



Università degli Studi di Firenze

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica

Studio EPR della distribuzione dello ZFS di Mn(II) in CaCO₃
per le sue potenzialità diagnostiche

***EPR study of the ZFS distribution of Mn(II)
in CaCO₃: diagnostic performances***

Tesi di Laurea di Naomi Falsini

Relatore:

Prof. Maurizio Romanelli

Correlatore:

Dott. Francesco Di Benedetto

Anno Accademico 2011 - 2012

A Fabio e Giusy

Indice

Introduzione	4
Capitolo 1 La Calcite	6
1.1 Le motivazioni	7
Capitolo 2 L'EPR	9
2.1 Risonanza paramagnetica elettronica (EPR)	9
2.1.1 Spettri di polveri	15
2.1.2 Campo cristallino	16
2.2 Caratteristiche spettroscopiche del Mn(II) in CaCO ₃	17
2.2.1 Spettro Mn(II)	18
2.2.2 Peculiarità dello spettro del Mn(II) nelle calciti policristalline	18
2.3 Il parametro D	20
2.3.1 La distribuzione del valore D	21
2.3.2 La variabilità del parametro D	22
Capitolo 3 Metodo utilizzato	23
3.1 Funzioni di distribuzione	24
3.1.1 Distribuzione normale o gaussiana	24
3.1.2 Distribuzione di Cauchy o lorentziana	25
3.1.3 Distribuzione lognormale	26
3.2 Simulazioni	26
3.2.1 PRIMA PARTE: Bruker's WINEPR - <i>SimFonia</i>	26
3.2.2 SECONDA PARTE: Weihe's SIM	33

Capitolo 4 Campioni studiati	44
4.1 Generalità e provenienza	44
4.2 Spettri sperimentali	45
4.3 Misurazioni sperimentali	47
Capitolo 5 Risultati	48
5.1 Confronto tra spettri simulati e spettri sperimentali: Ricerca del <i>best fit</i>	48
5.1.1 <i>Papigno</i>	48
• Gaussiana	48
• Lorentziana	51
• Lognormale	52
5.1.2 <i>Viterbo</i>	53
• Gaussiana	53
• Lorentziana	55
• Lognormale	55
5.1.3 <i>Carrara</i>	56
• Gaussiana	56
• Lorentziana	58
• Lognormale	59
5.2 Discussione	59
Conclusioni	60
Prospettive future	61
Bibliografia	62

Introduzione

Il travertino è una roccia sedimentaria calcarea, costituita principalmente da microcristalli di carbonato di calcio (calcite), conosciuta ed usata fin dall'antichità. Durante la precipitazione del carbonato di calcio, sono molti i fattori che influenzano il meccanismo di crescita dei cristalli di calcite. Le diverse condizioni presenti al momento della precipitazione del carbonato di calcio danno origine a rocce di travertino con caratteristiche diverse. Infatti, sono state osservate variazioni considerevoli nella morfologia, colorazione e struttura dei depositi: i travertini "meteogenici" si formano a basse temperature, sono fragili e ricchi in componenti organici e argille; i depositi di travertino "termogenici", invece, si originano ad alte temperature, sono più massivi, ovvero privi di strutture e di porosità, e possiedono un minor contenuto di organici rispetto ai precedenti (Minissale et al., 2002). Inoltre, a causa della natura porosa del travertino, frequentemente si assiste all'incorporazione all'interno della roccia di ossidi responsabili della colorazione della stessa, che solitamente varia dal bianco al noce, attraverso varie sfumature dal giallo al rosso.

Conoscere i processi che danno origine ai depositi di travertino trova la sua importanza nei molteplici impieghi che coinvolgono questo materiale: come elemento decorativo architettonico, in edilizia, nel campo dell'inquinamento ambientale e nello studio della climatologia (paleoclimatologia), nonché in archeometria (Di Benedetto et al., 2005). Il largo utilizzo di questa roccia è dovuto alle possibili varietà esistenti che, differenziandosi per struttura, morfologia, forma e colorazione, lo rendono oggetto di numerose ricerche.

Definire l'origine dei campioni di travertino è fondamentale per poter risalire ai meccanismi di precipitazione. Allo scopo di comprendere tali processi, in un primo tempo la ricerca è stata indirizzata verso la determinazione della composizione di C e O isotopici nella calcite (Minissale et al., 2002). Negli ultimi anni, invece, ha acquisito un rilevante interesse lo studio degli spettri EPR, ovvero spettri ottenuti tramite Risonanza Paramagnetica Elettronica, in banda X del Mn(II) (Attanasio, 1999; Kralj et al., 2004). Questo catione, come altri, è presente come vicariante del calcio in materiali a base di calcite. Grazie alla natura paramagnetica di tale ione è stato possibile effettuare analisi sul travertino tramite un metodo di indagine, la Risonanza paramagnetica elettronica, che ha portato a rilevanti risultati. Primo fra tutti, l'aver scoperto la relazione che lega le condizioni di formazione del materiale roccioso in questione ai parametri spettrali.

In molti prodotti di sintesi e geomateriali a base di calcite, in cui il Mn(II) è presente, sono stati osservati cambiamenti nell'intensità e nell'aspetto dello spettro attribuibili alla struttura *Zero Field Splitting* di tale ione nello stato divalente (Angus et al., 1979; Attanasio, 1999; Kralj et al., 2004). Avvalendosi

della tecnica EPR è stato possibile provare che tale struttura è strettamente legata alle proprietà chimiche e fisiche della calcite. Questo ci consente di affermare che la spettroscopia EPR è uno strumento fondamentale sia per investigare sulle condizioni in cui ha avuto luogo la cristallizzazione del travertino, sia per verificare l'omogeneità della distribuzione del Mn(II) in materiali a base di calcite. L'introduzione dell'EPR in questo campo è inoltre dovuta alla sua elevata sensibilità e selettività, nonché al grado di accuratezza con cui è in grado di riportare le informazioni in piccola scala contenute nelle strutture di minerali.

La simulazione di spettri standard di riferimento ha reso possibile l'individuazione dell'esistente correlazione empirica tra i cambiamenti nello spettro della struttura e il parametro assiale D relativo allo ZFS. Questa correlazione è stata applicata con successo nella determinazione del valore del parametro D in molti campioni di travertino raccolti nel territorio italiano (Montegrossi et al., 2006).

Il presente lavoro di tesi è stato condotto per approfondire la già consolidata relazione tra i parametri spettrali e le condizioni di formazione del materiale roccioso in questione, attraverso la messa a punto di un metodo, basato su simulazioni spettrali, che riproduca nel miglior modo possibile la distribuzione del parametro D dello spettro di varie calciti.

Capitolo 1

La Calcite

La calcite, il cui nome deriva dal latino *calx* (calce), è un minerale costituito da carbonato di calcio. Si origina attraverso precipitazione di carbonato di calcio da sorgenti sovrassature oppure per sedimentazione di resti organici di organismi marini che utilizzano il carbonato di calcio come costituente del loro guscio.

La calcite è la forma cristallina termodinamicamente stabile a temperatura ambiente del carbonato di calcio e si differenzia dalle forme metastabili (aragonite e vaterite) per la sua struttura, in particolare per la coordinazione dei cationi, e per le sue proprietà fisiche. Molti fattori influenzano la formazione di questi minerali polimorfi: temperatura, pressione, pressione parziale della CO₂, sovrassaturazione e la presenza, all'interno della struttura del minerale, di vicarianti del calcio. La calcite può formarsi anche attraverso trasformazione irreversibile della vaterite, forma cristallina poco stabile, in soluzioni acquose o per trattamento termico (intorno a 400°C) in ambienti privi di acqua.

In passato sono stati compiuti numerosi studi (Kotaki and Tsuge, 1990; Isopescu et al., 1996; Spanos and Koutsoukos, 1998; Kile et al., 2000) su campioni, sintetici e non, allo scopo di determinare i fattori che concorrono al meccanismo di crescita dei cristalli di calcite. Abbiamo già fatto riferimento all'importanza di conoscere le condizioni necessarie alla precipitazione del carbonato di calcio nella formazione dei depositi di travertino. Infatti, durante questo evento, i processi di dissoluzione e ricristallizzazione del carbonato si susseguono sotto l'influenza di molti fattori. La ragione di tale importanza trova un riscontro pratico nell'influenza che i meccanismi con cui si generano e si accrescono i cristalli di calcite, possono avere sulla reattività del carbonato, proprio per il ruolo che questo svolge nel ciclo del carbonio, nella capacità tamponante dell'acqua in sistemi idrologici e nell'effetto che la cristallizzazione del CaCO₃ può provocare nella conservazione, nel flusso e nella qualità delle acque sotterranee.

In Italia sono presenti molti depositi di travertino tra i più grandi al mondo, situati per la maggior parte nel Lazio intorno a Viterbo. Questi depositi traggono origine da sorgenti calde, ricche di calcio ed anidride carbonica e spesso adiacenti a centri vulcanici. Nelle zone di recente attività vulcanica il livello di CO₂, nelle sorgenti, è risultato molto più alto di quello in equilibrio con l'atmosfera terrestre.

Secondo Pentecost (1990) la deposizione del travertino può essere spiegata attraverso due possibilità: la prima considera che la deposizione sia il risultato di una dispersione, dalle acque di sorgente, di CO₂ nell'atmosfera. Questa diminuzione, che aumenta con la turbolenza (Dandurand et al., 1982; Herman

and Lorah, 1987), alza il pH e la concentrazione degli ioni carbonato in soluzione, spostando l'equilibrio di solubilità. Questo porta ad una sovrassaturazione di calcite e di aragonite che favorisce la precipitazione di questi minerali.

La seconda, invece, associa la deposizione ad attività biologica. Molte sorgenti calde contengono una ricca flora batterica fototropica che rimuove, attraverso processi fotosintetici, la CO_2 dissolta provocando la precipitazione dei carbonati (Krumbein, 1979). I microbi possono anche fornire una struttura adatta per la nucleazione e l'accrescimento dei cristalli (Pentecost and Riding, 1986; Emeis et al., 1987). L'effetto catalitico che questi microrganismi producono sulla superficie dei cristalli non può essere trascurato per via della loro abbondanza nelle sorgenti.

È, quindi, evidente che l'allontanamento della CO_2 dalle acque delle sorgenti gioca un ruolo molto importante nella precipitazione e formazione del travertino. La velocità di questo processo è proporzionale all'elevata pressione parziale della CO_2 in soluzione (A. Pentecost, 1995).

1.1 Le Motivazioni

In natura si verifica spesso che, all'interno della struttura del minerale, il Ca(II) venga sostituito da altri cationi, come, per esempio, Mg oppure Mn. La scelta di analizzare campioni contenenti Mn(II) trova spiegazione nella natura paramagnetica di tale ione (d^5 , numero quantico di spin elettronico $S = 5/2$, numero quantico di spin nucleare $I = 5/2$) che lo rende estremamente informativo in EPR, tecnica spettroscopica da noi utilizzata. In particolare, si riscontra una sensibilità specifica di alcuni parametri dello spettro EPR rispetto ad alcune interazioni con l'intorno chimico diamagnetico (cioè la struttura cristallina immediatamente adiacente allo ione). Nello spettro EPR si possono osservare cambiamenti dell'intensità e della forma attribuibili, secondo numerosi studi (Angus et al., 1979; Attanasio, 1999; Kralj et al., 2004), alla struttura ZFS del Mn(II) nello stato divalente. L'interazione ZFS è anche responsabile della separazione delle righe, fenomeno particolarmente evidente (e, per questo, quantificabile) nella sesta riga dello spettro della calcite contenente Mn(II) . Le caratteristiche spettrali descritte precedentemente, legate al parametro D, cioè alla componente assiale dello ZFS, che descrive l'interazione sopra menzionata, derivano direttamente dalle condizioni che portano alla formazione della calcite e ne determinano le proprietà chimiche e fisiche. Quindi, ne concludiamo che dai parametri spettrali, influenzati dalle caratteristiche microstrutturali del minerale, si possono ottenere informazioni, inerenti alla storia di ogni singola calcite, quali la sua provenienza e le condizioni di origine. Questi due fattori, strettamente connessi fra loro, conferiscono alle calciti caratteristiche che le diversificano l'un l'altra. Le motivazioni legate alla scelta della tecnica EPR sono ovvie: è l'unica tecnica in grado di fornire informazioni,

in breve tempo e con elevata sensibilità, riguardanti i sistemi paramagnetici studiati. Questa tecnica è inoltre capace di rivelare anche minime quantità di centri paramagnetici contenute nelle strutture cristalline (dai mg/kg fino ai $\mu\text{g/kg}$).

Capitolo 2

L'EPR

2.1 Risonanza Paramagnetica Elettronica (EPR)

Questa tecnica spettroscopica è impiegata per individuare ed analizzare sostanze paramagnetiche: si applica quindi soltanto a sistemi contenenti uno o più elettroni spaiati, come radicali organici ed inorganici, ioni di metalli di transizione e di terre rare. La spettroscopia EPR concerne le transizioni che avvengono tra livelli di spin elettronico in seguito ad eccitazione di questi ultimi. Infatti le informazioni strutturali che fornisce riguardano la forza con cui gli spin elettronici interagiscono con gli spin nucleari o con altri spin elettronici, gli stati di ossidazione, la simmetria, e la forza del campo cristallino o del campo dei leganti. Inoltre, attraverso l'analisi delle larghezze di riga negli spettri risultanti, si possono ottenere informazioni dinamiche utili per determinare i tempi dei moti molecolari in sistemi fluidi.

INTERAZIONE ZEEMAN

La spettroscopia EPR si basa sull'effetto Zeeman elettronico, ovvero l'interazione che si viene a creare fra il momento magnetico di spin di un elettrone μ_s ed un campo magnetico omogeneo B applicato esternamente al campione.

Secondo la trattazione classica, l'energia di questa interazione è data dal prodotto tra il vettore μ_s e il vettore campo magnetico B_z applicato lungo una direzione z , scelta per convenzione:

$$E = - \mu_s \cdot B_z = - \mu_s \cdot B_z \cos\theta = - \mu_z \cdot B_z$$

con θ angolo tra i vettori μ_s e B .

Dalla trattazione quantistica è noto che i vettori di momento angolare descrivono i moti orbitale e di spin di particelle cariche. Nel caso di elettroni, a questi vettori sono associati vettori di momento magnetico μ_l e μ_s . La relazione che intercorre tra momento angolare e momento magnetico associato è la seguente:

$$\mu_s = - g_e \beta_e S$$

$$\mu_l = - \beta_e l$$

dove g e β sono i fattori di proporzionalità fra il momento angolare di spin ed il momento magnetico ad esso associato; β_e è il *magnetone di Bohr per l'elettrone* ($\beta_e = 9,27 \times 10^{-24}$ J/T), g_e è, invece, un fattore numerico che, per il

moto di spin dell'elettrone, assume il valore di 2,0023, S e I sono rispettivamente gli operatori momento angolare di spin e orbitale.

L'energia può essere ricavata dall'equazione di Schrödinger

$$H_z \Phi (S, m_s) = E_z (m_s) \Phi (S, m_s)$$

la cui soluzione fornisce gli autovalori dell'operatore Hamiltoniano H_z che descrive l'effetto Zeeman. Nel caso del moto di spin dell'elettrone libero risulta:

$$H_z = - \mu_z \cdot B_z = g_e \beta_e S_z B_z$$

dove S_z rappresenta l'operatore momento angolare di spin lungo la componente z . L'interazione Zeeman, generata con l'applicazione del campo magnetico, determina la risoluzione della degenerazione di spin; La componente lungo z del momento angolare di spin può assumere solo gli autovalori permessi dall'operatore corrispondente: $m_s = \pm 1/2$ (in unità $h/2\pi$). I due livelli energetici di spin elettronico che si ottengono sono quindi separati dall'energia:

$$\Delta E = g_e \beta_e B_z$$

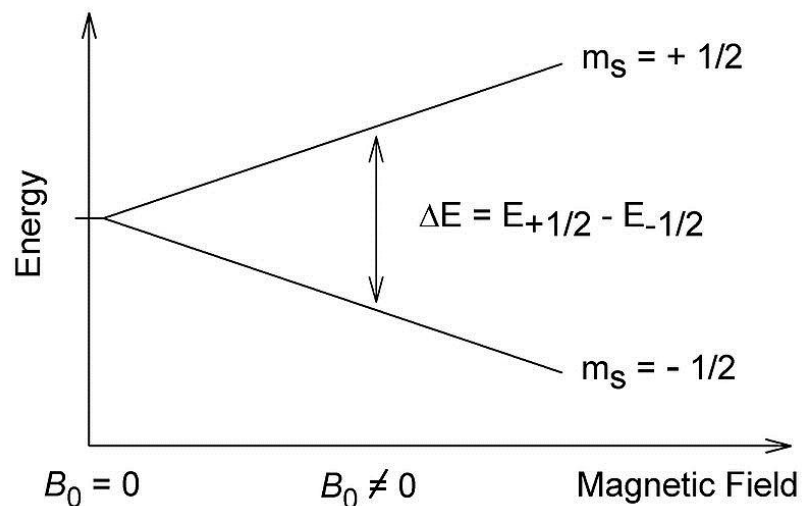


Fig. 1 Risoluzione della degenerazione dei livelli di spin elettronico in seguito all'applicazione del campo magnetico B .

La separazione in energia è direttamente proporzionale al campo magnetico applicato.

CONDIZIONE DI RISONANZA

Per indurre transizioni tra i due stati di spin occorre inviare sul campione una radiazione elettromagnetica con frequenza ν_0 opportuna (nel campo delle micro-onde); per ottenere la massima probabilità che avvenga la transizione è necessario che la radiazione incidente sia caratterizzata da una frequenza ν_0 corrispondente all'energia che separa i due livelli di spin, dando luogo alla *condizione di risonanza*:

$$h\nu_0 = \Delta E = g_e \beta_e B_z$$

Considerato che l'energia degli stati è determinata dall'interazione Zeeman, anche la transizione sarà determinata dall'interazione tra il campo magnetico trasportato dalla radiazione ed il momento magnetico di spin. Ricordiamo, però, che per ottenere un cambiamento di spin occorre che l'interazione avvenga con le componenti trasversali (x od y) del momento magnetico. A tale scopo, il campo magnetico della radiazione deve oscillare sul piano perpendicolare a z.

Questa equazione è valida per l'elettrone 'libero', ma è scarsamente rappresentativa di sistemi reali contenenti elettroni spaiati dove il momento magnetico di spin dell'elettrone è soggetto ad altre interazioni quali quella con il momento magnetico associato al suo moto orbitale, detta interazione spin-orbita, quella con i momenti magnetici di spin di altri elettroni appartenenti allo stesso atomo o ad atomi vicini, detta spin-spin e quella con il momento magnetico di spin del nucleo, detta interazione iperfine.

Di seguito vengono descritte succintamente le interazioni sopra citate ed i loro effetti sul sistema.

INTERAZIONE SPIN-ORBITA

L'interazione spin-orbita è il fenomeno secondo il quale lo spin dell'elettrone risente del moto della particella stessa. Si manifesta quando l'elettrone spaiato si trova in un orbitale con simmetria non sferica. L'Hamiltoniano di questa interazione ha la forma seguente:

$$H_{so} = \lambda L S$$

dove λ è una costante che esprime la forza dell'accoppiamento ed L è l'operatore del momento angolare orbitale.

