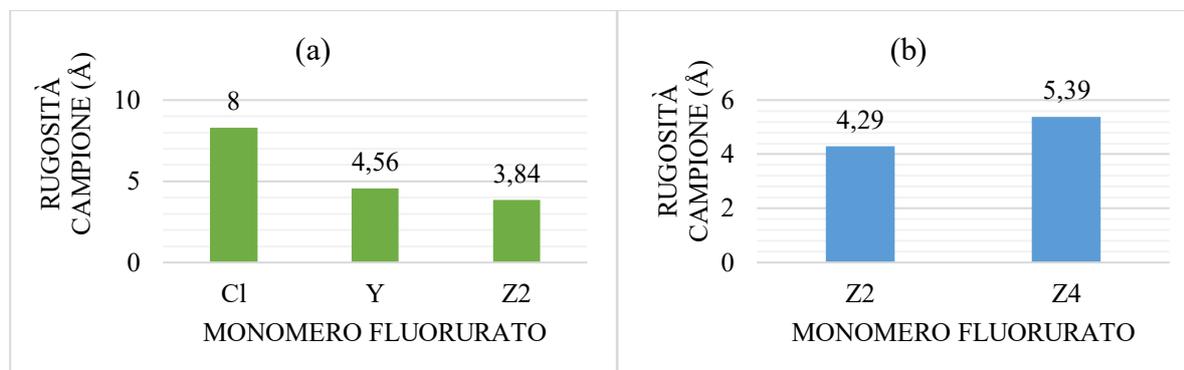


Figura 5.3: Effetto della struttura del monomero fluorurato sulla rugosità del campione per i campioni ottenuti con concentrazione di monomero nella soluzione di spinning di 0,2% w/v (a), e 0,5% w/v (b).

5.1.2.2 Effetto del trattamento termico

Per valutare l'effetto del trattamento di annealing sullo spessore del film polimerico, viene fatto un confronto, per ogni struttura, tra il campione che ha subito il trattamento termico e quello che non lo ha subito (**Figura 5.4**). Questo confronto può essere fatto solo con risultati ottenuti dalle modellazioni di dati derivanti da tecniche NR perché sono gli unici di cui si hanno, per lo stesso campione, valori sia per il campione trattato termicamente che per il campione base (Cl-0.2, Y-0.2, Z2-0.2).

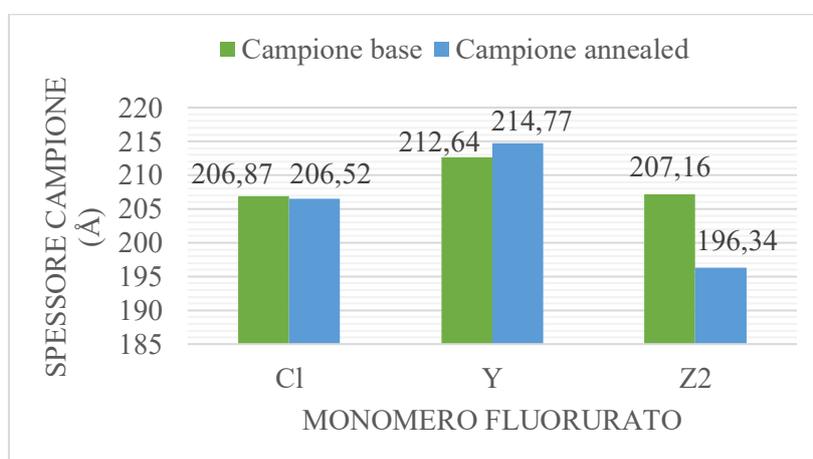


Figura 5.4: Effetto del trattamento termico sui film polimerici; i dati sono ottenuti da modellazioni NR.

La variazione di spessore, rugosità e SLD per i campioni Cl ed Y sono quasi impercettibili. Con l'annealing, si ha una leggera diminuzione di spessore per il campione Cl ed un leggero aumento per il campione Y. L'effetto del trattamento è invece più visibile nel campione Z2, per cui si registra una riduzione di spessore più rilevante, pari a circa 10 Å. Questo risultato può essere dovuto alla completa rimozione del solvente residuo all'interno del film polimerico o ad una diversa riorganizzazione delle catene polimeriche, facilitata dall'aumento della temperatura.

Per quanto riguarda l'effetto del trattamento termico di annealing sulla rugosità, come già discusso nel paragrafo 5.1.1.3, dove si sono confrontate le rugosità di due campioni di cui solo

uno aveva subito annealing, non si è evidenziata una modifica della rugosità dei film con il trattamento termico. Questo significa che il riarrangiamento delle catene polimeriche dovuto al riscaldamento influenza principalmente le catene del bulk e non quelle superficiali, che rimangono sempre catene PFPE.

5.1.2.3 Effetto della concentrazione di polimero

L'effetto della concentrazione di polimero è stato studiato considerando solo il polimero di tipo Z2 trattato termicamente. Confrontando i valori ottenuti per i campioni con concentrazione 0,2 % w/v (Z2-0.2 annealed) con quelli con concentrazione 0,5% w/v (Z2-0.5 annealed) si osserva un notevole aumento dello spessore ed un leggero aumento di rugosità (**Figura 5.5**). Questi risultati quindi dimostrano che per ottenere film sottili è necessario ridurre la concentrazione di polimero nella soluzione di spinning.

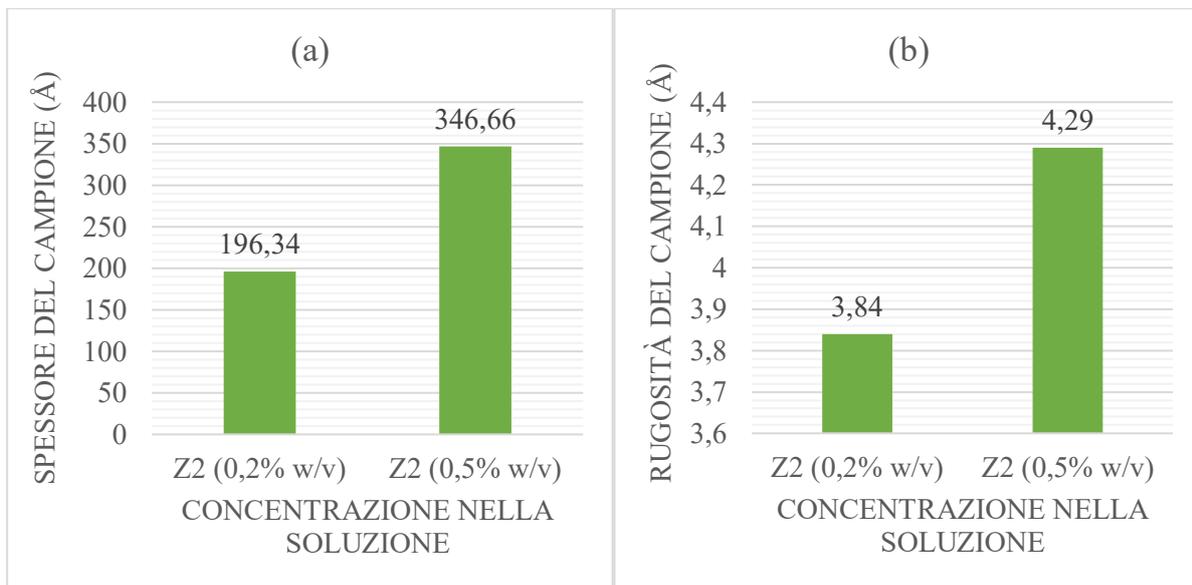


Figura 5.5: Effetto della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sullo spessore (a) e sulla rugosità (b) dei film polimerici; i dati sono ottenuti da modellazioni NR.

Anche utilizzando il corrispettivo monomero a catena fluorurata più lunga (Z4), un valore di concentrazione più elevato corrisponde ad uno spessore più elevato. In quest'ultimo caso però la variazione è minore rispetto al caso precedente (vedi

Tabella 5.5).

5.2 Modellazioni Bilayer

Dopo aver modellato i film sottili bifasici con un modello monolayer, è stata effettuata una modellazione a due strati: il film viene distinto in uno strato inferiore a contatto con il substrato ed uno strato superiore a contatto con l'aria, come rappresentato in **Figura 5.6**. Il modello bilayer è stato utilizzato per tenere conto della segregazione superficiale delle catene fluorurate PFPE del copolimero.

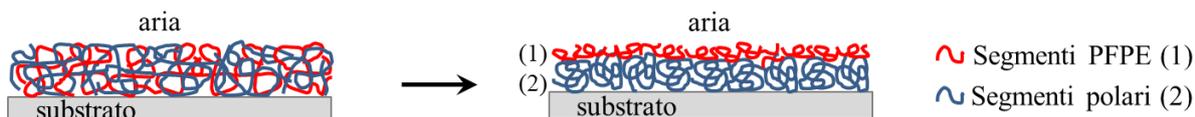


Figura 5.6: Rappresentazione schematica del modello bilayer e del fenomeno di segregazione superficiale del copolimero. Viene riportata anche la numerazione dei due strati.

Viene quindi indicato come strato (1) lo strato superiore a contatto con l'aria che, per effetto della segregazione superficiale, ci si aspetta sia composto principalmente dalle catene fluorurate. Lo strato (2) è invece lo strato a contatto con il substrato siliceo che ci si aspetta sia composto principalmente dal componente idrogenato di metilmetacrilato. Essendo quest'ultimo componente preponderante rispetto al comonomero fluorurato in termini di concentrazione, ci si aspetta che lo spessore dello strato (2) sia più elevato rispetto allo spessore dello strato (1).

5.2.1 Presentazione dei risultati

5.2.1.1 Modellazioni con tutti i parametri liberi

Nella **Tabella 5.6** vengono riportati i risultati ottenuti dai primi fitting realizzati utilizzando un modello a due strati.

