

# Fisica Nucleare Applicata

Laurea Magistrale in Fisica

Analisi con fasci di ioni - IBA  
Fluorescenza X

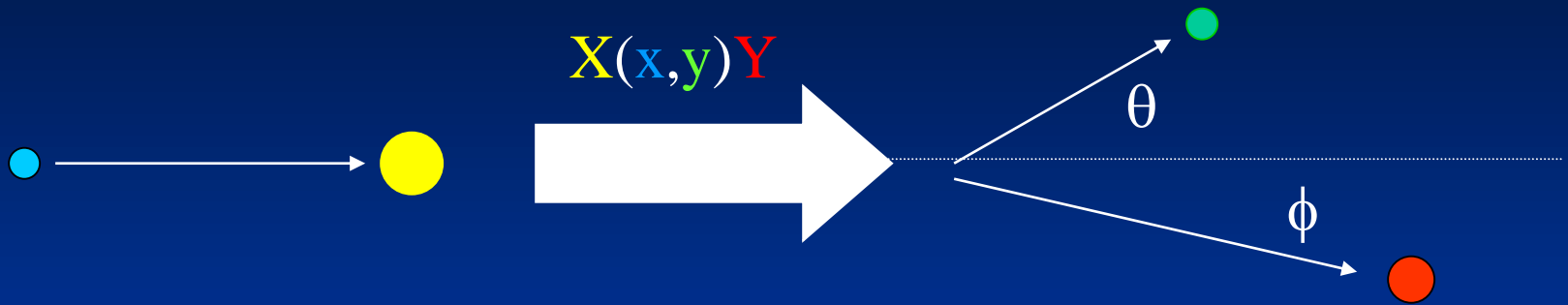
<http://www.ge.infn.it/~prati>

## Riferimenti bibliografici

S. A. Johansson & J. L. Campbell, PIXE: a novel technique for elemental analysis, Wiley & Sons, New York 1988 (CSB Fisica)

AA.VV., X-Ray Spectrometry: recent technological advances, Ed. By K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken, Wiley & Sons, New York 2004 (CSB Fisica)

# Lo schema tipico di un esperimento



$P = \text{Numero di casi favorevoli} / \text{Numero di tentativi}$

$$P = \frac{N_y}{N_x}$$

$$N_y = \sigma \frac{N_0(\rho dx)}{A} N_x \rightarrow \sigma \frac{N_0(\rho dx)}{A} \frac{I}{e} \quad (\text{se i proiettili sono ioni})$$

Ma se  $\sigma$  è nota...

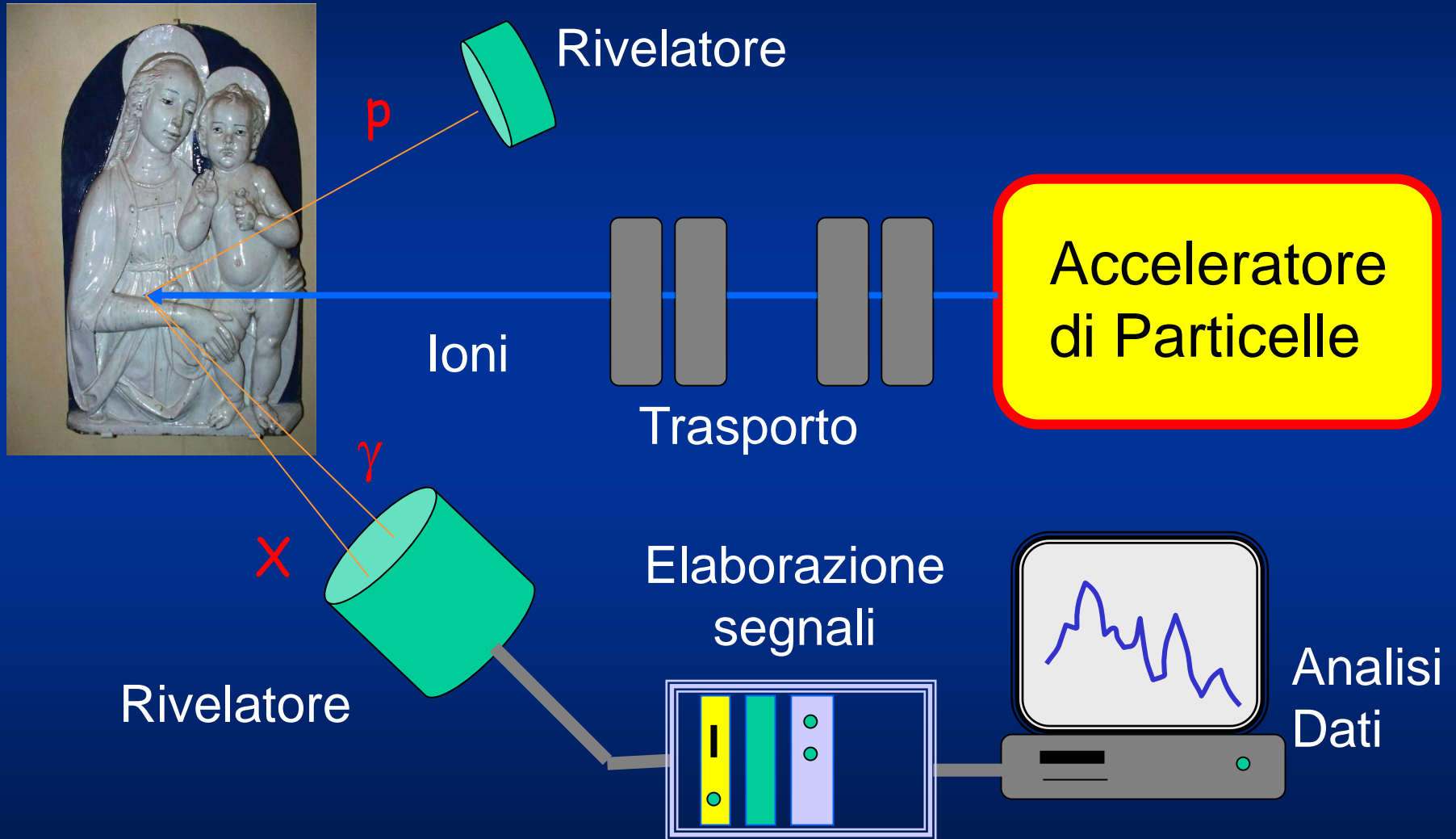
$$(\rho dx) = \frac{AN_y}{\sigma N_0 \frac{I}{e}}$$

E il processo può essere utilizzato per determinare la concentrazione di un atomo/molecola nel bersaglio



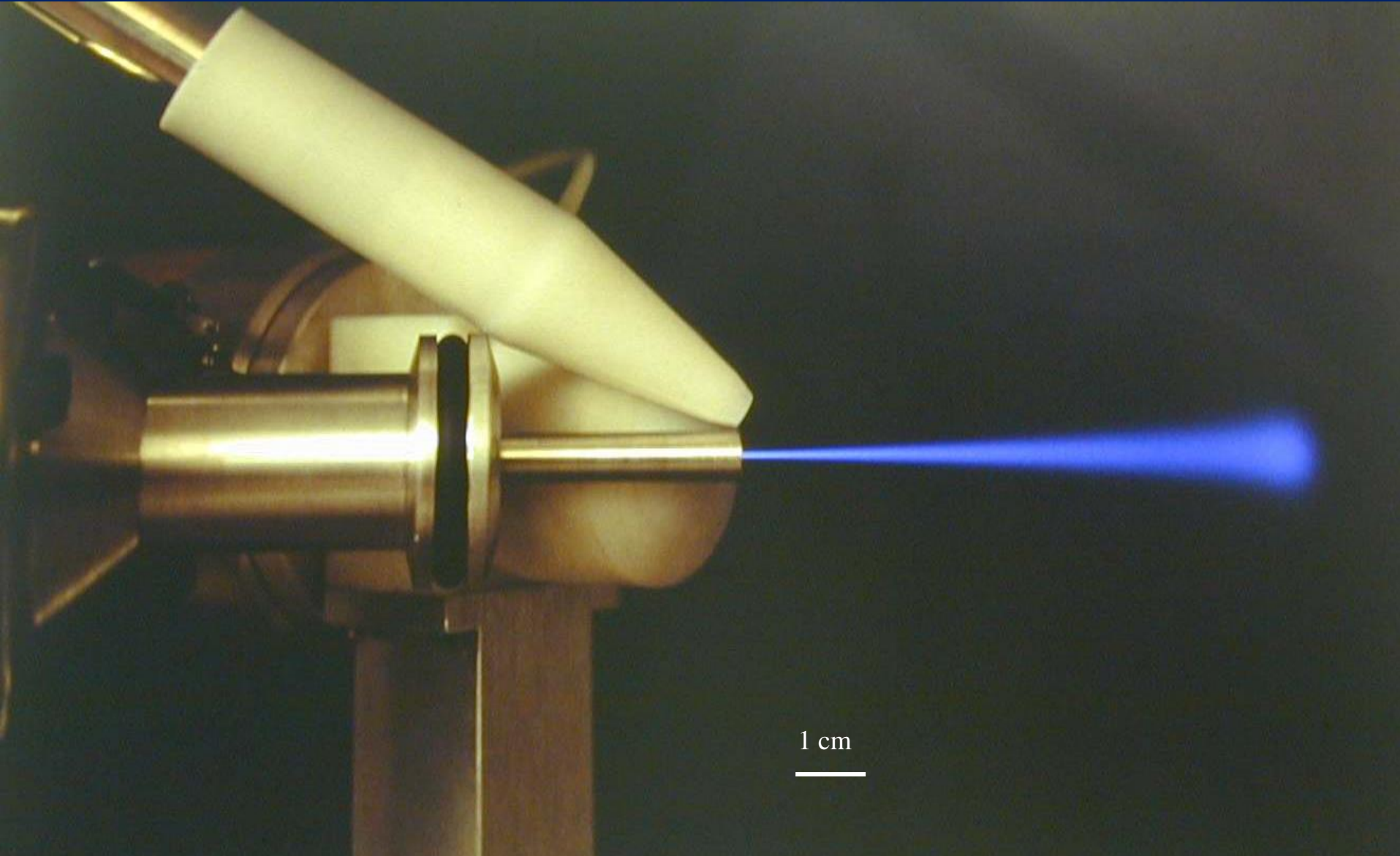
**I.B.A.**

# Set-up per analisi IBA

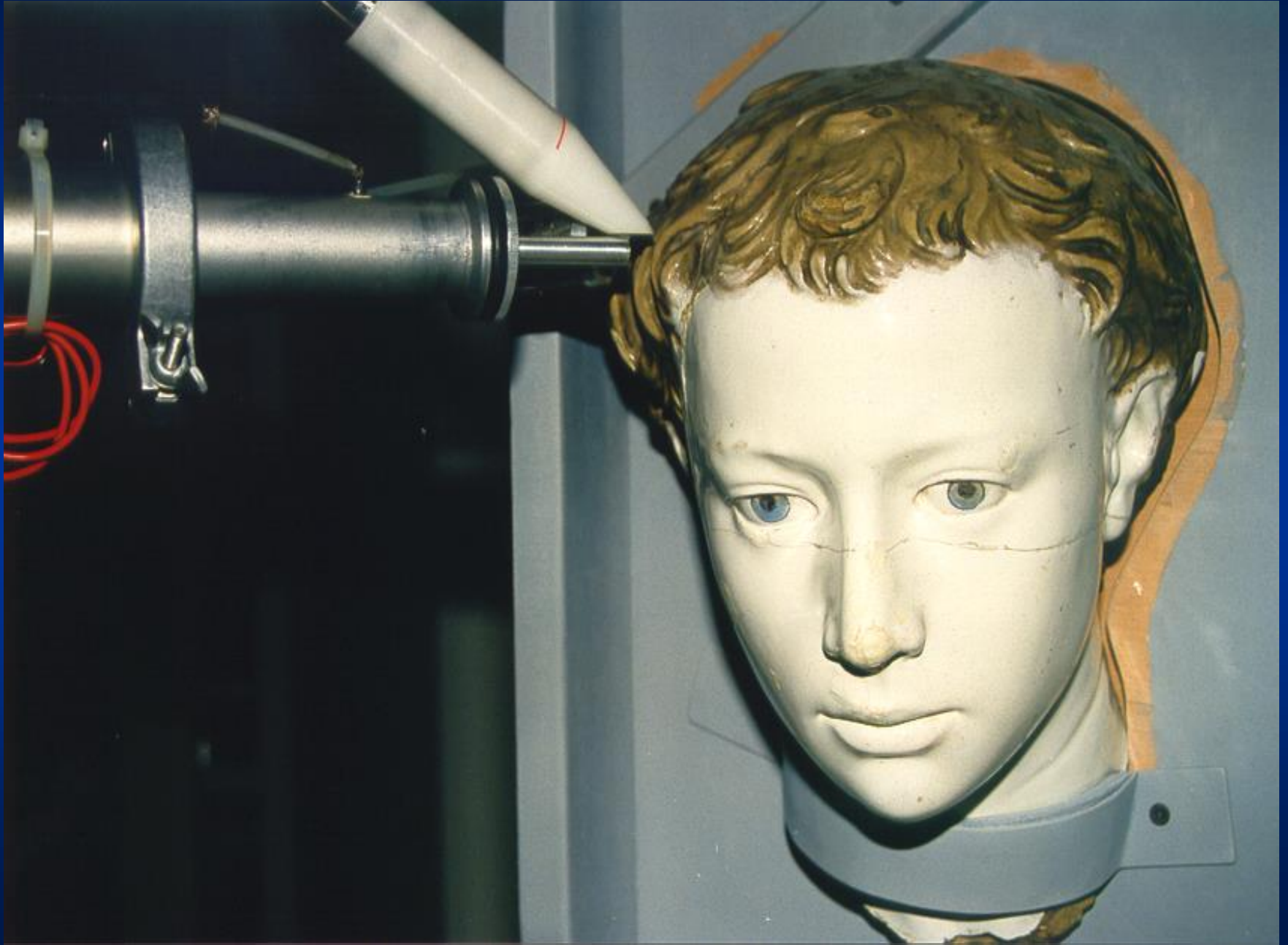




# External proton beam (INFN - Firenze; lab. LABEC)



Testa di Fanciullo: Museo Filangieri Napoli (L.della Robbia)



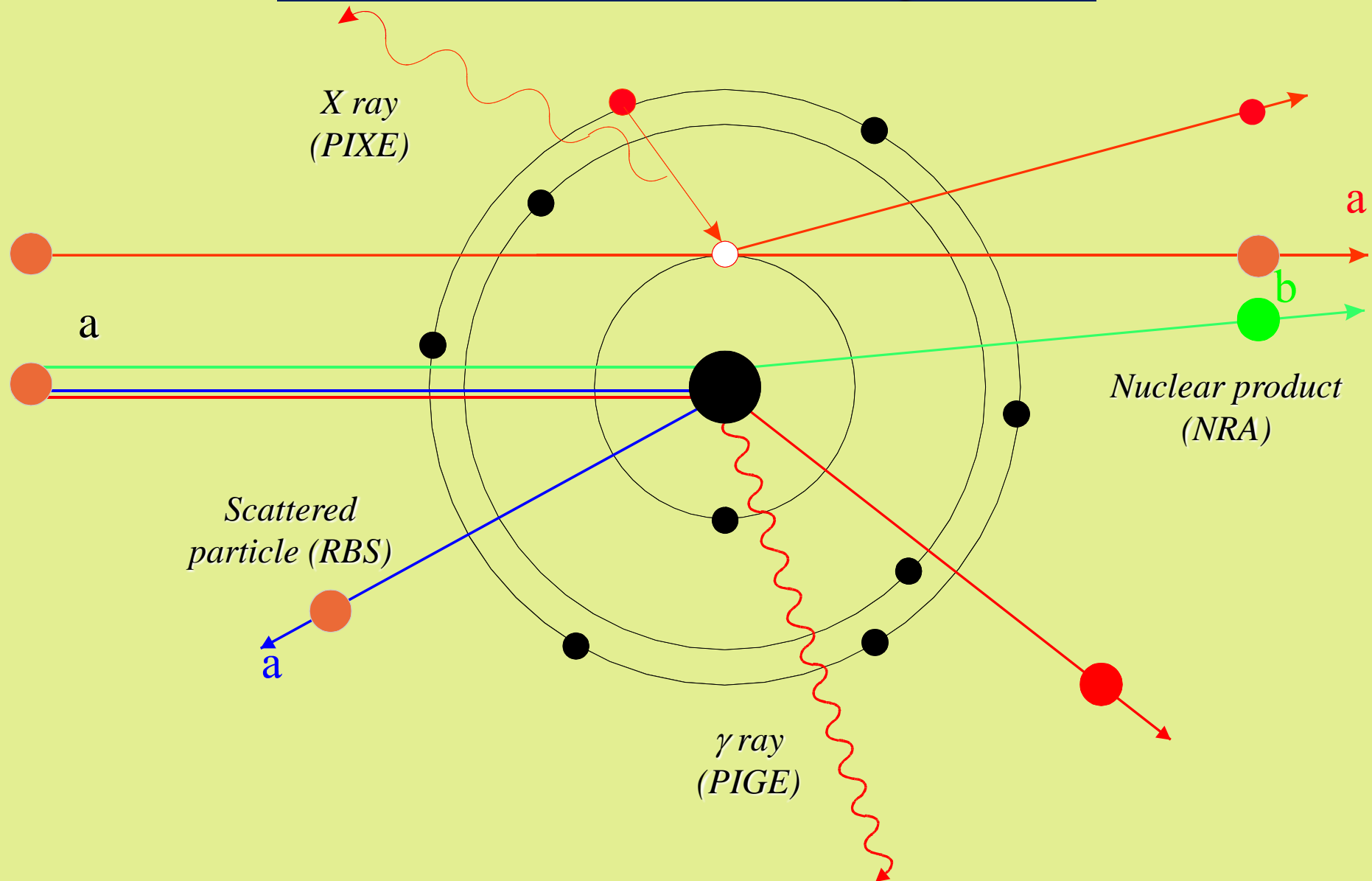
# Le tecniche IBA

Sono tecniche analitiche che utilizzano come sonda **ioni** per analizzare la **composizione** di un campione attraverso **reazioni nucleari** oppure "**reazioni atomiche**".

Si fa principalmente uso di protoni ed  $\alpha$ , prodotti da **acceleratori elettrostatici** (Van der Graaf, Tandem) con tensione al terminale fra i 2 ed i 6 MeV.

