

Breve introduzione agli errori in una misura

Facendo una misura ci sono essenzialmente due tipi di errori che posso commettere:

- **Errori sistematici:** sono errori che commetto perché utilizzo uno strumento in modo errato, perché lo strumento è starato.... Sono errori che mi limitano l'**esattezza** della misura, ovvero di quanto mi avvicino al valore vero. Possono essere molto difficili da individuare ma, se sono abile, posso annullarli.
Esempio: Misuro una lunghezza con righello metallico che è stato tarato a 25°C ma sono in una stanza a -10°C.
- **Errori casuali:** sono errori dovuti all'imprecisione di uno strumento e alla mia capacità di utilizzarlo. E' impossibile annullarli del tutto, posso solo limitarli il più possibile. Limitano la **precisione** della misura.
Esempio: Misuro il tempo di caduta di un masso da una determinata altezza, (avendo cura di non commettere errori sistematici...) usando una fotocellula per dare start e stop al cronometro anziché i miei riflessi....

Una grandezza può quindi essere misurata solo con una certa *incertezza*

Se ho una grandezza q a cui associo l'errore o incertezza δq , si definisce errore relativo il valore: $\frac{\delta q}{q}$

Nota: esattezza e precisione mi determinano l'**accuratezza** di una misura

Dato un insieme di misure $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ di una certa grandezza X , si definisce

$$\bar{X} \equiv \frac{1}{N} \sum_i x_i \quad \text{valore medio}$$

Se non commetto errori sistematici, avrò che $\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{X}$ è il valore vero X .

Per valutare la **precisione** delle misure, devo quantificare quanto le N misure fatte sono disperse.

$$d_i = x_i - \bar{X} \quad \text{è la dispersione della misura } i\text{-esima}$$

Però, $\sum d_i = 0$ per definizione di \bar{X} . Si introduce per questo il concetto di **deviazione standard** σ

$$\sigma \equiv \sqrt{\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{X})^2}$$

per indicare una stima della dispersione di un set di misure.

In realtà, è più corretto definire la deviazione standard σ come:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

(N-1) tiene conto del fatto che per calcolare \bar{x} ho "usato" una volta i dati, e lascio (N) sottostimo l'errore.

Il caso estremo $N=1$ ci fa capire che la scelta (N-1) è corretta:

$$\text{Per } N=1 \quad \sigma_N \text{ diventa } \sigma_N = \sqrt{\frac{1}{1} x_1 - \bar{x}} = 0 \quad \text{perché } \bar{x} = x_1$$

che non ha senso, mi dice che ho errore 0 avendo fatto una sola misura.

Viceversa:

$$\sigma_{N-1} = \sqrt{\infty \cdot 0}$$

è indefinito, come giusto: se faccio una sola misura non so associare un valore alla dispersione di valori del set.

Generalmente, $N \gg 1$, così che $\frac{1}{N} \approx \frac{1}{N-1}$

La quantità σ_x^2 è detta varianza.

Si ha la seguente proprietà:

$$\begin{aligned}\sigma_x^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \frac{\sum x_i^2}{N} - \frac{2\bar{x} \sum x_i}{N} + \frac{\sum \bar{x}^2}{N} \\ &= \overline{x^2} - 2\bar{x}^2 + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2\end{aligned}$$

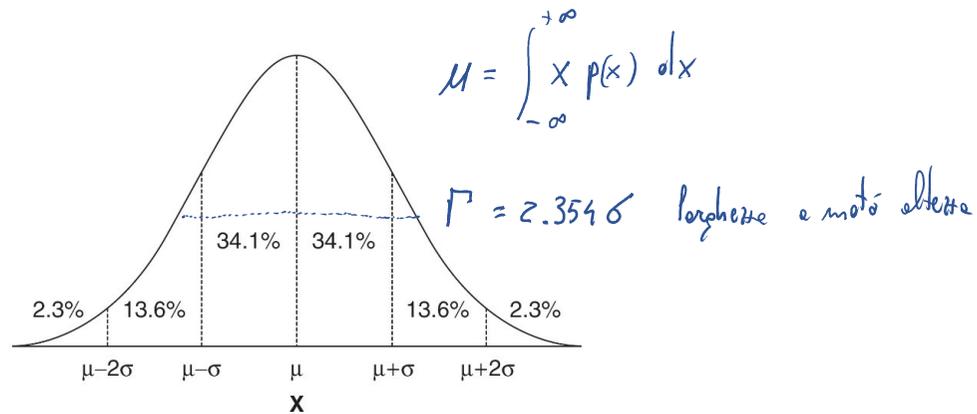
La deviazione standard σ_x , per come è definita, è una buona rappresentazione dell'errore da associare alle grandezze x .