L'esistenza di un momento angolare orbitale non nullo comporta la presenza del momento magnetico associato μ_l . Questo influenza l'interazione Zeeman che, in questo caso, coinvolge il momento magnetico totale, somma dei due momenti magnetici di spin e orbitale, ed il campo magnetico esterno:

$$H_z = B \beta_e (gS + L)$$

A causa della diversa proporzionalità esistente tra i due momenti angolari ed i corrispondenti momenti magnetici associati, il momento magnetico totale non risulta allineato né con il vettore momento magnetico di spin né, antiparallelamente, con il vettore momento angolare totale. Tuttavia, se vogliamo esprimere l'Hamiltoniano Zeeman soltanto in funzione degli operatori del momento di spin pur tenendo in considerazione l'effetto che la presenza del momento magnetico orbitale comporta, introduciamo un tensore g , rappresentato da una matrice 3x3 che esprime la proporzionalità tra ciascuna componente del momento angolare di spin e ciascuna componente del momento magnetico totale.

$$\begin{pmatrix} \hat{\mu}_x \\ \hat{\mu}_y \\ \hat{\mu}_z \end{pmatrix} = -\beta_e \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix}$$

L'Hamiltoniano Zeeman assume quindi la forma:

$$H_z = \beta_e B g S$$

Un forte effetto del momento orbitale sul momento magnetico totale non è comune a tutte le specie paramagnetiche, ma, quando si verifica, fornisce informazioni utili che si ricavano dai valori delle componenti di g . Le informazioni che possiamo ricavarne riguardano la simmetria dell'intorno, il carattere del legame tra il centro paramagnetico e gli ioni vicini e le energie degli orbitali coinvolti nell'accoppiamento. Esistono infatti delle relazioni fra i valori di g , la costante di accoppiamento spin-orbita λ e le energie che separano gli orbitali in campo cristallino: a partire dalla determinazione dei valori di g , in uno spettro EPR è possibile valutare la simmetria del campo cristallino e la separazione che esso induce fra gli orbitali d .

INTERAZIONE IPERFINE

L'interazione iperfine può essere descritta classicamente in termini di interazione dipolare, mentre dal punto di vista quantistico è prevista anche la possibilità che l'elettrone si trovi sul nucleo. Quest'interazione consta quindi di due parti, una anisotropica ed una isotropica o di contatto, che in molti sistemi coesistono, e per questo è opportuno scrivere l'Hamiltoniano iperfine come:

$$H_{\text{hpf}} = S A I$$

dove I ed S sono rispettivamente gli operatori del momento angolare di spin nucleare ed elettronico, mentre A è il tensore di accoppiamento iperfine costituito dalle parti a e T:

$$A = I a + T$$

dove a è la costante di accoppiamento iperfine di contatto, che, per rendere omogenea l'equazione, dev'essere moltiplicata per la matrice identità I, e T è il tensore, rappresentabile attraverso una matrice 3x3, che tiene in considerazione l'interazione dipolare tra le componenti di \underline{I} con le componenti di \underline{S} .

INTERAZIONE SPIN-SPIN – SEPARAZIONE A CAMPO ZERO

L'interazione spin-spin coinvolge specie chimiche caratterizzate dalla presenza di più elettroni spaiati nello stesso centro paramagnetico ($S > 1/2$). Anche questa interazione può essere studiata sia tramite approccio classico, come interazione dipolare, che quantistico. Quest'ultima trattazione trova fondamento nell'indistinguibilità degli elettroni che rende possibile lo scambio tra queste particelle. L'Hamiltoniano che descrive tale interazione tiene in considerazione entrambe le parti:

$$H_{\text{ss}} = S J S$$

dove J è il tensore di accoppiamento spin-spin costituito dalla costante di scambio J_{ex} e dal tensore di separazione a campo zero D:

$$J = J_{\text{ex}} + D$$

Anche \underline{J} e \underline{D} sono rappresentabili come matrici 3x3.

Tale interazione è conosciuta anche con il nome di separazione a campo zero (*Zero Field Splitting, ZFS*). La spiegazione si può ritrovare nel fatto che l'azione di tutte le interazioni proprie del campione comporta una rimozione parziale o completa, nel caso di D asimmetrico, della degenerazione di spin, senza l'applicazione di un campo magnetico esterno: si ha una separazione delle funzioni di spin con $|m_s|$ diverso (doppietti di Kramer).

Una breve descrizione di questo importante parametro ci consente di dimostrare tale fenomeno.

Il tensore D che compare nella forma dell'Hamiltoniano a campo zero è una matrice 3x3, simmetrica ed avente traccia nulla.

$$H_{ZFS} = S D S$$

Se consideriamo D nel sistema di assi principali tale matrice risulta diagonalizzata e ci permette di scrivere l'Hamiltoniano di interazione fine nel modo seguente:

$$H_{ZFS} = \begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2$$

Limitando l'analisi al caso di simmetria assiale del tensore, l'Hamiltoniano diventa:

$$H_{ZFS} = D_{\perp} (S_x^2 + S_y^2) + D_{\parallel} S_z^2$$

dove $D_{\perp} = D_{xx} = D_{yy}$ e $D_{\parallel} = D_{zz}$

Ne risultano due autovalori dell'energia da cui si dimostra la separazione dei livelli di spin a campo zero:

$$E_1 = E_{-1} = D_{\parallel} + D_{\perp} \xrightarrow{D_{\perp} = -D_{\parallel}/2} = D_{\parallel} / 2$$

$$E_0 = 2D_{\perp} = -D_{\parallel}$$

Un'eventuale azione del campo Zeeman separa ulteriormente le funzioni che hanno m_s diverso.

E' possibile trovare nel cristallo un sistema di assi, il sistema di assi principali, che consente di ricavare i valori principali dei tensori attraverso la diagonalizzazione delle matrici che li rappresentano. Considerare i tensori g , A e J in un sistema d'assi principali ci consente di scrivere l'Hamiltoniano totale come somma degli Hamiltoniani relativi alle tre principali interazioni prese in considerazione:

$$H_{TOT} = \beta_e B g S + I A S + S J S$$

La direzione del campo magnetico è stata scelta, per convenzione, lungo l'asse z di un sistema di riferimento esterno al campione e perciò occorre adattare i tensori a questo sistema di riferimento.

Per ottenere le energie del sistema di spin dobbiamo diagonalizzare la matrice che descrive l'Hamiltoniano totale. L'applicazione delle regole di selezione adeguate ci fornisce la differenza di energia per le transizioni permesse, ovvero le condizioni di risonanza.

2.1.1 Spettri di polveri

Sperimentalmente, si raggiunge la condizione di risonanza mantenendo fissa la frequenza ν_0 della radiazione eccitatrice e variando il campo magnetico B_z con intervalli di 10^{-3} Gauss in un range di 10^4 Gauss (10^4 Gauss = 1 Tesla). Il valore del campo magnetico al quale avviene la transizione si ricava dalla condizione di risonanza che, nel caso dell'Hamiltoniano totale, possiamo scrivere come:

$$h\nu_0 = \Delta E = \beta_e B_z(\underline{g}, \underline{A}, \underline{J})_{eff}$$

dove *eff* indica l'effettivo valore dei tensori, cioè il valore delle loro componenti quando riferite ad un sistema di riferimento comune. Dalla relazione precedente:

$$B_{res} = h\nu / \beta_e(\underline{g}, \underline{A}, \underline{J})_{eff}$$

Quindi i campi magnetici risonanti sono funzione dei valori dei tensori e del loro orientamento. Il campo risonante B_{res} può assumere valori limite per $\theta = 0^\circ$ (B orientato parallelamente all'asse z) e per $\theta = 90^\circ$ (B perpendicolare all'asse z) con θ angolo tra l'asse z ed il vettore campo magnetico.

Nel caso in cui i campioni oggetto dell'analisi si presentino sottoforma di polveri stiamo studiando un sistema disordinato, ovvero un sistema in cui i microcristalli sono orientati casualmente. Questo comporta la presenza simultanea di tutti gli orientamenti rispetto alla direzione lungo la quale è applicato il campo magnetico esterno B_z che si traduce in transizioni possibili a tutti i valori di campo B_{res} compresi tra i valori limite. Lo spettro raccoglie quindi tutti gli assorbimenti prodotti da tutte le condizioni di risonanza al variare del campo magnetico. Gli assorbimenti presenteranno diverse intensità a seconda della probabilità di orientamento rispetto a B_z ; i valori delle componenti dei tensori si possono ricavare dai B_{res} ai quali si hanno le intensità massime e minime e corrispondono agli orientamenti per cui le componenti x,y e z dei tensori sono allineate con la direzione del campo magnetico esterno.

Lo spettro EPR è uno spettro in cui le righe rappresentano gli assorbimenti che hanno luogo durante la scansione del campo magnetico Zeeman; si tratta quindi di uno spettro di assorbimento. Per motivi tecnologici, e per migliorare l'identificabilità delle caratteristiche fini ed iperfini, lo spettro viene registrato in derivata prima. La larghezza di riga, osservabile in termini di campo magnetico ΔB , viene misurata tra i punti di massimo e minimo della riga ed è dovuta ai meccanismi di rilassamento termico che limitano il tempo di vita dell'elettrone in uno stato eccitato di spin. Questo allargamento, di tipo omogeneo, è descritto da una forma di riga Lorentziana.

2.1.2 Campo cristallino

La teoria del campo cristallino è un modello teorico adottato per interpretare il legame chimico che intercorre nei solidi ionici e rende conto di alcune proprietà caratteristiche di questi composti quali quelle magnetiche, la peculiare colorazione ed alcune caratteristiche spettroscopiche e termodinamiche.

Nei metalli di transizione, in particolare quelli della prima serie, l'intensità dell'interazione spin-orbita risulta minore di quella del campo cristallino, responsabile della risoluzione della degenerazione orbitale.

Secondo questa teoria in un composto di coordinazione si viene a creare un'interazione prettamente elettrostatica tra lo ione metallico e il legante, cioè l'anione che coordina il catione nel suo sito strutturale, tale da influenzare l'energia degli orbitali d del metallo come si può vedere in figura per complessi di tipo ottaedrico.

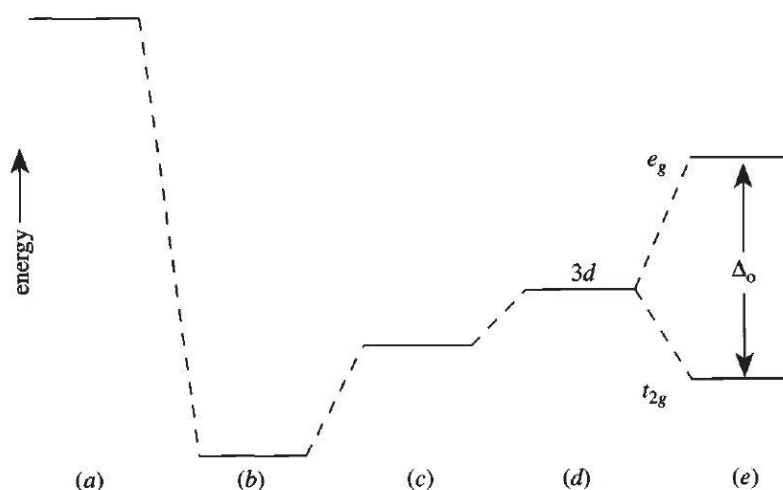


Fig. 2 Separazione dei livelli energetici in campo ottaedrico. (a) indica i livelli energetici per il catione libero; (b) attrazione elettrostatica tra il catione e gli anioni; (c) repulsione tra gli anioni e gli elettroni del catione diversi da quelli negli orbitali 3d; (d) repulsione tra gli anioni e gli elettroni del catione diversi da quelli negli orbitali 3d; (e) separazione dei livelli energetici degli orbitali 3d in campo ottaedrico.

2.2 Caratteristiche spettroscopiche del Mn(II) in CaCO₃

La calcite cristallizza nel gruppo spaziale $R\bar{3}c$ appartenente al sistema trigonale. In questo reticolo lo ione Mn(II) presenta, nello stato fondamentale orbitalmente non degenerato, configurazione elettronica $3d^5$ ad alto spin (numero quantico di spin $S = 5/2$). Il catione, che occupa un sito ottaedrico, è coordinato da sei ossigeni appartenenti ad altrettanti gruppi carbonato. In assenza di distorsioni lo stato fondamentale del complesso metallo-campo dei leganti ha simmetria S_6 . La distorsione lungo uno degli assi ternari riduce la simmetria locale a D_{3d} .

Il nucleo di ^{55}Mn , l'isotopo più abbondante in natura, ha spin $I = 5/2$.

In passato la struttura degli spettri EPR della calcite contenente Mn(II) è stata largamente studiata con l'approccio della teoria delle perturbazioni (Bleaney and Rubins, 1961; Shepherd and Graham, 1984); da questi e dai seguenti lavori è emerso che esiste una relazione tra alcuni parametri degli hamiltoniani usati negli studi e la storia dei campioni esaminati, tramite la loro microstruttura (Feher, 1964; Vassilikou-Dova, 1993). Gli studi in multifrequenza EPR del Mn(II) nella calcite, messi a punto dall'Università di Firenze, sono tra i primi condotti allo scopo di distinguere le caratteristiche spettrali fondamentali collegate alla microstruttura dei campioni e di accertarne i relativi parametri hamiltoniani (Di Benedetto et al., 2005). Infatti l'approccio di indagine in multifrequenza EPR permette di esaminare separatamente le diverse interazioni dell'Hamiltoniano, ed abilita l'impiego della spettroscopia EPR

convenzionale in banda X come specifico strumento per lo studio delle condizioni di precipitazione del travertino.

2.2.1 Spettro Mn(II)

Lo spettro EPR in banda X del Mn(II) facente parte di una struttura con coordinazione cubica perfetta (senza distorsioni) mostra sei linee equivalenti dovute all'interazione iperfine con il nucleo del Mn ($I = 5/2$). Eventuali distorsioni assiali nella coordinazione, come per esempio compressioni o espansioni della stessa, seppur piccole, possono generare, attraverso l'interazione spin-orbita, anisotropia nello stato fondamentale, di norma isotropico, e negli stati eccitati orbitalmente degeneri del campo cristallino. L'accoppiamento spin-orbita, infatti, dà origine ad una piccola ma rilevante anisotropia (Di Benedetto et al., 2004) sia nell'interazione Zeeman che in quella iperfine. La medesima interazione è ancora responsabile di caratteristiche spettrali più rilevanti: l'interazione ZFS. L'effetto principale di questa interazione è lo sdoppiamento della riga Zeeman in 2S righe. Questa separazione, funzione delle proprietà chimico-fisiche dei minerali, varia sia tra campioni diversi che tra minerali della stessa specie.

Un singolo cristallo di Mn(II) presenta uno spettro EPR caratterizzato da 30 righe [$2S(2I+1)$]. Questo può essere spiegato in accordo con le considerazioni fatte sulle interazioni fine ed iperfine: 5 righe sono dovute all'interazione ZFS (2S) e ognuna di queste è strutturata in un sestetto iperfine ($2I+1$).

2.2.2 Peculiarità dello spettro del Mn(II) nelle calciti policristalline

La presenza del Mn(II) sostituito lo ione Calcio in materiali a base di carbonati, provoca, nella corrispondente struttura della calcite avente coordinazione ottaedrica distorta, una variazione della distorsione lungo uno dei tre assi principali.

Nello spettro di polveri del travertino possiamo osservare almeno 16 righe, molte delle quali appaiono indentate o splittate: 6 righe centrali ed altre 10 più deboli. Le sei righe più intense sono dovute alle sei transizioni iperfini permesse del doppietto centrale di Kramer, mentre le altre sono attribuite (Bleaney and Rubins, 1961) alle transizioni proibite tra livelli iperfini ($\Delta m_I = \pm 1$). L'intensità delle sei righe principali diminuisce all'aumentare del campo magnetico applicato; lo spettro appare quindi asimmetrico rispetto al centro. Le eventuali e deboli ali ai lati delle sei righe iperfini principali sono visibili a causa di isorientazioni delle polveri.

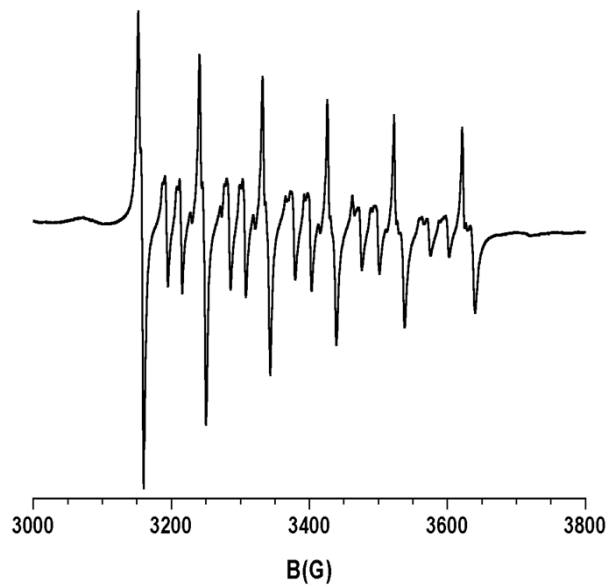


Fig. 3 Spettro EPR di calcite contenente Mn(II). Le indentazioni e l'andamento dell'intensità dei picchi sono conseguenza della piccola anisotropia iperfine generata dalla distorsione della coordinazione ottaedrica.

Prendiamo, ad esempio, la Fig. 4: essa mostra lo spettro EPR del Mn(II) nel campione *Papigno*, una delle calciti oggetto del nostro studio. Nella sesta riga possiamo osservare (Fig. 5) la presenza di due picchi più intensi e di una parte compresa tra essi. Quest'ultima porzione di spettro, che contiene due deboli picchi, la indicheremo K.

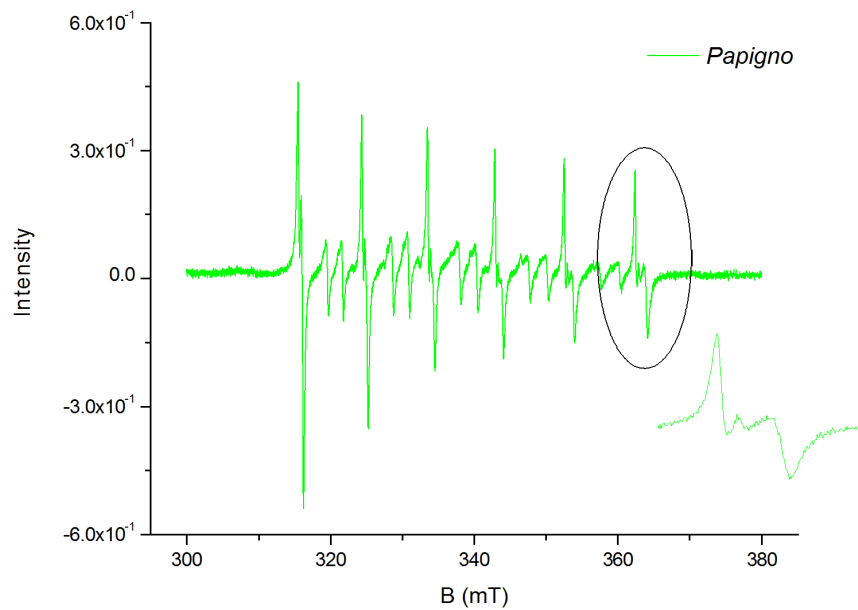


Fig. 4 Spettro EPR del campione Papigno. In evidenza è posta la sesta riga.