La possibilità offerta dagli acceleratori di **definire con precisione e di variare in modo controllato** alcuni parametri essenziali per le tecniche IBA quali l'energia (al per mille), l'intensità (al per cento) e le dimensioni del fascio (dal millimetro a qualche micron) ha fatto espandere enormemente queste tecniche in molti campi applicativi: **semiconduttori, beni storico-culturali, applicazioni ambientali con prevalenze di studi sul particolato atmosferico, applicazioni biomediche.**

# *Ion Beam Analysis*



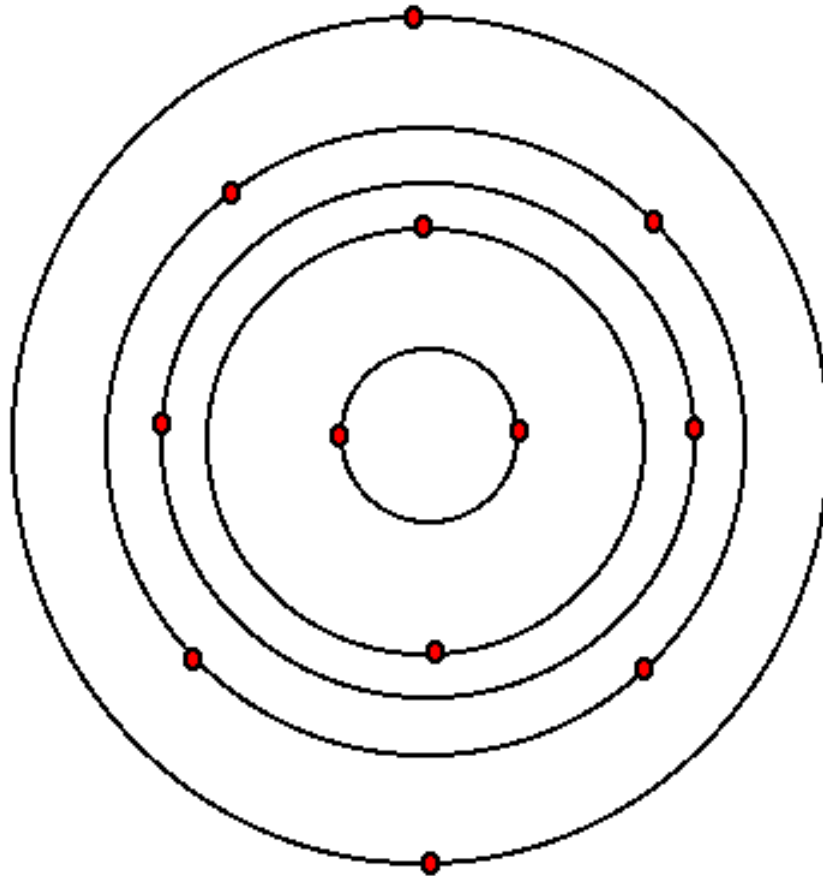
# Le tecniche IBA (elenco largamente incompleto...)

- RBS ( R utherford B ack S cattering )
- ERDA ( E lastic R ecoil D etection A nalysis )
- HIERDA ( H eavy I on E lastic R ecoil D etection A nalysis )
- SIMS ( S econdary I on M ass S pectrometry )
- NRA ( N uclear R eaction A nalysis )
- PIXE ( P article I nduced X -ray E mission )
- PIGE ( P article I nduced G amma-Ray E mission )
- AMS ( A ccelerator M ass S pectrometry )

## FORNISCONO:

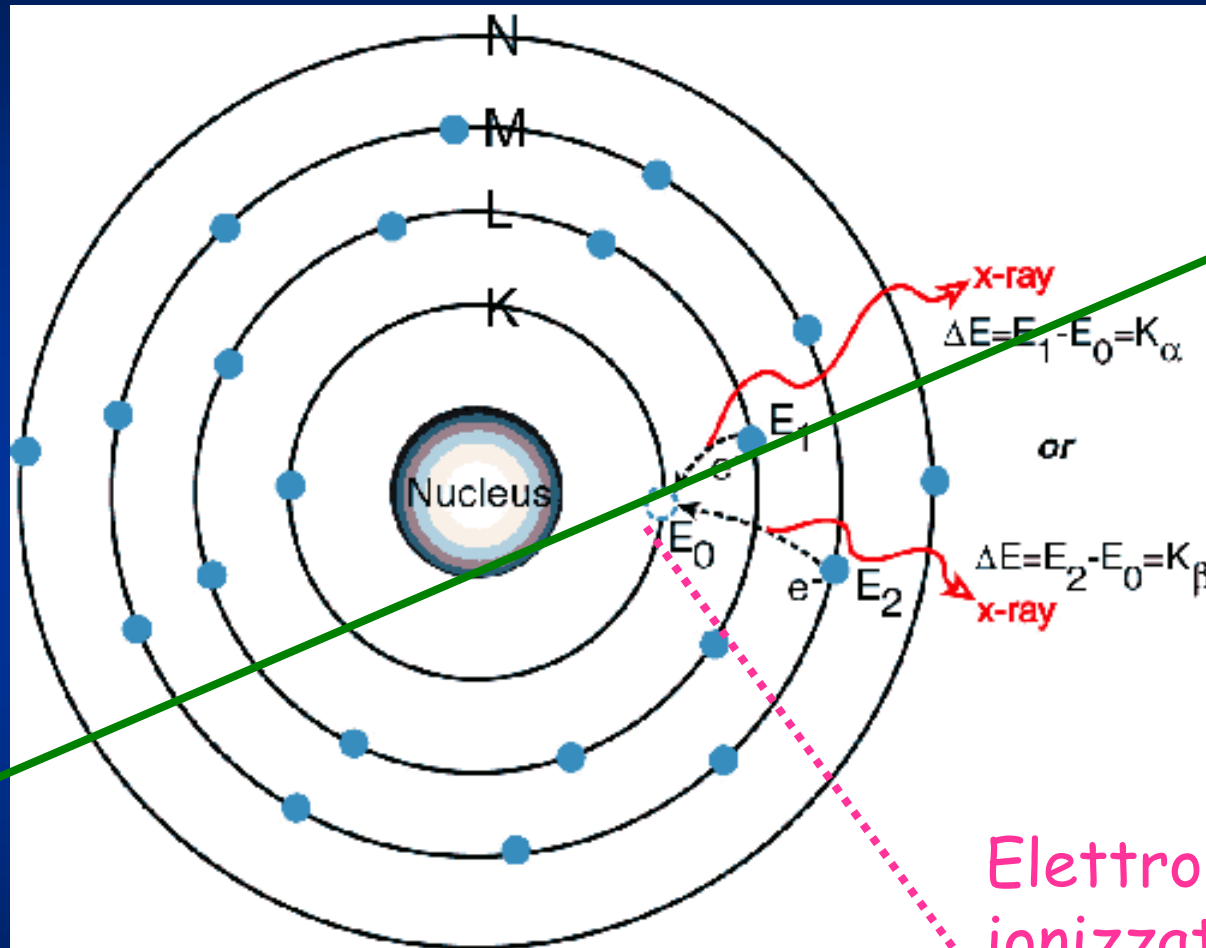
La composizione elementale di un campione attraverso l'analisi degli spettri X oppure  $\gamma$  oppure Ep.

# Particle Induced X-ray Emission (PIXE)





# Particle Induced X-ray Emission (PIXE)



Particella  
incidente

Elettrone  
ionizzato

# La struttura dei livelli atomici

Nella Tabella sono indicati gli **stati elettronici degli atomi** (drogenoidi e non) secondo la **notazione spettroscopica** e secondo la notazione di **Bohre Coster** (BC) che é quella normalmente utilizzata nella spettroscopia dei raggi X.

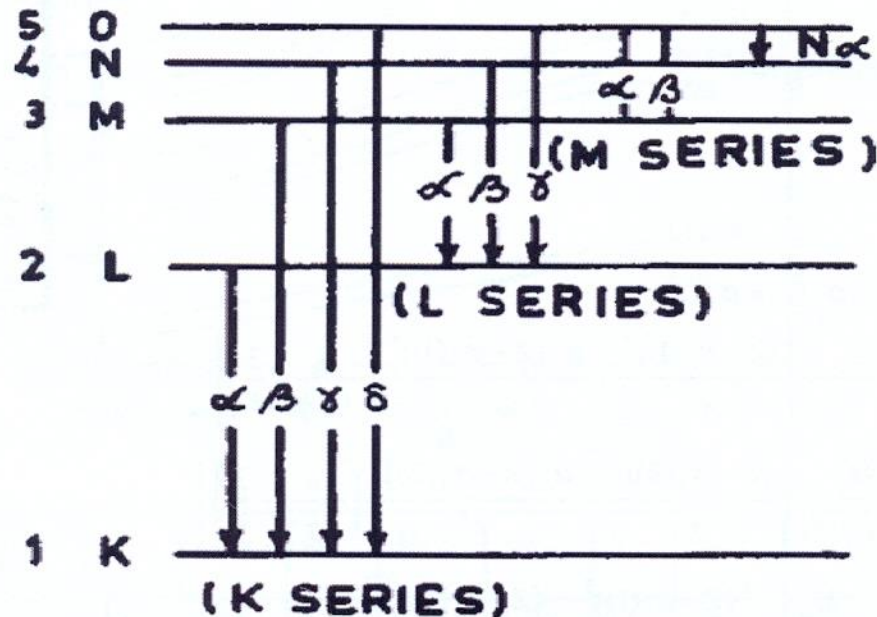
$n^{2s+1}L_j$	$1^2S_{1/2}$						
BC	K						
$n^{2s+1}L_j$	$2^2S_{1/2}$	$2^2P_{1/2}$	$2^2P_{3/2}$				
BC	$L_I$	$L_{II}$	$L_{III}$				
$n^{2s+1}L_j$	$3^2S_{1/2}$	$3^2P_{1/2}$	$3^2P_{3/2}$	$3^2D_{3/2}$	$3^2D_{5/2}$		
BC	$M_I$	$M_{II}$	$M_{III}$	$M_{IV}$	$M_V$		
$n^{2s+1}L_j$	$4^2S_{1/2}$	$4^2P_{1/2}$	$4^2P_{3/2}$	$4^2D_{3/2}$	$4^2D_{5/2}$	$4^2F_{5/2}$	$4^2F_{7/2}$
BC	$N_I$	$N_{II}$	$N_{III}$	$N_{IV}$	$N_V$	$N_{VI}$	$N_{VII}$
$n^{2s+1}L_j$	$5^2S_{1/2}$	$5^2P_{1/2}$	$5^2P_{3/2}$	$5^2D_{3/2}$	$5^2D_{5/2}$	$5^2F_{5/2}$	$5^2F_{7/2}$
BC	$O_I$	$O_{II}$	$O_{III}$	$O_{IV}$	$O_V$	$O_{VI}$	$O_{VII}$
$n^{2s+1}L_j$	$6^2S_{1/2}$	$6^2P_{1/2}$	$6^2P_{3/2}$	$6^2D_{3/2}$	$6^2D_{5/2}$		
BC	$P_I$	$P_{II}$	$P_{III}$	$P_{IV}$	$P_V$		
$n^{2s+1}L_j$	$7^2S_{1/2}$						
BC	$Q_I$						



# Nomenclatura secondo Siegbahn delle transizioni atomiche

## Nomenclatura

La nomenclatura delle righe di emissione é dovuta a Siegbahn. Le righe spettrali sono generalmente identificate con una lettera (K,L,M,...) che indica la shell nella quale si é prodotta la lacuna elettronica, con una lettera greca (non sempre) che indica progressivamente il salto di shell che un elettrone ha compiuto per riempire la lacuna ( $\alpha$  una shell,  $\beta$  due shell,  $\gamma$  tre shell etc. etc.) e con un numero che indica fra quali sottolivelli delle due shell coinvolte é avvenuta la transizione.



# Transizioni permesse e vietate

## Spettro di emissione: righe caratteristiche

Stabilita la struttura dei livelli elettronici siamo ora in grado di descrivere lo spettro di emissione X di un atomo. Tenendo conto del fatto che la transizione di dipolo elettrico é quella dominante per intensità (sono però osservabili deboli transizioni di quadrupolo elettrico e dipolo magnetico) , le transizioni permesse saranno quelle che soddisfano alle seguenti regole di selezione:

$$\Delta n \neq 0$$

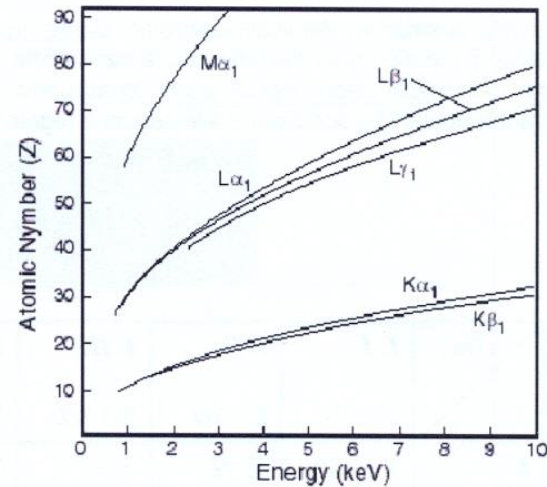
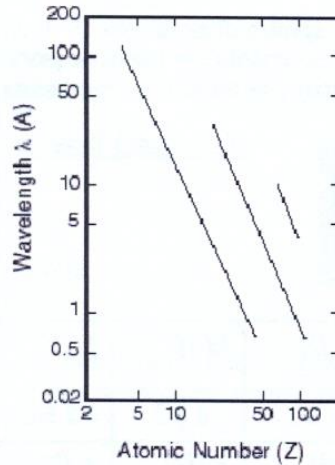
$$\Delta j = 0 \quad \Delta j = \pm 1 \quad \text{No } j = 0 \rightarrow j = 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

Da	<i>L I</i>	<i>L II</i>	<i>L III</i>	<i>M I</i>	<i>M II</i>	<i>M III</i>	<i>M IV</i>	<i>M V</i>
A	2 0 1/2	2 1 1/2	2 1 3/2	3 0 1/2	3 1 1/2	3 1 3/2	3 2 3/2	3 2 5/2
<i>K</i> 1 0 1/2	Vietata $\Delta l=0$	<i>Kα2</i>	<i>Kα1</i>	Vietata $\Delta l=0$	<i>Kβ3</i>	<i>Kβ1</i>	<i>Kβ3''</i>	<i>Kβ3'</i>
<i>L I</i> 2 0 1/2		Vietata $\Delta n=0$	Vietata $\Delta n=0$	Vietata $\Delta l=0$	<i>Lβ4</i>	<i>Lβ3</i>	<i>Lβ10</i>	<i>Lβ9</i>
<i>L II</i> 2 1 1/2			Vietata $\Delta n=0$	<i>Lη</i>	Vietata $\Delta l=0$	Vietata $\Delta l=0$	<i>Lβ1</i>	Vietata $\Delta j=2$
<i>L III</i> 2 1 3/2				<i>Ll</i>	<i>Lt</i>	<i>Ls</i>	<i>Lα2</i>	<i>Lα1</i>

# Relazione tra $\nu$ e $Z$ : Legge di Moseley

## Legge di Moseley



$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k(Z - \sigma)$$

$\sigma = 1$  righe K  
 $\sigma = 7.4$  righe L

$$E[\text{keV}] = K(Z - 1)^2$$

$K = 1.042 \cdot 10^{-2}$  righe K  
 $K = 1.494 \cdot 10^{-3}$  righe L  
 $K = 3.446 \cdot 10^{-4}$  righe M

DFBC: La PIXE

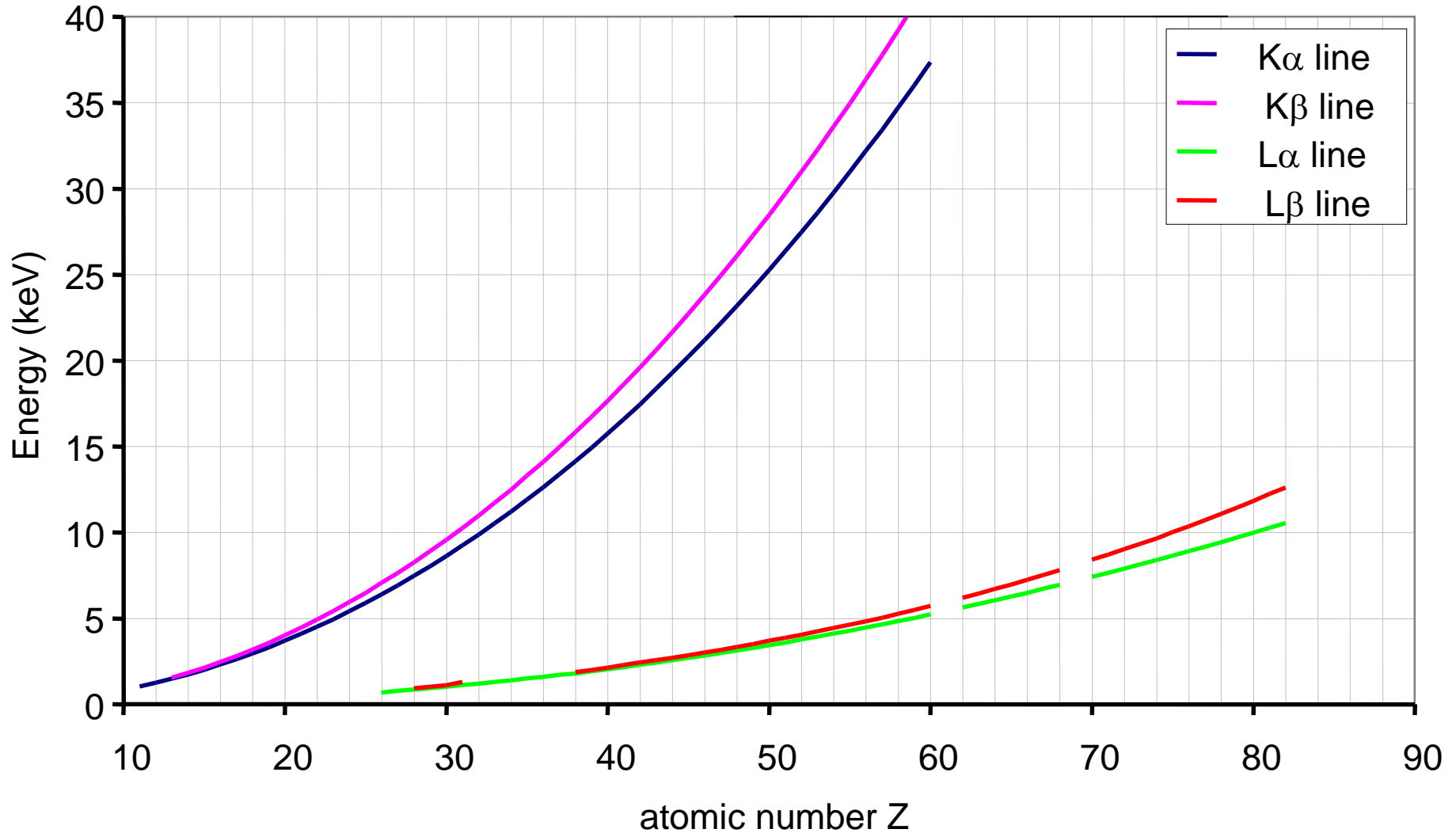
Moseley dedusse la sua legge nel 1913 empiricamente anche se è ricavabile dai modelli atomici:

$$E = h\nu = E_i - E_f = \frac{m_e e^2 (Ze)^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



Valutando un fattore di schermo della carica nucleare da parte degli elettroni più interni si ottiene la legge di Moseley

# Energia caratteristica dei raggi X di diseccitazione atomica



## Sezione d'urto di produzione X

La sezione d'urto di produzione  $\sigma_p$  di raggi X di energia  $E_x$  da parte di protoni di energia  $E_p$  sarà data da:

$$\sigma_p(E_p, E_x) = \sigma_{ion}(E_p, i) \omega_i(Z) k(E_x) \quad i = K, L_I, L_{II}, L_{III}, M, \dots$$

$\sigma_{ion}$  é la sezione d'urto di produzione di una lacuna nella shell considerata,

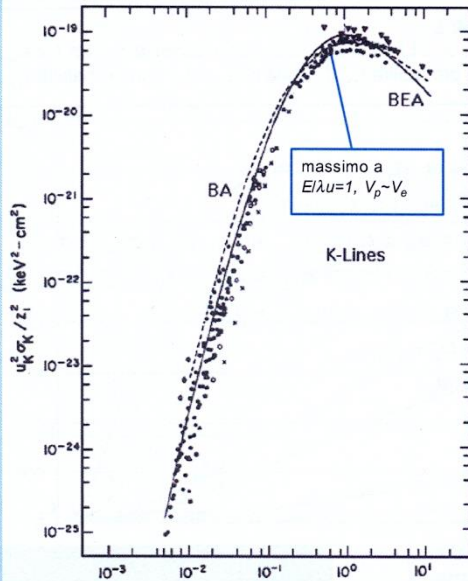
$\omega_i$  é il prodotto di fluorescenza, ossia la probabilità che la lacuna venga riempita con emissione di un fotone

*(processo competitivo: emissione Auger con il fotone che fa effetto fotoelettrico su uno degli elettroni esterni e lo estrae)*

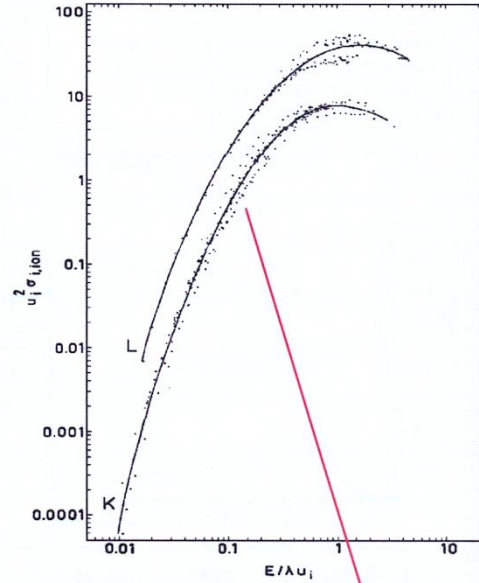
$k$  é il branching ratio della riga  $E_x$  rispetto a tutte le possibili righe che possono essere emesse nel riempimento della lacuna elettronica.