Tabella 5.6: Risultati delle modellazioni bilayer con i parametri liberi.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rug. 1	Rug. 2	Rug. Si
Unità di misura		Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å	Å
C1-0.2	NR	213,94	24,41	238,35	1,18	2,67	0,32	1,04	4,68
C1-0.2 annealed	NR	212,33	21,70	234,03	1,13	2,62	0,48	1,17	0,91
C1-0.2	XRR	191,85	19,97	211,82	10,48	13,91	7,96	40,77	4,68
Y-0.2	NR	11,19	181,28	192,47	2,99	1,26	0,29	3,38	17,54
Y-0.2 annealed	NR	220,94	20,91	241,85	1,05	2,96	0,33	1,57	5,80
Y-0.2	XRR	95,08	121,66	216,74	11,99	13,86	3,96	40,25	2,95
Z2-0.2	NR	13,34	177,33	190,67	2,99	1,28	0,24	0,05	17,94
Z2-0.2 annealed	NR	14,28	168,84	183,12	2,65	1,28	0,02	3,45	13,58
Z2-0.2	XRR	23,46	168,94	192,40	17,13	9,99	3,80	53,79	15,50
Z2-0.5 annealed	NR	16,32	300,00	316,32	2,72	1,12	0,32	0,03	18,66
Z2-0.5 annealed	XRR	75,25	293,77	369,02	18,63	12,09	4,31	89,85	4,68
Z4-0.5 annealed	NR	10,28	295,40	305,68	2,79	1,50	0,28	6,33	5,41

Campione	Tecnica di analisi	Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rug. 1	Rug. 2	Rug. Si
Unità di misura		Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å	Å
Z4-0.5 annealed	XRR	22,08	296,35	318,43	12,13	12,51	5,40	67,06	5,10

Guardando a questi primi risultati ci si accorge che, data la grande varietà di parametri da modellare durante il fitting (gli spessori, le rugosità e le SLD dei due strati, la rugosità del substrato), il software non riesce a raggiungere dei risultati accettabili. Un indicatore di questo aspetto può essere ad esempio che in alcuni casi si ottiene, come da previsione, che lo strato superiore è più sottile di quello inferiore, in altri il contrario.

Per questo motivo si è deciso di fissare alcuni dei parametri per permettere al programma di modellazione di restringere il campo di risultati possibili e quindi ottenere valori più accettabili.

5.2.1.2 Modellazioni con rugosità fissate

Per primo si possono fissare la rugosità del substrato di silicio al valore già ottenuto precedentemente e la rugosità dello strato (1) esterno che sarà la stessa ottenuta nel caso della modellazione monolayer (rif. par. 5.1.1.2, **Tabella 5.3**) perché la superficie è la stessa. La **Tabella 5.7** contiene i risultati delle modellazioni realizzate con modello bilayer e rugosità del substrato e dello strato (1) fissate.

Tabella 5.7: Risultati delle modellazioni realizzate fissando la rugosità del substrato di Si e la rugosità dello strato (1) a contatto con l'aria al valore ottenuto con il monolayer .

Campione	Tecnica di analisi	Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rug. 1	Rug. 2	Rugosità Si
Unità di misura		Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å	Å
Cl-0.2	NR	216,60	17,48	234,08	1,11	2,87	0,26	0,44	6,9
Cl-0.2 annealed	NR	217,69	15,86	233,55	1,24	2,95	0,33	5,22	6,9
Cl-0.2	XRR	16,05	196,78	212,83	6,52	11,31	4,87	42,51	6,9
Y-0.2	NR	12,38	185,02	197,40	2,85	1,31	0,10	0,23	6,9
Y-0.2 annealed	NR	0,16	211,16	211,32	2,86	1,26	0,02	15,39	6,9
Y-0.2	XRR	216,84	147,85	364,69	12,45	20,99	3,51	4,25	6,9
Z2-0.2	NR	14,78	176,21	190,99	2,95	1,33	0,19	0,04	6,9
Z2-0.2 annealed	NR	16,11	168,09	184,20	2,55	1,30	0,29	0,44	6,9
Z2-0.2	XRR	200,43	141,28	341,71	14,18	19,60	3,94	13,36	6,9
Z2-0.5 annealed	NR	17,32	299,91	317,23	2,81	1,16	0,21	1,07	6,9
Z2-0.5 annealed	XRR	71,71	292,75	364,46	17,75	11,05	4,24	80,46	6,9

Campione	Tecnica di analisi	Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rug. 1	Rug. 2	Rugosità Si
Unità di misura		Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å	Å
Z4-0.5 annealed	NR	15,69	288,89	304,58	2,43	1,51	0,13	5,46	6,9
Z4-0.5 annealed	XRR	15,47	297,01	312,48	13,36	11,09	4,89	3,91	6,9

Dopo aver fissato questi due parametri, si osservano ancora delle anomalie nei risultati: i campioni con monomero fluorurato di tipo Cl (Cl-0.2 e Cl-0.2 annealed) infatti, mostrano un comportamento opposto rispetto a tutti gli altri campioni per quanto riguarda i valori di spessore ottenuti dalle modellazioni dei dati di tipo NR e presentano uno strato esterno più spesso rispetto a quello interno. Le modellazioni dei dati ottenuti dalla tecnica XRR restituiscono, per la maggior parte dei campioni, dei risultati completamente diversi rispetto ai corrispettivi ottenuti con tecnica NR e non concordi con le previsioni fatte sulla base della struttura del sistema.

Un'altra osservazione che si può fare è relativa ai valori di rugosità: si ha ancora infatti una differenza di almeno un ordine di grandezza tra i valori di rugosità ottenuti dai dati di tipo NR e quelli di tipo XRR.

È necessario allora restringere ancora il campo di valori all'interno del quale il programma di modellazione cerca i risultati fissando altri parametri.

5.2.1.3 Calcolo delle densità di scattering

Il software di modellazione dei dati "Motofit" integra un calcolatore della densità di scattering ed un database di SLD per diversi materiali.

La **Figura 5.7** mostra un esempio di calcolo della SLD. Si inserisce la formula chimica, includendo le informazioni su eventuali isotopi, e la densità in g/cm^3 ed il sistema restituisce la SLD sia nel caso di riflettività di neutroni che di raggi X.

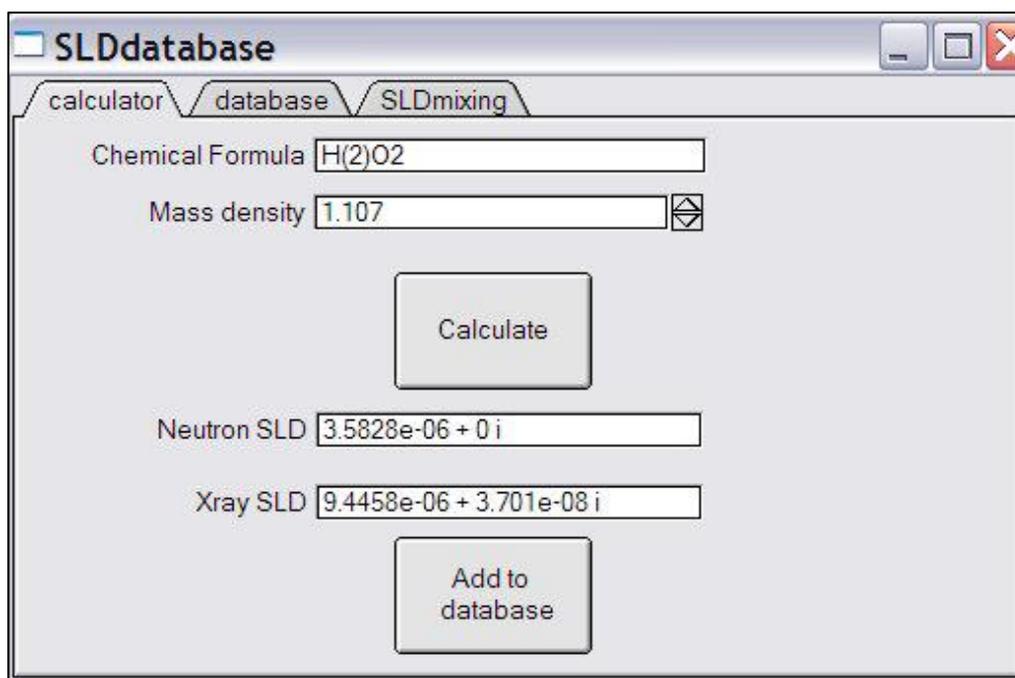


Figura 5.7: Finestra relativa al database per le densità di scattering con esempio di calcolo (Nelson, 2006).

A partire dalle formule brute dei monomeri fluorurati e dai dati relativi alla caratterizzazione dei copolimeri (rif. Sezione 1.4), è possibile quindi calcolare le SLD dei due strati.

Per fare questo tipo di calcoli è però necessario ipotizzare che effettivamente la divisione in due strati, dovuta al fenomeno di segregazione superficiale, sia completa e che quindi lo strato superiore sia composto solamente dalle catene di PFPE e lo strato inferiore sia composto solamente dai segmenti di metilmetacrilato.

5.2.1.3.1 Calcolo delle densità di scattering dei comonomeri fluorurati.

Per quanto riguarda i monomeri fluorurati, le formule chimiche sono riportate nella sezione “1.4.1 Sintesi dei copolimeri”. Viene riportato di seguito il numero e la natura chimica degli elementi che li compongono (**Tabella 5.8**):

Tabella 5.8: Numero e natura degli elementi chimici che compongono i 3 monomeri fluorurati

Comonomero	C	F	O	H	Cl	N
Cl	18	20	7	12	1	1
Y	18	17	7	12	0	1
Z	26	37	14	13	0	1

Per quanto riguarda invece la densità che viene richiesta dal programma per il calcolo della SLD, si impone un valore di $1,5 \text{ g/cm}^3$. A questo punto basta inserire i dati nel calcolatore ed esso restituirà i valori di densità di scattering sia nel caso di tecniche di rifrazione di neutroni che di raggi X (**Tabella 5.9**).