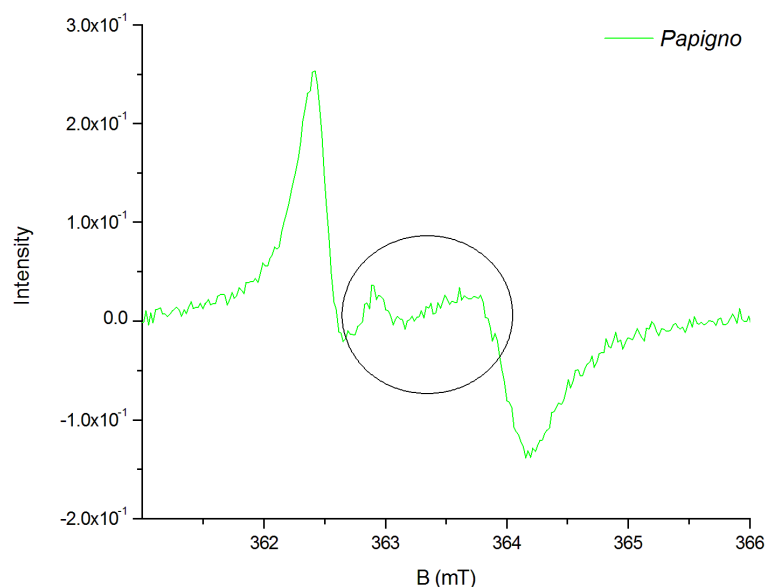


Fig. 5 Ingrandimento della sesta riga dello spettro del Mn(II) nel campione Papigno. La parte centrale, compresa tra i due picchi più intensi, la indicheremo con “K”.

2.3 Il parametro D

All'interno del sestetto iperfine principale si osserva una separazione delle righe, dipendente dal campo, che fornisce informazioni riguardanti il parametro D dell'interazione ZFS (Angus et al., 1979). Dallo spettro emerge un'altra importante informazione: l'allargamento della sesta riga è strettamente connesso alla distribuzione del valore di D che a sua volta è in relazione con la struttura della calcite per quanto concerne la sua composizione, struttura e variabilità termodinamica (Vassilikou-Dova, 1993).

Nel 1984 Shepherd e Graham attribuirono alla diretta correlazione esistente tra il parametro D e la separazione della sesta riga una dipendenza quadratica, successivamente (2006) formalizzata da Montegrossi e coautori:

$$\Delta_6 = aD^2$$

dove Δ_6 indica la larghezza della separazione derivante dallo splitting della sesta riga calcolata dal picco massimo al minimo. a è un fattore di proporzionalità che assume il valore di 16.943 T^{-1} .

2.3.1 La distribuzione del valore D

Vassilikou-Dova nel 1993 e Di Benedetto et al. nel 2004, in seguito a misurazioni EPR condotte su singoli cristalli e su polveri di calcite contenenti Mn(II), hanno dedotto che tali materiali presentano spesso una distribuzione dei valori di D, e non un singolo valore. Considerando costanti i parametri chimici e fisici (temperatura, pH, concentrazione chimica, etc.), l'esistenza di tale distribuzione può essere messa in relazione a disomogeneità nella struttura della calcite legata alla presenza, nel minerale, di cationi disposti in modo non equivalente nei siti. Durante la formazione di travertino in natura, i fattori chimico-fisici sono lontani dall'essere costanti; infatti una piccola variazione di questi comporta una brusca precipitazione di carbonati da una soluzione sovrassatura che, a sua volta, provoca tensioni residue nella struttura. Tuttavia, questo fenomeno, riscontrabile nella larghezza inhomogenea della riga EPR, rappresenta la più probabile spiegazione della distribuzione ZFS all'interno della calcite e dei travertini in generale. In seguito a questa considerazione possiamo assumere lo spettro sperimentale come involuppo di più spettri EPR ognuno caratterizzato da un singolo valore di D. Il peso del contributo di ogni sottospettro allo spettro risultante è stabilito dalla probabilità con cui il corrispondente valore di D compare nella distribuzione dei valori.

Da studi condotti in seguito (G. Montegrossi et al., 2006) è risultato che tutti i campioni di travertino analizzati sono caratterizzati dalla presenza di una distribuzione di D con valore principale che varia tra $\pm 30\%$. Questo ampio intervallo è relazionato all'accoppiamento spin-orbita e, in particolare, ai cambiamenti fra campioni differenti oppure fra i diversi intorni chimici nel cristallo all'interno di un singolo campione. I fattori che maggiormente influenzano la forza dell'interazione spin-orbita nella calcite sono di carattere fisico e chimico: la temperatura a cui ha avuto luogo la formazione del deposito del minerale in questione, la sua composizione chimica ed omogeneità, la presenza di tensioni strutturali residue. La temperatura gioca un ruolo importante nella determinazione del valore principale che assume D nella distribuzione, in quanto comporta l'espansione termica della struttura cristallina. Anche la composizione chimica è legata all'interazione ZFS, mentre gli ultimi due fattori sono responsabili della presenza di molti cationi all'interno dei siti della calcite rendendo così la sua struttura non completamente equivalente. La distribuzione di ioni di Mn(II) in questi siti dimostra l'assenza di omogeneità che caratterizza i campioni di calcite in cui il calcio è stato, appunto, sostituito. Lo studio di Angus et al. (1979) afferma che esiste una relazione tra l'ampia distribuzione ZFS, presente in un singolo campione oppure tra campioni differenti, ed il meccanismo di precipitazione. Come si osserva in letteratura (Kralj et al., 2004), l'interazione ZFS rappresenta, per ora, l'unico strumento per investigare sulle proprietà chimiche fini del cristallo e determinare la variabilità dei parametri della distribuzione (valore principale ed ampiezza) necessari per

poter risalire alle condizioni termodinamiche e cinetiche che regolano la formazione del travertino.

2.3.2 La variabilità del parametro D

L'allargamento delle righe nello spettro EPR di un singolo cristallo di calcite può essere isotropico, quando è prodotto da interazioni dipolo-dipolo, dal rilassamento del reticolo cristallino di spin e dall'allargamento verticale, oppure anisotropico. In quest'ultimo caso l'allargamento deriva principalmente dalla struttura cristallina a mosaico, dalle variazioni dei parametri ZFS, dall'interazione iperfine e da anisotropie presenti intorno agli ioni paramagnetici. Dallo studio di Vassilikou-Dova (1993) è emerso, come riportato nel paragrafo precedente, che le forme di riga dei segnali EPR contengono informazioni riguardo il tipo di distribuzione dei parametri ZFS e che, inoltre, possono assumere forme lorentziane, nel caso in cui gli effetti di questi meccanismi di allargamento siano trascurabili, oppure gaussiane con distribuzioni casuali. La variabilità dei parametri ZFS può essere spiegata attraverso la variazione di distanze ed angoli di legame nella prima sfera di coordinazione dello ione paramagnetico, ovvero attraverso le distorsioni a cui sono sottoposti, nella maggior parte dei casi, i complessi metallo-legante e che possono essere calcolate con il modello SPM (superposition model). Le distorsioni risultano minime in cristalli puri, ma aumentano con la presenza di impurezze paramagnetiche ed in relazione alle loro dimensioni; provocano, inoltre, una riduzione della simmetria locale. Un esempio ci è fornito proprio dal Mn(II) che, causando distorsione nei siti del cristallo di calcite, genera grande variazione nella distribuzione ZFS.

Capitolo 3

Metodo utilizzato

Il metodo messo a punto nel lavoro di tesi si prefigge il fine di determinare la distribuzione di valori del parametro assiale D caratteristico dell'interazione ZFS che più si avvicini a quello degli spettri sperimentali delle calcite analizzate, allo scopo di poter ricavare da tale studio informazioni utili inerenti alle condizioni di formazione dei campioni considerati. Allo scopo di quantificare una già stabilita correlazione empirica tra le caratteristiche spettrali e la forza dell'interazione ZFS, sono state eseguite numerose simulazioni di spettri EPR in banda X.

Nel paragrafo 2.3.1 si fa riferimento all'assunzione che considera lo spettro sperimentale come risultato della sovrapposizione di sottospettri, ottenuti con diversi valori di D , pesati in base alla probabilità di trovare il corrispondente valore di D nella distribuzione di tali valori. Durante il lavoro abbiamo tentato di riprodurre l'effetto che una distribuzione dei valori di D , caratterizzata da andamento noto (gaussiano, lorentziano o lognormale), avrebbe sulle misurazioni.

Il lavoro consiste principalmente di tre parti: la simulazione degli spettri EPR, la messa a punto di un metodo per eseguire la media pesata degli spettri simulati e la ricerca della distribuzione con cui pesare la media.

Le simulazioni degli spettri EPR sono state eseguite attraverso due programmi differenti e, per questo, verranno trattate in due parti separate. Attraverso la scelta di opportuni parametri sono stati simulati 31 spettri per 31 valori di D . Successivamente, le relative coppie di dati intensità (y) – campo magnetico (x) di ciascuno spettro sono state utilizzate come termini della media pesata. Per verificare la validità del metodo, in un primo momento, sono stati adottati, come pesi di questa funzione, valori casuali; abbiamo accertato che la somma mediata riproduce lo spettro EPR tipico del $Mn(II)$ nella calcite. In seguito sono state prese, come pesi della media, le ordinate di una funzione di distribuzione (gaussiana, lorentziana o lognormale). Perciò, lo spettro risultante da questa media ponderata contiene una distribuzione ben precisa degli spettri precedentemente simulati. Il lavoro svolto dimostra che il metodo funziona e che lo spettro finale, ricalcolato variando semplicemente i parametri che descrivono la distribuzione, rappresenta, con buona approssimazione, uno spettro sperimentale.

Di seguito una breve descrizione delle tre distribuzioni che abbiamo deciso di adottare.

3.1 Funzioni di distribuzione

3.1.1 Distribuzione normale o gaussiana

La distribuzione normale o di Gauss, che prende il nome dal matematico tedesco Carl Friederich Gauss, è una distribuzione di probabilità continua ed è spesso usata, come prima approssimazione, per descrivere variabili casuali che tendono a concentrarsi attorno ad un valore medio. La distribuzione normale dipende dai parametri μ e σ^2 , rispettivamente *il valor medio* e *la varianza*.

La funzione di densità che la descrive

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{con } x \in \mathbb{R}$$

definita nell'insieme dei numeri reali, è rappresentata dal grafico avente caratteristica forma *a campana* con ampiezza pari al valore σ .

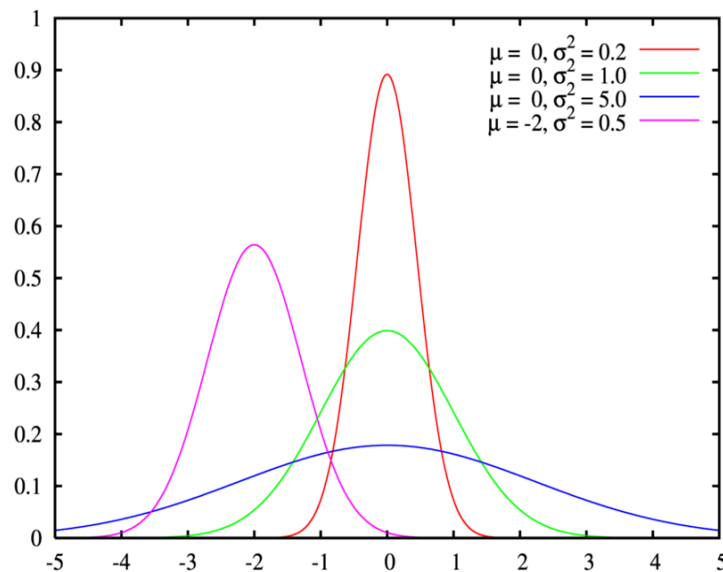


Fig. 6 Il grafico della funzione di densità di probabilità associata presenta una forma *a campana*, nota come Campana di Gauss.

3.1.2 Distribuzione di Cauchy o lorentziana

La distribuzione di Lorentz è una distribuzione di probabilità che descrive nel piano euclideo l'intersezione tra l'asse delle ascisse ed una retta passante per un punto fissato ed inclinata ad un angolo che segue la distribuzione continua uniforme. Questa funzione prende il nome sia dal matematico francese Augustin-Louis Cauchy sia dal fisico olandese Hendrik Antoon Lorentz.

La funzione di densità di probabilità della distribuzione è la seguente:

$$f(x; x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi\gamma \left[1 + \left(\frac{x-x_0}{\gamma} \right)^2 \right]} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma}{(x-x_0)^2 + \gamma^2} \right],$$

dove x_0 è la posizione, sull'asse delle ascisse, del centro della distribuzione, mentre γ è la metà della larghezza della distribuzione a metà altezza (HWHM).

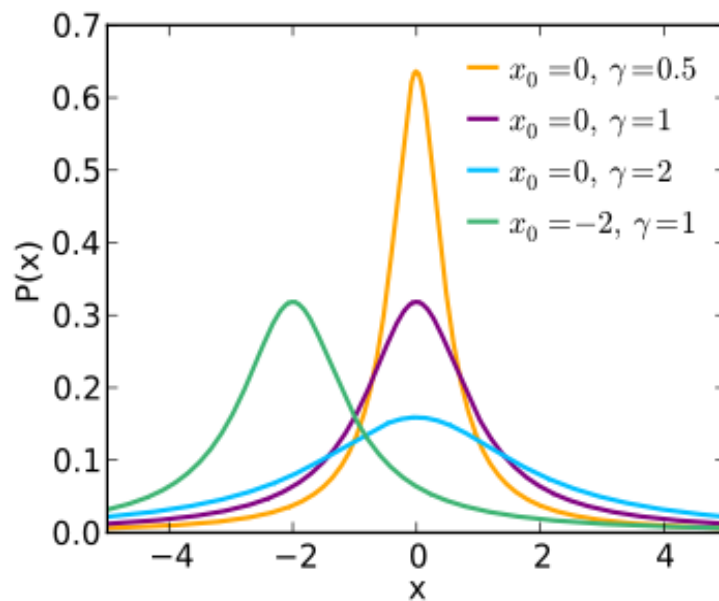


Fig. 7 La funzione di densità di probabilità della distribuzione lorentziana.

3.1.3 Distribuzione lognormale

È la distribuzione di probabilità di una variabile x il cui logaritmo segue una distribuzione normale. Descritta, quindi, dagli stessi parametri della distribuzione normale, la sua funzione di densità di probabilità, per $x > 0$, risulta:

$$f(x) = \frac{e^{-\frac{(\log x - \mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2 x}}$$

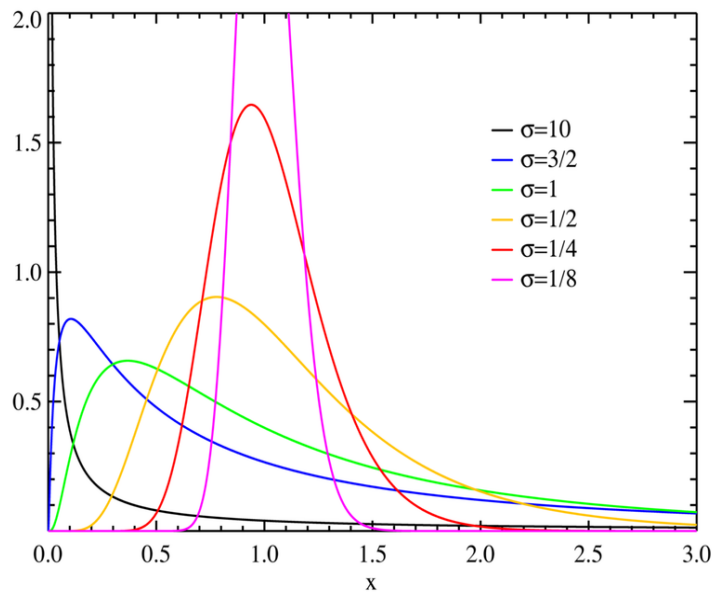


Fig. 8 Il grafico della funzione di densità di probabilità associata.

Vediamo ora in dettaglio i procedimenti eseguiti nelle due parti.

3.2 Simulazioni

3.2.1 PRIMA PARTE: Bruker's WINEPR - *SimFonia*

Questa prima parte è caratterizzata dall'utilizzo del software di simulazione WINEPR-*SimFonia*, che opera, richiamando i parametri riportati in tabella 1, attraverso la diagonalizzazione della matrice dell'hamiltoniano di spin ottenuta con il metodo delle perturbazioni al II ordine.

Parametri	Valori
Spettro di polveri	
Parametri strumentali:	
Campo centrale (G)	3380
Sweep width (G)	2000
Risoluzione in X	1024 punti
Frequenza (GHz)	9.50
Parametri hamiltoniano:	
• Nucleari:	
$A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$ (G)	93.50
I	5/2
• Elettronici:	
$g_x = g_y = g_z$	2.002320
S	5/2
D (G)	70 ÷ 100 p = 1
θ	0° - 90°
ϕ	0° - 90°
Parametri di forma:	
Larghezza di riga	
x direction	5.00 G
y direction	5.00 G
z direction	5.00 G
lorenziana/gaussiana	1.0

Tab. 1 Parametri usati per le simulazioni degli spettri EPR del Mn^{2+} .

Ogni spettro simulato presenta un valore del parametro D all'interno del range 70 ÷ 100 G con passo di 1 G. L'intervallo di D considerato è in accordo con i valori di questo parametro osservati in letteratura per la calcite (Angus et al., 1979). Il passo è scelto per permettere di apprezzare le minime differenze tra spettri consecutivi e, quindi, poter studiare accuratamente gli effetti che la variazione di D comporta sulle caratteristiche spettrali. Le componenti del tensore iperfine, che ritroviamo nel parametro A, il parametro che rappresenta il tensore g e la larghezza di riga derivano da un precedente studio (Di Benedetto et al., 2004) e rimangono inalterati in tutte le simulazioni eseguite con *SimFonia*. θ è l'angolo definito dalla direzione del campo magnetico applicato e l'asse cristallografico principale dei microcristalli di calcite (e quindi del tensore ZFS). Per quanto riguarda la scelta dell'angolo, Di Benedetto et al., nello studio eseguito nel 2004, riportano l'angolo θ compreso tra 15° e 75° a causa di isorientazione delle polveri. Nonostante ciò, in questo studio le simulazioni sono

state eseguite variando l'angolo in questione da 0° a 90°. Nella seconda parte verrà dimostrata la validità di tale scelta. È chiamato, invece, ϕ l'angolo di integrazione compreso tra 0° e 90°.

Gli spettri singoli generati dal programma sono stati scelti in modo da avere larghezza di riga lorentziana, come riportato in letteratura.

Da questa prima simulazione derivano i 31 spettri caratterizzati dai parametri visti in precedenza. Le intensità relative ad ogni spettro vengono riportate in colonna, all'interno di un unico foglio di lavoro, per la costruzione di una matrice (1024 x 31). Le righe riportano i valori di campo magnetico, comuni a tutti gli spettri simulati, compresi tra 2380 e 4380 G ed aventi passo 1.995 G.

Volendo calcolare la media pesata degli spettri precedentemente simulati, si esegue il prodotto tra la matrice ed un vettore in cui ognuno dei 31 elementi costituisce un peso. Questi pesi vengono scelti in modo tale da soddisfare la condizione di normalizzazione: la loro somma deve essere pari a 1.

$$\begin{pmatrix} S'_1 & S''_1 & \dots & S^{31'}_1 \\ S'_2 & S''_2 & & M \\ M & & O & M \\ S'_{1024} & \dots & \dots & S^{31'}_{1024} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 & \dots & P_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Sm_1 \\ M \\ Sm_{1024} \end{pmatrix}$$

Moltiplichiamo ogni elemento della matrice appartenente ad una stessa riga per il suo peso corrispondente e sommiamo tutti i prodotti. Questo procedimento viene ripetuto per tutti i 1024 valori di campo magnetico, ovvero per ogni riga. Ne risulta un vettore costituito da 1024 elementi che rappresenta le intensità dello spettro ottenuto dalla media pesata avente la distribuzione scelta.

$$\mathbf{S} \times \mathbf{p} = \mathbf{Sm}$$

dove \mathbf{S} è la matrice dell'intensità degli spettri simulati e \mathbf{p} è il vettore dei pesi. \mathbf{Sm} è il vettore risultante contenente le intensità, in funzione del campo magnetico, dello spettro mediato.