DISTRIBUZIONE NORMALE o GAUSSIANA

Nel caso in cui io commetta solo errori random, mi aspetto che la distribuzione dei valori che misuro segua una

Curva gaussiana:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$



Se faccio una misura,

$p(x) dx$ mi dà la probabilità di trovare un valore in un intervallo dx attorno a x .

La deviazione standard: $\int_{-\infty}^{+\infty} (x-\mu)^2 p(x) dx = \sigma^2$

Ho il 68% di probabilità di misurare un valore entro $\pm \sigma$ da μ

95%

$\pm 2\sigma$

LA DISTRIBUZIONE DI POISSON

Se ho un segnale dato da, ad esempio, il conteggio di eventi in un certo tempo t , quale errore devo associare alle misure? (esempio: sto contando il numero di elettroni fotoemessi ad una certa E_{in} ...)

Supponiamo di avere λt eventi nel tempo t .

Divido t in intervalli δt così piccoli che non ho più di un evento che accade in δt

$\lambda \delta t$ sarà ≤ 1 e mi definisce la probabilità di avere un evento in δt

$$P(1; \delta t) = \lambda \delta t$$

Quindi, la probabilità di avere 0 eventi in δt :

$$P(0; \delta t) = 1 - \lambda \delta t$$

Supponiamo ora di conoscere $P(0; t)$, la probabilità che a t non abbia ancora misurato eventi. -
Potremmo chiederci quanto vale $P(0; t + \delta t)$:

$$P(0; t + \delta t) = P(0; t) (1 - \lambda \delta t)$$



$$\frac{P(0; t + \delta t) - P(0; t)}{\delta t} = -\lambda P(0; t)$$

$$\frac{d}{dt} P(0; t) = -\lambda P(0; t)$$

$$P(0; t) = C e^{-\lambda t}$$

Siccome voglio che $P(0; 0) = 1 \Rightarrow C = 1$

$$P(0; t) = e^{-\lambda t}$$

Analogamente, posso esprimere la probabilità di avere n eventi al tempo $t + \delta t$.

$$P(n, t + \delta t) = P(n, t) (1 - \lambda \delta t) + P(n-1; t) \lambda \delta t$$

\Downarrow

$$\frac{d}{dt} P(n; t) + \lambda P(n; t) = \lambda P(n-1; t)$$

trucco: introduco la funzione $\mu(t) = e^{\lambda t}$, moltiplico e dx e sx per questa funzione e scopro che:

$$\mu(t) \left(\frac{d}{dt} P(n; t) + \lambda P(n; t) \right) = \frac{d}{dt} \left[\mu(t) P(n; t) \right]$$

$$\frac{d}{dt} \left[e^{\lambda t} P(n; t) \right] = e^{\lambda t} \lambda P(n-1; t)$$

metodo del FATTORE DI
INTEGRAZIONE

Ad esempio, per $n=1$:

$$\frac{d}{dt} \left[e^{\lambda t} P(n, t) \right] = \lambda e^{\lambda t} P(0, t) = \lambda e^{\lambda t} e^{-\lambda t} = \lambda$$

↓ *integro*

$$e^{\lambda t} P(1, t) = \lambda t + C$$

Voglio che $P(1, 0) = 0 \Rightarrow C = 0$

$$P(1, t) = \lambda t e^{-\lambda t}$$

Principio di induzione: Se ho $P(0)$ e $P(n) \rightarrow P(n+1)$ allora $P(n)$ ok per ogni n