Tabella 5.9: Risultati relativi alle densità di scattering dei comonomeri fluorurati.

Comonomero	SLD per riflettività di neutroni	SLD per riflettività di raggi X
Unità di misura	$\rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$\rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
Cl	2,90	12,27

Y	2,95	12,71
Z	3,02	12,57

5.2.1.3.2 Calcolo delle densità di scattering per la parte idrogenata dei copolimeri.

Per calcolare invece le densità di scattering relative allo strato inferiore idrogenato del film, è necessario in qualche modo ricavare la formula bruta della parte metacrilata del copolimero considerando la sua composizione in termini di rapporto tra il monomero di tipo PFPE ed il monomero di tipo MMA.

Viene riportata di seguito la sequenza di calcoli prendendo come esempio il caso del copolimero contenente Cl come comonomero fluorurato; gli altri sono stati ricavati in maniera analoga.

Considerato il peso molecolare a media numerica del copolimero Cl che vale $M_n = 71000 \text{ uma}$ (rif. **Tabella 1.3**), si può calcolare il numero di moli di copolimero in 100g di composto:

$$moli = \frac{g}{M_n} = \frac{100}{71000} = 0,00141 \text{ mol.} \quad (5.1)$$

Considerato il rapporto molare tra il fluoromonomero (che indicheremo con la sigla PFPE) ed il metilmetacrilato (MMA) del copolimero che per Cl è 0,019 (rif. **Tabella 1.3**), è possibile calcolare le moli di MMA e di PFPE in 100g di copolimero. Dalla risoluzione del sistema

$$\begin{cases} \frac{mol_{PFPE}}{mol_{MMA}} = 0,019 \\ mol_{PFPE} + mol_{MMA} = mol_{TOT} = 0,00141 \text{ mol} \end{cases} \quad (5.2)$$

è infatti immediato ricavare

$$\begin{cases} mol_{MMA} = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ mol_{PFPE} = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{cases} \quad (5.3)$$

L'obiettivo è quello di ricavare il peso molecolare della parte acrilata del copolimero, in maniera tale da poter ottenere i coefficienti stechiometrici da inserire nella formula bruta. Si devono allora convertire le moli di PFPE in grammi, considerato il peso molecolare del monomero fluorurato Cl pari a $PM = 604 \text{ uma}$ (rif. Sezione 1.4)

$$g_{PFPE} = mol_{PFPE} \cdot M_n = 2,63 \cdot 10^{-5} \cdot 604 = 0,0159 \text{ g.} \quad (5.4)$$

Considerato che stiamo riferendo i calcoli a 100g di copolimero, si possono ricavare i grammi relativi alla parte MMA del copolimero:

$$g_{MMA} = 100 - g_{PFPE} = 99,98 \text{ g.} \quad (5.5)$$

Conoscendo poi sia le moli che i grammi della parte acrilata del copolimero, si può ricavare il peso molecolare

$$PM = \frac{g_{MMA}}{mol_{MMA}} = \frac{99,98}{1,38 \cdot 10^{-3}} = 72337 \text{ uma.} \quad (5.6)$$

È normale che questo sia maggiore del peso molecolare del copolimero poiché quest'ultimo viene ricavato come rapporto tra il peso totale di tutte le molecole polimeriche rapportato al numero di molecole polimeriche. Può quindi essere visto come una media dei pesi dei due componenti del copolimero.

Per ricavare la formula bruta si deve poi considerare che la parte acrilata del copolimero è composta da singole unità di metilmetacrilato, avente formula chimica $C_5H_8O_2$ e peso molecolare $PM = 100 \text{ uma}$. Si ricava quindi il numero di unità MMA presenti nel copolimero

$$\text{unità MMA} = \frac{72337}{100} = 723,38 \text{ unità.} \quad (5.7)$$

Moltiplicando questo valore per i coefficienti stechiometrici dell'unità metacrilata, si può ricavare il numero degli elementi chimici presenti nella parte metacrilata del copolimero e quindi la sua formula bruta da inserire nel calcolatore di *Motofit* per il calcolo delle SLD. Applicando questo procedimento anche ai copolimeri che presentano gli altri due comonomeri fluorurati (con struttura Y e Z), si ottengono i coefficienti stechiometrici dell'unità acrilata riportati in **Tabella 5.10**.

Tabella 5.10: Coefficienti stechiometrici per la parte MMA dei copolimeri aventi le tre catene fluorurate Cl, Y e Z.

Coefficienti stechiometrici del comonomero MMA	C	H	O
Catena fluorurata Cl	3617	5787	1447
Catena fluorurata Y	3715	5944	1486
Catena fluorurata Z2	3769	6031	1508

Per quanto riguarda invece la densità, si può utilizzare la densità del polimetilmetacrilato (PMMA) presente nel database di *Motofit* e pari a $1,19 \text{ g/cm}^3$. La **Tabella 5.11** riporta allora i risultati di densità di scattering dello strato composto dal comonomero MMA per le tre tipologie di copolimeri.

Tabella 5.11: Risultati di densità di scattering per lo strato acrilato a contatto con il substrato.

Copolimero	SLD per lo scattering di neutroni	SLD per lo scattering di raggi X
Unità di misura	$\rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$\rho/10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$
Cl	1,0692	10,933
Y	1,0693	10,932
Z2	1,0695	10,392

5.2.1.4 Modellazioni a parametri fissati

Una volta calcolate le densità di scattering per i due strati che vengono modellati dal modello bilayer, possiamo realizzare le modellazioni mantenendo fissi i seguenti parametri:

- La rugosità del substrato Si = 6,9 Å.
- La rugosità dello strato (1) a contatto con l'aria al valore ottenuto dalle modellazioni dei dati XRR nel modello monolayer a rugosità del substrato fissata (rif. **Tabella 5.3**).
- Le SLD dei due strati (rif. **Tabella 5.9** e **Tabella 5.11**).

Per i campioni con catena fluorurata Z4, si è deciso di utilizzare la densità di scattering calcolata per la parte MMA riferita al copolimero Z2. Non avendo a disposizione i dati di letteratura per il peso molecolare di Z4 e vedendo che la densità di scattering per la parte metacrilica non subisce variazioni notevoli tra le diverse classi di copolimero, si è assunta quest'approssimazione.

I risultati di queste modellazioni vengono riportate nella **Tabella 5.12**.

Tabella 5.12: Risultati per le modellazioni a parametri fissati.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rug. 1	Rug. 2	Rugosità Si
Unità di misura		Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å	Å
CI-0.2	NR	0,02	205,37	205,39	2,90	1,07	4,87	14,22	6,9
CI-0.2 annealed	NR	0,00	205,35	205,35	2,90	1,07	4,87	11,89	6,9
CI-0.2	XRR	2,16	209,47	211,63	12,27	10,93	4,87	3,44	6,9
Y-0.2	NR	10,37	184,83	195,20	2,95	1,07	3,51	0,60	6,9
Y-0.2 annealed	NR	0,01	212,23	212,24	2,95	1,07	3,51	16,21	6,9
Y-0.2	XRR	14,57	202,08	216,65	12,71	10,93	3,51	56,19	6,9
Z2-0.2	NR	12,07	179,02	191,09	3,02	1,07	3,94	0,47	6,9
Z2-0.2 annealed	NR	0,01	194,03	194,04	3,02	1,07	3,94	17,00	6,9
Z2-0.2	XRR	297,93	298,52	596,45	12,57	10,93	3,94	40,19	6,9
Z2-0.5 annealed	NR	16,28	299,97	316,25	3,02	1,07	4,24	0,21	6,9
Z2-0.5 annealed	XRR	159,07	204,01	363,08	12,57	10,93	4,24	31,77	6,9
Z4-0.5 annealed	NR	13,83	281,07	294,90	3,02	1,07	4,89	7,11	6,9
Z4-0.5 annealed	XRR	14,35	299,87	314,22	12,57	10,93	4,89	4,55	6,9

Questo tipo di risultati è più accettabile rispetto a quelli precedenti. Alcuni dei valori ottenuti però rimangono comunque non concordi con gli altri risultati o con la fisica del sistema. Ad

esempio, i campioni Z2-0.2 e Z2-0.5 annealed mostrano degli spessori, calcolati tramite riflettività a raggi X, estremamente elevati per entrambi gli strati del film bilayer.

Per cercare di ottenere risultati più coerenti si sono fatte delle modellazioni con un fitting di tipo Genetico + Levenberg-Marquardt (LM). Infatti, l'algoritmo genetico permette di ottenere buoni risultati a partire da un ampio campo di valori, ma se a questo tipo fitting viene fatto seguire un algoritmo di tipo LM, sarà possibile raffinare i risultati ottenuti. Questo tipo di tecnica infatti permette di raggiungere risultati ottimi quando si parte da un valore di primo tentativo vicino alla soluzione finale.

Per i campioni Z2-0.2 e Z2-0.5 annealed, sono state realizzate modellazioni con il fitting Genetico + LM i cui risultati vengono riportati in **Tabella 5.13**. Per realizzare questo tipo di modellazioni è necessario fissare nel programma anche il valore dei solventi a 0, il che corrisponde ad imporre che i due spessori sono completamente distinti e che quindi non ci sono penetrazioni delle fasi sottostanti.

Tabella 5.13: Risultati delle modellazioni realizzate con il fitting Genetico + LM.

Campione	Tecnica di analisi	Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rugosità 1	Rugosità 2
Unità di misura		Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å^{-2}	$\rho/10^{-6}$ Å^{-2}	Å	Å
Z2-0.2	XRR	12,07	178,38	190,45	12,57	10,93	3,94	4,89
Z2-0.5 annealed	XRR	11,52	347,95	359,47	12,57	10,93	4,24	3,80

Quello che si ottiene è concorde con i risultati ottenuti per gli altri campioni.