Sono state eseguite prove con pesi di uguale valore, con il risultato esposto in figura 9. Si osserva che il metodo genera uno spettro con caratteristiche simili allo spettro sperimentale del Mn(II).

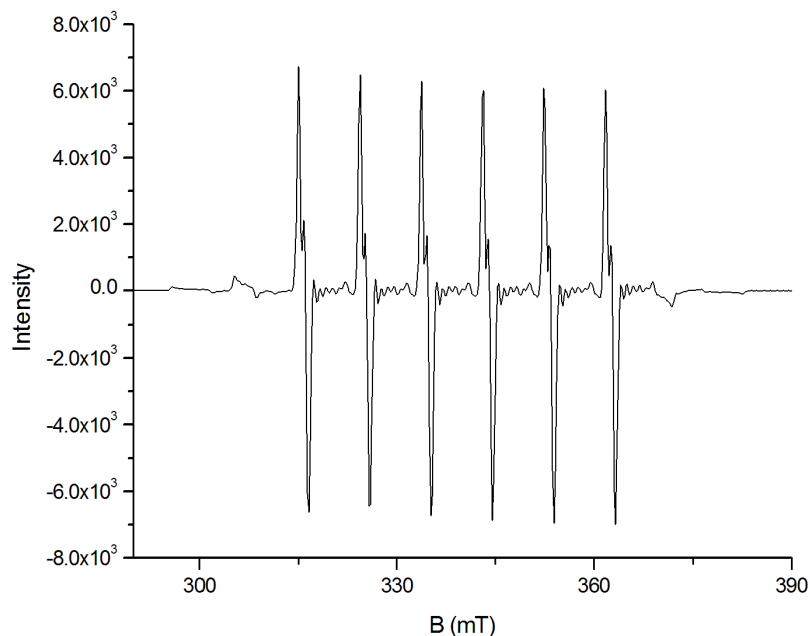


Fig. 9 Spettro del Mn^{2+} ottenuto dalla media ugualmente pesata di 31 spettri simulati con *SimFonia* nell'intervallo dei valori del parametro D compreso tra 70 e 100 G avente passo 1G.

Assumendo come distribuzione degli spettri più probabile quella gaussiana andiamo ad eseguire la media pesata, ma, stavolta, i pesi saranno i valori $F(x)$ delle ordinate della curva della funzione scelta. La distribuzione è calcolata nell'intervallo scelto per i valori di D ($70 \div 100$ G con intervalli di 1G), è centrata in D_m , un valore di D che chiameremo "D medio", e presenta un'ampiezza a metà altezza detta σ . Variando i parametri D_m e σ , come in tabella 2, otteniamo 9 gaussiane diverse.

D_m (G)	σ	D_m (G)	σ	D_m (G)	σ
77.5	5	85	5	92.5	5
77.5	7.5	85	7.5	92.5	7.5
77.5	10	85	10	92.5	10

Tab. 2 Valori di D_m (G) in cui ha centro la gaussiana di ampiezza σ .

Come spiegato sopra, utilizziamo, via via come pesi della media, le ordinate di una delle gaussiane appena calcolate inserendo questi valori nella matrice precedente, preparata con le intensità dei vari spettri differenti solo per il parametro D. Come previsto otteniamo 9 spettri differenti.

Considerando che, nello spettro, le informazioni più significative inerenti all'interazione ZFS vengono fornite dall'allargamento della separazione della sesta riga (Vassilikou-Dova, 1993), poniamo la nostra attenzione nell'intervallo di campo magnetico compreso tra 3600 e 3660 G. I seguenti ingrandimenti mostrano come si presenta la sesta riga di uno spettro risultante dalla media ponderata degli spettri simulati quando la distribuzione mantiene il valore in cui è centrata, ma varia l'ampiezza.

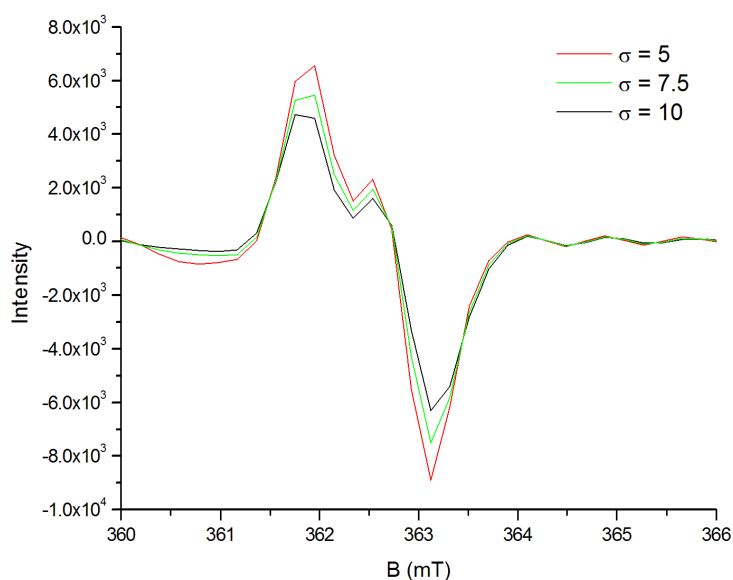


Fig. 10 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti attraverso media pesata su valori della gaussiana caratterizzata da $D_m = 77.5$ G e $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

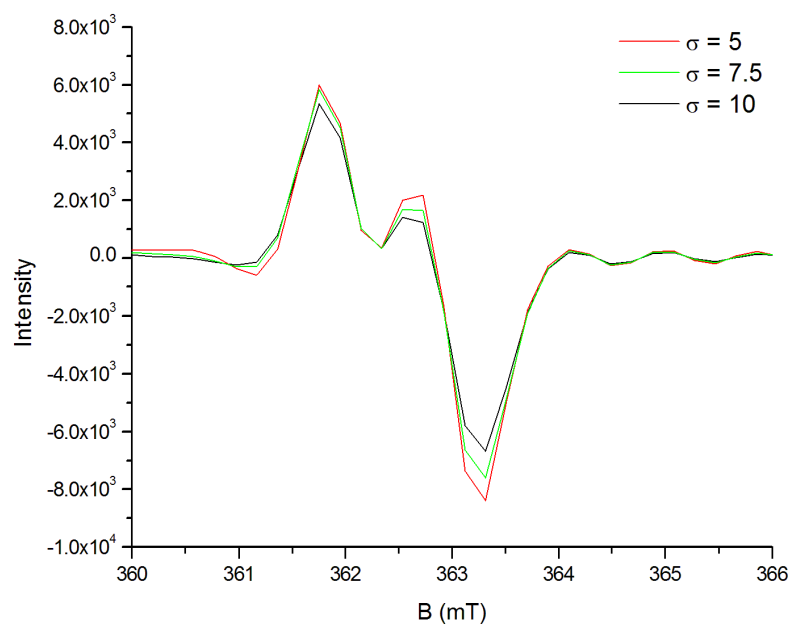


Fig. 11 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti attraverso media pesata su valori della gaussiana caratterizzata da $D_m = 85$ G e $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

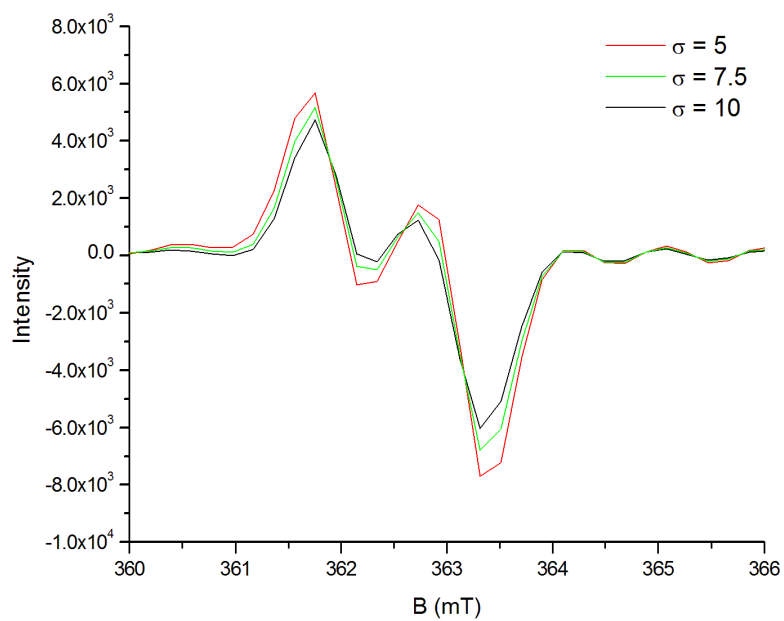


Fig. 12 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti attraverso media pesata su valori della gaussiana caratterizzata da $D_m = 92.5$ G e $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

Nelle tre figure precedenti possiamo osservare spettri con scarsa risoluzione: non permettono di apprezzare K, ovvero la parte centrale dello spettro. Nel complesso osserviamo che lo sdoppiamento dei picchi cresce all'aumentare del D_m e che le intensità subiscono lievi variazioni (all'interno delle stesse figure e anche confrontando le tre precedenti fra loro): le intensità diminuiscono all'aumentare del valore in cui ha centro la distribuzione. A parità di D_m , l'ampiezza σ non influenza la posizione dei segnali; mentre mantenendo costante D_m le intensità diminuiscono se aumenta l'ampiezza della distribuzione.

Da questa prima parte abbiamo avuto la conferma che il metodo, che ha portato alla realizzazione di uno spettro somma di più spettri pesati secondo una distribuzione gaussiana, funziona in quanto riproduce con buona approssimazione lo spettro del Mn(II) nella calcite. Allo stesso tempo, però, il programma usato ha manifestato un aspetto intrinseco negativo che non ci permette un adeguato studio della sesta riga, quella di nostro interesse. Il programma dà origine a spettri con evidente rumore di fondo (Fig. 15). Per accertare se il problema derivasse unicamente dal programma sono stati simulati spettri singoli con una risoluzione doppia (2048 punti) e con angolo di integrazione ϕ compreso tra 0° e 180° . Una miglior risoluzione ha portato paradossalmente ad un risultato con maggiori problematiche: il rumore di fondo è ancor più evidente rispetto ad uno spettro mediato.

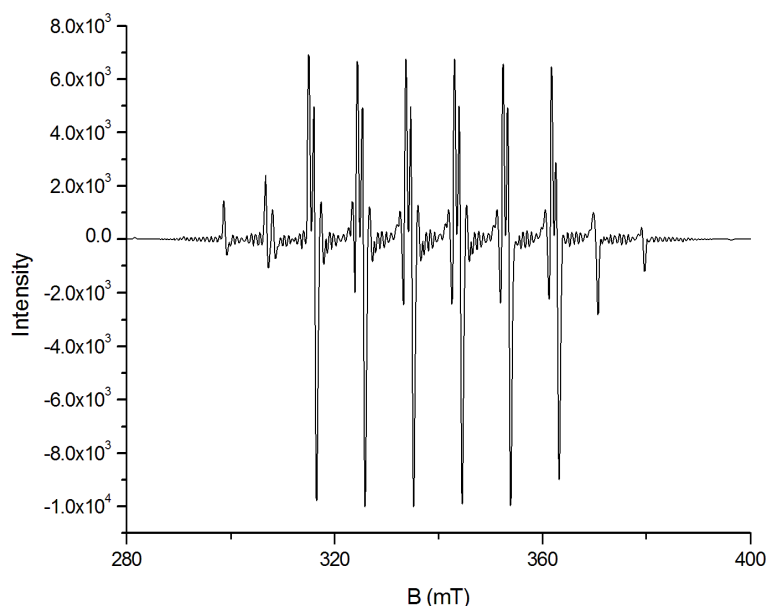


Fig. 13 Simulazione eseguita con *SimFonia* scegliendo risoluzione doppia (2048 punti), ϕ compreso tra 0° e 90° e $D = 85$ G.

Variando l'angolo di integrazione, invece, lo spettro non subisce alcuna variazione.

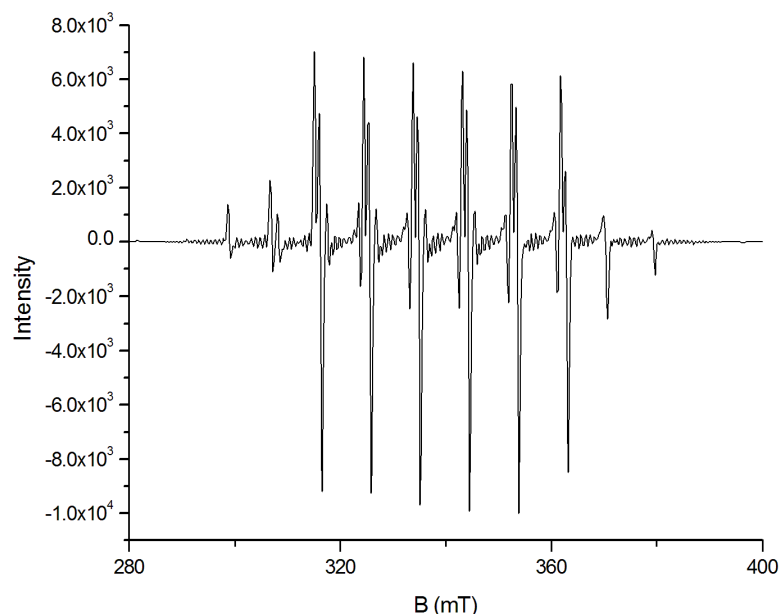


Fig. 14 Simulazione eseguita con *SimFonia* scegliendo risoluzione di 1024 punti, ϕ compreso tra 0° e 180° e $D = 85$ G.

Il programma usato non è in grado, al momento della simulazione, di calcolare contemporaneamente le informazioni provenienti dal valore A_{iso} e D dando, quindi, luogo agli effetti sopra esposti. Questo è il principale motivo per cui abbiamo deciso di usare un programma di simulazione che eseguisse il calcolo rigoroso delle interazioni.

3.2.2 SECONDA PARTE: Weihe's SIM

SIM è un software di simulazione, creato da Glerup e Weihe nel 1991, che presenta un approccio differente rispetto a *SimFonia*. E' più complicato, ha una maggior risoluzione e si basa sulla costruzione e successiva diagonalizzazione numerica di una matrice 36×36 ($36 = (2S+1) \cdot (2I+1)$). Durante la simulazione, la matrice dell'hamiltoniano di spin viene costruita a partire da un set di parametri, riportati in tabella 3, e successivamente diagonalizzata. Il software richiama, attraverso un algoritmo standard, i valori iniziale e finale di campo magnetico, e calcola i campi di risonanza e le probabilità delle transizioni e, nel caso in cui il campione sia costituito da polveri, esegue un'integrazione sugli angoli θ e ϕ . È un software ritenuto efficiente grazie alla mancanza di limitazioni nel range

permesso di parametri, sia dell'hamiltoniano di spin che del set-up sperimentale; nel presente caso ciò è opportuno relativamente ai parametri di interazione ZFS, di campo magnetico e di frequenza. L'utente deve fornire al programma le matrici corrispondenti ai differenti contributi dell'Hamiltoniano di spin, ma il programma lascia la massima libertà nella scelta del modello per il sistema di spin considerato. Occorre anche scegliere opportunamente il numero di interazioni da introdurre e le orientazioni relative dei tensori.

Parametri per la simulazione degli spettri EPR:

Parametri	Valori
integration smart:	
β	0 90 1
γ	0 90 7
Campo magnetico (G)	2800 – 4000
Frequenza (Hz)	9.50×10^9
Dimension	36
$A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$ (10^{-4} cm^{-1})	87.8
$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$	2.0023
D (10^{-4} cm^{-1})	$65 \div 125$ p = 2
Bandwidth (G)	1 1.0 1.0 1.0
T (K)	298
Risoluzione in X	3000 punti

Tab. 3 Parametri usati per le simulazioni degli spettri EPR del Mn^{2+} .

Dove β indica l'angolo θ e γ l'angolo ϕ . I parametri D ed A che inseriamo nel programma hanno lo stesso valore di quelli utilizzati nella prima parte, ma il programma richiede unità di misura diverse. Il parametro D varia nell'intervallo $65 \div 125 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ con passo di $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, mentre le componenti della traccia della matrice di A hanno valore pari a $87.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Lo spettro singolo generato presenta ancora distribuzione lorentziana.

Mettendo a confronto gli spettri del Mn(II) simulati alle stesse condizioni mediante l'utilizzo dei due diversi programmi possiamo notare differente intensità dei picchi: nello spettro simulato con *SimFonia* i picchi presentano intensità pressoché costanti (Fig. 15), mentre quelli dello spettro simulato con il programma SIM hanno intensità decrescente per valori di campo magnetico maggiori (Fig. 16).

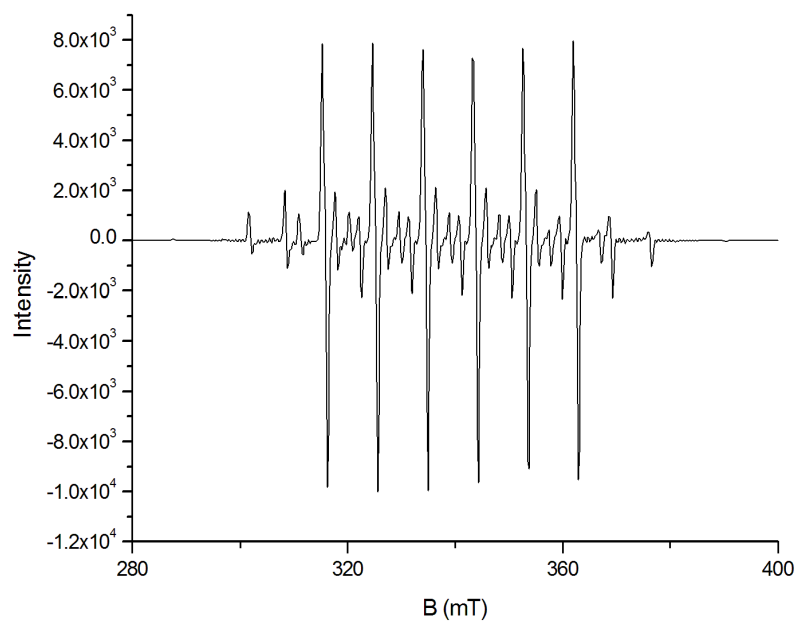


Fig.15 Simulazione con *SimFonia* dello Spettro del Mn^{2+} con $D = 70$ G e $A_{iso} = 93.5$ G.