## Sezione d'urto di Ionizzazione



$$\lambda = \frac{M_p}{m_e}$$



fit polinomiale delle sezioni d'urto

$$\ln(\sigma [b] u^2 [\text{keV}^2]) = \sum_{n=0}^{n=5} a_n [\ln(E [\text{keV}] / \lambda u [\text{keV}])]^n$$

$$E_p / u_K(Z) > 24$$

La **PWBA (Plane Wave Born Approximation)** considera la particella incidente come un'onda piana ed il suo potenziale coulombiano come una **perturbazione che da luogo alla transizione elettronica dallo stato discreto considerato ad uno stato nel continuo**. Trascura la produzione di lacune con eccitazione dell'elettrone ad un orbitale non occupato ma legato. **La PWBA corretta anche per effetti relativistici riproduce bene i dati sperimentali solo per energie elevate**. Il limite di validità per la ionizzazione della shell  $K$  è (e.g. 0.1 MeV nel Ca e 0.6 MeV nello Ag) dove  $u_K$  è l'energia di legame della shell.

La **BEA (Binary Encounter Approximation)** considera che l'interazione avvenga fra il **proton e un elettrone sostanzialmente libero con il nucleo che stabilisce soltanto la distribuzione di momento dell'elettrone**. La collisione è dunque calcolata esattamente come la collisione fra una particella incidente di momento  $k_1$  con un elettrone libero di momento  $k_2$ . La sezione d'urto è ottenuta sommando su tutti i possibili  $k=k_2-k_1$  compatibili con un salto energetico  $\Delta E$ . Usando le **distribuzioni di velocità calcolate per gli atomi idrogenoidi** la BEA prevede una **legge di scala** per i valori di sezione d'urto:

$$u^2 \sigma_{ion} = z_p^2 f[E_i / \lambda u, \lambda]$$

$$\lambda = \frac{M_p}{m_e}$$

dove  $\lambda$  è il rapporto fra la massa del proiettile e la massa dell'elettrone,  $u$  è al solito l'energia di legame per la shell considerata,  $z_p$ ,  $E_i$  sono rispettivamente la carica e l'energia del proiettile ed  $f$  è una funzione universale che di fatto non dipende da  $\lambda$ . La **BEA riproduce i dati** in maniera molto soddisfacente **anche a energie più basse**.

## Modelli per il calcolo di $\sigma_{ion}$



# Modelli per il calcolo di $\sigma_{ion}$ : parametrizzazione della BEA

## Sezione d'urto di Ionizzazione

$$\ln(\sigma[b]u^2[\text{keV}^2]) = \sum_{n=0}^{n=5} a_n [\ln(E[\text{keV}]/\lambda u[\text{keV}])]^n$$

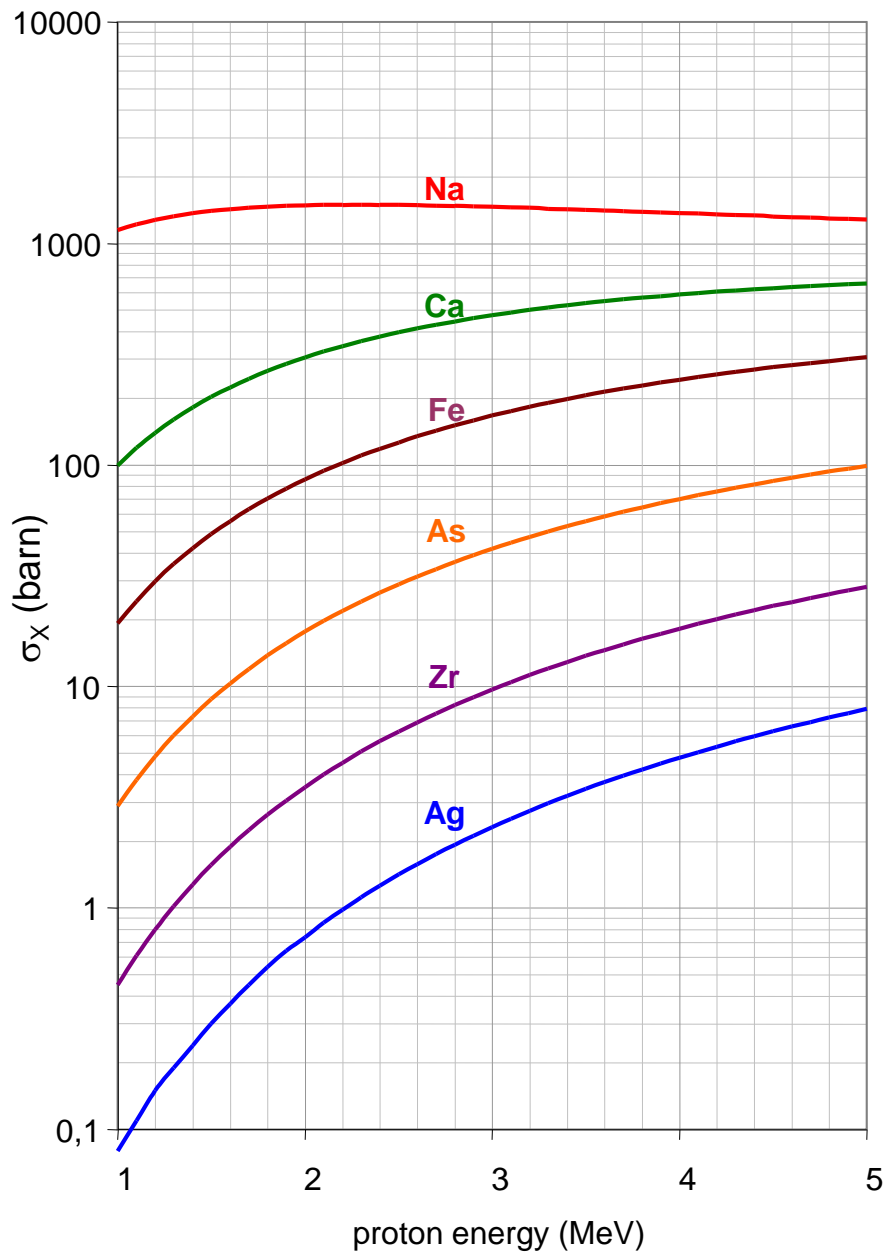
Shell	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
K	11.2574	-6.5887e-3	-0.474481	0.0991885	0.0460625	6.08525e-3
L	12.8185	0.371231	-0.369711	-7.9758e-5	2.50596e-3	1.26127e-3
LI	12.470	3.9582	4.9176	3.2639	0.83401	0.0074187
LII	12.071	2.0572	2.11108	1.0928	0.23106	0.020180
LIII	12.417	1.6779	0.89527	0.50750	0.10624	0.010534

Per particelle con massa  $A$ , carica  $Z$  ed energia  $E$ , **diverse dai protoni** si può considerare in prima approssimazione che la sezione d'urto di ionizzazione sia uguale a quella del protone di identica velocità moltiplicata per  $Z^2$ :

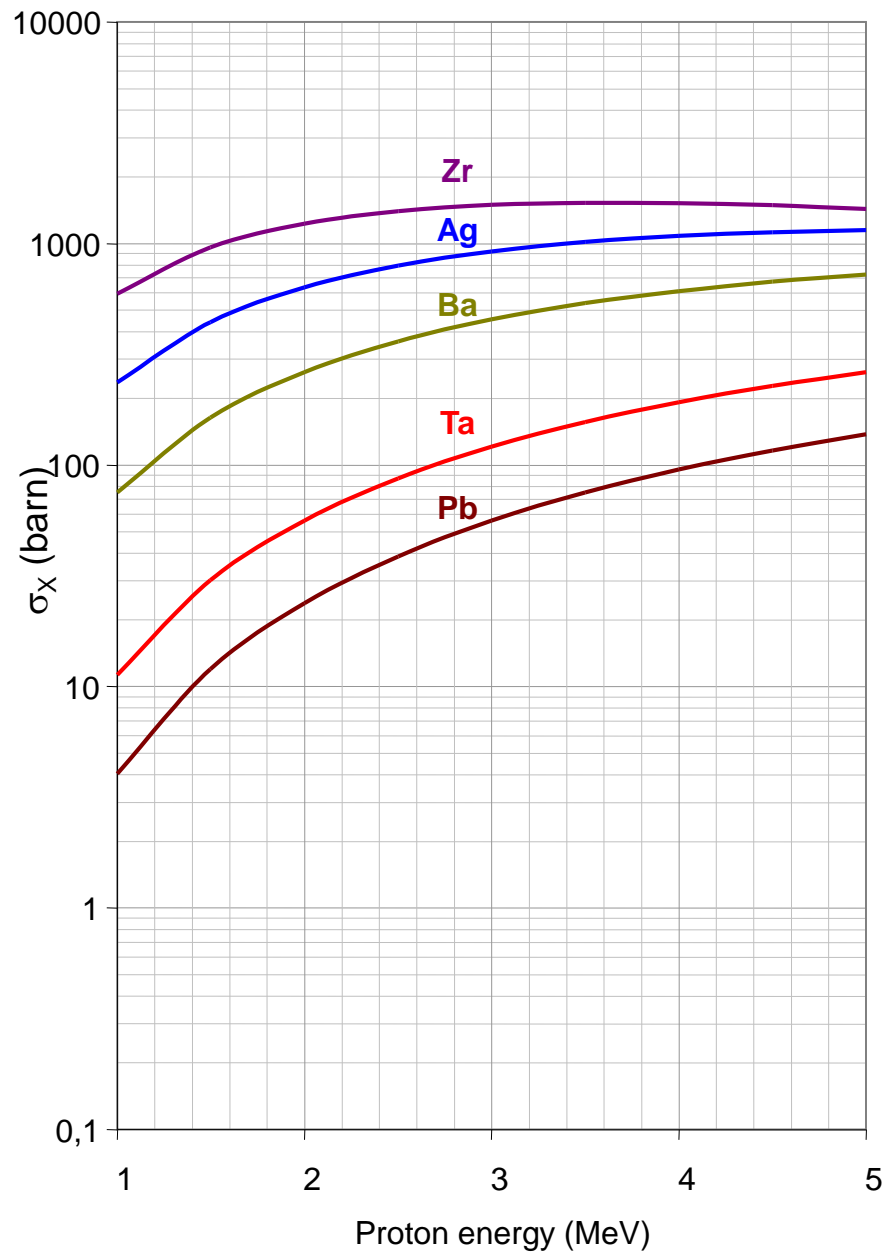
$$\sigma_{ion}(A, Z, E) = Z^2 \sigma_{ion}\left(1, 1, \frac{E}{A}\right)$$

$$\lambda = \frac{M_p}{m_e}$$

Probabilità di ionizzazione shell K



Probabilità di ionizzazione shell L

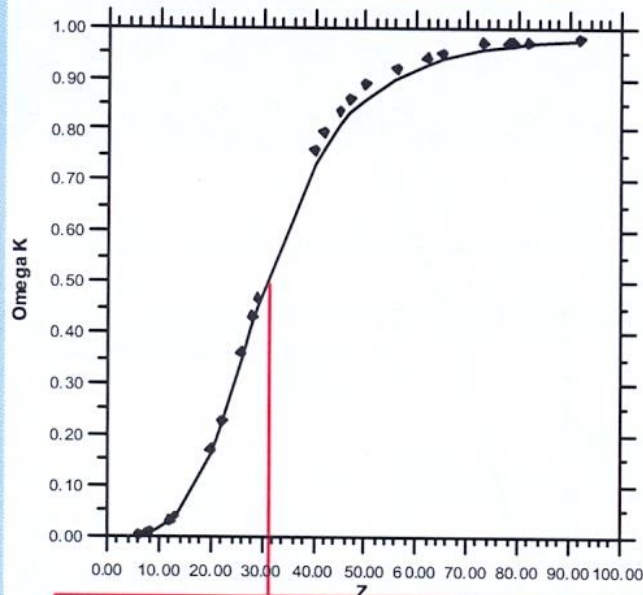




# Resa (Yield) di Fluorescenza = $\sigma_X/\sigma_{ion}$

## Prodotto di Fluorescenza

**Shell K:** formule semiempiriche basate sull'evidenza teorica che le probabilità di transizione radiativa sono **proporzionali a  $Z^4$**  e su estese tabulazioni



$$\sqrt[4]{\frac{\omega_K}{1-\omega_K}} = 0.015 + 0.327 \cdot Z - 0.64 \cdot 10^{-6} Z^3$$

vprodotti di fluorescenza  
corretti

$$v = \exp( b_1 + b_2 Z + b_3 Z^2 )$$

$\omega$  rappresenta la percentuale di atomi ionizzati che **ritornano allo stato fondamentale con emissione di raggi X.**

**Shell L:** aggiustamenti **non radiativi** della lacuna prodotta. Lacuna da  $L_I$  a  $L_{II}$  con probabilità  $f_{12}$ , da  $L_I$  a  $L_{III}$  con probabilità  $f_{13}$ . Lacuna da  $L_{II}$  a  $L_{III}$  con probabilità  $f_{23}$ .

$$\sigma_{x,I} = \omega_I \cdot \sigma_{ion,I}$$

$$\sigma_{x,II} = \omega_{II} \cdot (f_{12} \sigma_{ion,I} + \sigma_{ion,II})$$

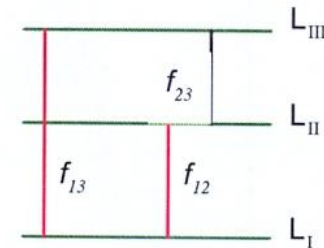
$$\sigma_{x,III} = \omega_{III} \cdot (f_{23}(f_{12} \sigma_{ion,I} + \sigma_{ion,II}) + f_{13} \sigma_{ion,I} + \sigma_{ion,III})$$

$$\sigma_{total} = \sigma_{x,I} + \sigma_{x,II} + \sigma_{x,III} = v_I \sigma_{ion,I} + v_{II} \sigma_{ion,II} + v_{III} \sigma_{ion,III}$$

$$v_I = \omega_I + f_{12} \omega_{II} + \omega_{III} (f_{13} + f_{12} f_{23})$$

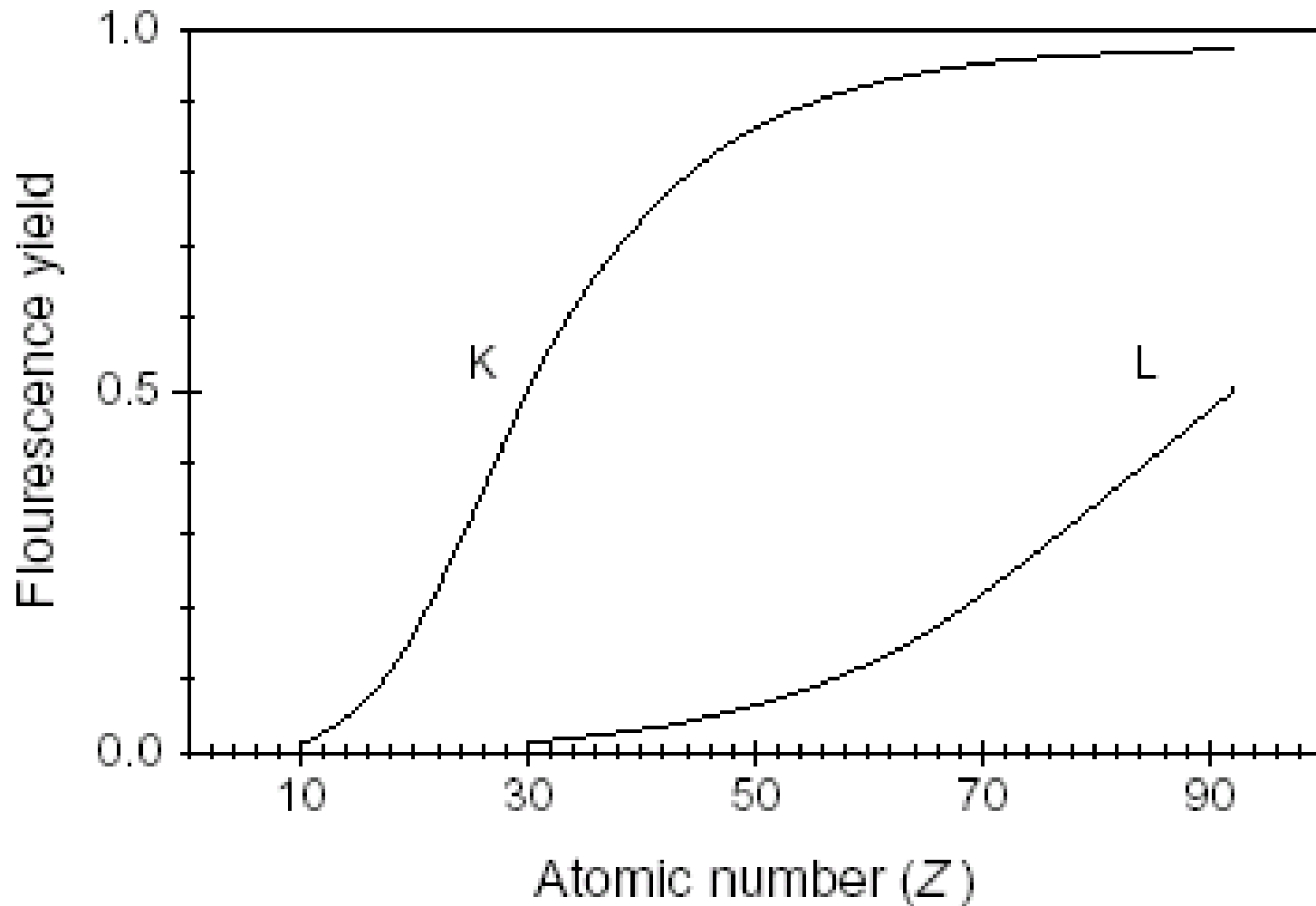
$$v_{II} = \omega_{II} + f_{23} \omega_{III}$$

$$v_{III} = \omega_{III}$$



	L I	L II	L III
b1	-8.1139	-7.8754	-7.8215
b2	-0.14534	0.13725	0.135
b3	6.982e-4	-6.209e-4	6.3e-4

Resa (Yield) di Fluorescenza =  $\sigma_X/\sigma_{ion}$



# Formazione dello spettro

## Branching Ratio

Le branching ratio  $k$  delle varie righe che possono essere emesse durante il processo di riempimento della lacuna sono estesamente tabulate nei programmi di deconvoluzione degli spettri X.