5.2.1.5 Calcolo della densità di scattering delle catene PFPE e modellazioni

Facendo riferimento al modello bilayer considerato (rif. **Figura 5.6**) ed alla struttura del copolimero (rif. **Figura 4.1**) il fenomeno di segregazione superficiale coinvolge solamente le catene PFPE. Si è pensato allora di calcolare la densità di scattering per lo strato superiore fluorurato senza considerare la parte uretan-metacrilata (UMA) per le tre tipologie di catene PFPE in maniera tale da valutare le differenze rispetto al caso in cui il gruppo viene incluso nello strato superiore. La procedura è la stessa riportata precedentemente ed i risultati vengono riportati nella **Tabella 5.14**.

Tabella 5.14: Coefficienti stechiometrici associati alle catene PFPE senza il gruppo UMA e valori delle densità di scattering di neutroni e di raggi X con e senza il gruppo. Viene riportato anche il valore assoluto della differenza tra le due.

Copolimero	C	F	O	H	Cl	N	SLD neutroni			SLD raggi X		
							Con gruppo	Senza gruppo	diff.	Con gruppo	Senza gruppo	diff.
Unità di misura							$\rho/10^{-6} \text{Å}^{-2}$			$\rho/10^{-6} \text{Å}^{-2}$		
							Con gruppo	Senza gruppo	diff.	Con gruppo	Senza gruppo	diff.
Cl	11	20	4	2	1	0	2,90	3,11	0,21	12,26	12,42	0,16
Y	9	17	4	2	0	0	2,95	3,12	0,17	12,71	12,43	0,28
Z	19	37	11	2	0	0	3,03	3,19	0,17	12,57	12,41	0,15

Le densità di scattering non subiscono una grossa variazione nel momento in cui viene rimosso il gruppo uretan-metacrilato dalla formula grezza. Per il copolimero che presenta una variazione maggiore di densità di scattering, e quindi considerando il caso più conservativo, si possono rimodellare i dati sperimentali imponendo questo nuovo valore di SLD per vedere se ci sono variazioni nei risultati. Il copolimero per cui si è scelto di fare queste modellazioni è quello con catena fluorurata di tipo Y poiché presenta una variazione maggiore nei valori di densità di scattering.

Tabella 5.15: Risultati delle modellazioni ottenute fissando la densità di scattering ottenuta rimuovendo il gruppo metacrilico dalla catena fluorurata messi a confronto con i valori ottenuti precedentemente considerando la presenza del gruppo nella catena.

Campione	Tecnica di analisi		Spessore 1	Spessore 2	Spessore TOT	SLD 1	SLD 2	Rug. 1	Rug. 2
Unità di misura			Å	Å	Å	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	$\rho/10^{-6}$ Å ⁻²	Å	Å
Y-0.2	NR	Con gruppo	10,37	184,83	195,20	2,95	1,07	3,51	0,60
Y-0.2	NR	Senza gruppo	9,54	186,01	195,55	3,12	1,07	3,51	0,55
Y-0.2 annealed	NR	Con gruppo	0,01	212,23	212,24	2,95	1,07	3,51	16,21
Y-0.2 annealed	NR	Senza gruppo	0,03	212,17	212,17	3,12	1,07	3,51	15,37
Y-0.2	XRR	Con gruppo	14,57	202,08	216,65	12,71	10,93	3,51	56,19
Y-0.2	XRR	Senza gruppo	35,22	181,35	216,57	12,43	10,93	3,51	52,01

Come si può vedere dai risultati riportati in **Tabella 5.15**, i nuovi risultati sono uguali a quelli precedentemente ottenuti. Questo vuol dire che la presenza del gruppo uretan-metacrilato non influenza lo spessore o la rugosità dei due strati.

5.2.2 Confronto tra i diversi campioni

Per confrontare i risultati ottenuti si fa riferimento ai valori riportati in **Tabella 5.12** (per i due campioni i cui dati XRR inizialmente presentavano anomalie, Z2-0.2 e Z2-0.5 annealed, ci si riferisce alla **Tabella 5.13**).

Complessivamente, si può dire che i risultati ottenuti dalla modellazione bilayer per gli spessori totali sono concordi con quelli ottenuti tramite modello monolayer. Si può allora utilizzare questo tipo di modellazione per capire come è strutturato il film sottile in termini di composizione e come le due fasi che vengono modellate si comportano al variare della struttura della catena fluorurata, della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning e del trattamento termico di annealing.

Per tutti i campioni si osserva una netta differenza tra lo spessore dello strato (1) e lo spessore dello strato (2). Il primo, infatti, risulta dimensionalmente molto più sottile rispetto al secondo. Questo risultato è giustificato dal fenomeno di segregazione superficiale: lo strato superiore viene infatti considerato composto dalle catene fluorurate aventi energia superficiale più bassa che in termini di concentrazione sono presenti nel copolimero in quantità nettamente ridotte

rispetto alla struttura metacrilata (si vedano i rapporti fluoromonomero/MMA nella **Tabella 1.3**).

I risultati del calcolo della densità di scattering permettono anche di confermare i valori ottenuti nella modellazione monolayer. Osservando infatti le SLD ottenute per il singolo strato (rif.

Tabella 5.5), queste sono molto vicine ai valori ottenuti dal calcolo per la parte metacrilata del polimero (rif. **Tabella 5.11**), che è infatti anche il componente maggiormente presente nel sistema.

Avendo fissato le densità di scattering e le rugosità dello strato (1) e del substrato, si possono confrontare principalmente i risultati relativi ai due spessori ed alla rugosità dello strato acrilico intermedio.

5.2.2.1 Effetto della struttura

Per valutare l'effetto della struttura, come già fatto precedentemente per il modello monostrato, si confrontano i risultati di spessore e di rugosità per i campioni caratterizzati con tecniche di riflettività di raggi X e di neutroni e non trattati termicamente a concentrazione di polimero nella soluzione di spinning costante.

I risultati relativi all'effetto della struttura sullo spessore nel caso delle due concentrazioni vengono riportati in **Figura 5.8** ed in **Figura 5.9**.

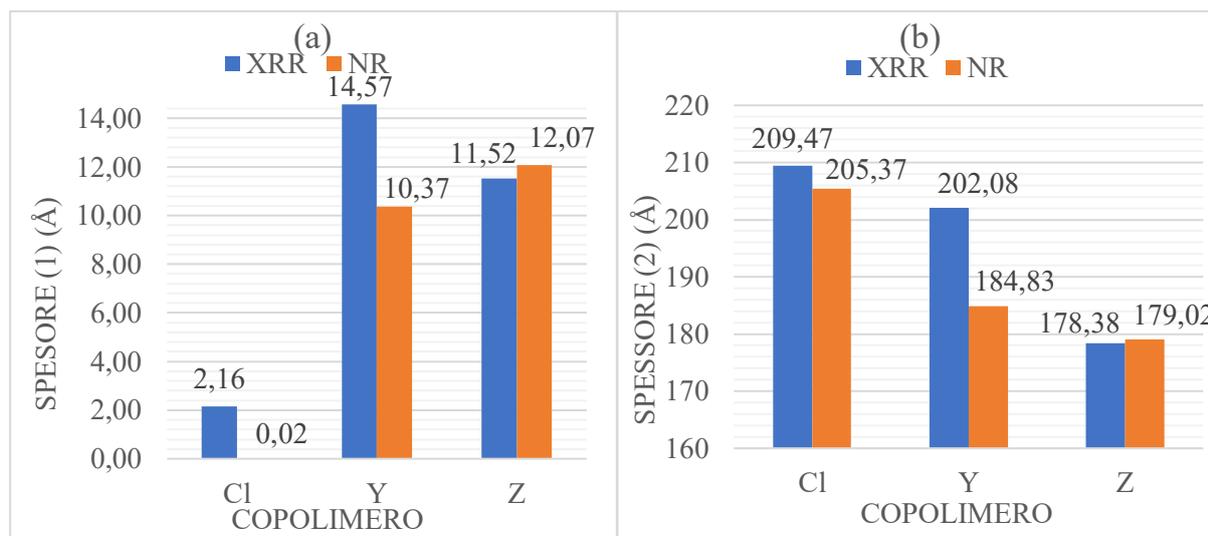


Figura 5.8: Rappresentazione dell'effetto della struttura della catena fluorurata sull'ampiezza dello spessore (1) (a) e dello spessore (2) (b) per i campioni ottenuti con concentrazione di polimero nella soluzione di spinning di 0,2 % w/v e che non hanno subito trattamento termico.

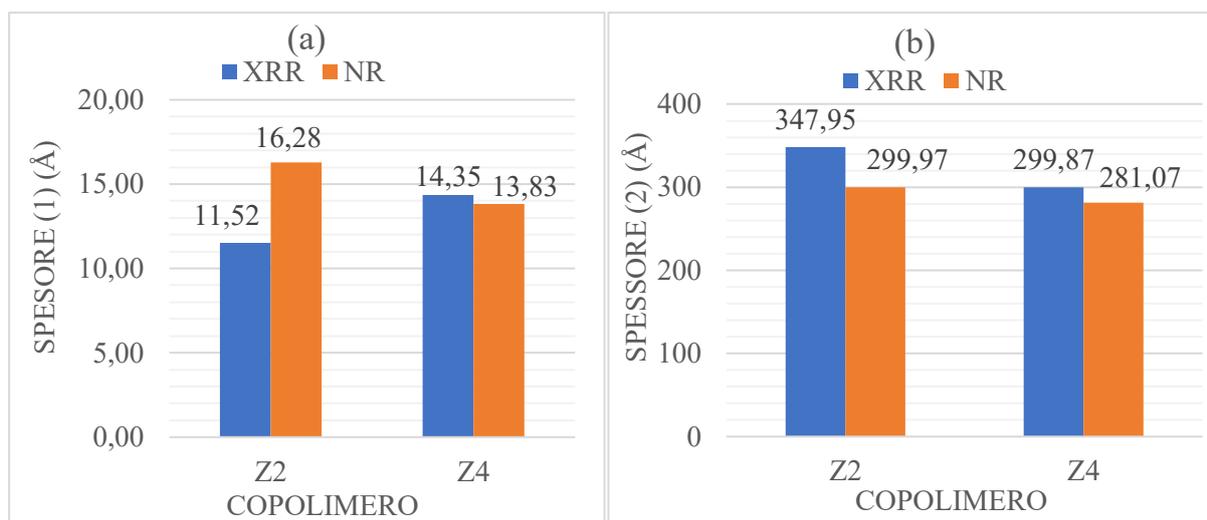


Figura 5.9: Rappresentazione dell'effetto della struttura della catena fluorurata sull'ampiezza dello spessore (1) (a) e dello spessore (2) (b) per i campioni ottenuti con concentrazione di polimero nella soluzione di spinning di 0,5 % w/v e che non hanno subito trattamento termico.