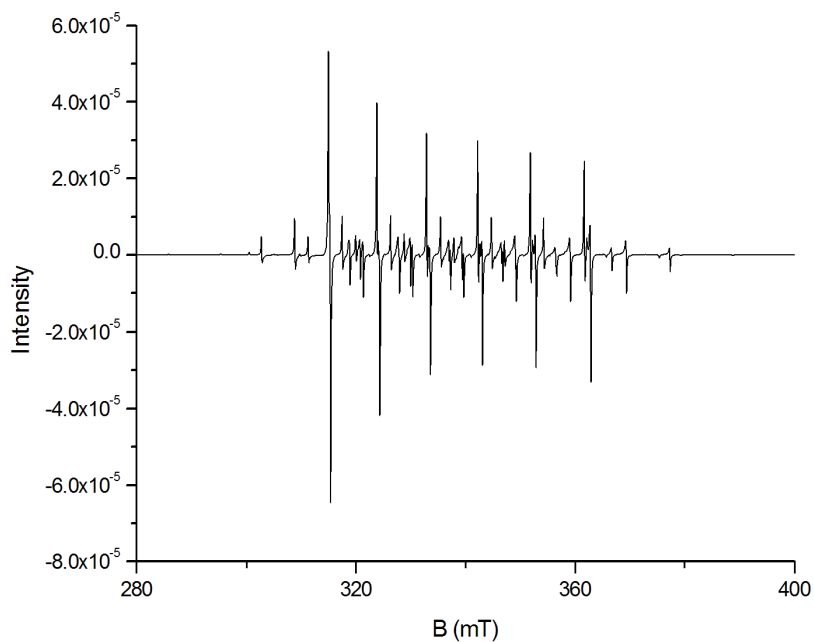


Fig. 16 Simulazione dello spettro del Mn^{2+} con $D = 65 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{iso} = 87.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ con SIM.

Applicando il procedimento utilizzato in precedenza per la costruzione dello spettro mediato, otteniamo il seguente spettro pesato con uguali valori.

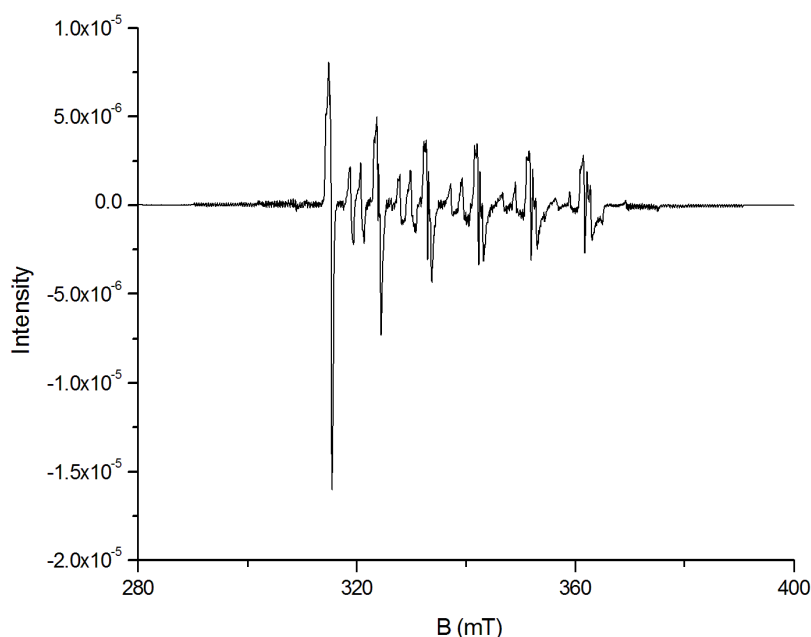


Fig. 17 Spettro del Mn^{2+} ottenuto dalla media ugualmente pesata di 31 spettri simulati con SIM in un intervallo di valori di D compreso tra 65 e $125 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ con $p = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Volendo utilizzare come pesi della media i valori della distribuzione gaussiana, andiamo a calcolarla per valori di D compresi tra 65 e $125 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ con passo 2 . I parametri che stabiliscono centro e ampiezza della funzione sono riportati in tabella.

D_m ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	σ	D_m ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	σ	D_m ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)	σ
90	5	100	5	110	5
90	7.5	100	7.5	110	7.5
90	10	100	10	110	10

Tab. 4 Valori di D_m ($\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) in cui ha centro la gaussiana di ampiezza σ .

Da questi valori otteniamo 9 diverse gaussiane e quindi 9 diversi spettri pesati. Per vedere come incide sui vari spettri pesati una diversa ampiezza σ della distribuzione dei pesi, riportiamo l'ingrandimento della sesta riga degli spettri (campo magnetico compreso tra $0,360$ e $0,366 \text{ T}$) ottenuti con distribuzione centrata nello stesso D_m .

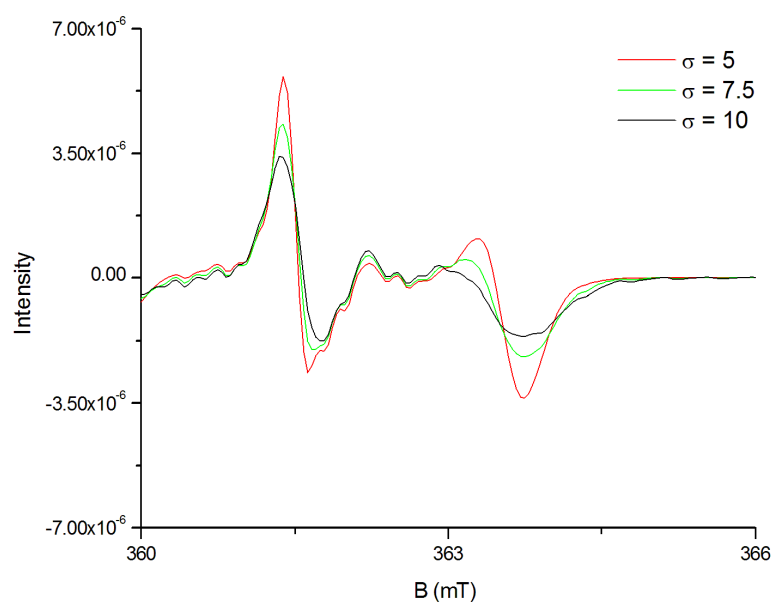


Fig. 18 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti dalla media pesata dei valori della gaussiana caratterizzata da $D_m = 90 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

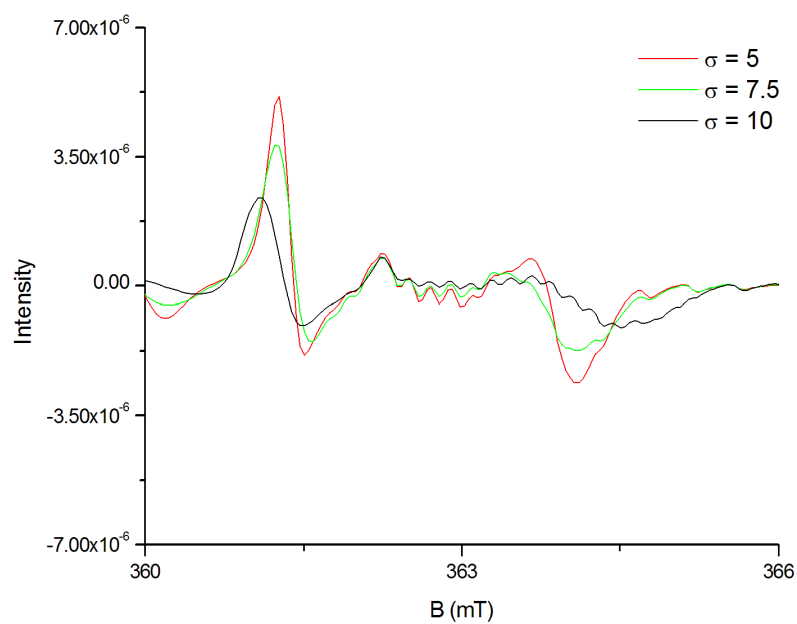


Fig. 19 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti dalla media pesata dei valori della gaussiana caratterizzata da $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

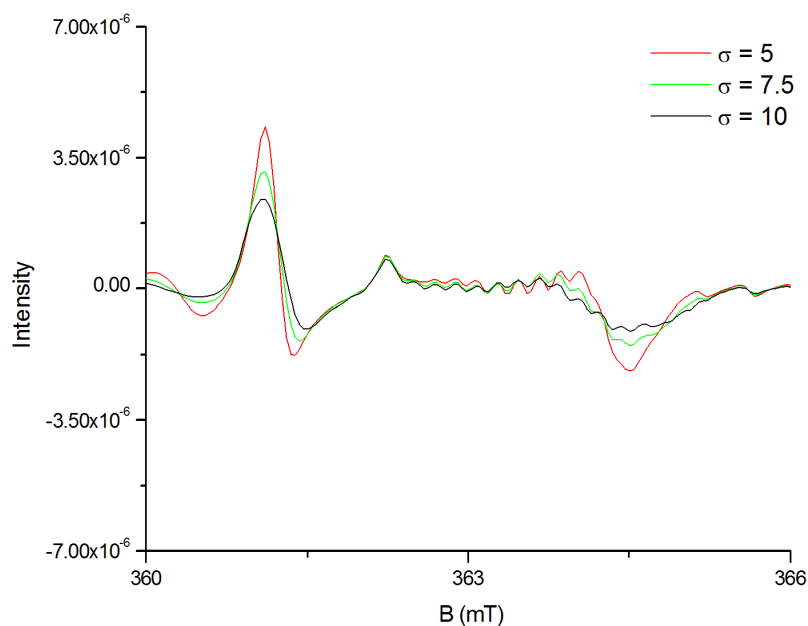


Fig. 20 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti dalla media pesata dei valori della gaussiana caratterizzata da $D_m = 110 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

Nelle figure possiamo notare che, all'aumentare del valore di D_m , diminuisce l'intensità del rumore di fondo e, come previsto, lo splitting aumenta la sua separazione mentre le intensità decrescono.

Abbiamo attribuito ad una eccessiva risoluzione legata alla larghezza di riga la causa di tale fenomeno: questo parametro porterebbe, infatti, ad avere degli spettri di Mn^{2+} , indipendentemente dal valore di D scelto, troppo risolti rispetto allo spettro sperimentale.

Attraverso un procedimento analogo al precedente eseguiamo nuove simulazioni, con larghezza di riga non più 1 G, come nel caso precedente, ma pari a 2. Gli altri parametri non vengono alterati.

Dal confronto degli spettri differenti solo per larghezza di riga è evidente come questo parametro influenzi i valori dell'intensità: nello spettro con larghezza di riga doppia l'intensità dei picchi risulta la metà.

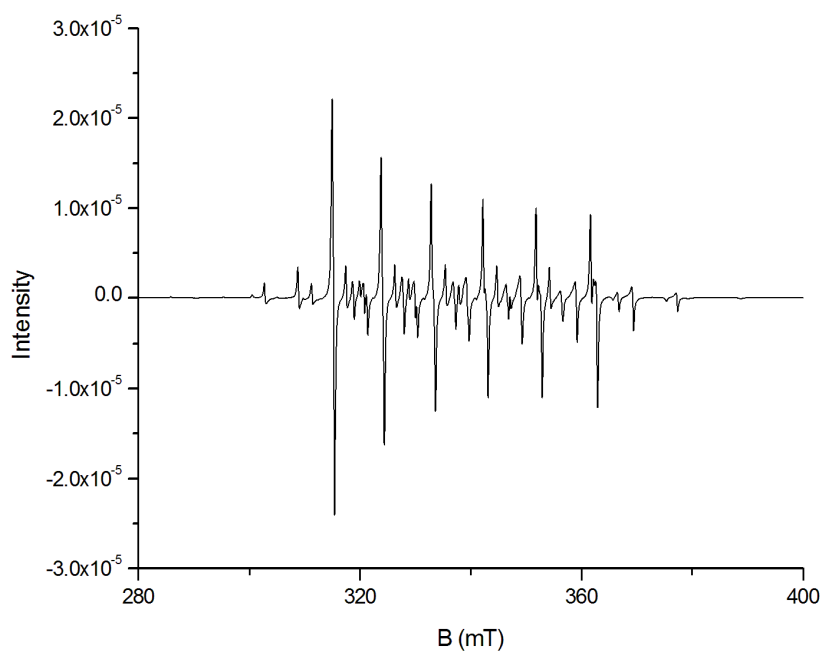


Fig. 21 Simulazione dello spettro Mn^{2+} con $D = 65 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{iso}} = 87.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e larghezza di riga 2 G con SIM.

Vediamo come si presentano gli ingrandimenti della sesta riga:

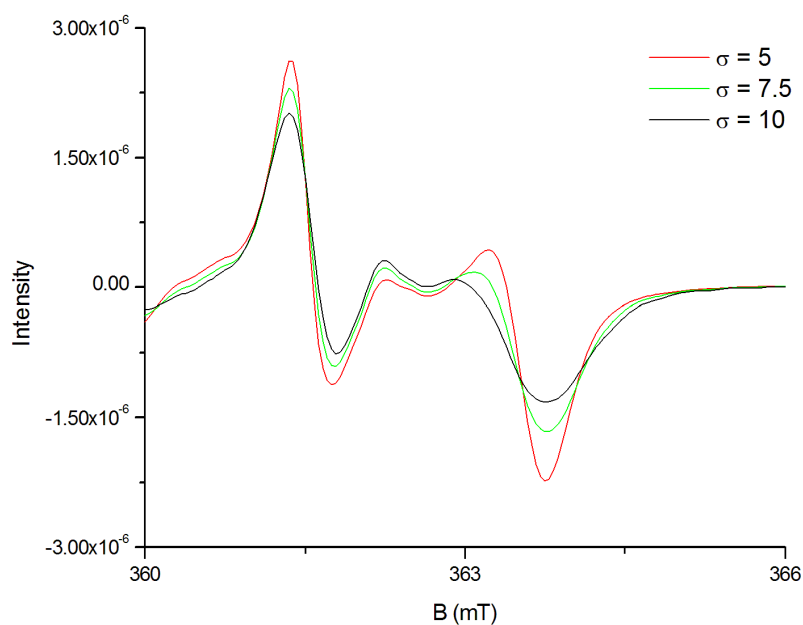


Fig. 22 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti dalla media di spettri simulati con larghezza di riga pari a 2 G pesata con valori della gaussiana centrata in $D_m = 90 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e caratterizzata da $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

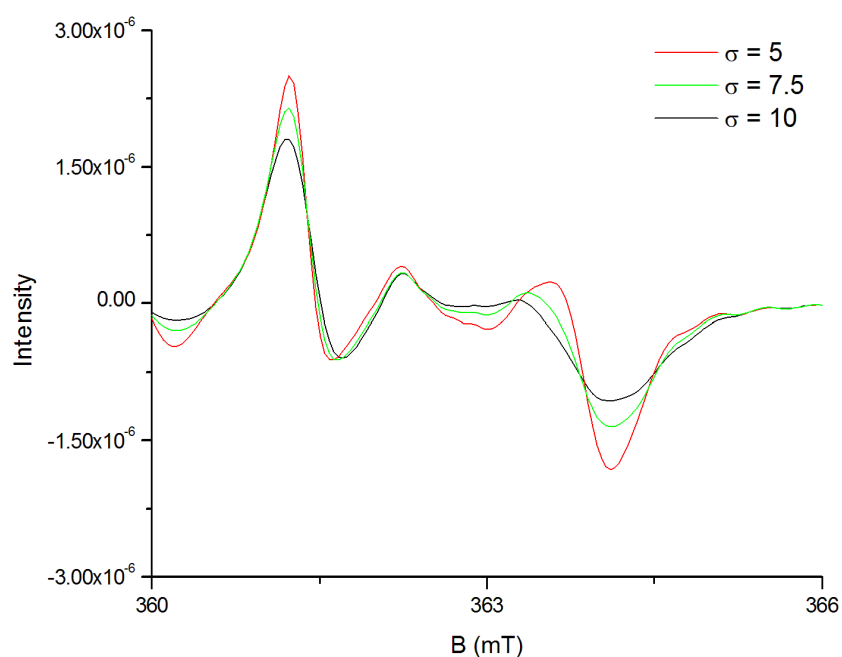


Fig. 23 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti dalla media di spettri simulati con larghezza di riga pari a 2 G pesata con valori della gaussiana centrata in $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e caratterizzata da $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

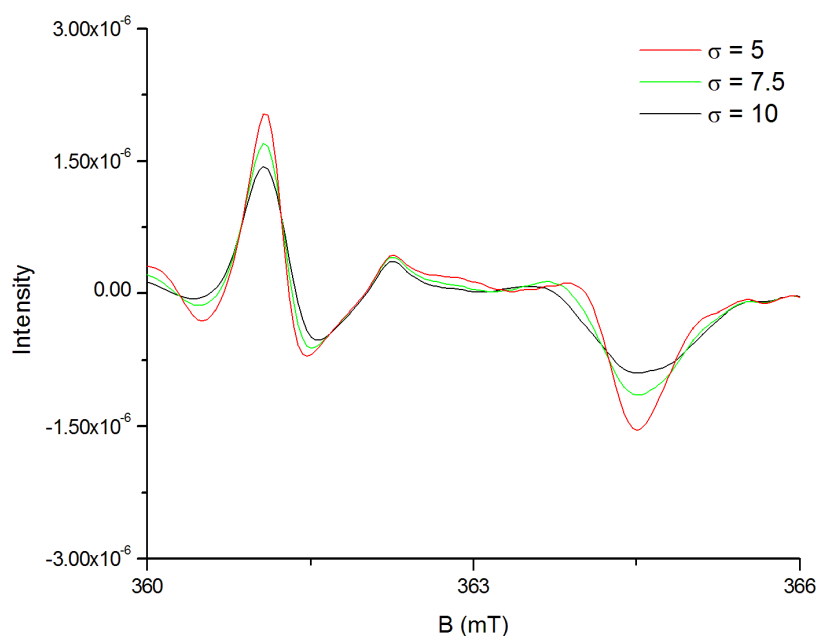


Fig. 24 Ingrandimento della sesta riga degli spettri del Mn^{2+} ottenuti dalla media di spettri simulati con larghezza di riga pari a 2 G pesata con valori della gaussiana centrata in $D_m = 110 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e caratterizzata da $\sigma = 5$, $\sigma = 7.5$, $\sigma = 10$.

Adesso la risoluzione ed il rumore di fondo sono tali da permetterci di apprezzare la separazione della sesta riga. All'aumentare di σ le intensità delle due semirighe si invertono, mentre sembrano raggiungere lo stesso valore per $\sigma = 7.5$. Per quanto riguarda gli altri parametri valgono le stesse considerazioni fatte per gli spettri con larghezza di riga 1 G.

Per via della precisione necessaria per studiare al meglio la sesta riga, la scelta del programma di simulazione è caduta sul software Weihe per i motivi sopra elencati. Abbiamo, inoltre, impostato una larghezza di riga pari a 2 G per simulare gli spettri singoli.

Considerazioni generali:

- 1) aumentare D_m , mantenendo costante σ , provoca una maggior separazione della sesta riga e riduzione dell'intensità;
- 2) quest'ultimo effetto si può ottenere anche aumentando l'ampiezza della distribuzione, che, invece, non influenza in alcun modo la posizione dei picchi.
- 3) K , localizzato nella parte centrale dello spettro, tende ad appiattirsi aumentando la separazione tra le righe (D_m). Al contrario, è più piccato per σ minori.