## Produzione di raggi X Conclusioni

- Il numero di X prodotti aumenta rapidamente con l'energia fino a raggiungere un massimo quando la velocità del proiettile uguaglia la velocità media dell'elettron e avente una energia di legame  $u$  (assunta uguale alla energia cinetica) ossia quando:

$$E \approx \frac{Am_p}{m_e} u$$

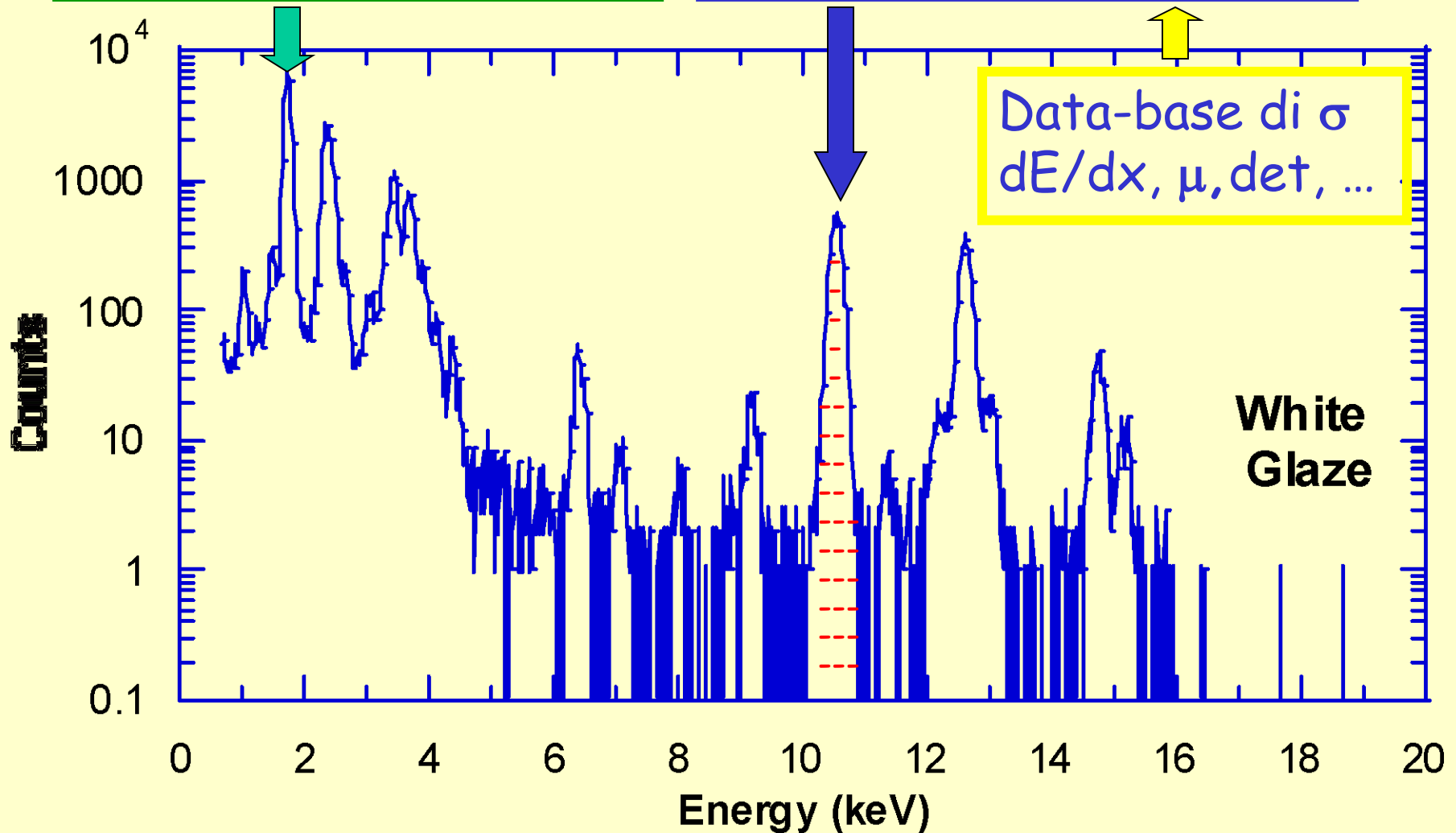
- Per ciascun elemento è più alta la produzione per le righe  $L$  che per le  $K$ . Le righe  $M$ , non sono normalmente considerate nell'analisi quantitativa. Di fatto si opera sulle principali righe  $K$  per una analisi quantitativa degli elementi fino a  $Z=50$  e sulle principali righe  $L$  per elementi di  $Z$  più alto, **tenendo conto delle righe  $M$  principalmente per migliorare la qualità dei fit.**
- Il problema della identificazione di un elemento e della sua quantificazione è sempre legato alla **ottimizzazione del rapporto segnale rumore**. Per uno spettro X prodotto con PIXE il fondo, di cui discuteremo brevemente la natura fisica, è rappresentato da una **curva continua** alle quale sono eventualmente sovrapposte **righe X dovute ad impurezze** presenti nei substrati sui quali sono depositati in molti casi i campioni da analizzare.

$$u = \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad E = \frac{1}{2} Am_p v_p^2$$
$$v_e^2 = v_p^2 \rightarrow \frac{2u}{m_e} = \frac{2E}{Am_p} \rightarrow E = \frac{Am_p}{m_e} u$$

# Spettri di fluorescenza X

La posizione del picco identifica l'elemento

L'area del picco ci da la concentrazione

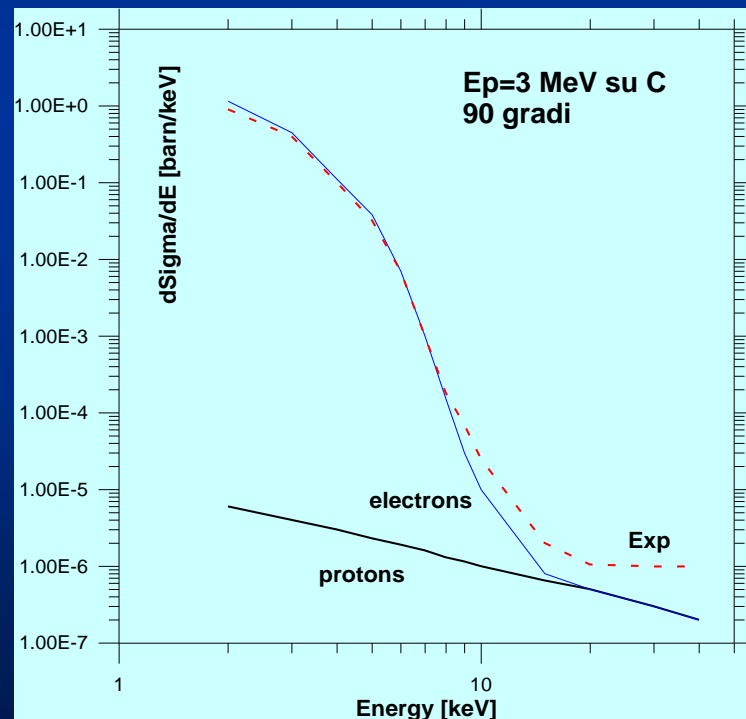
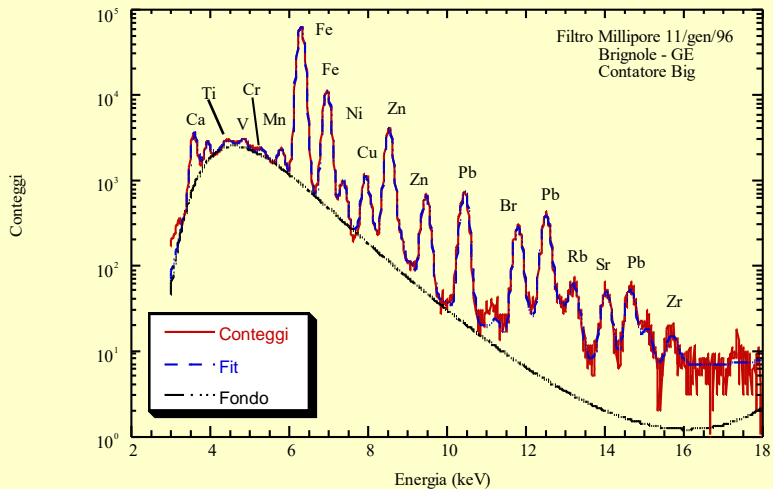
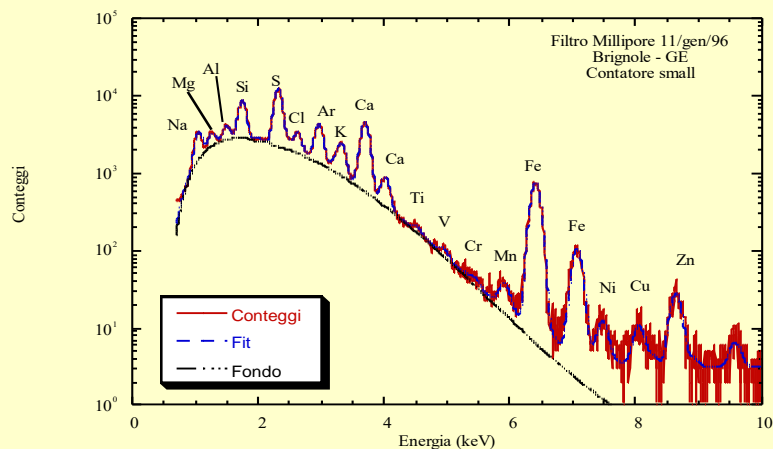


# Spettri PIXE: segnale e fondo

Il contributo maggiore al fondo viene dalla radiazione di frenamento degli elettroni secondari messi in moto dal processo di ionizzazione:

$$E_x \approx \frac{4m_e m_p}{(m_e + m_p)^2} E_p$$

$E_x$  max. che il proiettile può impartire ad un  $e^-$  libero (urto frontale). Es.  $E_p = 3 \text{ MeV} \rightarrow E_x = 7 \text{ keV}$



Sopra 10 keV (solitamente) il fondo è dominato dal frenamento dei proiettili



# Calcolo di $E_x = E_{\text{max}}$ dello spettro di Bremsstrahlung

$$\begin{cases} E_p = E_x + E'_p \\ P_p = P_x + P'_p \end{cases} \quad \begin{cases} E_p = E_x + E'_p \\ \sqrt{2M_p E_p} = \sqrt{2m_e E_x} + \sqrt{2M_p E'_p} \end{cases} \quad \begin{cases} E_p = E_x + E'_p \\ \sqrt{2M_p E_p} - \sqrt{2M_p E'_p} = \sqrt{2m_e E_x} \end{cases}$$

$$\begin{cases} E'_p = E_p - E_x \\ 2M_p E_p + 2M_p E'_p - 2\sqrt{4M_p^2 E_p E'_p} = 2m_e E_x \end{cases}$$

$$M_p E_p + M_p (E_p - E_x) - 2M_p \sqrt{E_p (E_p - E_x)} = m_e E_x$$

$$M_p E_p + M_p E_p - M_p E_x - 2M_p \sqrt{E_p (E_p - E_x)} = m_e E_x$$

$$2M_p E_p - M_p E_x - 2M_p \sqrt{E_p (E_p - E_x)} = m_e E_x$$

$$E_p - \frac{E_x}{2} - \frac{E_x}{2} \frac{m_e}{M_p} = \sqrt{E_p (E_p - E_x)}$$

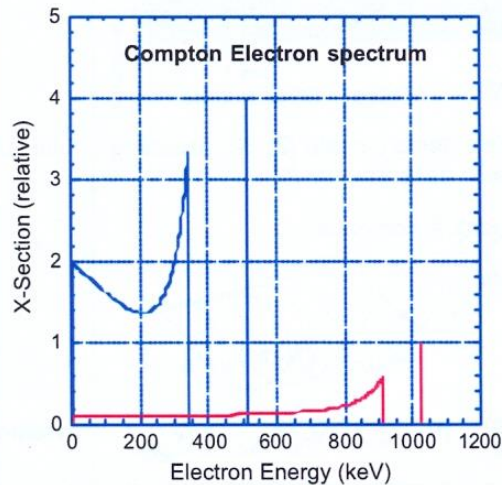
$$\frac{E_x^2 (M_p + m_e)^2}{4 M_p^2} = E_x E_p \left( \frac{M_p + m_e}{M_p} - 1 \right)$$

$$\frac{E_x (M_p + m_e)^2}{4 M_p} = E_p m_e$$

$$E_x = E_p \frac{4m_e M_p}{(M_p + m_e)^2}$$

# Altri contributi al fondo di misura

## Fondi di Misura: contributi minori



**Reazioni nucleari.** Sono possibili se l'energia della particella incidente supera la soglia di canali nucleari in cui sono prodotti fotoni di energia = 100 keV. Interagendo con il rivelatore Si(Li) danno origine, tramite le **loro spalle compton**, a fondi nella zona delle righe di interesse.

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \Rightarrow$$
$$h\nu'_{\min} = \frac{h\nu}{1 + 2h\nu/m_e c^2} \Rightarrow E_e^{\max} = h\nu - h\nu'_{\min}$$

Il fotone diffuso normalmente **fugge dal rivelatore** mentre l'elettrone Compton rilascerà uno spettro continuo di energia fino alla massima indicata in formula. Le sezioni d'urto nucleari sono **molto inferiori a quella di ionizzazione** per cui questo fondo é significativo solo per  $E_p \gg 3$  MeV e per concentrazioni da rivelare al limite delle possibilità del metodo.

**Scariche elettriche.** Se il campione irraggiato non conduce bene corrente si può creare su di esso un **accumulo di carica che verrà equilibrato con scariche verso i conduttori più vicini.** Scarica → **elettroni secondari** → **fondo di bremsstrahlung.** Neutralizzare la carica positiva con un emettitore termoionico.

In conclusione: l'irraggiamento del campione produce sia il segnale che il fondo: quest'ultimo quindi non può essere misurato separatamente (ad esempio come in una misura di radioattività ambientale) ma va valutato nello spettro con opportuni metodi di calcolo (interpolazione, analisi di Fourier, etc)

# Sensibilità delle analisi PIXE (MDL)

## Minimum Detection Limit (MDL)

- Il fondo dipende dalla composizione del campione ed è dunque difficilmente valutabile a priori .
- Fissate le condizioni sperimentali esso può essere misurato disponendo di un campione **bianco**, che è **idealmente** del tutto **identico** a quello di interesse salvo che per la mancanza dell'elemento che ci interessa .
- Nella pratica **se il picco del segnale risulta visibile** , calcoliamo il fondo mediando in due zone al di sopra e al di sotto del picco entrambe di larghezza pari agli  $n$  canali su cui si estende il picco.
- Se **il picco non risulta visibile** possiamo calcolare il fondo integrando sugli  $n$  canali ( $6\sigma$  di norma) sui quali ci aspetteremmo di vedere il picco.

Definiamo un **criterio di misurabilità** attraverso lo MDL (Min. Detect. Limit):

Scelta a) MDL  $\leftrightarrow$  Area picco  $\leftrightarrow$  conteggio fondo

$$MDL = \text{fondo}$$

Scelta b) MDL  $\leftrightarrow$  area picco che eccede l'incertezza statistica del conteggio del fondo ad un livello di **confidenza definito**. A livello di confidenza = 95 %

$$MDL = 3.29\sqrt{\text{fondo}}$$

Nella pratica scegliamo

$$MDL = 3\sqrt{\text{fondo}} = 3\sigma$$

- **Livello misurabile** occorre definire a priori un errore di misura . Se vogliamo un errore statistico al più del 5% per un picco che si estende su 10 canali con un fondo medio per canale di 100 conteggi dovremo contare almeno 500 colpi dovuti alla sola emissione ossi a un totale di 1500 colpi sotto il picco.