Per quasi tutti gli andamenti, i risultati ottenuti dalle modellazioni di dati di riflettività di raggi X e quelli ottenuti da dati di riflettività di neutroni sono concordi.

Per i risultati a concentrazione più bassa si può osservare per lo spessore dello strato più esterno (strato (1)), una grossa differenza del valore che si ha per il copolimero C1 (5,85% p/p di fluoro), rispetto a quello che si ottiene negli altri due casi (per il copolimero Y 5.52 % p/p, per Z invece 9.56% p/p). Nel passaggio invece dal copolimero Y al copolimero Z c'è una piccola riduzione dello spessore più esterno nonostante ci sia un aumento della percentuale di fluoro che può essere ricollegato alla diversa struttura chimica della catena.

Per quanto riguarda invece lo strato a contatto con il silicio (strato (2)), si osserva una riduzione dello spessore nel passaggio dal copolimero di tipo C1 a quello di tipo Y e a quello di tipo Z.

A concentrazione di polimero nella soluzione di spinning più elevata, gli andamenti sono analoghi tranne che per i risultati dello spessore (1) dei campioni XRR. Nel passaggio da Z2 a Z4, dove la struttura chimica della catena rimane uguale ma aumenta la concentrazione di fluoro, si osserva infatti una riduzione dello spessore dello strato esterno e dello strato interno.

5.2.2.2 Effetto del trattamento termico

Per valutare l'effetto del trattamento termico, si mettono a confronto i risultati relativi ai campioni dello stesso tipo prima e dopo che questi siano stati sottoposti al processo di annealing. I dati da confrontare sono solamente ottenuti tramite la tecnica di riflettività di neutroni.

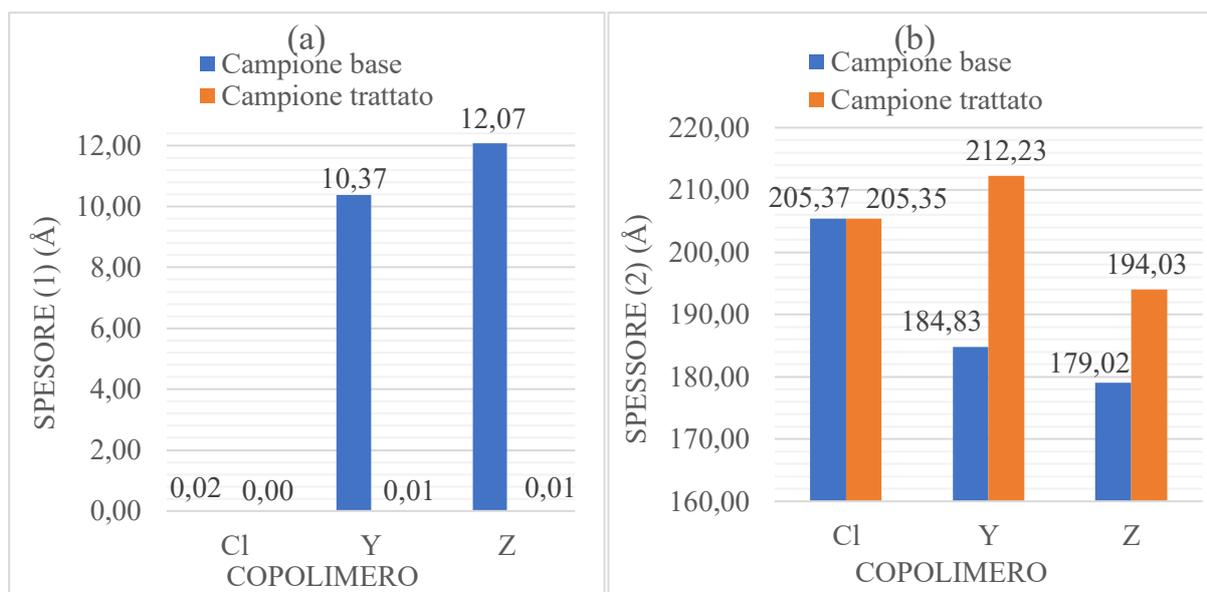


Figura 5.10: Effetto del trattamento di annealing sugli spessori dello strato (1) esterno (a) e dello strato (2) interno (b).

Come si può vedere dalla

Figura 5.10 che mostra i risultati del confronto, il trattamento termico ha, per tutti i campioni, un effetto netto sullo spessore dello strato fluorurato. Infatti, per tutti i tipi di copolimeri trattati, c'è una riduzione di almeno un ordine di grandezza nello spessore dello strato esterno. Questo può essere spiegato considerando che le catene fluorurate di perfluoropolietere sono estremamente mobili e con l'aumento di temperatura, vengono messe in moto e l'energia fornita sotto forma di calore viene utilizzata per una riorganizzazione spaziale che provoca una sensibile riduzione dello spessore. L'annealing riduce quindi l'effetto della separazione di fase e della conseguente segregazione superficiale delle catene fluorurate, portando ad una omogeneizzazione del film polimerico.

Per lo strato più interno invece, composto principalmente dal comonomero di metilmetacrilato, non si ha una variazione così netta dello spessore per effetto del trattamento di annealing. Si osservano solo dei leggeri incrementi per i campioni Y e Z che però non sono rilevanti rispetto alle variazioni di spessore dello strato a contatto con l'aria.

La **Figura 5.11** mostra invece l'effetto sulla rugosità dello strato a contatto con il silicio. I copolimeri di tipo Y e Z mostrano un grosso aumento nella rugosità dopo il trattamento termico. Questo può essere dovuto al fatto che l'annealing riduce la separazione netta tra i due strati, facendo quindi risultare lo strato idrogenato inferiore più rugoso. Il copolimero Cl ha invece un comportamento anomalo rispetto agli altri perché la rugosità subisce solo un leggero decremento.

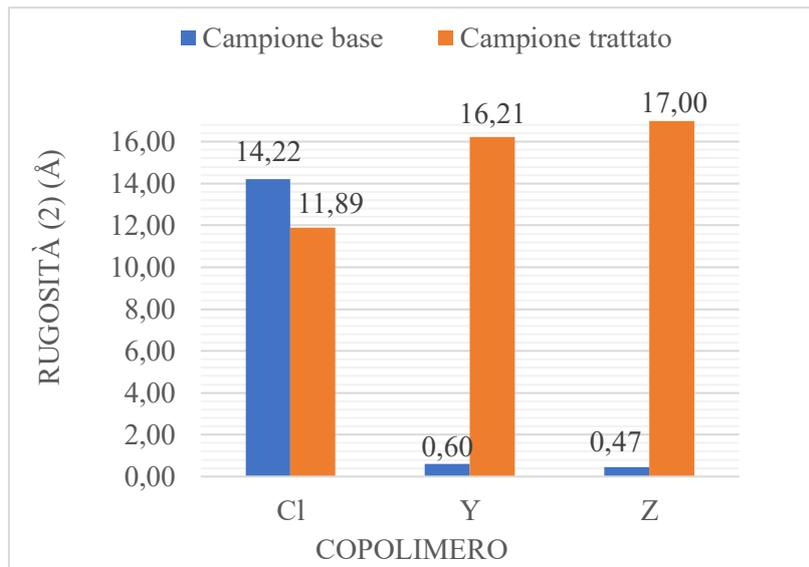


Figura 5.11: Effetto del trattamento di annealing sulla rugosità dello strato (2).

5.2.2.3 Effetto della concentrazione di polimero

L'effetto della variazione di concentrazione di polimero nella soluzione di spinning, come già visto per il sistema monolayer, è valutabile solamente andando a confrontare i campioni di dati che presentano il comonomero fluorurato di tipo Z. Quello che succede allo spessore al variare della concentrazione di polimero viene mostrato in **Figura 5.12**.

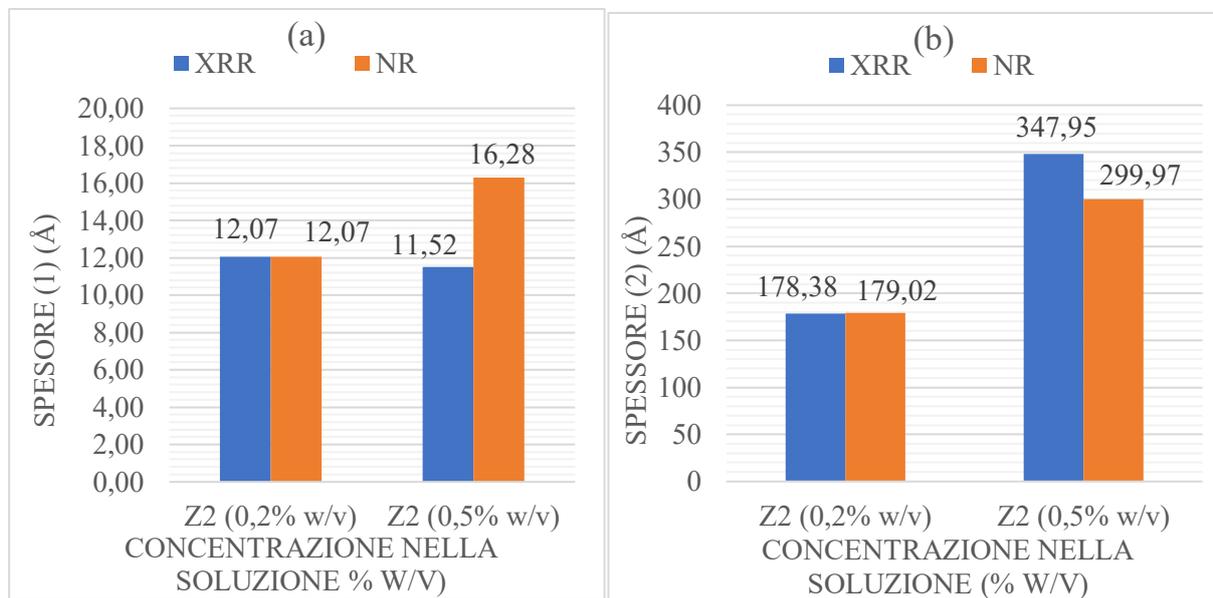


Figura 5.12: Effetto della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sullo spessore dello strato (1) esterno (a) e dello strato (2) a contatto con il substrato (b).