Nel tentativo di interpretare meglio K e ridurre l'intensità abbiamo simulato spettri singoli variando soltanto l'intervallo considerato per l'angolo θ e li abbiamo confrontati con spettri singoli aventi $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

$$0^\circ < \theta < 180^\circ$$

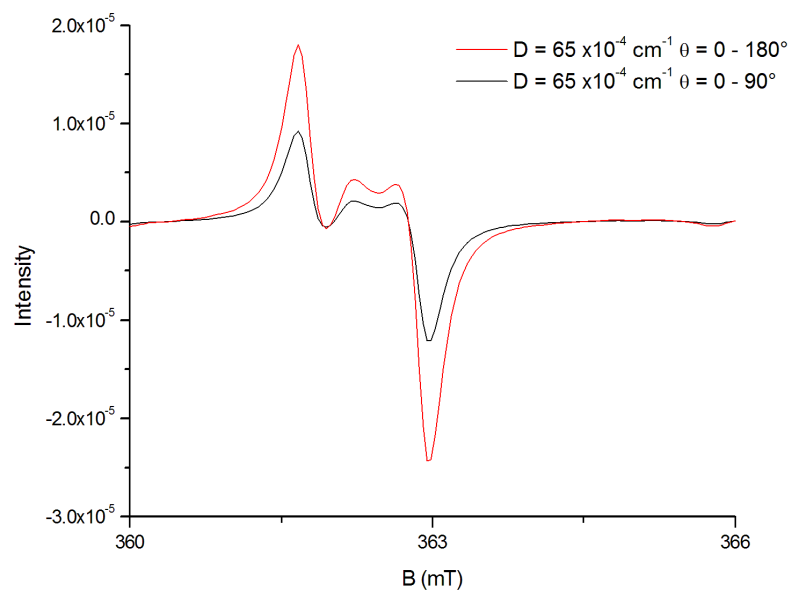


Fig. 25 Sovrapposizione di spettri simulati con $D = 65 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $0^\circ < \theta < 180^\circ$.

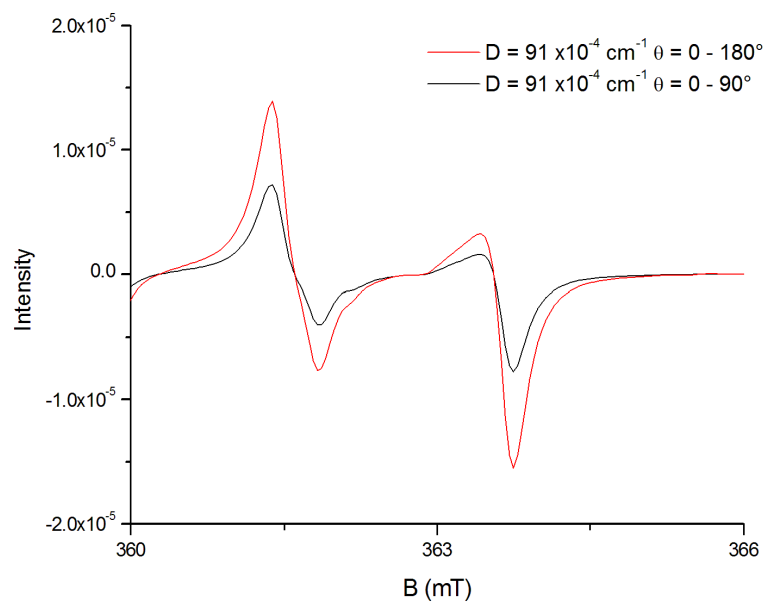


Fig. 26 Sovrapposizione di spettri simulati con $D = 91 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $0^\circ < \theta < 180^\circ$.

Come si osserva, con intervallo maggiore (0° - 180°) le intensità risultano doppie.

$$15^\circ < \theta < 75^\circ$$

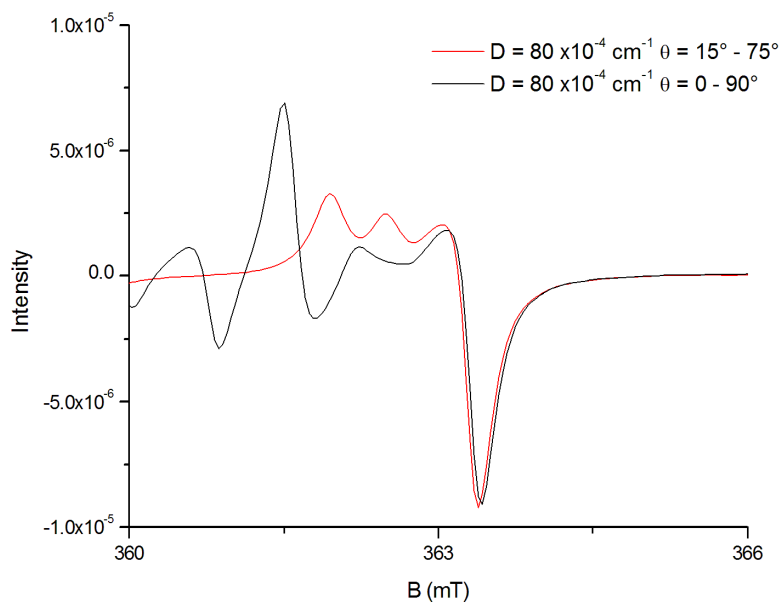


Fig. 27 Sovrapposizione di spettri simulati con $D = 80 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $15^\circ < \theta < 75^\circ$.

Con intervallo $15^\circ \div 75^\circ$ si perde il picco di sinistra: la sua intensità si riduce quasi al pari di quelle della parte centrale (K), che rispetto all'intervallo $0^\circ \div 90^\circ$ non corrispondono né per le intensità né per la posizione. L'intensità a destra dello spettro rimane costante.

Ne concludiamo che scegliere l'angolo $0^\circ < \theta < 90^\circ$ è la scelta migliore.

Capitolo 4

Campioni studiati

I campioni sottoposti all'indagine sono tre: due provenienti da depositi situati nelle zone di Papigno e Viterbo, ed un campione di marmo di Carrara. Tutti i campioni studiati sono costituiti da carbonati in cui una frazione dello ione calcio è stata sostituita dal catione Mn. I tre campioni sono stati selezionati per le differenze nella loro genesi: il campione proveniente da Papigno è un travertino fossile, quello proveniente da Viterbo un travertino di neoformazione, quello proveniente da Carrara una roccia carbonatica metamorfica (marmo).

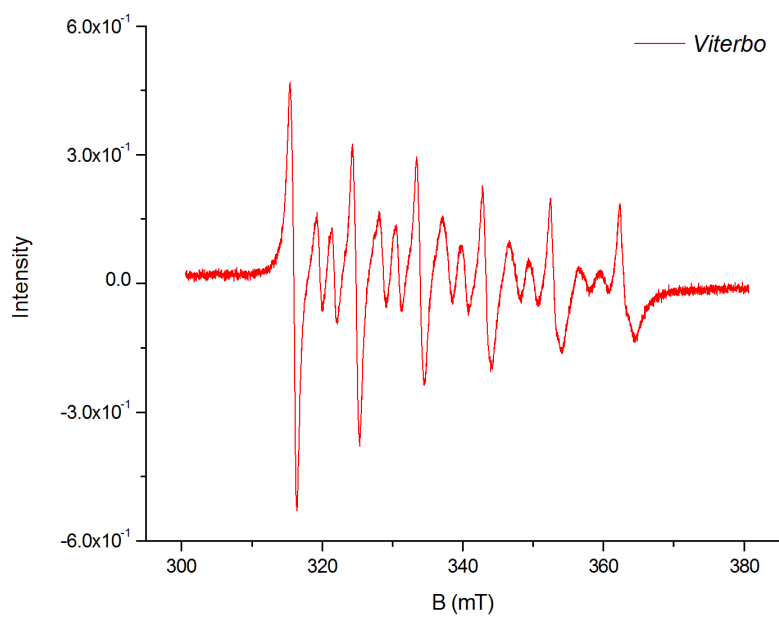
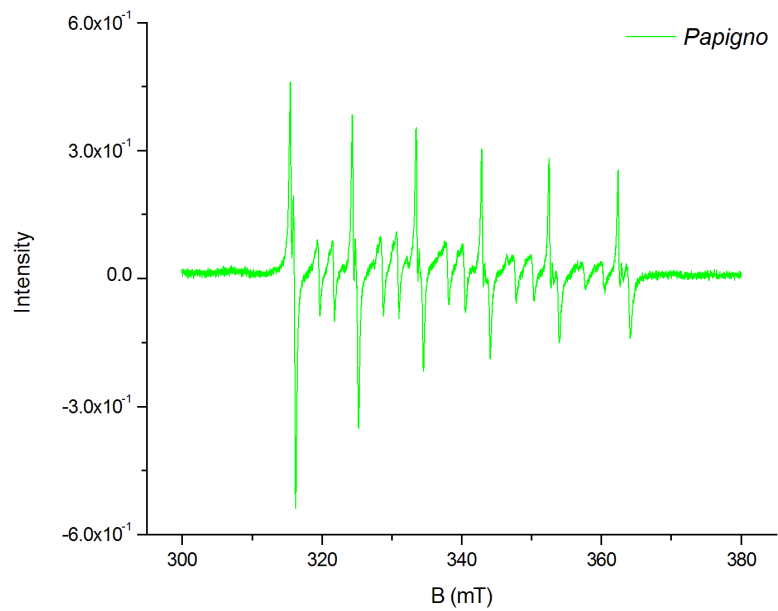
4.1 Generalità e provenienza

Uno dei campioni principali di travertino oggetto di ricerche passate e su cui abbiamo basato anche la nostra, proviene dal deposito di Papigno, una frazione nella provincia di Terni (Italia centrale). Questo recente deposito meteogenico è situato nella Valle del Tevere o Valtiberina ed è stato formato, a partire dal Pleistocene, dal fiume Velino a temperatura e pressione ambiente. Questo campione di travertino è stato prelevato dalle cascate delle "Marmore". L'assenza, all'interno del deposito, di circolazione d'acqua assicura che non siano avvenute precipitazioni di calcite secondarie che avrebbero potuto influire sulle tensioni cristalline del deposito (Lasaga et al., 2001) con ripercussioni sui dati spettroscopici e relativa interpretazione.

L'area termale di provenienza del campione *Viterbo* è, invece, situata a 3km (verso ovest) dalla città di Viterbo, a nord del Lazio. È conosciuta fin dai tempi degli Etruschi con il nome di *Bullicame* ed è tuttora attiva. Ospita molte sorgenti di acqua calda tra cui quella da cui è stato prelevato il nostro campione: *Bullicame 3*. Quest'ultima è artificialmente sovrالعlevata pochi metri ed è incanalata a formare una piscina termale a cielo aperto in stile romano avente 3m di diametro. La fonte è alla temperatura di 57°C ed è accompagnata da una fase gassosa effervescente ricca di CO₂. Questa prima vasca è collegata ad una piscina fredda attraverso un piccolo canale che permette all'acqua di scorrere per 112 m. E' proprio sopra a queste strutture artificiali, canali e piscine che si deposita uno strato di travertino, anche fino a 20 cm di spessore, da cui sono stati prelevati 8 campioni di travertino, acqua e gas a temperatura decrescente lungo il canale: la temperatura da 57°C scende fino a 22°C. La sorgente di *Bullicame 3* è stata studiata in dettaglio da Duchi et al. (1985) e Pentecost (1995). Le origini di questo materiale sono controverse; secondo lo studio condotto da Di Benedetto et al. (2011), infatti, i meccanismi di precipitazione possono essere di carattere inorganico o biogenetici.

L'ultimo campione considerato è un frammento di marmo di Carrara, proveniente quindi dal centro Italia. Si tratta di un complesso metamorfico (marmo di Carrara liassico) originario delle Alpi Apuane che si origina dalla trasformazione di rocce sedimentarie carbonatiche triassiche (Costagliola et al., 1999; Molli et al., 2000; 2010; Brujin et al., 2011).

4.2 Spettri sperimentali



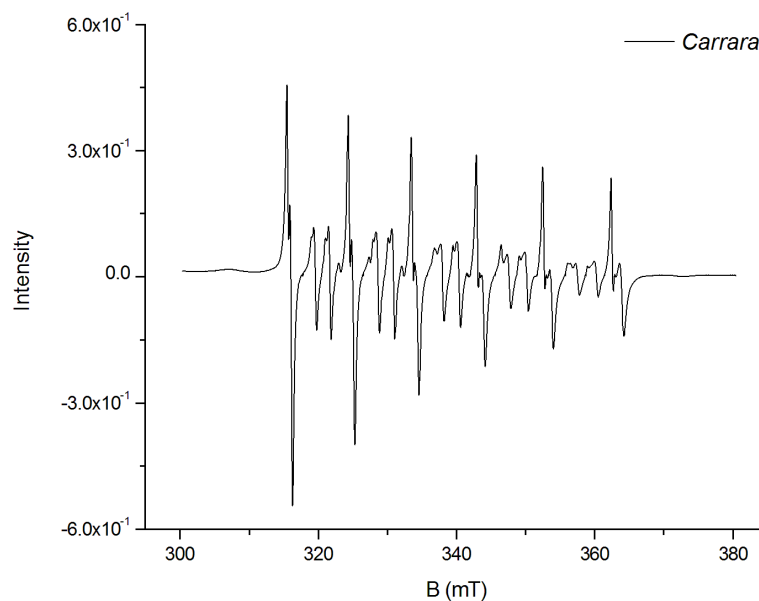


Fig. 28 Spettri EPR dei campioni di calciti analizzate.

Lo spettro dei tre campioni analizzati mostra andamenti molto simili, soprattutto per quanto riguarda il campione *Carrara* e *Papigno* che presentano una somiglianza anche nella forma di riga. Si osservano piccole variazioni nelle intensità delle righe; le transizioni proibite presentano intensità più elevate in *Viterbo*. Le posizioni dei picchi coincidono, seppur sono evidenti lievi variazioni dovute alla forma della sesta riga.

La sesta riga mostra con più precisione le diversità che caratterizzano i tre campioni analizzati. *Papigno* e *Carrara* si presentano molto simili nelle forme di riga; le intensità e le posizioni dei picchi sono quasi coincidenti. C'è analogia anche nella separazione della riga nella parte centrale. La posizione di K è pressoché uguale e l'intensità leggermente minore nel picco a più bassi valori di campo magnetico.

Viterbo, invece, è decisamente differente dagli altri due. Le intensità sono inferiori e la posizione dei picchi non coincide, ma la cosa che più colpisce è l'assenza dei picchi nella parte centrale che solitamente caratterizza la separazione nella sesta riga negli spettri EPR di calciti contenenti Mn(II).

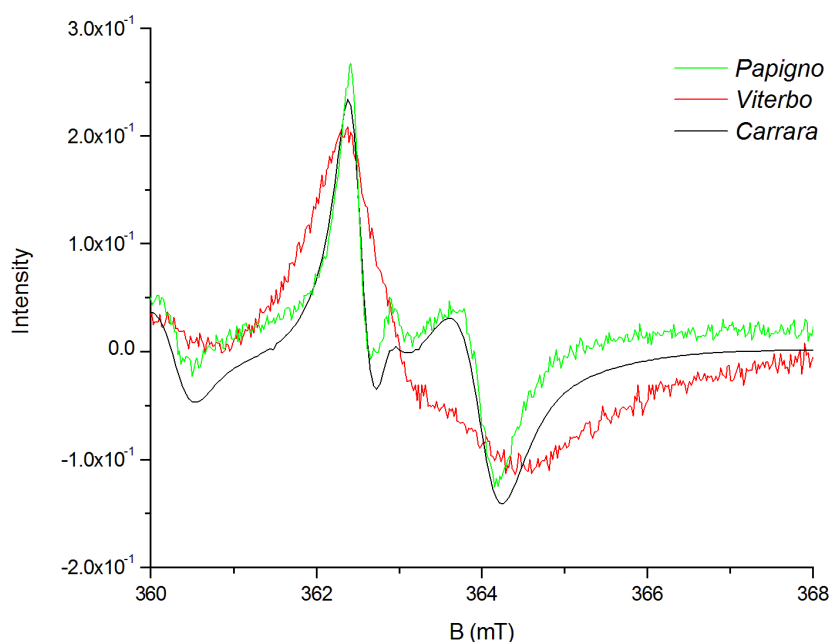


Fig. 29 Ingrandimento della sesta riga degli spettri EPR dei campioni analizzati.

4.3 Misurazioni Sperimentali

I campioni di polveri delle calciti analizzate sono stati sottoposti a spettroscopia EPR convenzionale in tubi di silice amorfa. I dati sono stati raccolti a temperatura ambiente mediante l'utilizzo di uno spettrometro (Bruker ER 200D-SRC) operante in banda X (9.5 GHz) interfacciato con software DS/EPR ad un pc per l'acquisizione ed il trattamento dei dati. Il valore della frequenza di esercizio è stato determinato usando il radicale DPPH [2,2-di(4-tert-octylphenyl)-1-picrylhydrazyl, $g = 2.0037$] come standard esterno.

È stata tenuta in particolare considerazione la modulazione del campo strumentale e la velocità di scansione a causa della stretta larghezza di riga che presenta lo spettro del Mn(II) nella calcite (Vassilikou-Dova, 1993); sono state scelte modulazione di ampiezza di 0.5 G, modulazione di frequenza di 100 kHz e velocità di scansione di 2 G/s. Inizialmente gli spettri sono stati acquisiti impostando il campo magnetico nel range 2800 - 4000 G. Successivamente l'intervallo è stato ristretto a 3600-3700 G in modo da apprezzare meglio la sesta riga iperfine.

Capitolo 5

Risultati

5.1 Confronto tra spettri simulati e spettri sperimentali: Ricerca del *best fit*

Dopo aver messo a punto il metodo di simulazione che riproduce spettri di calciti contenenti Mn(II), si giunge alla conclusione del lavoro di tesi realizzando lo scopo di tale ricerca: determinare il parametro assiale D dello ZFS della sesta riga e la sua eventuale distribuzione in spettri di campioni reali. Per far ciò abbiamo messo a confronto gli spettri sperimentali delle calciti, descritti nel capitolo 4, con spettri mediati secondo le distribuzioni esposte nel capitolo 3: distribuzione gaussiana, lorentziana e lognormale.

Volendo confrontare gli spettri simulati con quelli sperimentali è stato necessario normalizzare sulla sesta riga per avere il *best fit*.

Nella ricerca della miglior sovrapposizione tra gli spettri, abbiamo variato il parametro D_m (comune a tutte le distribuzioni) e l'ampiezza σ per quanto riguarda le distribuzioni gaussiana e lognormale; la lorentziana, invece, è descritta dal parametro γ : metà dell'ampiezza a metà altezza. Variando i parametri suddetti si ottiene ogni volta una diversa distribuzione e di conseguenza un diverso spettro mediato.

La scelta dei valori è stata fatta in seguito all'osservazione delle modifiche che tale variazione comporta sulla sesta riga dello spettro simulato: il D_m , come sappiamo, agisce, proporzionalmente al suo valore, sulla separazione della sesta riga, che nello spettro ritroviamo in termini di campo magnetico; l'aumento di separazione comporta una diminuzione nell'intensità. Inoltre, per modificare l'intensità dei picchi, occorre variare l'ampiezza della distribuzione. Questo, nel caso della gaussiana, ha conseguenza sulla forma di riga: diminuendo l'ampiezza, a parità di D_m , otteniamo una maggior intensità dei picchi nello spettro ed una minor larghezza delle curve, e viceversa.

Per ogni campione proponiamo i risultati ottenuti con diversa distribuzione.