# Produzione di raggi X con la PIXE

Quando un fascio di particelle incide su un campione, supposto per semplicità sottile ( $E_{\text{beam}} = \text{cost} \rightarrow \Delta x \sim 10 \mu\text{m}$ ) il n. di X prodotto dagli atomi con numero atomico = Z (**Yield**) è dato da:

$$Y_Z = I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_Z) \frac{N_0 \rho}{A} w_Z \frac{dx}{\cos \vartheta} \sigma_F(E_Z, E_0)$$

n. particelle  
incidenti

Fraz.  
Angolo  
solido

Eff.  
rivelatore

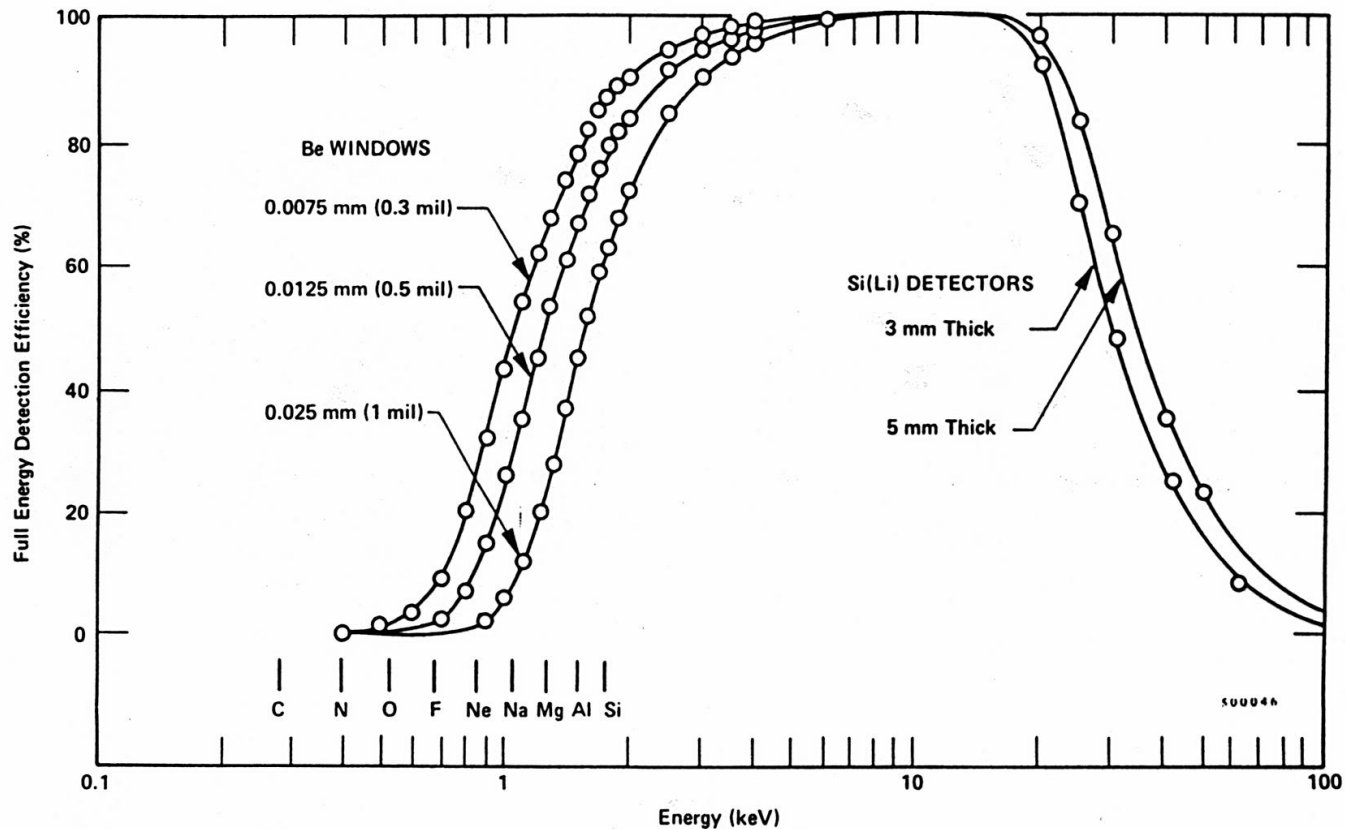
n. atomi/cm<sup>3</sup>  
dell'elemento Z

Spessore del  
campione

Sez. d'urto di  
produzione di  
X di en.  $E_Z$   
con  $E_{\text{beam}} = E_0$

# Rivelazione degli X di diseccitazione

Si utilizzano rivelatori al Silicio, raffreddati con LN<sub>2</sub> o per effetto Peltier per diminuirne il rumore elettronico e migliorare la risoluzione energetica, gli spessori sono ~ 1 mm



**Calculated Full-Energy Detection Efficiency Curve for Si(Li) X-Ray Detectors.**

The loss in efficiency at high energies is due to detector thickness. At low energies, only the attenuation due to the beryllium window is considered.



# Le righe X principali...

1																	18	
<b>H</b> 1 Hydrogen 1.008																	<b>He</b> 2 Helium 4.003	
2	<b>Li</b> 3 Lithium 6.939 K $\alpha$ 0.0544 $\rho$ 0.534	<b>Be</b> 4 Beryllium 9.012 K $\alpha$ 0.1088 $\rho$ 1.85															<b>Ne</b> 10 Neon 20.183 K $\alpha$ 0.8485	
3	<b>Na</b> 11 Sodium 22.990 K $\alpha$ 1.0410 $\rho$ 0.97	<b>Mg</b> 12 Magnesium 24.312 K $\alpha$ 1.2536 $\rho$ 1.74															<b>Ar</b> 18 Argon 39.948 K $\alpha$ 2.9571	
4	<b>K</b> 19 Potassium 39.102 K $\alpha$ 3.3129 $\rho$ 0.86	<b>Ca</b> 20 Calcium 40.08 K $\alpha$ 3.6905 L $\alpha$ 0.3413 $\rho$ 1.53	<b>Sc</b> 21 Scandium 44.956 K $\alpha$ 4.0892 L $\alpha$ 0.3955 $\rho$ 2.99	<b>Ti</b> 22 Titanium 47.90 K $\alpha$ 4.5089 L $\alpha$ 0.4522 $\rho$ 4.51	<b>V</b> 23 Vanadium 50.942 K $\alpha$ 4.9498 L $\alpha$ 0.5113 $\rho$ 6.10	<b>Cr</b> 24 Chromium 51.996 K $\alpha$ 5.4117 L $\alpha$ 0.5729 $\rho$ 7.19	<b>Mn</b> 25 Manganese 54.938 K $\alpha$ 5.8951 L $\alpha$ 0.6374 $\rho$ 7.43	<b>Fe</b> 26 Iron 55.847 K $\alpha$ 6.3996 L $\alpha$ 0.7048 $\rho$ 7.87	<b>Co</b> 27 Cobalt 58.933 K $\alpha$ 6.9254 L $\alpha$ 0.7763 $\rho$ 8.85	<b>Ni</b> 28 Nickel 58.71 K $\alpha$ 7.4725 L $\alpha$ 0.8515 $\rho$ 8.90	<b>Cu</b> 29 Copper 63.546 K $\alpha$ 8.0413 L $\alpha$ 0.9297 $\rho$ 8.96	<b>Zn</b> 30 Zinc 65.37 K $\alpha$ 8.6313 L $\alpha$ 1.0118 $\rho$ 7.130	<b>Ga</b> 31 Gallium 69.72 K $\alpha$ 9.2429 L $\alpha$ 1.0979 $\rho$ 5.91	<b>Ge</b> 32 Germanium 72.59 K $\alpha$ 9.8762 L $\alpha$ 1.1880 $\rho$ 5.32	<b>As</b> 33 Arsenic 74.922 K $\alpha$ 10.5320 L $\alpha$ 1.2820 $\rho$ 5.72	<b>Se</b> 34 Selenium 78.96 K $\alpha$ 11.2069 L $\alpha$ 1.3751 $\rho$ 4.79	<b>Br</b> 35 Bromine 79.904 K $\alpha$ 11.9089 L $\alpha$ 1.4805 $\rho$ 3.12	<b>Kr</b> 36 Krypton 83.80 K $\alpha$ 12.6329 L $\alpha$ 1.5861
5	<b>Rb</b> 37 Rubidium 85.47 K $\alpha$ 13.3757 L $\alpha$ 1.6942 $\rho$ 1.53	<b>Sr</b> 38 Strontium 87.62 K $\alpha$ 14.1429 L $\alpha$ 1.8066 $\rho$ 2.60	<b>Y</b> 39 Yttrium 88.905 K $\alpha$ 14.9334 L $\alpha$ 1.9226 $\rho$ 4.47	<b>Zr</b> 40 Zirconium 91.22 K $\alpha$ 15.7473 L $\alpha$ 2.0424 $\rho$ 6.50	<b>Nb</b> 41 Niobium 92.906 K $\alpha$ 16.5840 L $\alpha$ 2.1659 $\rho$ 8.57	<b>Mo</b> 42 Molybdenum 95.94 K $\alpha$ 17.4446 L $\alpha$ 2.2932 $\rho$ 10.22	<b>Tc</b> 43 Technetium 99 K $\alpha$ 18.3286 L $\alpha$ 2.4240 $\rho$ 11.46	<b>Ru</b> 44 Ruthenium 101.07 K $\alpha$ 19.2365 L $\alpha$ 2.5586 $\rho$ 12.20	<b>Rh</b> 45 Rhodium 102.905 K $\alpha$ 20.2164 L $\alpha$ 2.6968 $\rho$ 12.44	<b>Pd</b> 46 Palladium 106.4 K $\alpha$ 21.1775 L $\alpha$ 2.8387 $\rho$ 12.02	<b>Ag</b> 47 Silver 107.868 K $\alpha$ 22.1633 L $\alpha$ 2.9844 $\rho$ 10.49	<b>Cd</b> 48 Cadmium 112.40 K $\alpha$ 23.1740 L $\alpha$ 3.1338 $\rho$ 8.65	<b>In</b> 49 Indium 114.82 K $\alpha$ 24.2101 L $\alpha$ 3.2870 $\rho$ 7.31	<b>Sn</b> 50 Tin 118.69 K $\alpha$ 25.2718 L $\alpha$ 3.4440 $\rho$ 7.30	<b>Sb</b> 51 Antimony 121.75 K $\alpha$ 26.3595 L $\alpha$ 3.6048 $\rho$ 6.62	<b>Te</b> 52 Tellurium 127.60 K $\alpha$ 27.4727 L $\alpha$ 3.7694 $\rho$ 6.24	<b>I</b> 53 Iodine 126.904 K $\alpha$ 28.6125 L $\alpha$ 3.9377 $\rho$ 4.94	<b>Xe</b> 54 Xenon 131.30 K $\alpha$ 29.7793 L $\alpha$ 4.1100
6	<b>Cs</b> 55 Caesium 132.905 L $\alpha$ 4.2865 $\rho$ 1.90	<b>Ba</b> 56 Barium 137.34 L $\alpha$ 4.4663 $\rho$ 3.50	<b>La</b> 57 Lanthanum 138.91 L $\alpha$ 4.6510 M $\alpha$ 0.8332 $\rho$ 6.19	<b>Hf</b> 72 Hafnium 178.49 L $\alpha$ 7.8991 M $\alpha$ 1.6446 $\rho$ 13.09	<b>Ta</b> 73 Tantalum 180.948 L $\alpha$ 8.1462 M $\alpha$ 1.7056 $\rho$ 16.60	<b>W</b> 74 Tungsten 183.85 L $\alpha$ 8.3977 M $\alpha$ 1.7744 $\rho$ 19.30	<b>Re</b> 75 Rhenium 186.2 L $\alpha$ 8.6526 M $\alpha$ 1.8425 $\rho$ 21.04	<b>Os</b> 76 Osmium 190.2 L $\alpha$ 8.9119 M $\alpha$ 1.9104 $\rho$ 22.57	<b>Ir</b> 77 Iridium 192.22 L $\alpha$ 9.1752 M $\alpha$ 1.9779 $\rho$ 22.50	<b>Pt</b> 78 Platinum 195.09 L $\alpha$ 9.4424 M $\alpha$ 2.0485 $\rho$ 21.45	<b>Au</b> 79 Gold 196.967 L $\alpha$ 9.7135 M $\alpha$ 2.1205 $\rho$ 19.32	<b>Hg</b> 80 Mercury 200.59 L $\alpha$ 9.9890 M $\alpha$ 2.1953 $\rho$ 13.55	<b>Tl</b> 81 Thallium 204.37 L $\alpha$ 10.2687 M $\alpha$ 2.2683 $\rho$ 11.85	<b>Pb</b> 82 Lead 207.19 L $\alpha$ 10.5517 M $\alpha$ 2.3426 $\rho$ 11.36	<b>Bi</b> 83 Bismuth 208.98 L $\alpha$ 10.8390 M $\alpha$ 2.4197 $\rho$ 9.80	<b>Po</b> 84 Polonium 210 L $\alpha$ 11.1309 $\rho$ 9.32	<b>At</b> 85 Astatine 210 L $\alpha$ 11.4270	<b>Rn</b> 86 Radon 222 L $\alpha$ 11.7272
7	<b>Fr</b> 87 Francium 223 L $\alpha$ 12.0315	<b>Ra</b> 88 Radium 226 L $\alpha$ 12.3399 $\rho$ 5.00	<b>Ac</b> 89 Actinium 227 L $\alpha$ 12.6522 $\rho$ 10.07															

Relative X-ray intensities

K $\alpha$  = 100  
K $\beta$  = 20  
L $\alpha$  = 100  
L $\beta$  = 70  
L $\gamma$  = 10

Key

Symbol: **Ru**

Atomic number: **44**

Atomic weight: **101.07**

Principal lines keV: K $\alpha$  **19.2365**, L $\alpha$  **2.5586**

Density  $\rho$  g/cm<sup>3</sup>: **12.20**

Energy to wavelength conversion

$$\text{Wavelength (\AA)} = 12.3983 \sqrt{\text{Energy (keV)}}$$

<b>Ce</b> 58 Cerium 140.12 L $\alpha$ 4.8403 M $\alpha$ 0.8531 $\rho$ 6.77	<b>Pr</b> 59 Praseodymium 140.907 L $\alpha$ 5.0338 M $\alpha$ 0.9292 $\rho$ 6.77	<b>Nd</b> 60 Neodymium 144.24 L $\alpha$ 5.2305 M $\alpha$ 0.9778 $\rho$ 7.00	<b>Pm</b> 61 Promethium 145 K $\alpha$ 38.7253 M $\alpha$ 5.4326 $\rho$ 7.20	<b>Sm</b> 62 Samarium 150.35 L $\alpha$ 5.6361 M $\alpha$ 1.0809 $\rho$ 7.49	<b>Eu</b> 63 Europium 151.96 L $\alpha$ 5.8458 M $\alpha$ 1.1312 $\rho$ 5.25	<b>Gd</b> 64 Gadolinium 157.25 L $\alpha$ 6.0574 M $\alpha$ 1.1853 $\rho$ 7.86	<b>Tb</b> 65 Terbium 158.924 L $\alpha$ 6.2729 M $\alpha$ 1.2398 $\rho$ 8.25	<b>Dy</b> 66 Dysprosium 162.50 L $\alpha$ 6.4953 M $\alpha$ 1.2928 $\rho$ 8.55	<b>Ho</b> 67 Holmium 164.930 L $\alpha$ 6.7199 M $\alpha$ 1.3476 $\rho$ 8.79	<b>Er</b> 68 Erbium 167.26 L $\alpha$ 6.9488 M $\alpha$ 1.4057 $\rho$ 9.15	<b>Tm</b> 69 Thulium 168.934 L $\alpha$ 7.1799 M $\alpha$ 1.4621 $\rho$ 9.31	<b>Yb</b> 70 Ytterbium 173.04 L $\alpha$ 7.4157 M $\alpha$ 1.5215 $\rho$ 6.96	<b>Lu</b> 71 Lutetium 174.97 L $\alpha$ 7.6556 M $\alpha$ 1.5814 $\rho$ 6.85
<b>Th</b> 90 Thorium 232.038 L $\alpha$ 12.8690 M $\alpha$ 2.9915 $\rho$ 11.66	<b>Pa</b> 91 Protactinium 231 L $\alpha$ 13.2909 M $\alpha$ 3.0777 $\rho$ 15.40	<b>U</b> 92 Uranium 238.03 L $\alpha$ 13.6130 M $\alpha$ 3.1653 $\rho$ 19.07	<b>Np</b> 93 Neptunium 237 L $\alpha$ 13.9444 $\rho$ 20.25	<b>Pu</b> 94 Plutonium 244 L $\alpha$ 14.2788 $\rho$ 19.50	<b>Am</b> 95 Americium 243 L $\alpha$ 14.6174 $\rho$ 13.67	<b>Cm</b> 96 Curium 247 L $\alpha$ 14.9544 $\rho$ 13.51	<b>Bk</b> 97 Berkelium 247 L $\alpha$ 15.3065 $\rho$ 14.08	<b>Cf</b> 98 Californium 251 L $\alpha$ 15.6544	<b>Es</b> 99 Einsteinium 254	<b>Fm</b> 100 Fermium 257	<b>Md</b> 101 Mendelevium 256	<b>No</b> 102 Nobelium 259	<b>Lr</b> 103 Lawrencium 257



# Misura dell'efficienza (curva di "sensibilità")

## Misure per confronto con Campioni Standard

La **tecnica principalmente adottata** per estrarre da una analisi PIXE lo spessore incognito dell'elemento cercato  $\rho x$  consiste nell'utilizzare campioni di spessore noto, eventualmente **certificato**, quali **standard** di riferimento. Si eseguono **due misure distinte con il medesimo fascio ed il medesimo apparato**. Supponiamo di operare su campioni sottili. Con lo standard si ottiene:

$$N_S = \frac{Q_S}{e} \frac{N_0 \rho}{A} \frac{\Omega}{4\pi \cos \vartheta} \frac{x_S}{\cos \vartheta} \varepsilon(E_X) \sigma_p(E_X, E_p)$$

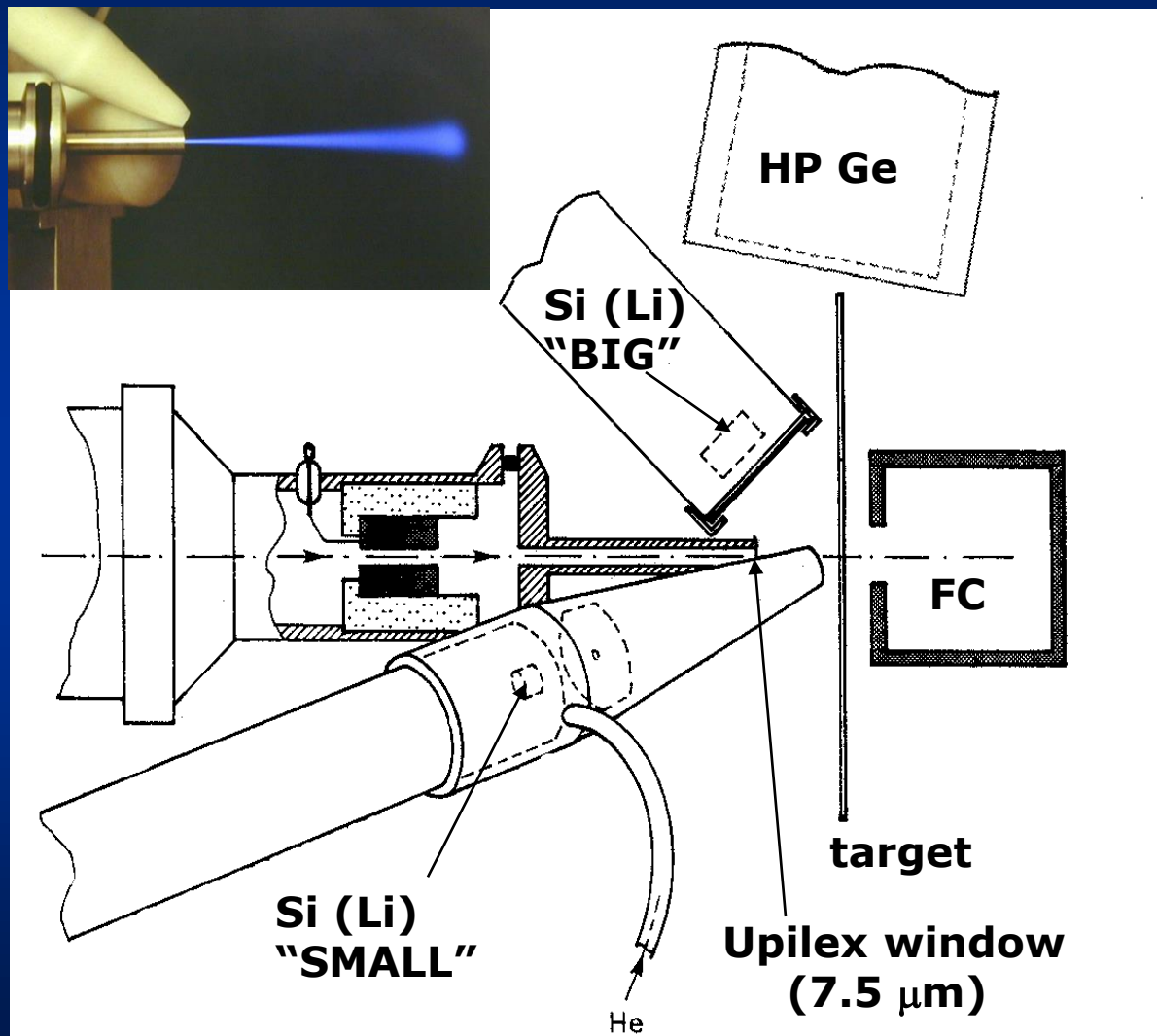
Col campione incognito si ottiene:

$$N_X = \frac{Q_X}{e} \frac{N_0 \rho}{A} \frac{\Omega}{4\pi \cos \vartheta} \frac{x}{\cos \vartheta} \varepsilon(E_X) \sigma_p(E_X, E_p)$$

$$\frac{N_X}{N_S} = \frac{Q_X}{Q_S} \frac{x}{x_S} \quad \rightarrow \quad x = x_S \frac{N_X}{N_S} \frac{Q_S}{Q_X}$$

Col che si ottiene la misura dello spessore incognito a partire da **misure di aree il cui errore statistico può essere facilmente ridotto**, da **misure di cariche il cui errore corrisponde alla sensibilità dello strumento utilizzato e da una misura di spessore effettuabile per altra via (R.B.S.) e affetta solitamente da un errore di  $\pm 5\%$** . Si elidono invece i termini geometrici e le sezioni d'urto che sono difficilmente misurabili e che possono portare ad errori molto più alti.