I valori ottenuti mostrano un grosso incremento dello spessore dello strato inferiore contenente il comonomero metacrilato che quasi raddoppia per effetto dell'aumento di concentrazione. Si ha invece un effetto lieve quasi impercettibile sullo spessore dello strato superiore fluorurato.

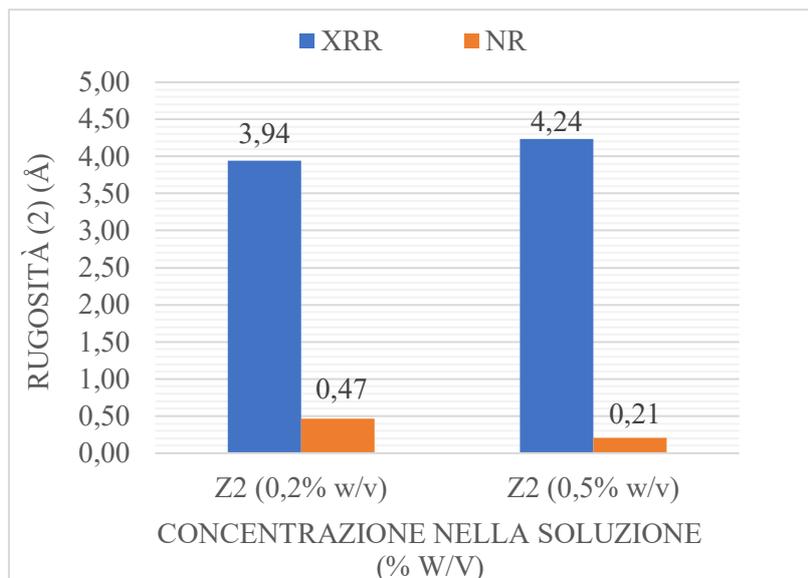


Figura 5.13: Effetto della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning sulla rugosità dello strato (2) a contatto con il substrato.

L'effetto della concentrazione sulla rugosità viene mostrato nella **Figura 5.13**. Non si osservano grosse variazioni della rugosità tra il caso di concentrazione di polimero nella soluzione di spinning più bassa o più alta. Si ha però, come nel caso della modellazione mostrata, una differenza di un ordine di grandezza tra i valori di rugosità che si ottengono dai dati ricavati con tecniche di riflettività di raggi X e quelli ottenuti con tecniche di riflettività di neutroni.

Conclusioni e prospettive

Per questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati, tramite le tecniche di riflettività di neutroni (NR) e di raggi X (XRR), film sottili polimerici multifasici a partire da copolimeri contenenti metilmetacrilato (MMA) e monomeri perfluoropolieterei metacrilati che differiscono per struttura, peso molecolare e contenuto di fluoro. Alcuni dei campioni ottenuti sono stati trattati termicamente tramite il processo di annealing. È seguita una modellazione dei dati sperimentali che ha permesso, tramite un software di inversione non lineare, di ricavare spessore, rugosità e densità di scattering degli strati sottili. I risultati sono poi stati messi a confronto per determinare l'effetto su questi parametri della struttura del monomero fluorurato, della concentrazione di polimero nella soluzione di spinning e della presenza del trattamento termico.

La modellazione dei dati di riflettività di neutroni e di raggi X ha restituito, per quanto riguarda gli spessori, nella maggior parte dei casi, risultati concordi. Per le densità di scattering, i risultati confermano i valori presenti in letteratura dove si osserva una differenza di un ordine di grandezza tra le densità di scattering per i neutroni e quelle per i raggi X (si pensi al silicio che presenta una $SLD_{Si,NR} = 2,07 \rho/10^{-6} \text{ \AA}$ ed una $SLD_{Si,NR} = 20,1 \rho/10^{-6} \text{ \AA}$).

La modellazione a singolo strato, che considera il film polimerico come uniforme, ha evidenziato essenzialmente una non influenza della struttura e del trattamento termico sullo spessore, risultato per tutti i campioni trattati termicamente e non intorno ai 200 Å. Un effetto molto più marcato si è visto invece in risposta ad un aumento di concentrazione nella soluzione di spinning: nel passaggio da una concentrazione di 0,2% w/v ad una di 0,5% w/v lo spessore dello strato sottile raggiunge valori intorno ai 350 Å. Questo risultato dimostra che per ottenere film sottili è necessario ridurre la concentrazione di polimero nella soluzione di spinning.

Per quanto riguarda invece la rugosità, questa risulta leggermente influenzata solamente dalla struttura della catena fluorurata. Infatti, a concentrazione di polimero nella soluzione di spinning bassa, i copolimeri di tipo Y e Z, trattati termicamente e non, presentano valori di rugosità che rimangono intorno ai 3-5 Å, mentre per i campioni di copolimero Cl salgono ad 8 Å. A concentrazione più elevata invece i campioni confrontati (Z2-0.5 e Z4-0.5) hanno la stessa struttura e la rugosità non subisce grosse variazioni (da ~ 4 Å a ~ 5 Å). La diversa rugosità del film copolimerico può infatti essere dovuta alla diversa disposizione delle catene PFPE sulla superficie a contatto con l'aria, a seguito della segregazione di fase, in base alla loro struttura macromolecolare. La non influenza del trattamento termico sui valori di rugosità lascia intuire che il riarrangiamento delle catene legato al riscaldamento influenza principalmente le catene che si trovano nel bulk e non quelle superficiali, che rimangono sempre catene PFPE.

I risultati più interessanti si hanno però dal fitting con modello a due strati che tiene conto del fenomeno di segregazione superficiale caratteristico dei copolimeri metacrilici con strutture perfluoropolieteree e legato alla grande differenza nella tensione superficiale dei due componenti. Se infatti nel modello che considera un unico strato uniforme la variazione di spessore, rugosità e densità di scattering rispetto a struttura, concentrazione di polimero e trattamento termico era molto leggera, l'effetto di questi parametri è molto più chiaro nel modello bilayer.

Gli effetti più importanti si hanno sugli spessori dei due strati: mantenendo lo spessore complessivo pressoché costante, infatti, il trattamento di annealing comporta una riduzione di almeno un ordine di grandezza dello strato superiore composto dalle catene fluorurate. Questo si immagina sia un effetto dell'elevata mobilità delle catene che vengono messe in moto dall'energia fornita sotto forma di calore e riescono a riorganizzarsi in maniera più efficace per ottenere una struttura più ordinata e più sottile. Lo spessore sottostante invece rimane praticamente invariato. L'annealing allora riduce l'effetto della separazione di fase e della

conseguente segregazione superficiale delle catene fluorurate, portando ad una omogeneizzazione del film polimerico. Questo viene anche verificato dai risultati sulla rugosità dello strato inferiore idrogenato che nei copolimeri Y e Z2 risulta più rugoso nei campioni che hanno subito il trattamento termico.

Un altro risultato rilevante si può osservare all'aumentare della concentrazione di polimero che viene utilizzata per ottenere la soluzione di spinning. I risultati infatti mostrano che passando da una concentrazione di 0,2% w/v ad una concentrazione di 0,5% w/v il grosso aumento di spessore che si era registrato anche nel modello monolayer è essenzialmente dovuto ad un inspessimento dello strato composto dal metilmetacrilato. Non viene influenzato lo strato superiore fluorurato.

Una volta ottenuti questi risultati, per il reale utilizzo di questi copolimeri come rivestimenti sarebbe interessante studiare la cinetica del riarrangiamento delle catene fluorurate quando il film viene sottoposto ad acqua, altri liquidi o aria. Infatti, in questo modo si potrebbe capire quale sarebbe l'effetto dell'esposizione ad agenti diversi per le future applicazioni. Questo tipo di studi potrebbero essere effettuati, come quelli realizzati nell'ambito di questo lavoro di tesi, anche tramite tecniche di riflettività di neutroni ed analisi di scattering di raggi X.