5.1.1 *Papigno*

- **Gaussiana**

Dopo svariati tentativi, la scelta dei parametri relativi alla distribuzione gaussiana è caduta sui valori:

$$D_m = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma = 11$$

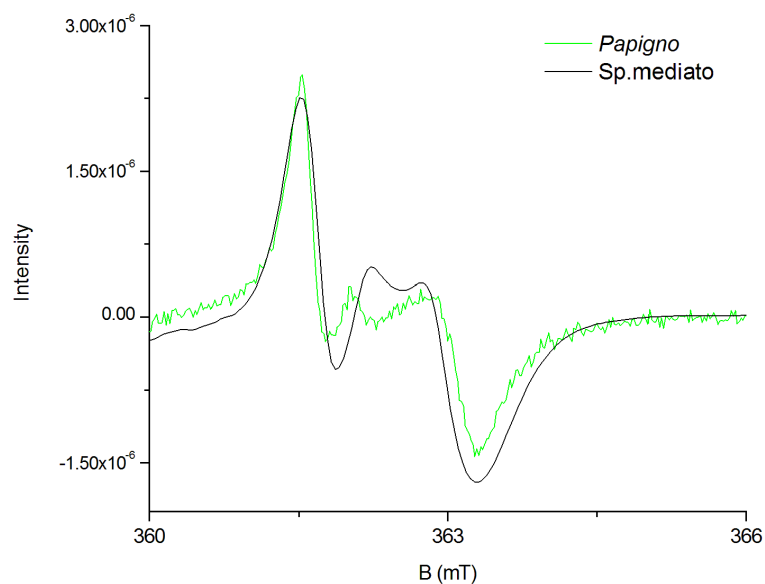


Fig. 30 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Papigno e di quello mediato con distribuzione gaussiana centrata in $D_m = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente ampiezza $\sigma = 11$.

I due spettri coincidono perfettamente per quanto riguarda la posizione dei picchi, mentre differiscono per le intensità: le aree sopra e sotto la linea di zero sono diverse rispetto a quelle delle curve del campione considerato. Anche le forme di riga si sovrappongono con buona approssimazione, soprattutto nella parte sinistra dello spettro. La parte centrale del campione *Papigno* non è ben rappresentata dallo spettro mediato con distribuzione gaussiana: né le posizioni dei picchi né l'intensità corrispondono.

Per verificare la validità del metodo e dei risultati che possiamo ottenere con esso, confrontiamo lo spettro del campione *Papigno* con uno spettro simulato avente lo stesso valore del parametro relativo allo ZFS ($D = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), ma stavolta non mediato.

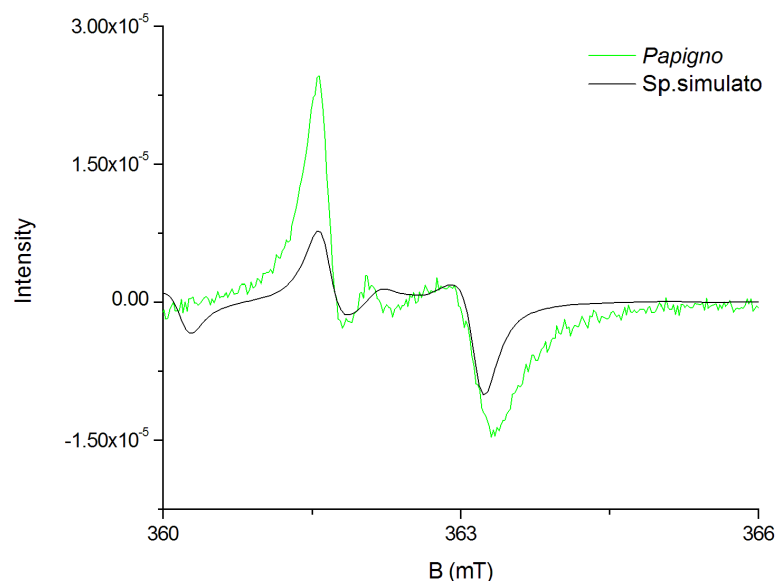


Fig. 31 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Papigno e dello spettro simulato con $D = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Sebbene si riscontri una somiglianza nell'ampiezza della separazione della riga, si può notare che le intensità dello spettro simulato non corrispondono a quelle del campione considerato, come non corrisponde, anche se in misura minore, la posizione in cui si vengono a trovare i picchi.

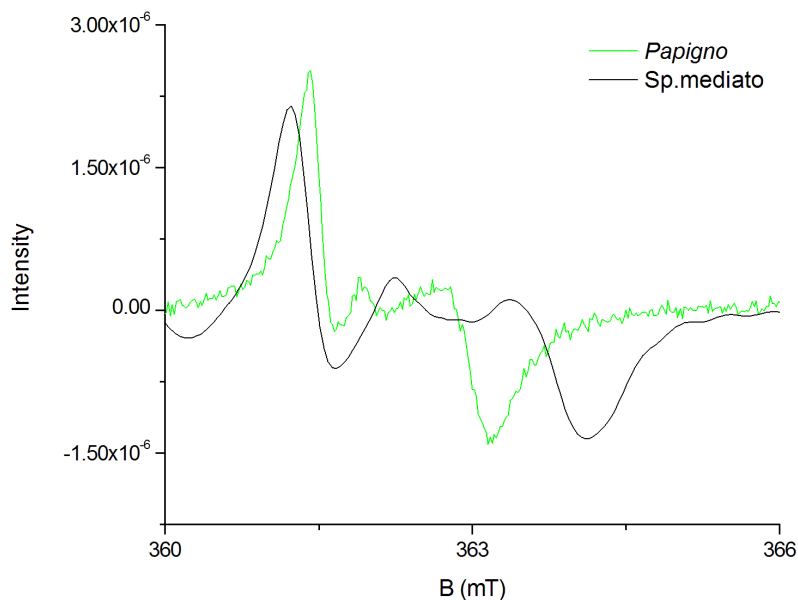


Fig. 32 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Papigno e dello spettro mediato con distribuzione gaussiana centrata in $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente ampiezza $\sigma = 7.5$.

Il risultato che otteniamo confrontando lo spettro sperimentale con uno spettro mediato caratterizzato da parametri della gaussiana differenti da quelli dello spettro con la miglior sovrapposizione ($D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 7.5$) è l'assenza di *fit*; le intensità dei segnali e l'andamento delle curve mostrano una somiglianza, ma la separazione che si osserva nella sesta riga è prevedibilmente troppo ampia.

- **Lorentziana**

La miglior sovrapposizione è stata ottenuta attraverso la scelta dei valori:

$$D_m = 76 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma = 6$$

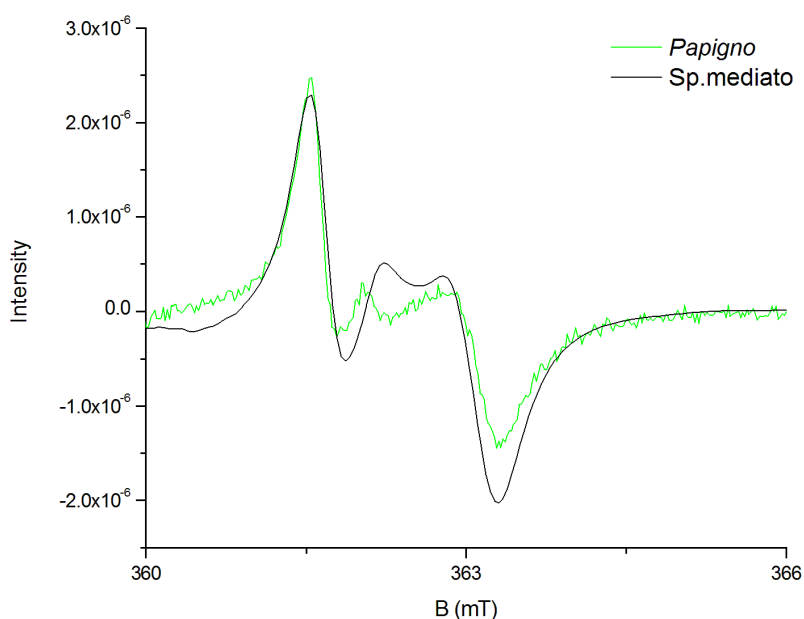


Fig. 33 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Papigno e dello spettro mediato con distribuzione lorentziana centrata in $D_m = 76 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente $\gamma = 6$.

L'ampiezza della separazione è ben rappresentata, infatti le posizioni dei picchi coincidono ad eccezione della parte centrale dello spettro. Le intensità non coincidono.

- **Lognormale**

Sono stati scelti i valori $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 20$:

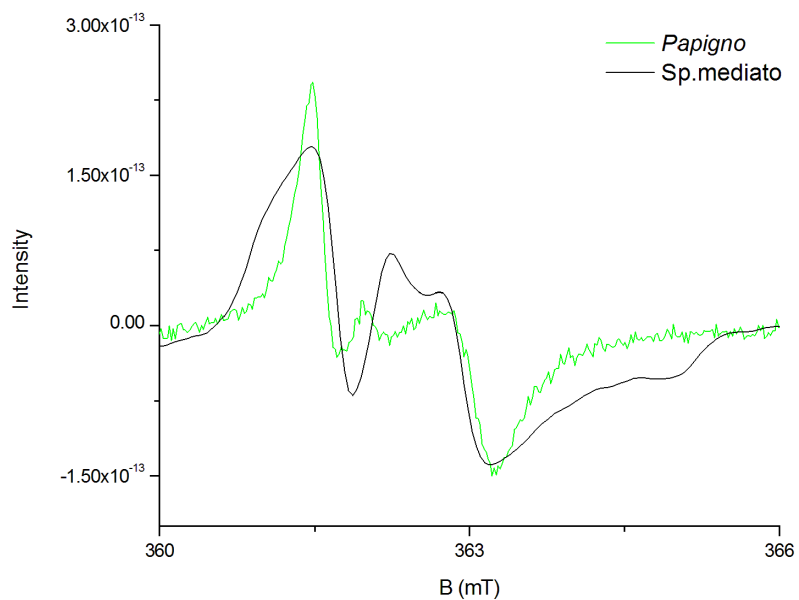


Fig. 34 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Papigno e dello spettro mediato con distribuzione lognormale avente $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 20$.

Come si osserva, a parte la posizione dei picchi, non c'è alcun tipo di corrispondenza.

5.1.2 Viterbo

- **Gaussiana**

Per il campione *Viterbo* il miglior risultato si è ottenuto attraverso la scelta dei valori:

$$D_m = 85 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma = 13$$

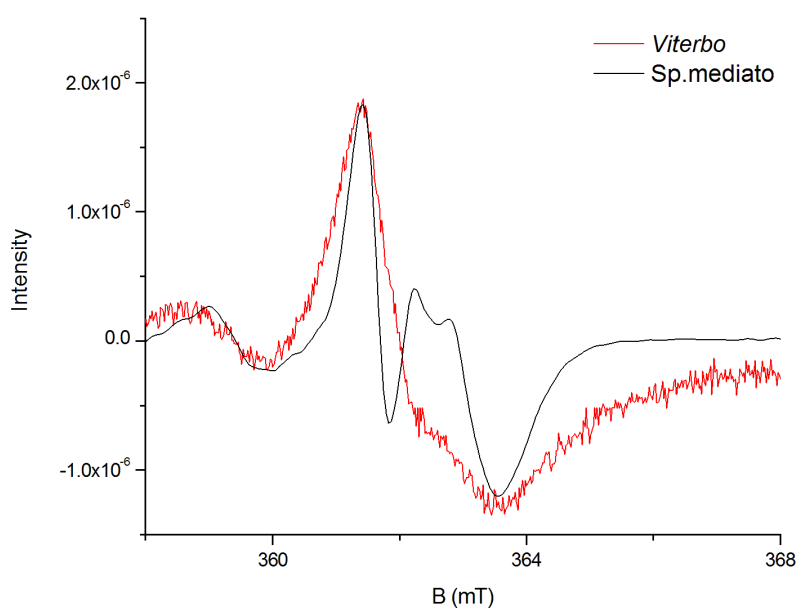


Fig. 35 Sovrapposizione dello spettro di Viterbo sperimentale e dello spettro mediato con distribuzione gaussiana centrata in $D_m = 85 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente ampiezza $\sigma = 13$.

L'intensità e la posizione dei picchi coincidono, ma è evidente che la forma di riga non è ben rappresentata da questa simulazione, nonostante si avvicini molto di più allo spettro sperimentale di quanto non faccia uno non mediato con lo stesso valore di D .

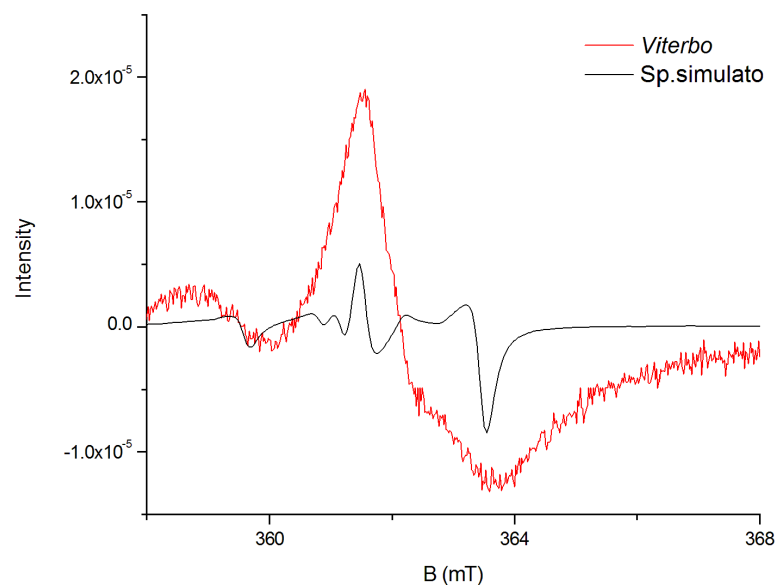


Fig. 36 Sovrapposizione dello spettro di Viterbo sperimentale e dello spettro simulato con $D = 85 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Se poi confrontiamo lo spettro sperimentale con uno mediato avente parametri della gaussiana ($D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 7.5$) differenti da quelli scelti per la miglior sovrapposizione, vediamo che non c'è nessun tipo di corrispondenza.

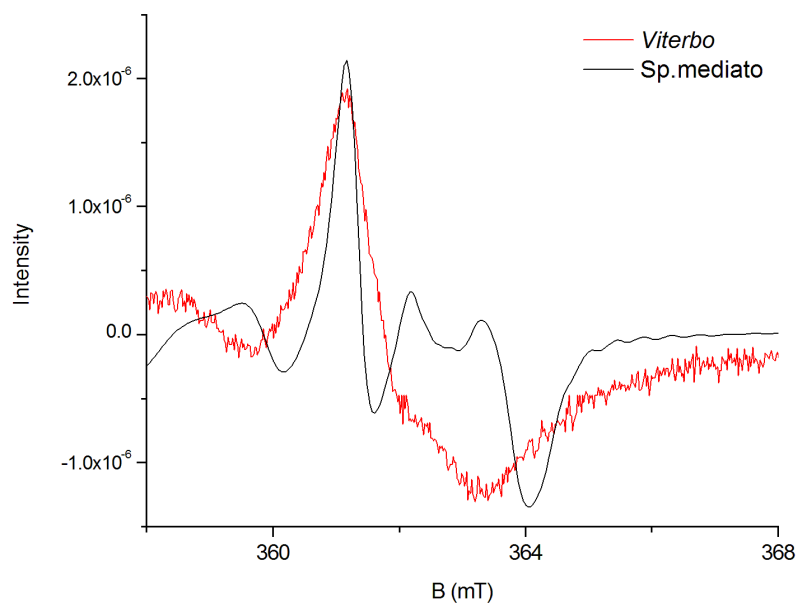


Fig. 37 Sovrapposizione dello spettro di Viterbo sperimentale e dello spettro mediato con distribuzione gaussiana centrata in $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente ampiezza $\sigma = 7.5$.

- **Lorentziana**

$$D_m = 86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ e } \gamma = 7$$

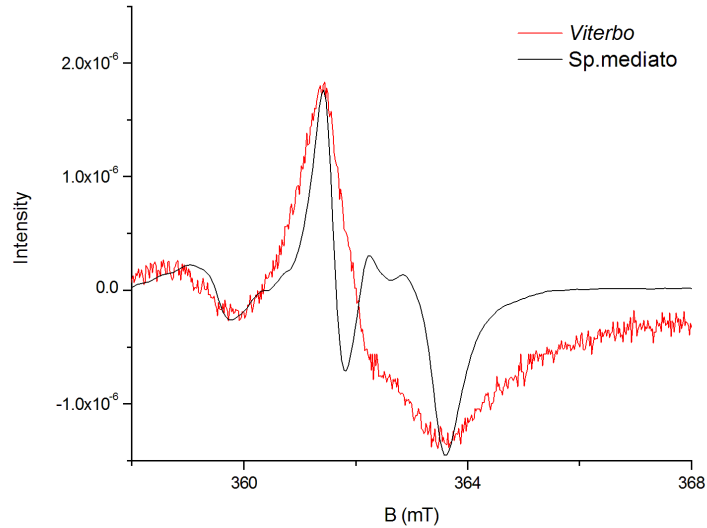


Fig. 38 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Viterbo e dello spettro mediato con distribuzione lorentziana centrata in $D_m = 86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente $\gamma = 7$.

- **Lognormale**

$$D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ e } \sigma = 65$$

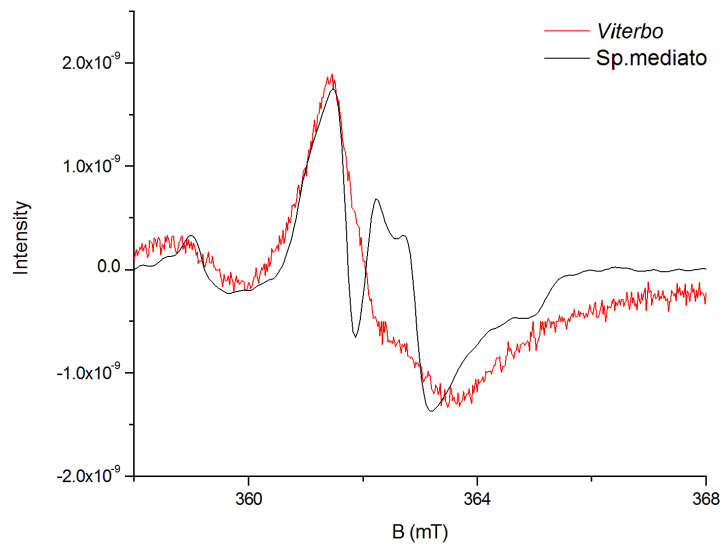


Fig. 39 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Viterbo e dello spettro mediato con distribuzione lognormale avente $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 65$.

5.1.3 Carrara

- **Gaussiana**

Questo campione può essere ben rappresentato dai valori:

$$D_m = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma = 12$$

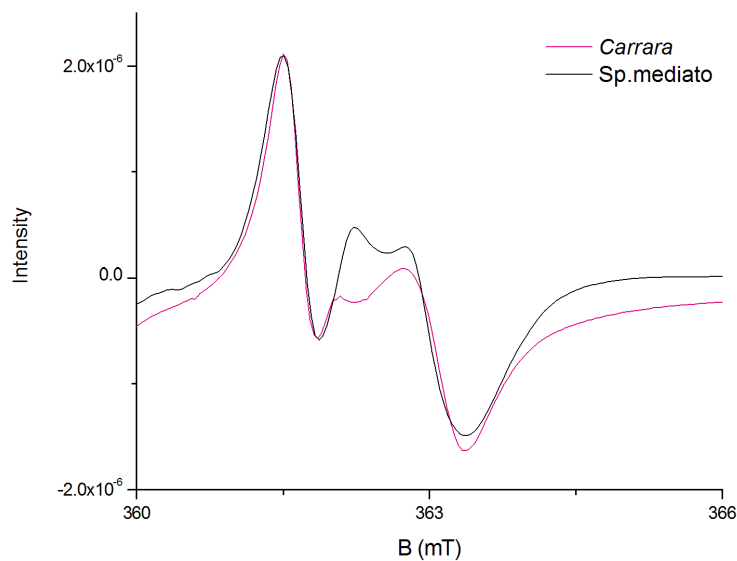


Fig. 40 Sovrapposizione dello spettro di Carrara sperimentale e dello spettro mediato con distribuzione gaussiana centrata in $D_m = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente ampiezza $\sigma = 12$.