# PIXE: configurazione tipica a due rivelatori



## "External" beam

Proton beam

$E \sim 3 \text{ MeV}$ ,

$I \sim 5\text{-}15 \text{ nA}$ ,

$d \sim 1\text{-}3 \text{ mm}$

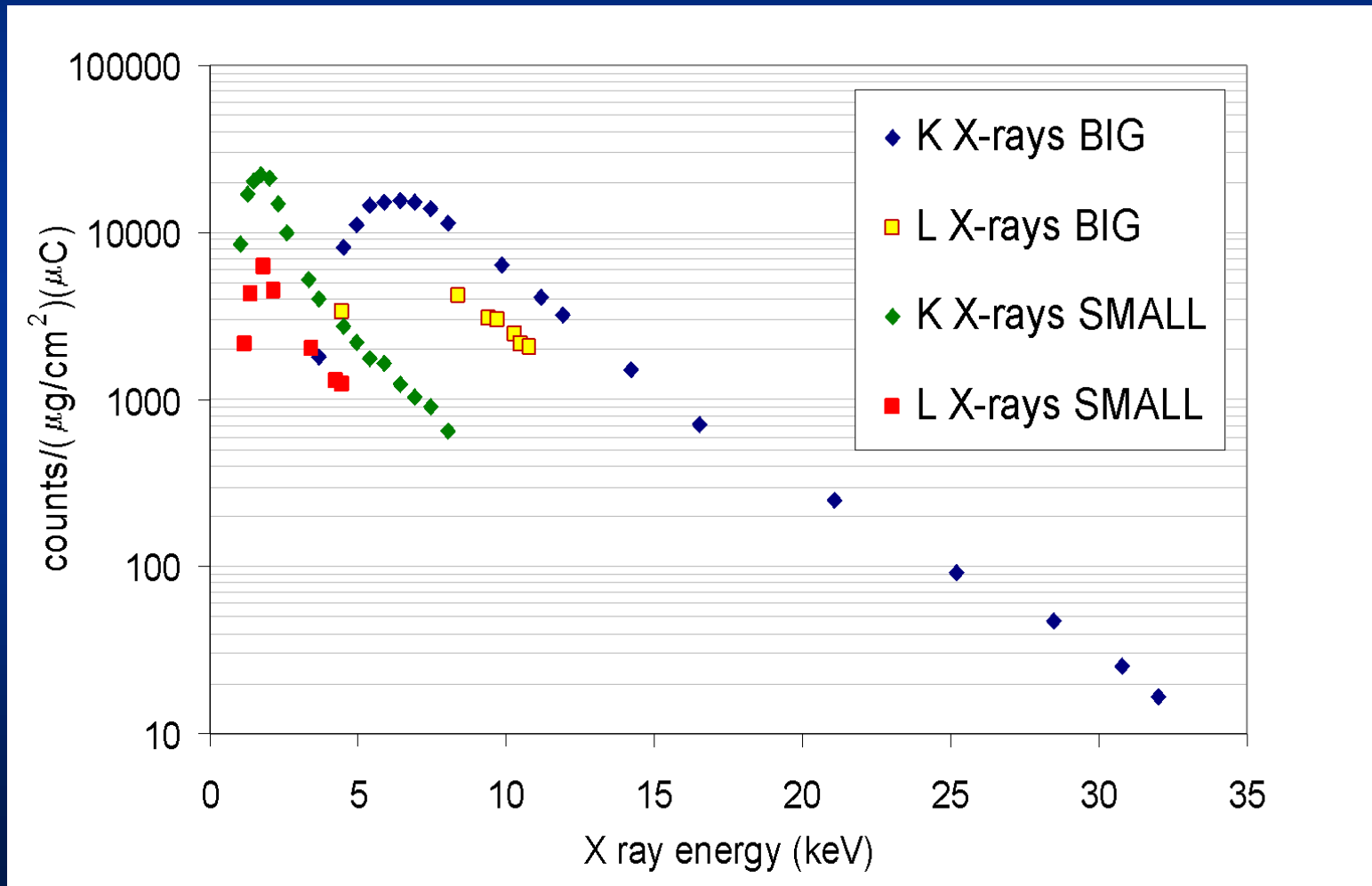
2 Si(Li) detectors,

Time per sample:

5-10 min.

# Campioni "sottili"

Per ogni elemento chimico la yield ( $\sigma\eta/Q$ ) può essere determinata sperimentalmente usando una serie di campioni mono-elementali di spessore noto (standards)



# Sensibilità delle analisi PIXE

## Sensibilità del metodo PIXE

$$N_X = \frac{Q N_0 \rho \Omega}{e A 4\pi \cos^2 \vartheta} \varepsilon(E_X) \sigma_p(E_X, E_p) e^{-\mu_{\cos \vartheta}} \approx Q(\rho x)_Z F_{XZ}$$

- $(\rho x)_Z$  la quantità che ci interessa determinare  $N_X$  conteggi dell'elemento
- $F_{XZ}$  è una funzione dell'energia del fotone ( $E_X$ ) e dell'elemento cercato (Z). Si considerano tutte le energie in un intervallo  $\Delta E$  esteso  $3\sigma$  attorno al picco dell'elemento Z
- $N_{MX}$  conteggi di fondo dovuti alla matrice in cui l'elemento è contenuto.
- $N_{SX}$  conteggi di fondo dovuti ad un eventuale substrato

$$N_X = Q(\rho x)_Z F_{XZ} \quad N_{SX} = Q(\rho x)_S F_{XS} \quad N_{MX} = Q(\rho x)_M F_{XM}$$

Se adottiamo come criterio di significatività della misura che:  $N_X \geq 3.29 \sqrt{N_{SX} + N_{MX}}$  avremo

$$Q(\rho x)_Z F_{XZ} \geq 3.29 \sqrt{Q(\rho x)_S F_{XS} + Q(\rho x)_M F_{XM}}$$

$$(\rho x)_Z \geq \frac{3.29}{\sqrt{Q}} \sqrt{\frac{F_B}{F_{XZ}^2}} \sqrt{(\rho x)_S + (\rho x)_M}$$

Assumiamo che il fondo nella zona del picco dipenda molto dagli spessori in gioco e poco dal tipo di materiale: in altre parole che

$$F_{XS} = F_{XM} = F_B$$

Minimizzare  $\rho x$  !

DFBC: La PIXE

## Sensibilità del metodo PIXE

$$(\rho x)_Z \geq \frac{3.29}{\sqrt{Q}} \sqrt{\frac{F_B}{F_{XZ}^2}} \sqrt{(\rho x)_S + (\rho x)_M}$$

- Aumento Q incrementando la **corrente di fascio**. → processi di **impilamento** di segnali, **distorsioni** dello spettro **danneggiamenti** del campione.
- Aumento Q aumentando la corrente di fascio ma distribuendola su una superficie ampia (**defoccheggiamento**). Diminuiscono danni al campione, ma problemi di **angolo solido** e di **impilamento**.
- Aumento Q aumentando il **tempo T** di misura. Lo spessore minimo misurabile varia con  $T^{-1/2}$  ma il **costo macchina** varia almeno con T.
- E' possibile migliorare il rapporto segnale fondo scegliendo l'**angolo di rivelazione degli X**. L'emissione delle righe X è isotropa; la BS è leggermente depressa a 90 gradi rispetto al fascio. Il **vantaggio è relativo**.
- Si deve diminuire lo **spessore dei substrati** se non pregiudica il campione
- Optimizzare il rapporto che dipende essenzialmente dalla sezione d'urto  $F_B/F_{XZ}^2$

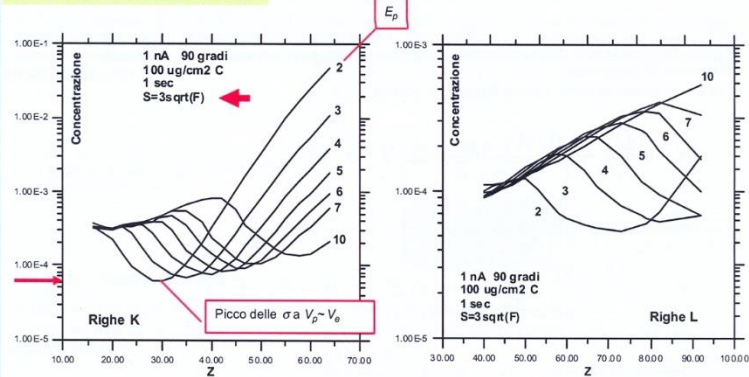
Se adottiamo invece come criterio di significatività della misura che:  $N_X \geq N_{SX} + N_{MX}$

$$\text{avremo } (\rho x)_Z \geq (F_B/F_{XZ}) [(\rho x)_S + (\rho x)_M]$$

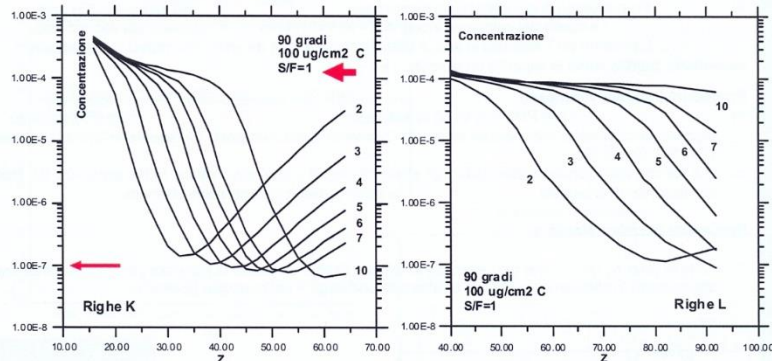
che **non dipende dalla carica e dunque dal tempo e dalla corrente**.

DFBC: La PIXE

## Sensibilità del metodo PIXE



## Sensibilità del metodo PIXE



Per la PIXE tipicamente MDL ~ 10 -100 ppm

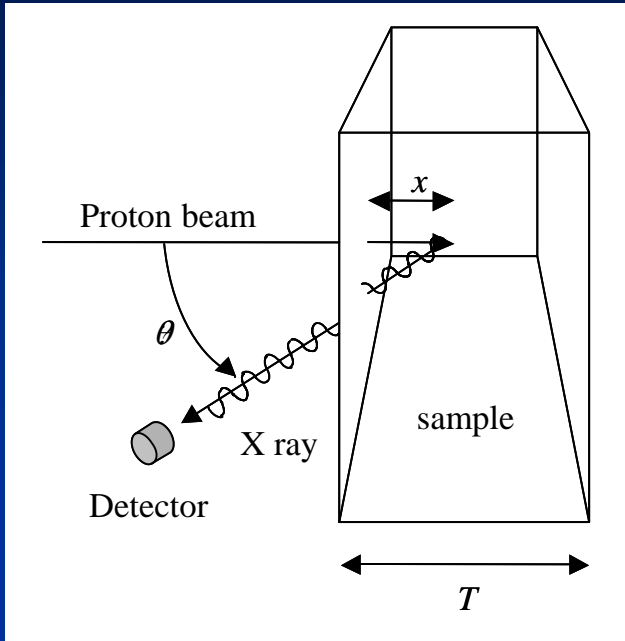
DFBC: La PIXE

DFBC: La PIXE

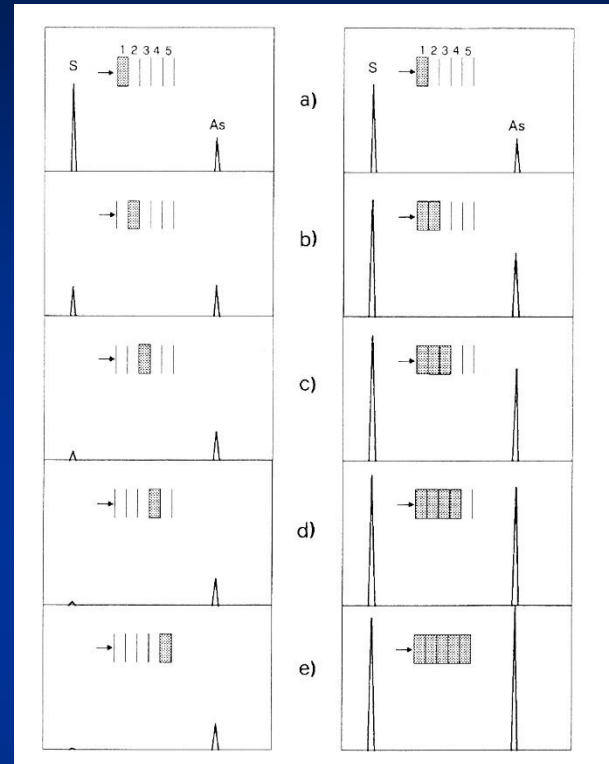


# Campioni "spessi"

S  $K_{\alpha} = 2.308 \text{ keV}$     As  $K_{\alpha} = 11.726 \text{ keV}$



I raggi X vengono prodotti a varie profondità (al max. fino al range dei proiettili nel materiale) corrispondenti a diverse energie dei proiettili (e quindi a diverse  $\sigma_x$ ) e vengono auto-assorbiti dal campione stesso.



L'attenuazione dipende dalla composizione del campione che in generale non è nota prima dell'analisi

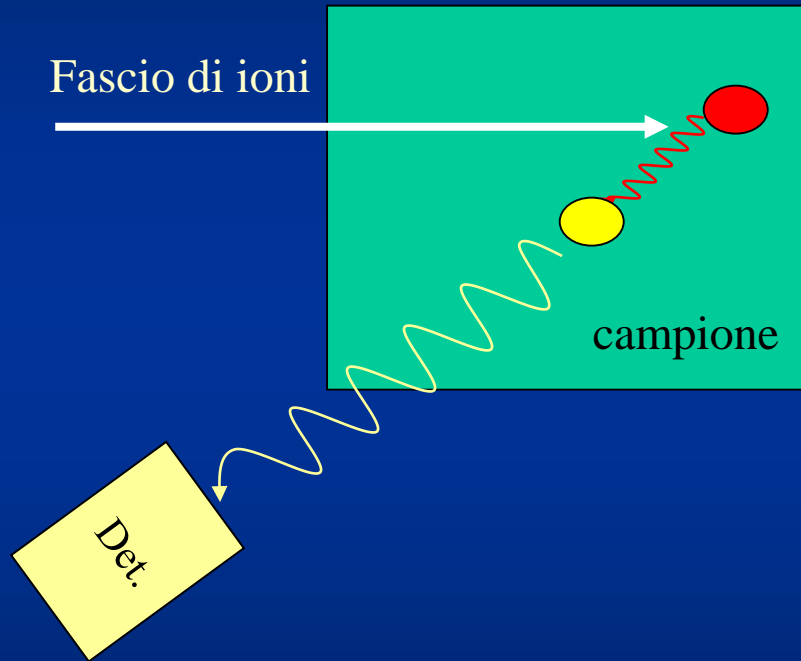
$$Y_{X_j}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon_{\text{det}} \cdot \frac{N_{Av}}{A} \cdot \frac{Q}{e} \cdot \rho_Z \cdot \int_0^T \sigma_{X_j}(Z, E_p(x)) \cdot e^{-\frac{\mu \cdot x}{\cos\theta}} dx =$$

$$= \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon_{\text{det}} \cdot \frac{N_{Av}}{A} \cdot \frac{Q}{e} \cdot \frac{\rho_Z}{\rho} \cdot \int_{E_0}^{E_0 - \Delta E} \sigma_{X_j}(Z, E_p) \cdot e^{-\frac{\mu \cdot x(E_p)}{\cos\theta}} \frac{dE_p}{S(E_p)}$$



## Altri problemi con campioni "spessi"

**Fluorescenza secondaria:** attraversando il campione i raggi X possono essere assorbiti (per effetto fotoelettrico) da un altro atomo del campione stesso che ri-emette un X della "sua" energia caratteristica ( $\rightarrow$  sottostima del n. di atomi del primo tipo e sovrastima di quelli del secondo)



La probabilità di Fluorescenza secondaria è elevata su atomi con  $Z$  di poco inferiore a quello dell'atomo che ha emesso il primo X... anche in questo caso quindi è un effetto dipendente dalla composizione del campione.