Bibliografia

- Abelès, F., 1950. La théorie générale des couches minces. *Le Journal de Physique et le Radium*, Volume 11, pp. 307-310.
- Baik, J.-H. et al., 2018. Nonflammable and thermally stable gel polymer electrolytes based on crosslinked perfluoropolyether (PFPE) network for lithium battery applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Agosto, Volume 64, pp. 453-456.
- Bongiovanni, R., Nelson, A., Vitale, A. & Bernardi, E., 2012. Ultra-thin film based on random copolymers containing perfluoropolyether side chains. *Thin Solid Films*, 520(17), pp. 5627-5632.
- Brundle, C., Evans, C. A. J. & Wilson, S., 1992. 11.2 Neutron Reflectivity. Dans: *Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films*. s.l.:Elsevier.
- Burkowski, F., 1999. *Shuffle crossover and mutual information*. Washington DC, USA, s.n., pp. 1574-1580.
- Chambers, R. D., 2004. Chapter 1- General Discussion of Organic Fluorine Chemistry. Dans: *Fluorine in Organic Chemistry*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd., pp. 1-22.
- Chang-Yong, L., 2003. Entropy-Boltzmann selection in the genetic algorithms. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B (Cybernetics)*, Feb., 33(1), pp. 138-149.
- Cong, L. et al., 2018. Role of perfluoropolyether-based electrolytes in lithium metal batteries: Implication for suppressed Al current collector corrosion and the stability of Li metal/electrolytes interfaces. *Journal of Power Sources*, Marzo, Volume 380, pp. 115-125.
- Coning, P. d. & Swinley, J., 2019. 7.5.7.2 Krytox™. Dans: *Practical Guide to Gas Analysis by Gas Chromatography*. s.l.:Elsevier, p. 242.
- de Bergevin, F., 2009. Chapter 1 - The interaction of X-Rays (and Neutrons) with matter. Dans: *X-ray and Neutron Reflectivity*. s.l.:Jean Daillant, Alain Gibaud, pp. 1-56.
- Deveaux, D. et al., 2017. Crosslinked perfluoropolyether solid electrolytes for lithium ion transport. *Solid State Ionics*, Novembre, Volume 310, pp. 71-80.
- Esteves, A. C. C. et al., 2013. Surface Segregation of Low Surface Energy Polymeric Dangling Chains in a Cross-Linked Polymer Network Investigated by a Combined Experimental-Simulation Approach. *Macromolecules*, 12 Marzo, Volume 46, pp. 1993-2002.
- Feiring, A. E., 2001. Fluorine-Containing Polymers. Dans: K. J. Buschow, et al. édés. *Encyclopedia of Materials- Science and Technology, Volumes 1-11*. s.l.:Elsevier, pp. 3209-3215.
- Fermon, C., Ott, F. & Menelle, A., 2009. Chapter 5 - Neutron Reflectometry. Dans: *X-ray and Neutron Reflectivity*. s.l.:Jean Daillant, Alain Gibaud, pp. 183-231.
- Gao, Y. et al., 2009. Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textile: Achieved by Silica Particles and PFPE. *Advanced Material Research*, Agosto, pp. 683-686.
- Gibaud, A. & Vignaud, G., 2009. Chapter 3 Specular Reflectivity form Smooth and Rough Surfaces. Dans: *X-Ray and Neutron Reflectivity*. s.l.:Jean Daillant; Alain Gibaud, pp. 85-131.
- Holý, V. et al., 1993. X-ray reflection from rough layered systems. *Physical Review B. American Physical Society (APS)*, 47(15896).

- Hoshino, T. & Morizawa, Y., 2016. Chapter 5-Fluorinated Specialty Chemicals-Fluorinated Copolymers for Paints and Perfluoropolyethers for Coatings. Dans: *Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications*. s.l.:Bruno Ameduri, Hideo Sawada, pp. 110-126.
- International Union of Pure and Applied Chemistry, 2009. 3.3 coherent elastic scattering of radiation. Dans: *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature-IUPAC Recommendations 2008*. s.l.:Royal Society of Chemistry, pp. 59-62.
- J. Als-Nielsen, D. M., 2001. *Elements of Modern X-Ray Physics*. New York: Wiley.
- James, M., Nelson, A., Brule, A. & Schulz, J. C., 2006. *Neutron Res. 14*. s.l.:s.n.
- James, M. et al., 2011. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A*. s.l.:s.n.
- Jebari, K., 2013. Selection methods for genetic algorithms. *International Journal of Emerging Sciences*, 3(4), pp. 333-344.
- Katoch, S., Chauhan, S. & Kumar, V., 2020. A review on genetic algorithm: past, present, and future.. *Multimed Tools Appl.*
- Latorrata, S. et al., 2015. Design of properties and performances of innovative gas diffusion media for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress Organic Coatings*, Gennaio, Volume 78, pp. 517-525.
- Latorrata, S. et al., 2020. Innovative Perfluoropolyether-Functionalized Gas Diffusion Layers with Enhanced Performance in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells*, Aprile, 20(2), pp. 166-175.
- Lombardi, V., 1997. *TESI DI LAUREA in Ingegneria Chimica presso Politecnico di Torino-"Preparazione e caratterizzazione di copolimeri fluorurati per impieghi come rivestimenti protettivi"*. Torino: s.n.
- Lombardi, V., 2001. *TESI DI DOTTORATO DI RICERCA in Chimica per l'Ingegneria presso Politecnico di Torino-"Preparazione e caratterizzazione di nuovi copolimeri fluorurati: valutazione delle loro proprietà"*. Torino: s.n.
- Lourakis, M. I. A., 2005. A Brief description of the Levenberg-Marquardt Algorithm Implemented by levmar. *Foundation for Research and Technology* , 11 February, pp. 1-6.
- Nelson, A., 2006. Co-refinement of multiple contrast neutron/ X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *Journal of Applied Crystallography*, Issue 39, pp. 273-276.
- Nevot, L. & Croce, P., 1980. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. *Revue de physique appliquée*, 15(3), pp. 761-779.
- Okoroanyanwu, U., 2020. 3.2.2.3 Laws of Refraction. Dans: *Chemistry and Lithography, Volume 1-The Chemical History of Lithography (2nd Edition)*. s.l.:SPIE, pp. 41-42.
- Sansotera, M., Gola, M. & W., N., 2017. 15-Perfluoropolyether-Functionalized Carbon-Based Materials and Their Applications. Dans: *New Fluorinated Carbons-Fundamentals and Applications*. s.l.:Olga V. Boltalina; Tsuyoshi Nakajima, pp. 361-392.
- Sianesi, D., Marchionni, G. & De Pasquale, R. J., 1994. Perfluoropolyethers (PFPEs) from Perfluoroolefin Photooxidation: Fomblin® and Galden® Fluids. Dans: R. E. Banks, B. E. Smart & J. C. Tatlow, édés. *Organofluorine Chemistry*. Boston, MA: Springer US, pp. 431-461.
- Siegemund, G. et al., 2016. Fluorine Compounds, Organic. Dans: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1-56.

Thomas, R., 2002. Material properties of Fluoropolymers and Perfluoroalkyl-based Polymers. Dans: G. Hougham, P. Cassidy, K. Johns & T. Davidson, éd. *Fluoropolymers 2*. Boston: Kluwer Academic Publishers, pp. 47-67.

Trusiano, G. et al., 2019_A. Modification of photocurable epoxides by new perfluoropolyalkylether alcohols for obtaining self-cleaning coatings.. *Progress in Organic Coatings*, Luglio, Volume 132, pp. 257-263.

Trusiano, G. et al., 2019_B. Controlling perfluoropolyalkylether rearrangements at the surface of photocured networks. *European Polymer Journal*, Dicembre, 121(109285).

Wypych, G., 2019. 5.2.2.1 Glass Transition Enthalpy. Dans: *Handbook of Solvents, Volume 1-Properties (3rd Edition)*. s.l.:ChemTec Publishing, pp. 289-293.

Xie, M. et al., 2019. Oxygen selective membrane based on perfluoropolyether for Li-Air battery with long cycle life. *Energy Storage Materials*, Luglio, Volume 20, pp. 307-314.

Zhou, X. & Chen, S., 1995. *Physics Reports* 257, 186(192), pp. 223-348.

Appendice

Operatori genetici

La definizione degli operatori genetici è ampiamente descritta in (Katoch, et al., 2020). Durante il processo di ricerca, l'algoritmo genetico utilizza una grande varietà di operatori. Questi operatori sono quelli di codifica degli schemi, crossover, mutazione e selezione.

1. Codifica degli schemi

Per molti problemi computazionali, la codifica degli schemi gioca un ruolo molto importante. Gli schemi di codifica sono differenziati a seconda dell'ambito in cui ricade il problema. I più noti sono quello binario, quello ottale, quello esadecimale, lo schema di permutazione, quello basato sul valore e quello ad albero.

Lo *schema di codifica binario* è il più comune, Ogni gene o cromosoma sono rappresentati con una stringa di 0 ed 1 in cui ogni bit rappresenta le caratteristiche della soluzione. Questo tipo di schema di codifica permette di attuare gli operatori di crossover e di mutazione più velocemente ma richiede uno sforzo maggiore per la conversione al linguaggio binario e l'accuratezza dell'algoritmo dipende da questa conversione.

Nello *schema di codifica ottale o esadecimale*, il gene o il cromosoma sono rappresentati rispettivamente con numeri ottali (0-7) o numeri esadecimali (0-9, A-F).

Lo *schema di codifica per permutazione* è generalmente utilizzato nei problemi di classificazione. In questo schema, il gene o il cromosoma sono rappresentati dalla stringa di numeri che ne rappresenta la posizione in una sequenza.

Nello *schema di codifica per valori*, il gene o cromosoma è rappresentato usando una stringa di valori. Questi valori possono essere reali, integrali o possono essere caratteri. Questo schema di codifica può aiutare a risolvere i problemi che utilizzano valori più complicati in cui lo schema binario potrebbe fallire.

Nello *schema di codifica ad albero*, il gene o cromosoma è rappresentato da una serie di funzioni o comandi che possono essere legati ad un qualsiasi linguaggio di programmazione.

2. Tecniche di selezione

La selezione è un passaggio importante dell'algoritmo genetico perché determina se una stringa farà o meno parte del processo riproduttivo. Le tecniche di selezione più conosciute sono: la ruota della roulette, il rango, il torneo, la selezione Boltzmann ed il campionamento universale stocastico.

La *selezione per ruota della roulette* associa tutte le possibili stringhe ad una porzione della ruota a seconda del loro valore di adattamento. La ruota è fatta poi girare per scegliere in maniera casuale le soluzioni che parteciperanno alla nuova generazione. La natura stocastica di questo tipo di procedimento genera molti errori, per cui De Jong e Brindle hanno modificato il metodo introducendo il concetto di determinismo nella procedura di selezione. La *selezione per rango* è il risultato di questa modifica. Essa utilizza i ranghi al posto del valore di adattamento e riduce le possibilità di convergenza prematura della soluzione a minimi locali.