Con il metodo usato per trovare $P(1)$ posso dedurre

$$P(n; t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}$$

Vediamo che $P(n; t) \Rightarrow P(n+1; t)$:

$$\frac{d}{dt} [e^{\lambda t} P(n+1; t)] = e^{\lambda t} \lambda P(n; t) = e^{\lambda t} \lambda \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} = \frac{\lambda (\lambda t)^n}{n!}$$

↓ integra

$$e^{\lambda t} P(n+1; t) = \int \lambda \frac{(\lambda t)^n}{n!} dt = \frac{\lambda}{n!} \frac{1}{(n+1)\lambda} (\lambda t)^{n+1} + C$$
$$= \frac{(\lambda t)^{n+1}}{(n+1)!} + C$$

Ovvero:

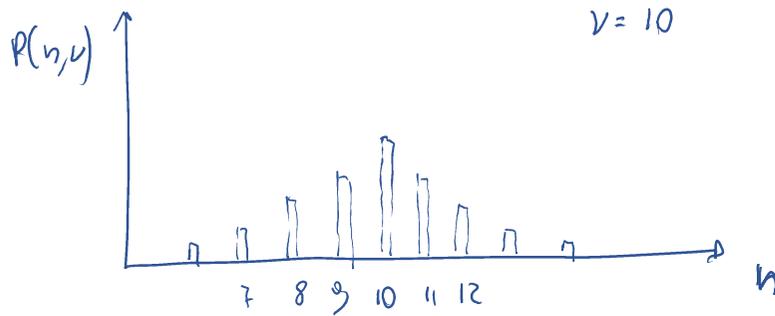
$$P(n+1; t) = e^{-\lambda t} \frac{(\lambda t)^{n+1}}{(n+1)!} \quad (\text{dove } C=0 \text{ perché voglio che } P(n+1; 0)=0)$$

→ OK, ha la stessa forma di $P(n; t)$

Ora definisco $\lambda t = \nu$

⇒
$$P(n; \nu) = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}$$
 distribuzione di Poisson

Mi dà la probabilità di avere n eventi nell'intervallo in cui mediamente ho ν eventi

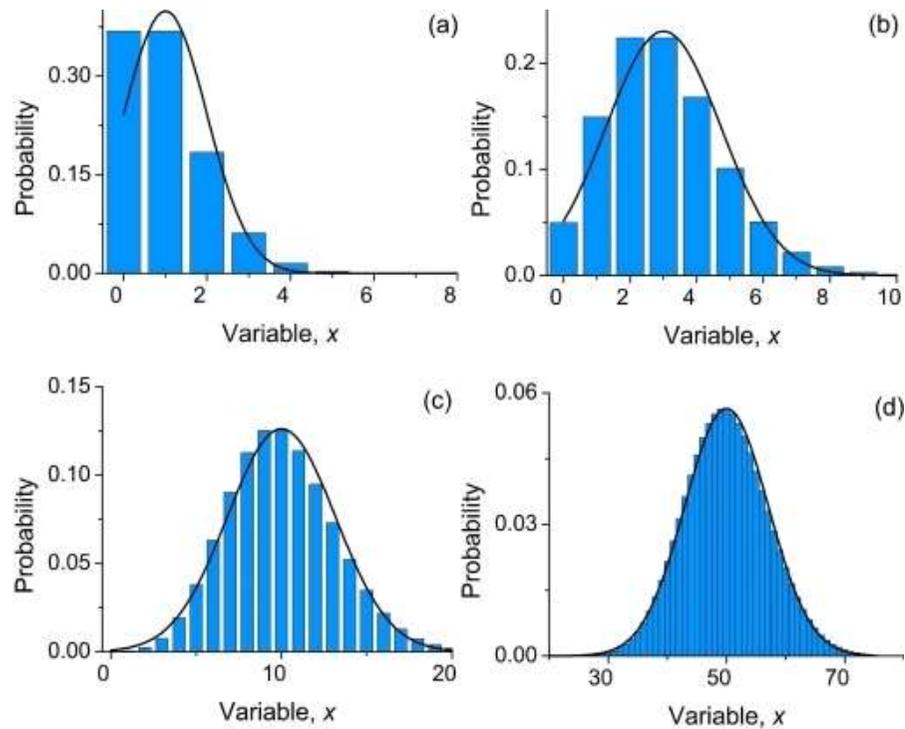


Proprietà:

$$\langle n \rangle = \sum n P(n) = \nu$$

$$\sigma = \sqrt{\nu}$$

Per $\lambda \approx 20-30$, il profilo di Poisson è praticamente sovrapponibile ad una gaussiana



PROPAGAZIONE DEGLI ERRORI

Supponiamo di avere una grandezza ottenuta come funzione di grandezze che ho misurato - $q = q(x, y)$

Che errore associa a q , conoscendo gli errori su x e y ?

Supponiamo di aver fatto N misure di x e di y . Potremo calcolarci gli N valori di q : $q_i = q(x_i, y_i)$

Se assumo che i valori $\{x_i\}$ e $\{y_i\}$ siano tutti molto vicini ai valori medi \bar{x} e \bar{y} , potrò scrivere:

$$q_i = q(x_i, y_i) \approx q(\bar{x}, \bar{y}) + \underbrace{\frac{\partial q}{\partial x}(x_i - \bar{x}) + \frac{\partial q}{\partial y}(y_i - \bar{y})}_{\text{derivate calcolate in } \bar{x}, \bar{y}} \quad \text{ovvero, faccio uno sviluppo in serie di } q(x, y) \dots$$

Ma, applicando la definizione di valore medio:

$$\begin{aligned} \overline{q} &= \frac{1}{N} \sum q_i = \frac{1}{N} \sum \left(q(\bar{x}, \bar{y}) + \frac{\partial q}{\partial x}(x_i - \bar{x}) + \frac{\partial q}{\partial y}(y_i - \bar{y}) \right) \\ &= \frac{1}{N} \cdot N \cdot q(\bar{x}, \bar{y}) = \boxed{q(\bar{x}, \bar{y})} \end{aligned}$$

Cioè, il valore medio di q è q calcolate per i valori medi di x e y

Possiamo ora calcolare la deviazione standard di q :

$$\sigma_q^2 = \frac{1}{N} \sum (q_i - \bar{q})^2$$

dalle ipotesi precedenti:

$$q_i - \bar{q} = \frac{\partial q}{\partial x} (x_i - \bar{x}) + \frac{\partial q}{\partial y} (y_i - \bar{y})$$

$$= \frac{1}{N} \sum \left(\frac{\partial q}{\partial x} (x_i - \bar{x}) + \frac{\partial q}{\partial y} (y_i - \bar{y}) \right)^2$$

$$= \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 \underbrace{\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2}_{\sigma_x^2} + \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 \underbrace{\frac{1}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2}_{\sigma_y^2} + 2 \frac{\partial q}{\partial x} \frac{\partial q}{\partial y} \underbrace{\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}_{\equiv \sigma_{xy} \text{ è chiamata covarianza di } x \text{ e } y}$$

Se x e y sono indipendenti, è intuitivo che $\sigma_{xy} \rightarrow 0$ (non c'è correlazione tra errori in x e in y)

$$\sigma_q^2 = \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2$$

Esempio:

Somma

$$q = x + y$$

$$\sigma_q^2 = \sigma_x^2 \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \sigma_y^2 \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2$$

="1" "1"

Esempio: $E_{\text{binding}} = E_{\text{hv}} - E_{\text{kin}} - \phi$

↓

$$\sigma_{E_b} = \sqrt{\sigma_{E_{\text{kin}}}^2 + \sigma_{E_b}^2 + \underbrace{\sigma_{\phi}^2}_{\approx 0}}$$