Le intensità dei picchi e le forme di riga sono quasi coincidenti; la separazione della riga è uguale in entrambi gli spettri con l'unica differenza nelle intensità della parte centrale.

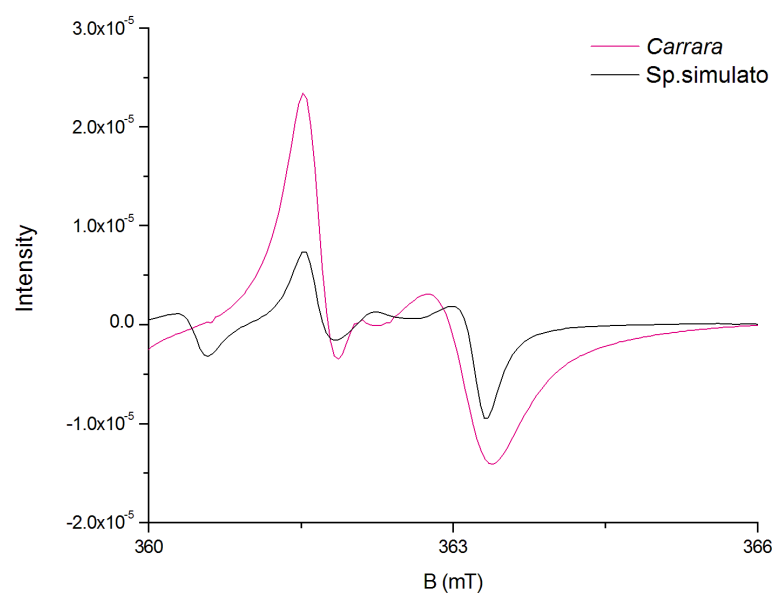


Fig. 41 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Carrara e dello spettro simulato con $D = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Lo spettro simulato con un solo valore D mostra un'unica somiglianza con lo spettro sperimentale nella separazione tra le righe.

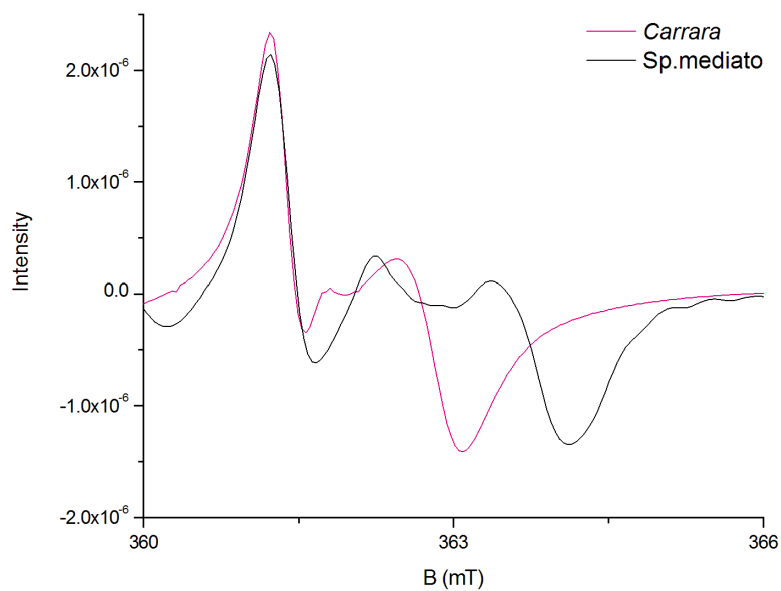


Fig. 42 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Carrara e dello spettro mediato con distribuzione gaussiana centrata in $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e avente ampiezza $\sigma = 7.5$.

La separazione della riga è evidentemente superiore a quella dello spettro sperimentale, ma le intensità sono quasi uguali e le forme di riga, a parte nella parte centrale, corrispondono.

- **Lorentziana**

$$D_m = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma = 8$$

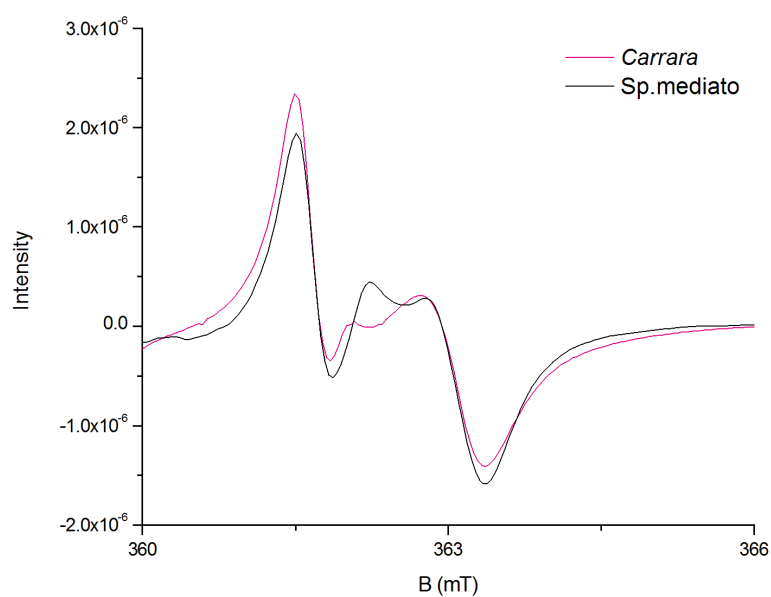


Fig. 43 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Carrara e dello spettro mediato con distribuzione lorentziana centrata in $D_m = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ed avente $\gamma = 8$.

Anche con questa distribuzione si raggiunge una buona sovrapposizione, ad esclusione della parte centrale.

- **Lognormale**

$$D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ e } \sigma = 20$$

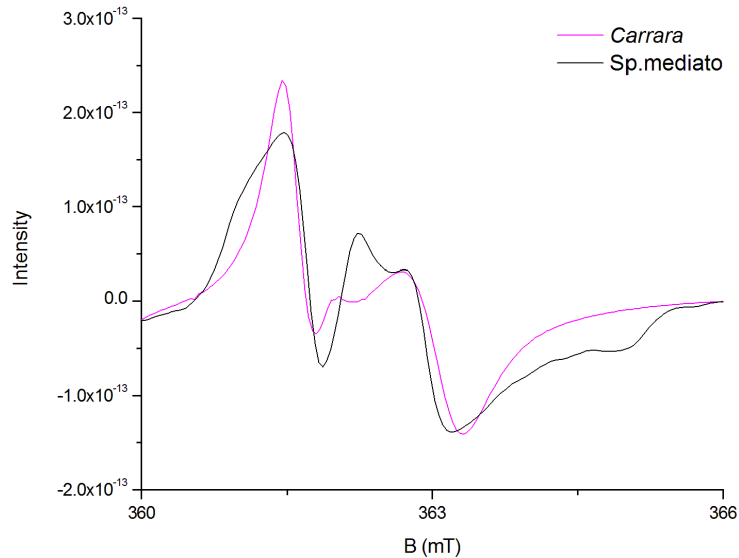


Fig. 44 Sovrapposizione dello spettro sperimentale di Carrara e dello spettro mediato con distribuzione lognormale avente $D_m = 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $\sigma = 20$.

5.2 Discussione

I risultati ottenuti mostrano che la scelta di una distribuzione, rispetto allo spettro singolo, ha permesso di raggiungere una buona sovrapposizione per quanto riguarda i campioni *Papigno* e *Carrara*. Separazione della sesta riga ed intensità dei segnali sono state rappresentate al meglio attraverso la distribuzione gaussiana. La distribuzione lorentziana si discosta poco dall'andamento della gaussiana, mentre la distribuzione lognormale non è assolutamente adatta al nostro scopo. La parte centrale (K) non segue l'andamento di nessuna distribuzione, benché presenti qualche analogia nel caso del campione *Papigno* rappresentato con distribuzione gaussiana. Il campione *Carrara*, mostra sempre, nella parte centrale, due segnali che però, rispetto allo spettro mediato, presentano intensità invertite: quello mediato ha il primo picco di intensità maggiore rispetto al secondo, mentre in *Carrara* risulta minore il primo picco. Questo aspetto in *Papigno* non era così evidente. Per *Viterbo* si può notare che, indipendentemente dal tipo di distribuzione scelta, il principale elemento di differenza fra lo spettro sperimentale e quello simulato è l'assenza, nel campione considerato, di K. Ciò conferisce allo spettro un andamento completamente diverso dagli altri due che sono, invece, in prima approssimazione in accordo con l'andamento descritto dalla gaussiana.

Conclusioni

Partendo da simulazioni di spettri singoli siamo riusciti a dimostrare che la sesta riga dello spettro EPR del Mn(II) nelle calciti può essere studiata grazie all'introduzione di un nuovo punto di vista: il concetto di distribuzione dei valori del parametro D che regola le proprietà chimiche e fisiche del minerale in questione. Abbiamo, quindi, rappresentato l'oggetto dei nostri studi (la sesta riga dello spettro del Mn(II) nella calcite) attraverso una media di spettri, simulati utilizzando il software SIM, impostando un determinato valore di D. La distribuzione con cui siamo riusciti ad ottenere la miglior sovrapposizione è stata senza dubbio quella gaussiana, ad eccezione della parte centrale dello spettro. Soffermandoci su questa, notiamo che non risulta essere in accordo con nessuna delle distribuzioni scelte. Possiamo constatare, quindi, di non essere in grado di rappresentarla semplicemente attraverso media pesata con singola distribuzione, ma che, probabilmente, è dovuta a più distribuzioni descritte da parametri diversi ed aventi, quindi, diverse intensità.

Riassumendo, i risultati ottenuti dal nostro lavoro per i tre campioni studiati sono i seguenti:

- Il campione *Papigno* può essere rappresentato da una distribuzione gaussiana degli spettri simulati con valori di D relativi all'interazione ZFS compresi nell'intervallo $65 \div 125 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, centrata in $D_m = 75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (7.99 mT) avente ampiezza $\sigma = 11 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (1.17 mT).
- Il campione *Carrara* può essere rappresentato al meglio dalla distribuzione gaussiana degli spettri simulati con valori di D relativi all'interazione ZFS compresi nell'intervallo $65 \div 125 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, centrata in $D_m = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (8.31 mT) avente ampiezza $\sigma = 12 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (1.28 mT), sebbene la parte centrale non presenti buona sovrapposizione.
- Per quanto riguarda il campione *Viterbo*, nessuna delle distribuzioni considerate riesce a riprodurre l'andamento spettrale e quindi, per il momento, non siamo in grado di risalire ai parametri che caratterizzano il minerale. Tuttavia l'assenza della parte centrale dello spettro può essere spiegata dalle diverse condizioni che hanno dato origine al deposito. Di seguito tenteremo di spiegare i motivi di tale affermazione.

L'EPR è lo strumento che, essendo in grado di determinare l'interazione di Zero Field Splitting (ZFS) del Mn(II) nella calcite, ci ha permesso di confermare il legame dell'interazione con le anomalie microstrutturali nella distribuzione del catione nel minerale, come era già stato accennato in parte da Feher (1964) e Vassilikou-Dova (1993). Queste distorsioni nella microstruttura sono, appunto, legate al parametro D e derivano dalla presenza di impurezze. In conseguenza di ciò, come era già stato suggerito (Vassilikou-Dova, 1993; Di Benedetto et al.,

2004) gli spettri sperimentali non sono definiti da un unico valore di D, ma da una distribuzione di valori. Dal nostro studio è emerso che tale distribuzione è, in buona approssimazione, una gaussiana. Inoltre, studiando i diversi campioni sperimentali abbiamo avuto prova di come la diversa provenienza (e quindi le condizioni di deposizione) influisca sui valori della distribuzione di D del Mn(II) nella calcite. Queste considerazioni, però, sono valide soltanto per i primi due campioni; infatti i campioni *Carrara* e *Papigno* si sono originati per accumulo di depositi calcarei precipitati per via inorganica (cioè da soluzioni sovrasature). In questi campioni, è ormai noto, la distribuzione del valore di D è attribuibile unicamente a distorsioni locali del reticolo cristallino. *Viterbo*, invece, è un campione di origine biogenica, come hanno confermato gli studi di Di Benedetto et al. (2011): ha avuto origine cioè da organismi viventi che producono carbonato di calcio. I primi studi a riguardo sono stati condotti dal 1984 quando Chafetz e Folk scoprirono che i batteri, in alcuni casi, partecipano alla formazione del travertino. Da allora il ruolo dell'attività biologica, dovuta a batteri, alghe e microrganismi, nella formazione del travertino è al centro di numerosi dibattiti scientifici tra cui uno recente riguardante il fatto che la presenza di attività biotica possa impedire la ricostruzione paleoclimatica (Andrews and Riding, 2001; Fouke, 2001). Ad ogni modo, la distorsione strutturale che si verifica nei campioni di origine biogenica non è la stessa che caratterizza i campioni inorganici e spiegherebbe l'assenza dei picchi nella parte centrale. Possiamo, infine, affermare che il diverso andamento che la sesta riga che il campione *Viterbo* presenta non può essere descritto da un singolo valore di D né attraverso una ben precisa distribuzione di valori, ma che segue una distribuzione casuale dei valori di D.

Prospettive future

Le prospettive future saranno tese a trovare la giusta distribuzione o somma di distribuzioni che riproducano nel miglior modo possibile gli spettri dei campioni analizzati, nonché quelli di altri campioni. Il metodo messo a punto, infatti, non è specifico per le calciti, anzi può essere applicato ad altri minerali per molteplici scopi: dal riscaldamento globale all'inquinamento ambientale. Queste considerazioni sono, più che mai, valide nel caso del campione *Viterbo*. Sarà oltremodo importante tenere in considerazione la parte centrale dello spettro allo scopo di trovare i parametri che permettano di migliorare le simulazioni. La giusta sovrapposizione tra spettro mediato e spettri sperimentali ci permetterà di capire a quali meccanismi la parte centrale dello spettro sia legata ed approfondirli in modo da risalire alle specifiche condizioni di deposizione del minerale.

Bibliografia

- Angus, J.A., Raynor, B., Robson, M., (1979). Reliability of experimental partition coefficients in carbonate systems: evidence for inhomogeneous distribution of impurity cations. *Chem. Geol.* **27**, 181–205.
- Attanasio, D., (1999). The use of electron spin resonance spectroscopy for determining the provenance of classical marbles. *Appl. Magn. Reson.* **16**, 383-402.
- Bleaney, B., Rubins, R.A., (1961). Explanation of some ‘forbidden’ transitions in paramagnetic resonance. *Proc. Phil. Soc.* **77**, 103–112.
- Di Benedetto, F., Montegrossi, G., Pardi, L.A., Bercu, V., Romanelli, M., Minissale, A., Paladini, M., (2004). Spectroscopic characterisation of travertines by EPR techniques: a multifrequency study. *Mitt. O^o sterr. Miner. Ges.* 149, **24**.
- Di Benedetto, F., Montegrossi, G., Pardi, L.A., Minissale, A., Paladini, M., Romanelli, M., (2005). A multifrequency EPR approach to travertine characterisation. *Journal of magnetic resonance.* 86-92.
- Di Benedetto, F., Montegrossi, G., Minissale, A., Pardi, L.A., Romanelli, M., Tassi, F., Huertas Delgado, A., Pampin, E.M., Vaselli, O., Borrini, D., (2011). Biotic and inorganic control on travertine deposition at *Bullicame 3* spring (Viterbo, Italy): a multidisciplinary approach. *Geochimica et cosmochimica acta.* 4441-4455.
- Feher, E.R., (1964). Effect of the uniaxial stresses on the paramagnetic spectra of Mn^{2+} and Fe^{3+} in MgO, *Phys. Rev.* **136** (1A) 145–157.
- Fouke, W., (2001). Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth hot springs, Yellowstone national park USA). *Journal of sedimentary research.* vol.71, No 3. 497-500.
- Fubini, B., Stone, F.S., (1981). Investigation of the vaterite-calcite transformation by ESR spectroscopy using Mn^{2+} ions as a tracer, *J.Mater. Sci.* 16, 2439–2448.
- Glerup, J., Weihe, H., (1991). Magnetic susceptibility and EPR spectra of I-cyano-bis[pentaamminechromium(III)] perchlorate. *Acta Chim. Scand.* **45**, 444–448.
- Isopescu, R., Mocioi, M., Zahanagiu, F., Filipescu, L., (1996). Growth rate models and kinetics estimation for $CaCO_3$ precipitated in continuous crystallizers. *J. Cryst. Growth* 167, 260–264.

- Kile, D.E., Eberl, D.D., Hoch, A.R., Reddy, M.M., (2000). An assessment of calcite crystal growth mechanisms based on crystal size distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2937–2950.
- Kotaki, Y., Tsuge, H., (1990). Reactive crystallization of calcium carbonate in a batch crystallizer. *J. Cryst. Growth* 99, 1092–1097.
- Kralj, D., Kontrec, J., Brec̃evic, L., Falini, G., Nõthig-Laslo, V., (2004). Effect of inorganic anions on the morphology and structure of magnesium calcite. *Chem. Eur. J.* 10, 1647–1656.
- A.C. Lasaga, A. Luttge, (2001). Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model, *Science* 291. 2400–2404.
- Minissale, A., Kerrick, D.M., Magro, G., Murrell, M.T., Paladini, M., Rihs, S., Sturchio, N.C., Tassi, F., Vaselli, O., (2002). Geochemistry of quarternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 203, 709–728.
- Montegrossi, G., Di Benedetto, F., Minissale, A., Paladini, M., Pardi, L.A., Romanelli, M., Romei, F., (2006). Determination and significance of the Mn(II) Zero-Field- Splitting (ZFS) interaction in the geochemistry of travertines. *Applied Geochemistry*. 820-825
- Pentecost, A., (1995). Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing-waters of Italy. *Journal of hydrology*. 167, 263-278.
- Shepherd, R.A., Graham, W.R.M., (1984). EPR of Mn²⁺ in polycrystalline dolomite. *J. Chem. Phys.* 81, 6080–6084.
- Spanos, N., Koutsoukos, P.G., (1998). Kinetics of precipitation of calcium carbonate in alkaline pH at constant supersaturation. Spontaneous and seeded growth. *J. Phys. Chem. B* 102, 6679–6684.
- Vassilikou-Dova, A.B., (1993). Characterisation of the crystal quality of calcites by electron paramagnetic resonance. *Phys. Status Solidi B* 178,465–476.

Vorrei ringraziare il Professor Maurizio Romanelli per la sua indiscussa competenza, ma soprattutto per la sua comprensione ed il suo appoggio.

Al Dottor Francesco Di Benedetto vanno i miei ringraziamenti per la sconfinata pazienza e per la disponibilità da lui dimostratami.

A Silvia, per avermi dato un po' della sua grinta prima degli esami , e per avermi resa partecipe della sua voglia di vivere, grazie!

Un grazie ad Elena, perché la miglior medicina è l'amicizia.

Alla Zia Lina per aver creduto in me,
ed infine un sincero e sentito grazie a Claudio.