La *tecnica di selezione per torneo* è stata proposta da Brindle nel 1983. Gli individui sono scelti a coppie sulla base del loro valore di adattamento da una ruota della roulette stocastica. Dopodiché, gli individui con il valore di adattamento più alto sono aggiunti alla nuova generazione.

Il *campionamento universale stocastico* (“*Stochastic universal sampling*”, *SUS*) è un’estensione della selezione tramite ruota della roulette. Utilizza un punto casuale di inizio nella lista degli individui di una generazione e seleziona i nuovi individui ad intervalli uniformemente spaziatati. Questa tecnica dà ad ogni individuo la stessa possibilità di essere selezionato per partecipare al crossover per la prossima generazione.

La *selezione di Boltzmann* è invece basata sull’entropia e sui metodi di campionamento che sono usati nelle simulazioni di Monte Carlo. Questo tipo di tecnica permette di risolvere i problemi di convergenza prematura. La probabilità è molto alta per la selezione della stringa migliore e l’esecuzione avviene in molto meno tempo. C’è però una probabilità di perdita di informazioni che può essere gestita tramite il metodo dell’elitarismo. La *selezione elitaria* è stata proposta da K. D. Jong (1975) e assicura che l’individuo elitario di una generazione sia sempre propagato alla generazione successiva. Se infatti l’individuo che ha il valore di adattamento più alto in una generazione non è presente in quella successiva, viene aggiunto automaticamente.

3. Operatori di crossover

Gli operatori di crossover sono utilizzati per generare stringhe prodotte combinando l’informazione genetica di due o più stringhe parenti. Gli operatori di crossover più conosciuti sono: a singolo punto, a doppio punto, a k punti, uniforme, abbinato parzialmente, per ordine, tecnica di crossover che preserva la precedenza, shuffle, surrogato ridotto e ciclo.

Nel *crossover a singolo punto* viene selezionato un singolo punto di crossover casuale e l’informazione genetica delle due stringhe parenti che è al di là di quel punto viene scambiata (Figura 0.1)

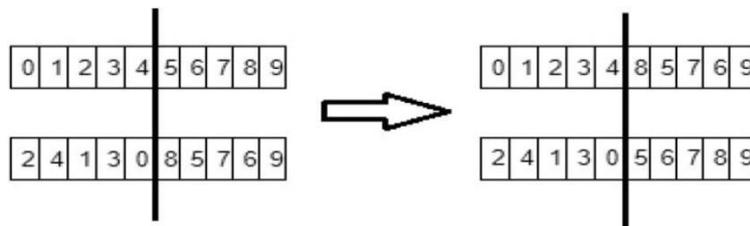


Figura 0.1: Esempio di crossover a singolo punto.

Nel *crossover a due o k punti*, due o più punti di crossover casuali sono scelti e l’informazione genetica dei parenti viene scambiata tra i segmenti che sono stati creati (Figura 0.2).



Figura 0.2: Esempio di crossover a 2 punti.

I crossover a singolo ed a k punti sono tecniche facili da implementare.

Nel *crossover uniforme*, le stringhe di partenza non possono essere scomposte in segmenti. Queste allora possono essere trattate con ogni gene separatamente e scambiate tra le due stringhe “parenti” (Figura 0.3). Questo tipo di tecnica lavora bene su grandi insiemi.



Figura 0.3: Esempio di crossover uniforme.

Il *crossover parzialmente abbinato* (“*Partially matched crossover*”, *PMX*) è l’operatore di crossover utilizzato più frequentemente perché quello più performante. Due stringhe parenti sono scelte per l’accoppiamento. Una stringa genitore dona una parte del suo materiale genetico e la parte corrispondente dell’altra stringa partecipa nel prodotto. Dopo aver completato questo processo, gli alleli rimasti vengono copiati dal secondo parente (**Figura 0.4**).

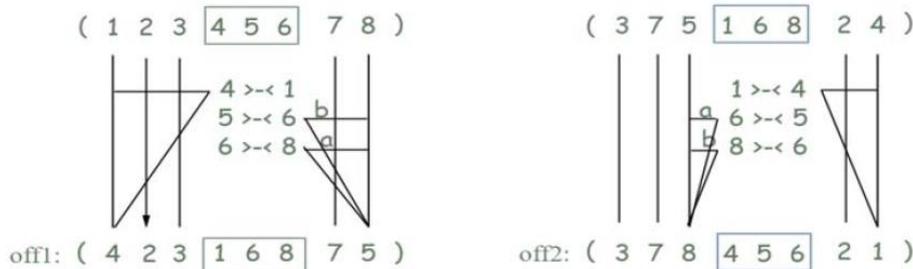


Figura 0.4: Esempio di crossover parzialmente ordinato.

Il *crossover ordinato* (“*Order crossover*”, *OX*) copia una (o più) parti della stringa “genitore” nella stringa “prodotto” e riempie gli spazi vuoti rimanenti con valori diversi da quelli presenti nella sezione copiata. Il crossover ordinato è utile per problemi di ordine.

Il *crossover che conserva la precedenza* (“*Precedence preserving crossover*”, *PPX*) conserva l’ordine delle soluzioni individuali come presente nelle stringhe “genitori” prima dell’applicazione del crossover. La stringa “prodotto” è inizializzata come stringa casuale di 1 e 0 che decidono se gli individui dalle due stringhe “parenti” devono essere selezionate o meno.

Il *crossover casuale* è stato proposto da Eshelman et al. Per ridurre l’errore introdotto dalle altre tecniche di crossover. Questa tecnica mescola i valori di una soluzione individuale prima del crossover e li riordina dopo l’operazione di crossover in maniera tale da non generare errori. L’utilizzo di questa tecnica è limitato agli ultimi anni.

Il *crossover surrogato ridotto* (“*Reduced surrogate crossover*”, *RCX*) riduce i crossovers non necessari nel caso in cui le stringhe “parenti” hanno la stessa sequenza genica per la rappresentazione delle soluzioni. L’RCX è basato sull’assunzione che l’algoritmo genetico produce individui migliori se le stringhe “parenti” sono sufficientemente differenti per quanto riguarda la composizione genetica mentre non può produrre individui migliori se le stringhe “parenti” hanno la stessa composizione.

Il *crossover ciclico* è stato proposto da Oliver e tenta di generare una stringa “prodotto” usando stringhe “genitori” dove ogni elemento occupa una posizione riferendosi alla posizione dei propri “genitori”. Nel primo ciclo, la tecnica di crossover prende alcuni elementi dal primo “genitore”. Nel secondo ciclo, prende gli elementi rimanenti dal secondo “genitore” (**Figura 0.5**)

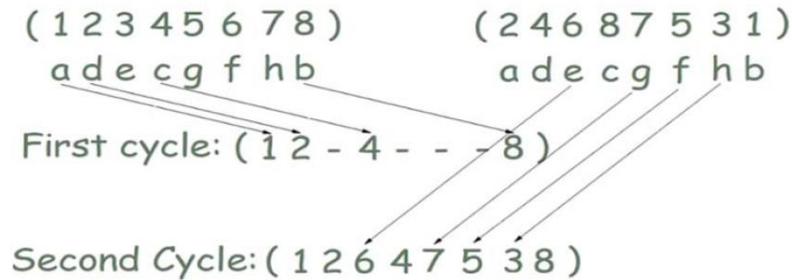


Figura 0.5: Esempio di crossover ciclico.

I crossover ordinato e ciclico permettono di ottenere un'indagine migliore rispetto alle altre tecniche, mentre quello parzialmente abbinato permette di ottenere una ricerca con una prestazione migliore. Per ultimi, il crossover ciclico e surrogato ridotto soffrono di convergenza prematura.

4. Operatori di mutazione

La mutazione è un'operazione che mantiene la diversità genetica da una popolazione a quella successiva. Gli operatori di mutazione più comuni sono lo spostamento, l'inversione e la mutazione criptata.

L'operatore di *mutazione per spostamento* ("Displacement mutation operator", *DM*) sposta una sottostringa di una data soluzione in maniera casuale all'interno della stessa. Ci sono anche delle varianti della *DM* che sono la *mutazione per scambio* e la *mutazione per inserimento*, in cui una parte della soluzione può essere scambiata con un'altra parte oppure inserita in un'altra posizione, rispettivamente.

L'operatore di *mutazione per semplice inversione* ("Simple inversion mutation operator", *SIM*) è un operatore che realizza un'inversione di stringhe selezionate casualmente posizionandole in punti casuali.

L'operatore di *mutazione criptata* ("Scramble mutation operator", *SM*) posiziona gli elementi che si trovano in un intervallo specifico della soluzione individuale in ordine casuale e controlla se il valore di idoneità della soluzione ottenuta risulta incrementato o meno.

Ringraziamenti

Avvicinandosi ad un traguardo è inevitabile tirare le somme ripensando al tragitto percorso ed a chi ne è stato parte integrante.

Un ringraziamento va alla mia relatrice, la Prof.ssa Alessandra Vitale, per la pazienza e gli indispensabili consigli, ma soprattutto per tutte le conoscenze che mi ha trasmesso durante tutto il percorso di stesura di quest'elaborato nonostante i chiari limiti dovuti all'emergenza sanitaria.

Alla Prof.ssa Roberta Bongiovanni per avermi dato quest'opportunità e per la disponibilità e la fiducia riposta nei miei confronti nell'assegnarmi questo progetto.

Ringrazio la mia famiglia, miei punti di riferimento e mio porto sicuro, perché hanno creduto in me dal primo giorno e non hanno mai smesso.

Ai miei amici, per aver reso la mia vita più spensierata.

Ringrazio il Politecnico di Torino ed i professori, per avermi formato ed avermi dato spunti per crescere in un ambiente così stimolante e competitivo.