Prodotto

$$q = x \cdot y$$

$$\sigma_q^2 = \sigma_x^2 y^2 + \sigma_y^2 x^2$$



$$\frac{\sigma_q}{q^2} = \frac{\sigma_x}{x^2} + \frac{\sigma_y}{y^2}$$

Propagazione degli errori

$$x = au + bv \quad \sigma_x^2 = a^2\sigma_u^2 + b^2\sigma_v^2 + 2ab\sigma_{uv}^2$$

$$x = auv \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} = \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} + 2 \frac{\sigma_{uv}^2}{uv}$$

$$x = \frac{au}{v} \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} = \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} - 2 \frac{\sigma_{uv}^2}{uv}$$

$$x = au^b \quad \frac{\sigma_x}{x} = b \frac{\sigma_u}{u}$$

$$x = ae^{bu} \quad \frac{\sigma_x}{x} = b\sigma_u$$

$$x = a^{bu} \quad \frac{\sigma_x}{x} = (b \ln a)\sigma_u$$

$$x = a \ln(bu) \quad \sigma_x = ab \frac{\sigma_u}{u}$$

$$x = a \cos(bu) \quad \sigma_x = -\sigma_u ab \sin(bu)$$

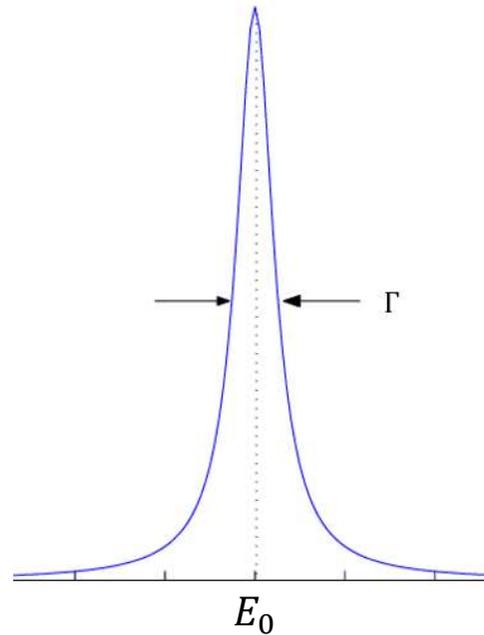
$$x = a \sin(bu) \quad \sigma_x = \sigma_u ab \cos(bu)$$

Profilo di linea dei picchi misurati

Il profilo di un picco XPS o NEXAFS è determinato da diversi fattori, intrinseci e strumentali.

L'indeterminazione sull'energia data dal tempo di vita finito dello stato eccitato ($\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$) determina una distribuzione energetica che è descritta dalla funzione di Lorentz:

$$L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(E - E_0)^2 - (\frac{1}{2}\Gamma)^2}$$



$\Gamma = \text{FWHM}$
Full Width Half Maximum,
Larghezza a metà altezza

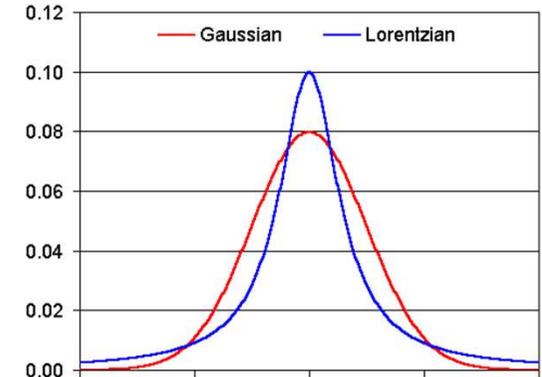
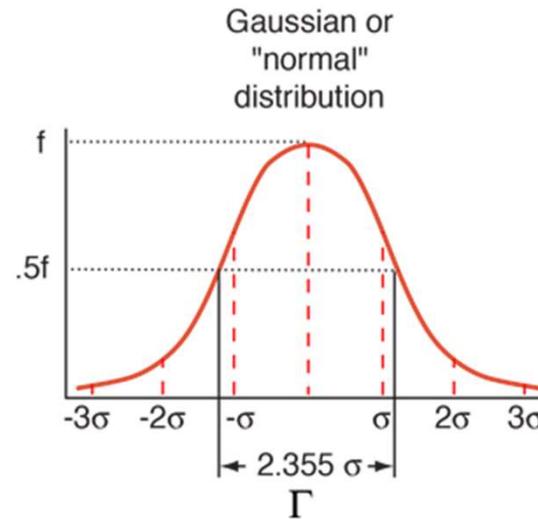
Si ha: $\int L(E) dE = 1$