# Fluorescenza secondaria

## Effetti spuri

Quando il fotone emesso da un atomo (primario) ha energia di poco superiore a quella della soglia di assorbimento (K-edge) di un atomo (secondario) presente nel campione, può liberare un elettrone la cui lacuna è riempita con l'emissione di un X caratteristico dell'atomo secondario. Questo processo è detto **fluorescenza secondaria** e fa ovviamente ridurre la yield dell'atomo primario ed aumentare la yield dell'atomo secondario. Il formalismo per il calcolo della fluorescenza secondaria (e terziaria) di un elemento di massa  $A$  indotta da un elemento di massa  $B$  presente a concentrazione  $C_B$  in un campione  $S$  da in prima approssimazione che il rapporto  $R_f$  fra la fluorescenza secondaria e primaria è:

$$R_f = \frac{Y_{sec}}{Y_{pri}} = \frac{1}{2} \frac{r_A - 1}{r_A} \frac{B}{A} \omega_{K,B} \frac{(\mu_p)_{BA} \sigma_{K,B}(E_p)}{(\mu_p)_{BS} \sigma_{K,A}(E_p)} C_B$$

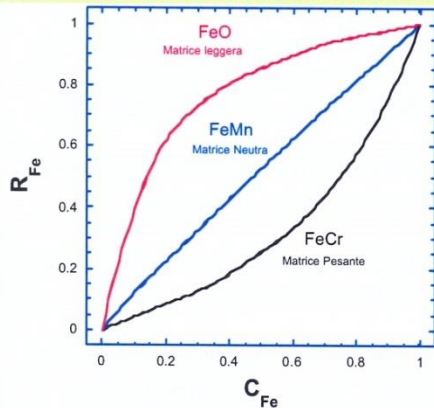
$E_p$  è l'energia del fascio,  $\sigma_{K,A}$  e  $\sigma_{K,B}$  sono le sezioni d'urto di ionizzazione in  $A$  e  $B$ ,  $\mu_{BA}$  e  $\mu_{BS}$  sono i coefficienti di attenuazione di massa degli X emessi da  $B$  da parte di  $A$  e del campione  $S$ .  $\omega_{K,B}$  è il prodotto di fluorescenza della K-shell nell'elemento  $B$  ed  $r_A$  è il rapporto dei coefficienti di attenuazione di massa dell'elemento  $A$  presi appena dopo e prima del K absorption edge. In generale la fluorescenza secondaria è importante solo in campioni spessi, quando due elementi di  $Z$  prossimo sono presenti contemporaneamente e ancor più se lo  $Z$  dei due elementi è alto visto che le sezioni d'urto per effetto fotoelettrico variano, alle energie della PIXE, come  $Z^4$ . A titolo di esempio in una tipica pasta ceramica il valore più alto di  $R_f$  (4 %) si ottiene per il Potassio ed è dovuto alla alta concentrazione di Calcio.

Esempio  
campione ceramico



Elemento	Z	$Y_{sec} / Y_{pr}$
Na	11	2.89e-04
Mg	12	2.05e-03
Al	13	9.69e-03
Si	14	4.09e-04
P	15	6.59e-04
S	16	9.04e-04
Cl	17	2.31e-03
K	19	4.42e-02
Ca	20	1.11e-03
Ti	22	2.97e-04
V	23	3.98e-04
Cr	24	4.88e-04
Mn	25	5.19e-03
Fe	26	7.59e-04
Co	27	7.16e-04
Ni	28	7.94e-04
Cu	29	1.08e-03
Zn	30	1.17e-03
Ga	31	1.34e-03
Rb	37	2.99e-03

## Assorbimento e fluorescenza secondaria



$R_{Fe}$  = rapporto fra l'intensità di Fe misurata nel campione e l'intensità misurata in un campione di puro Fe.

$C_{Fe}$  = concentrazione relativa di Fe nel campione.

In una matrice leggera FeO il coefficiente di attenuazione per gli X del Fe della matrice è minore del coefficiente di autoattenuazione del Fe. Quindi l'intensità osservata è maggiore.

In una matrice FeCr il coefficiente di attenuazione per gli X del Fe della matrice è maggiore del coefficiente di autoattenuazione del Fe soprattutto perché  $\mu_{Fe} = 6.404 > \mu_{Cr} = 5.989$ . Quindi l'intensità osservata è minore.

In una matrice neutra FeMn ( $\mu_{Mn} = 6.540$ ) la attenuazione per gli X del Fe della matrice può essere praticamente uguale a quella del Fe quindi la curva è lineare.

Questo significa che ogni trasformazione da intensità a concentrazione necessita di considerare tutti gli effetti secondari e siccome i fenomeni dipendono dall'energia occorre considerare tutte le righe caratteristiche nel campione ed eventualmente (XRF) tutte le componenti dello spettro primario.

# Altri problemi: rugosità/irregolarità superficiali

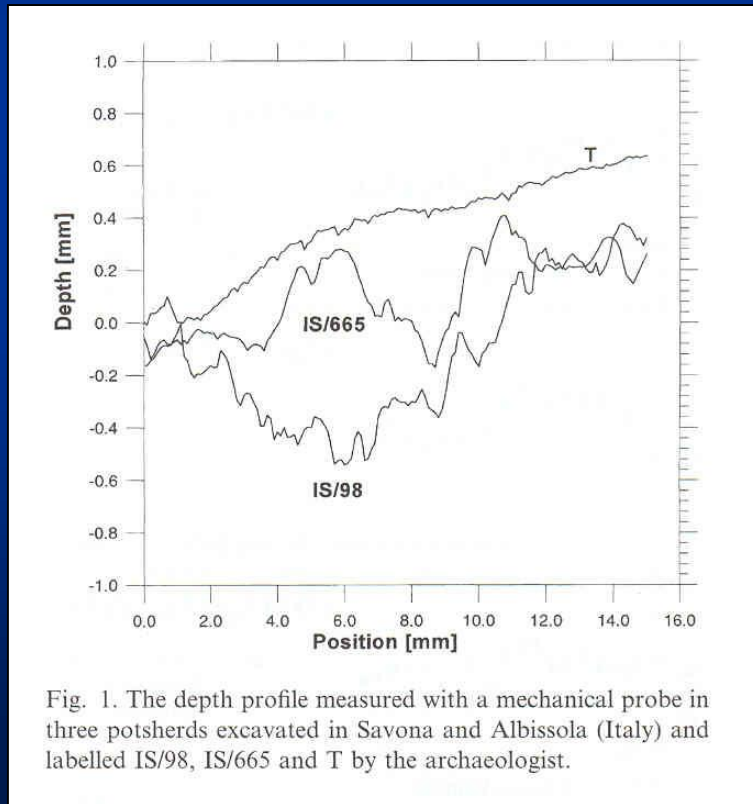
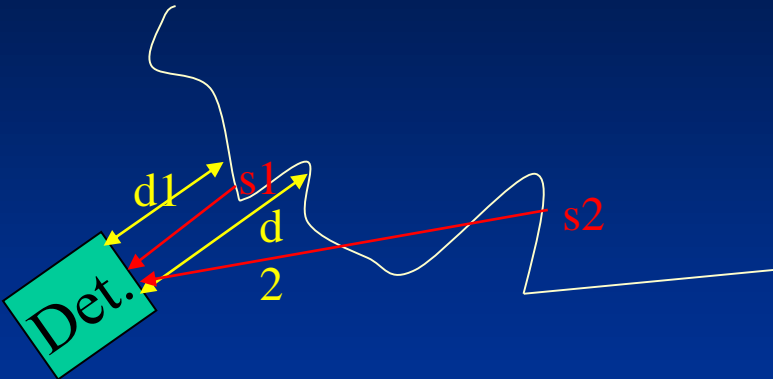
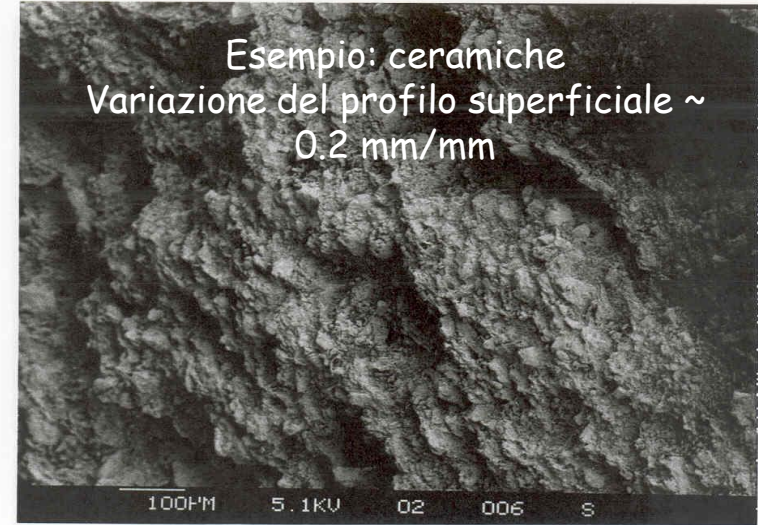


Fig. 1. The depth profile measured with a mechanical probe in three potsherds excavated in Savona and Albissola (Italy) and labelled IS/98, IS/665 and T by the archaeologist.

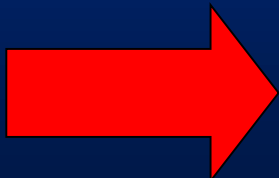




# Come si ottengono le concentrazioni con campioni spessi?

Si procede iterativamente...

1. Si irraggia il campione e si raccoglie lo spettro X
2. Si assume che i rapporti di concentrazione tra i diversi elementi siano gli stessi di quelli delle aree dei rispettivi picchi
3. Si usa questa composizione approssimata per calcolare gli effetti di perdita di energia del fascio, auto-attenuazione degli X e di Fluorescenza secondaria. (Includendo anche elementi leggeri quali l'Ossigeno)
4. Si confronta il risultato con lo spettro sperimentale e si ripete il passo 3 variando la composizione
5. Se possibile si controlla il risultato (o si calibra il metodo) analizzando un campione di composizione nota e simile a quello "incognito"



E' necessario un opportuno codice di calcolo

# Calibrazione dei metodi autoconsistenti con standard

## Misure autoconsistenti: Campioni spessi

**Problema 1.** Preparazione di standard molto complessa: **concentrazione nota** dell'elemento Z in una **matrice identica** a quella del campione incognito (= assorbimento X, = fluorescenza secondaria).

**Problema 2.** La misura di Q, raccolta in aria, è difficoltosa ed affetta da errori sistematici (ionizzazione secondaria, perdita verso le superfici metalliche,...).

### Procedura iterativa. Premesse

- ⇒ **Elementi non visibili** alla PIXE (O, C, N) si assumono **tutti legati ad elementi visibili** (Na-Pb) secondo rapporti stechiometrici noti; nessun elemento "nascosto" o suo composto è presente in forma libera (es. CO<sub>2</sub>, NO, CaCO<sub>3</sub>, Si).
- ⇒ La somma delle concentrazioni di tutti gli elementi (visibili e non) deve valere 1 (10<sup>6</sup> ppm, 100 %). Non conoscendo Q ci basterà **normalizzare ad 1** la somma delle concentrazioni ottenute.

### Procedura iterativa. Passo 1

- ? Date le yield  $N_x$  ( $x=1,n$ ) per gli  $n$  elementi visibili calcoliamo un valore di partenza per le concentrazioni trascurando il rallentamento degli e<sup>-</sup> e l'attenuazione degli X nel bersaglio (ipotesi di **bersaglio sottile**).

$$N_x = \frac{Q}{e} \frac{N_0}{A} \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_x) C_x \frac{s_t}{\cos \vartheta} \sigma_p(E_x, E_p) \Rightarrow C_x = N_x A \frac{1}{\varepsilon(E_x) \sigma_p(E_x, E_p)} \left( N_0 \frac{Q}{e} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{s_t}{\cos \vartheta} \right)^{-1}$$

Fattore comune, sparisce  
nella normalizzazione ad 1



# Calibrazione dei metodi autoconsistenti con standard

## Misure autoconsistenti: Campioni spessi

⇒ Noto il rapporto  $R_x$  fra gli  $N_o(x)$  atomi di ossigeno e gli  $N_e(x)$  atomi dell'elemento  $x$  associati nel legame ipotizzato e detti  $g_x, g_o(x)$  e  $g_t$  il peso dell'elemento, dell'ossigeno associato e totale del campione, si calcolano la concentrazione parziale di ossigeno  $C_o(x)$  portata da ciascun elemento e la concentrazione totale di ossigeno  $C_o$

$$C_x = \frac{g_x}{g_t} = \frac{N_e(x)A}{N_o g_t} \Rightarrow N_e(x) = \frac{N_o g_t C_x}{A}$$

Matrice di prova

$$C_o(x) = \frac{g_o(x)}{g_t} = \frac{N_o(x) \cdot 16}{N_o g_t} = \frac{R_x N_e(x) \cdot 16}{N_o g_t} = C_x R_x \frac{16}{A}$$

$$C_o = \sum_{x=1}^n C_x R_x \frac{16}{A} = 16 \left( N_o \frac{Q}{e} \frac{\Omega}{4\pi} \frac{s_t}{\cos\vartheta} \right)^{-1} \sum_{x=1}^n \frac{N_x R_x}{\varepsilon(E_x) \sigma_p(E_x, E_p)}$$

### Procedura iterativa. Passo 2

⇒ Dalla matrice di prova calcoliamo la  $S(E)$  degli  $e^-$  e il  $\mu$  degli  $X$  alle varie energie.

⇒ Date le yield  $N_x$  ( $x=1, n$ ) per gli  $n$  elementi visibili calcoliamo nuove concentrazioni dalla formula per bersagli spessi:

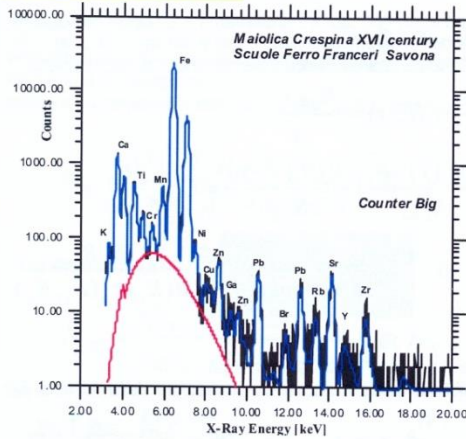
$$N_x = \frac{Q}{e} \frac{N_o}{A} \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_x) \frac{C_x}{\cos\theta} \int_{E_{iniz}}^0 \sigma_p(E_x, E_p) \frac{dE_p}{S(E_p)} e^{-\mu(E_x) \frac{\cos\vartheta}{\cos\phi} \int_{E_{iniz}}^{E_p} \frac{dT}{S(T)}}$$

### Procedura iterativa. Passo 3-n

⇒ Dalle nuove  $C_x$  ricalcoliamo  $C_o$  e, rinormalizzando le concentrazioni ad 1, una nuova matrice. Si procede finché le differenze fra due valori successivi delle concentrazioni sono al di sotto di un limite fissato (1% o meno) **per tutti gli elementi**. Convergenza al termine di **5-6 iterazioni**. Procedure di iterazione disponibili all'interno dei pacchetti software di analisi (GUPIX). Controllo possibile misurando lo spettro  $X$  di campioni di composizione nota (ad es. vetri standard) e calcolando iterativamente la composizione

# Due cose sugli spettri PIXE

## Trattamento dei dati



Lo spettro sperimentale tipico consiste di una serie di picchi, corrispondenti alle serie di righe dei diversi elementi contenuti nel campione, posti sopra ad un fondo la cui natura è stata abbondantemente discussa.

Sono diversi i pacchetti di analisi disponibili sul mercato (PIXAN, GUPIX, AXIL,...) per la deconvoluzione di spettri PIXE. Le procedure di analisi sono comunque **concettualmente simili**. Esaminiamo le procedure del software PIXAN. Si modella lo spettro con:

$$Y(E_i) = B(E_i) + K + \sum_{j,k} A_j R_{jk} G_{jk}(E_i)$$

dove  $Y$  è il numero di fotoni (yield) prodotto all'energia considerata,  $B$  è il fondo,  $K$  è una costante che riproduce il fondo ad energie elevate,

$A_j$  è l'altezza del **picco di riferimento** per l'elemento  $j$ , normalmente la riga  $K_\alpha$  per gli elementi leggeri dal Na allo Sr e la riga  $L_\alpha$  per gli elementi pesanti dall'Ag al Pb

$R_{jk}$  è la **matrice delle intensità** degli altri picchi dell'elemento  $j$

$G_{jk}$  è la **forma del picco** (gaussiana, lorentziana,...)

## Trattamento dei dati

$$B(E_i) = S \exp \left( \sum_{k=0}^N a_k (E_i - E_0)^k \right)$$

Il fondo può essere riprodotto da una funzione polinomiale dove  $S$  è un termine che tiene conto della curva di efficienza del rivelatore e dell'autoassorbimento nel campione. Il grado del polinomio e il punto di energia  $E_0$  rimangono fissati ad un valore scelto a priori (una scelta tipica è  $\frac{1}{2}$  dell'energia massima) mentre i coefficienti del polinomio sono ottimizzati dalla procedura di fit.

Qualora il fondo sia noto sperimentalmente può essere sottratto dallo spettro prima del fit

Si può pure ricorrere a processi iterativi per una determinazione empirica (non parametrizzata) del fondo dallo spettro totale. Si può infine sottrarre il fondo con un **filtro matematico** (GUPIX).

I picchi relativi alle righe osservate sono riprodotti da gaussiane corrette per una coda esponenziale alle basse energie e, nel caso di picchi vicini (quali ad esempio il doppietto  $K\alpha$   $K\beta$ ), per una funzione a gradino ( $D$ ). Normalmente sono sufficienti 7 parametri

$$G_{jk}(E_i) = \exp(-(E_i - \mu)^2 / 2\sigma^2) + p_5 \exp(p_6(E_i - \mu)) + p_7 D$$

$$\sigma = p_1 + p_2 E_{jk}$$

$$\mu = p_3 + p_4 E_{jk}$$



# Due cose sugli spettri PIXE

## Effetti spurii

I **picchi somma** sono dovuti al fatto che due impulsi relativi alle righe di maggior intensità possono combinarsi entro il **tempo risolutivo della catena elettronica**, che è finito, e simulare un evento ad energia pari alla somma dei due eventi che si sono combinati.

Il rate di conteggio di un picco somma  $N_{12}$  è legato al rate di conteggio dei singoli picchi  $N_1$  e  $N_2$  e al **tempo risolutivo  $\tau$  della catena elettronica**. Due impulsi distanti fra loro meno di  $\tau$  saranno letti come uno solo.

$$N_{12} = \tau \cdot N_1 \cdot N_2$$

I **picchi fuga** sono dovuti al fatto che un X di energia  $E_x > 1.740$  keV può creare una lacuna nella shell K di un atomo di Silicio del rivelatore. Ne risulterà l'emissione di un X di 1.740 keV (9.986 keV nel Germanio), il quale può fuggire dal volume attivo del rivelatore, simulando così un evento ad energia  $E = E_x - 1.740$  keV. Per X di bassa energia, che interagiscono più probabilmente vicini alla superficie del rivelatore il fenomeno dei picchi fuga è ben visibile.