La curva gaussiana è caratterizzata dall'aver delle code meno alte rispetto alla lorentziana:

CURVA GAUSSIANA (o normale)

$$G(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\text{Si ha: } \int G(E) dE = 1$$



σ è la deviazione standard della distribuzione. La FWHM vale 2.355σ

In uno spettro XPS, ogni punto del profilo lorentziano visto nella pagina precedente viene misurato con l'analizzatore, che ha la sua incertezza strumentale sull'energia. Il risultato è che c'è un allargamento strumentale del profilo. In particolare, ogni punto è misurato con un allargamento gaussiano di origine strumentale.

Matematicamente questo si descrive convolvendo il profilo Lorentziano con un profilo gaussiano, con la larghezza della gaussiana data dall'errore strumentale. La curva così ottenuta è nota come curva di Voigt

Il profilo Voigt

Date la distribuzione gaussiana:

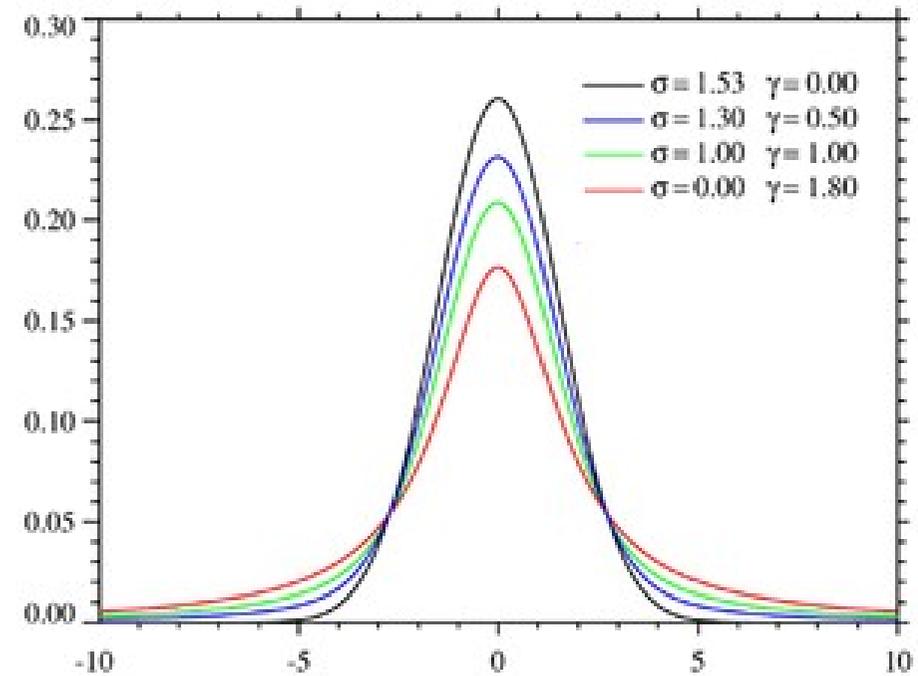
$$G(x; \sigma) \equiv \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

E lorentziana:

$$L(x; \gamma) \equiv \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)}$$

La curva Voigt è la convoluzione:

$$V(x; \sigma, \gamma) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma)L(x - x'; \gamma) dx'$$

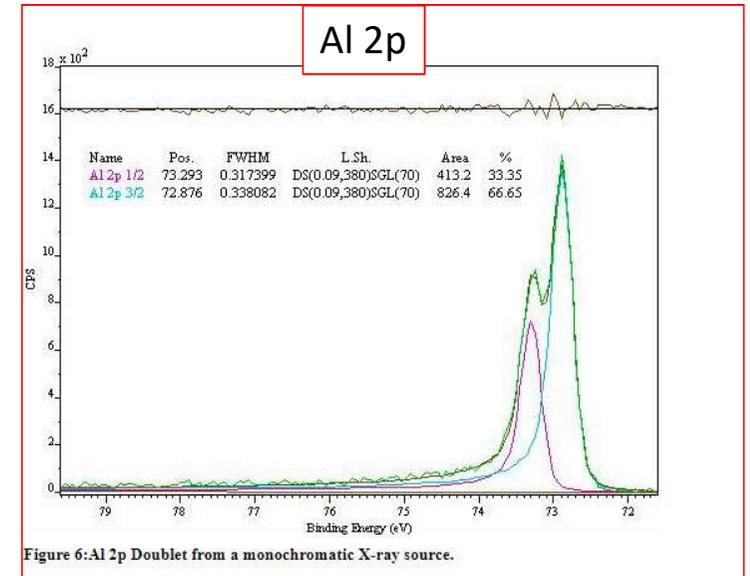


<https://xpslibrary.com/voigt-peak-shape/>

XPS nei solidi

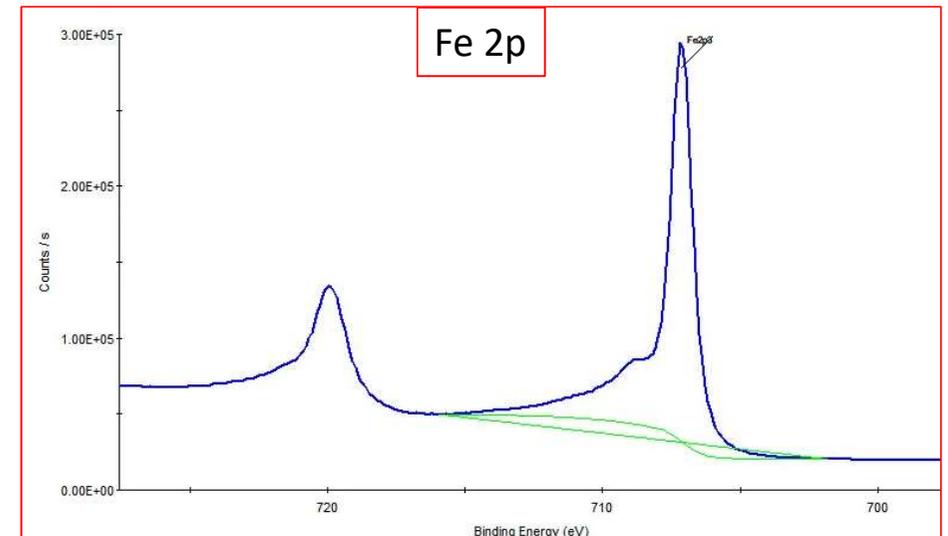
Asimmetria dei picchi

Nei picchi di fotoemissione di un metallo, il profilo Voigt è asimmetrico, con una coda più alta a delle alte energie di binding. Questo è dovuto a fenomeni di shake-off di elettroni vicini al livello di Fermi, nel continuo di stati disponibili sopra di essi. Il profilo con cui si fitta questi picchi è noto con il nome di Doniach-Sunich.

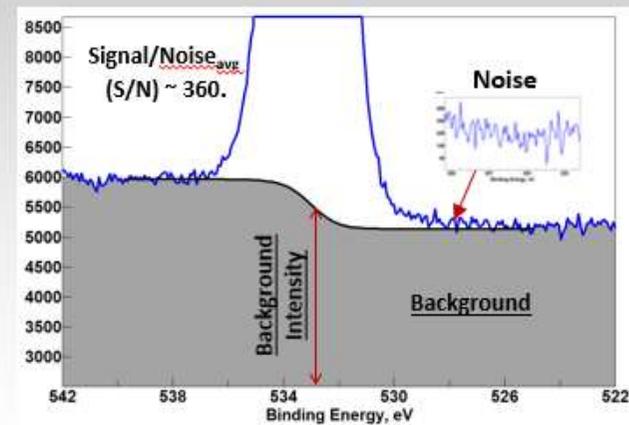
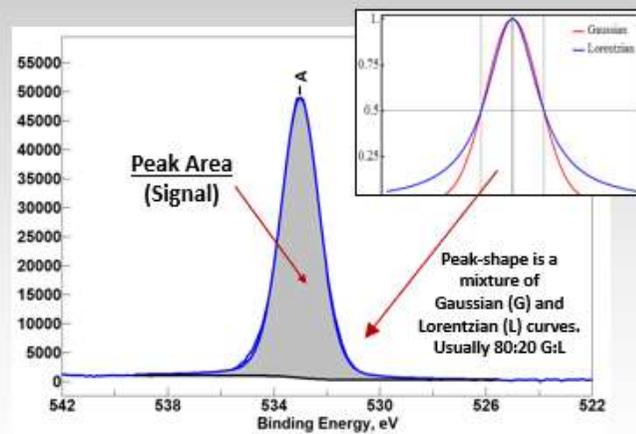
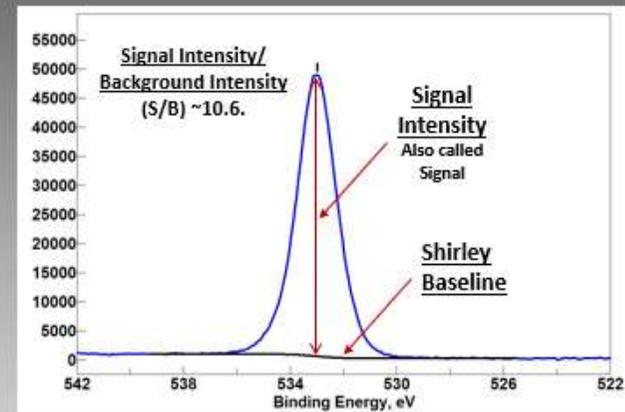
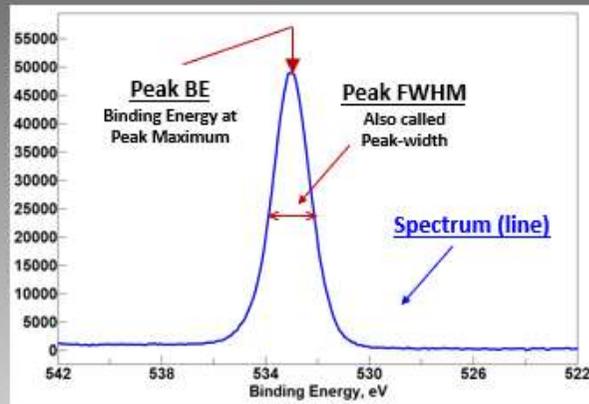


Shyrlay background (o Integral background)

Il fondo degli elettroni secondari aumenta in corrispondenza di un picco di fotoemissione, perché da quell'energia in poi creo un numero maggiore di elettroni che possono perdere energia in modo anelastico nel campione. Lo step sarà proporzionale all'area del picco, ovvero al suo integrale.



Anatomy of a Simple Chemical State Spectrum



Gli step NEXAFS

Sia lo step IP che i Fermi step in NEXAFS non sono dei gradini ma hanno un allargamento dovuto al tempo di vita dell'eccitazione. Il loro profilo integrato è una curva lorentziana. Come per la fotoemissione, il profilo misurato sarà la convoluzione con una gaussiana. Essendo gli step sempre sovrapposti a picchi di assorbimento, non è sempre facile individuarne esattamente la forma. Si usano due funzioni per dare dei profili rispettivamente lorentziano e gaussiano:

$$I_{lor} = H \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \frac{(E - P)}{\Gamma/2} \right)$$

$$I_{gauss} = H \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \frac{(E - P)}{\Gamma} \right)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