Detto  $N_e$  il numero di conteggi nel picco fuga ed  $N_p$  il numero di conteggi nel picco corrispondente alla energia caratteristica osservata potremo calcolare l'importanza dell'effetto attraverso la:

$$\begin{aligned} f &= \frac{N_e}{N_e + N_p} = \frac{1}{2} \omega_K^{Si} \left( 1 - \frac{1}{J_K^{Si}} \right) \left[ 1 - \frac{\mu_{Si}(1.740)}{\mu_{Si}(E_x)} \ln \left( 1 + \frac{\mu_{Si}(E_x)}{\mu_{Si}(1.740)} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} 0.047 \left( 1 - \frac{1}{10.8} \right) \left[ 1 - \frac{\mu_{Si}(1.740)}{\mu_{Si}(E_x)} \ln \left( 1 + \frac{\mu_{Si}(E_x)}{\mu_{Si}(1.740)} \right) \right] \end{aligned}$$

# Caratteristiche della PIXE

È possibile l'analisi di **multi elementi contemporaneamente** con sensibilità dello stesso ordine di grandezza per la maggior parte di essi con **tempi di misura di pochi minuti**.

La sensibilità massima raggiungibile **10-100 ppm**, pur non elevata in assoluto, è tuttavia sufficiente per una vasta serie di problematiche **senza preparazione dei campioni**.

Si tratta di una **tecnica non distruttiva** in quanto il campione non viene sostanzialmente alterato durante l'esposizione.

Il **meccanismo** di eccitazione può essere **controllato** agendo sull'energia e sulla intensità del fascio di particelle primarie.

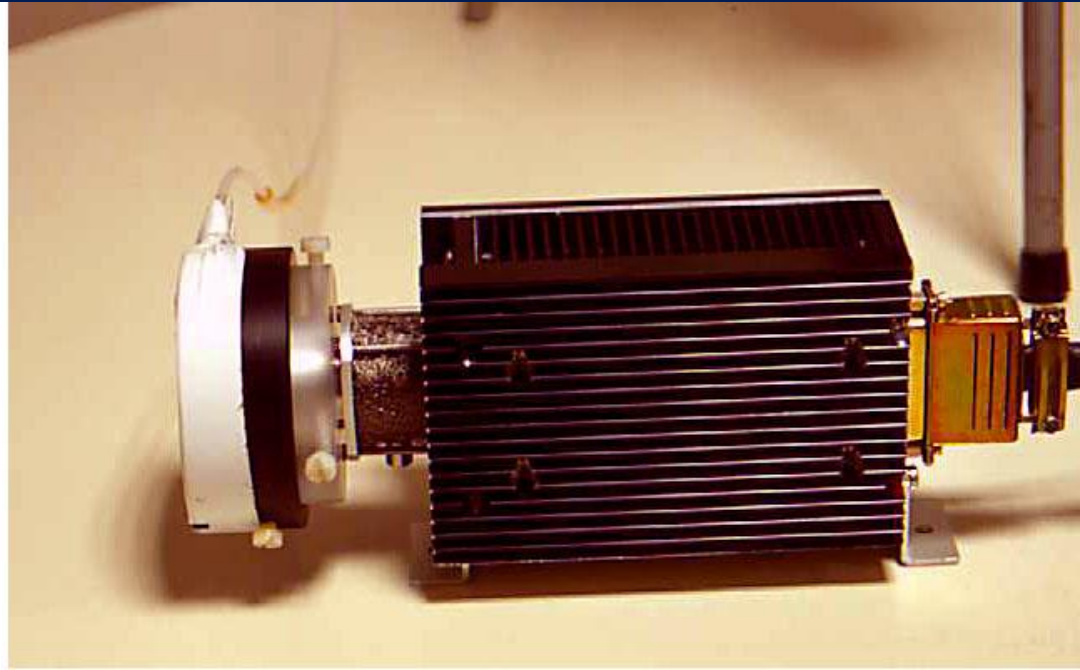
È possibile l'analisi di **minime quantità di materiale** arrivando con l'ausilio della microsonda protonica ( $\varnothing \sim 1\text{mm}$ ) a valori di grammi.

**La limitazione principale della PIXE sta nell'alto coefficiente di assorbimento dei raggi X prodotti da elementi leggeri ( $Z < 11$ )** La tecnica consente misure assolute con errori del **5-10%** e misure per comparazione con standard con accuratezze del **2-3%**.



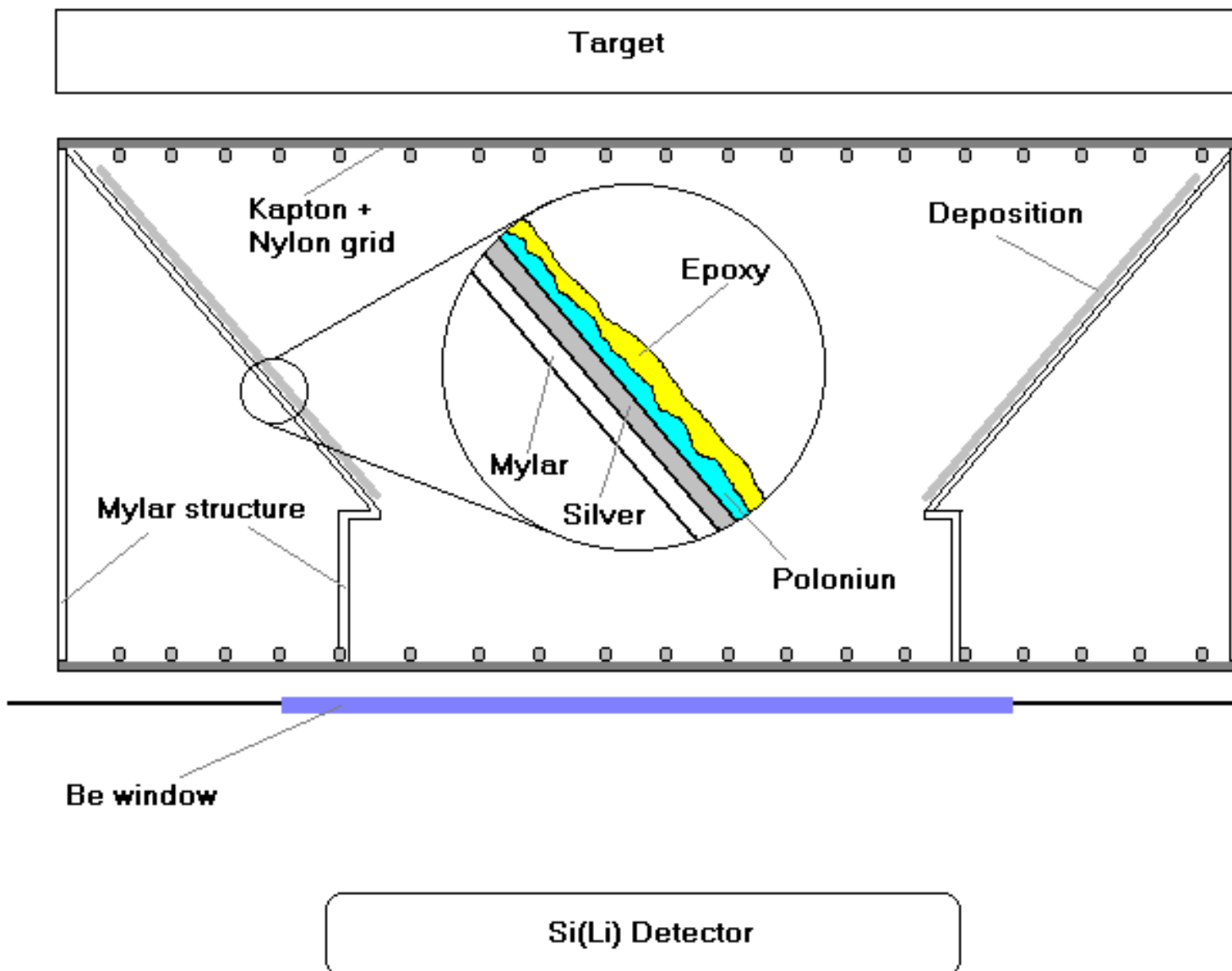


# $\alpha$ -PIXE portatile (INFN - LNS, Catania)



- **Source of  $^{210}\text{Po}$**
- **Energy of alpha particles 5.1 MeV**
- **Detector: Si drift (Kevek, assembled by EIS), area 5 mm<sup>2</sup>, Be window 8 microns; resolution 140 eV @ 5.9 KeV.**
- **He Flux 10 litres/minute**
- **Acquisition time 30-60 minutes depending on source activity.**
- **Detects from  $k\alpha$  line of Na up to  $k\alpha$  line of Cu and Zn, as well as L and M lines of high Z elements like Pb, Hg, As, Ag, Au, Sn.**

# $\alpha$ -PIXE con sorgente di $^{210}\text{Po}$



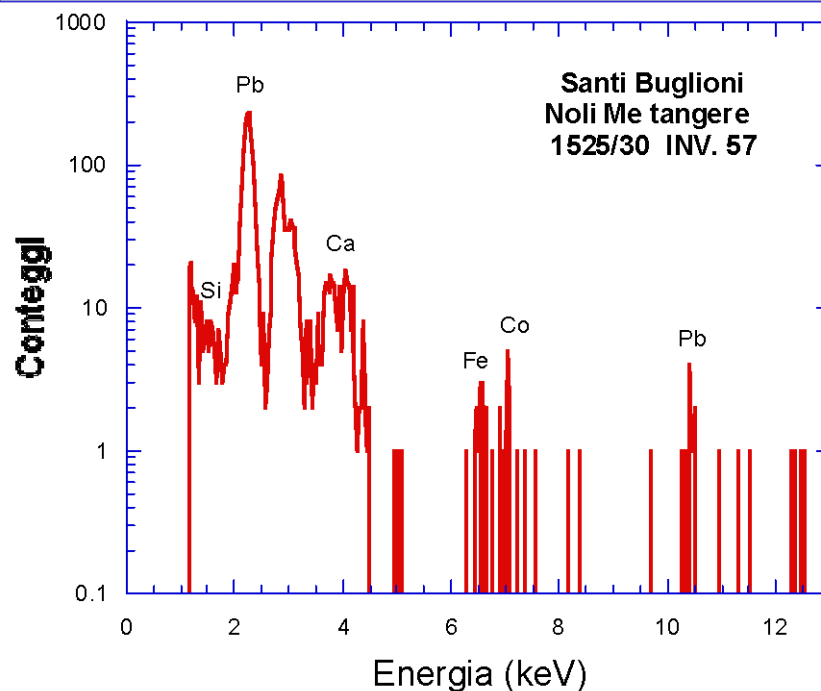
# $\alpha$ -PIXE portatile: al museo del Bargello



Tassi di conteggio ragionevoli  
nonostante il “piccolo” numero di  $\alpha$   
emesse

$$\alpha\text{-PIXE: } 1 \text{ mCi} = 3.7 \cdot 10^7 \alpha/\text{s}$$

$$\text{PIXE: } 10 \text{ pA} = 6 \cdot 10^7 \text{ p/s}$$



# Un ultimo problema...le tecniche IBA sono realmente non distruttive ?



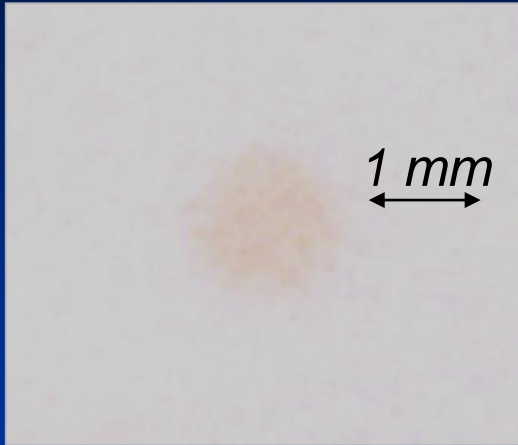
E' una questione fondamentale quando si analizzano opere intere di grande o enorme pregio!

Le particelle del fascio depositano la loro energia cinetica nel campione e quindi possono provocare un danno!

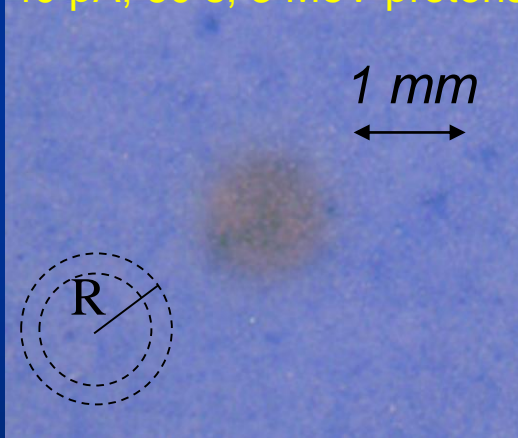
**Generalmente il Danno è  
proporzionale alla Dose = Energia  
depositata/massa**



# Il danno indotto dal fascio è temporaneo e controllabile



40 pA, 60 s, 3 MeV protons



Formazione di macchie marroni nei punti colpiti dal fascio



Sono necessarie relazioni quantitative tra danno e parametri del fascio: corrente, densità di corrente, carica totale

Misura delle 3 coordinate colorimetriche cieLab in anelli concentrici attorno alla macchia.

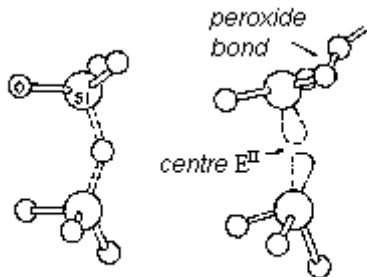
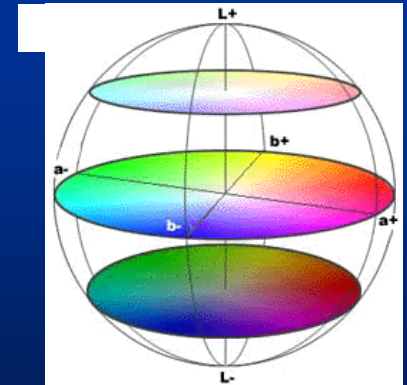
**variazione cromatica:**

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

**L** luminosità da 0 a 100

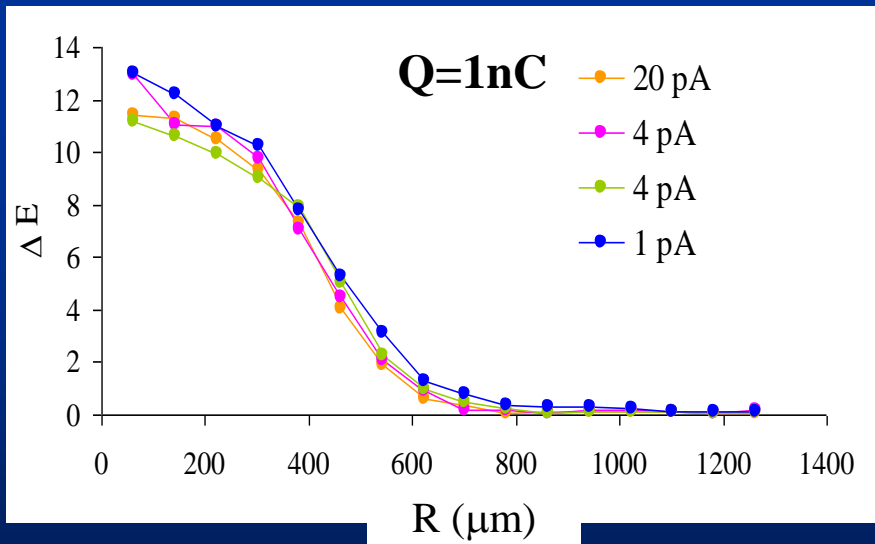
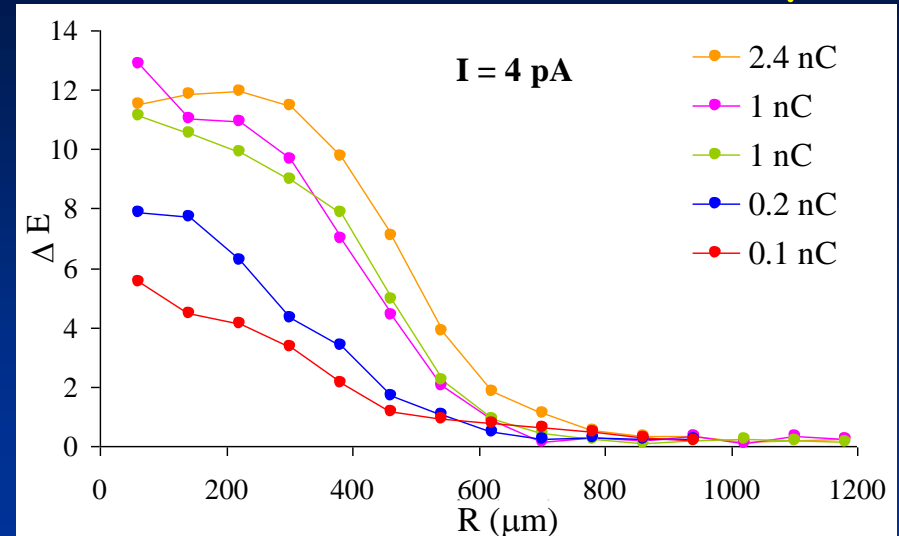
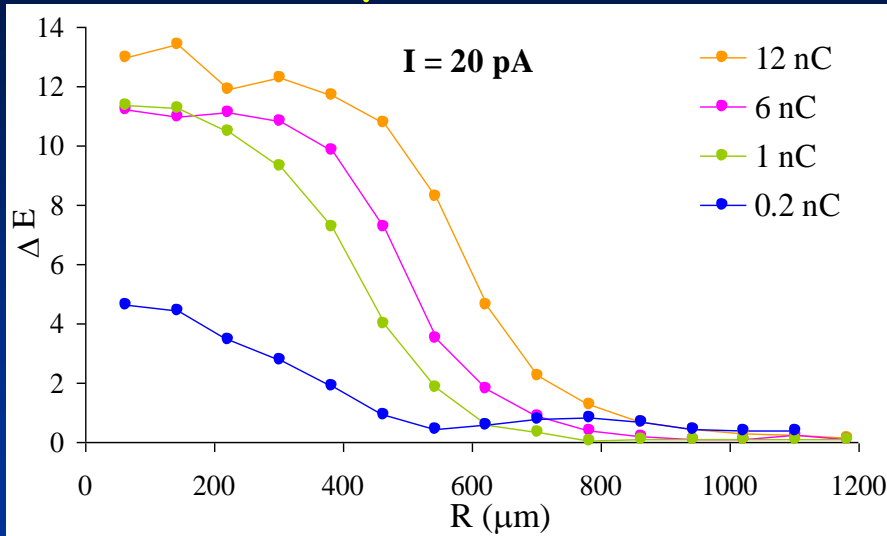
**a** bilancio rosso-verde

**b** bilancio giallo-blu





# Il danno dipende dalla carica totale e dal colore del campione



La massima variazione cromatica  $\Delta E_{\max}$  aumenta con la Dose fino a 1 nC, quindi satura

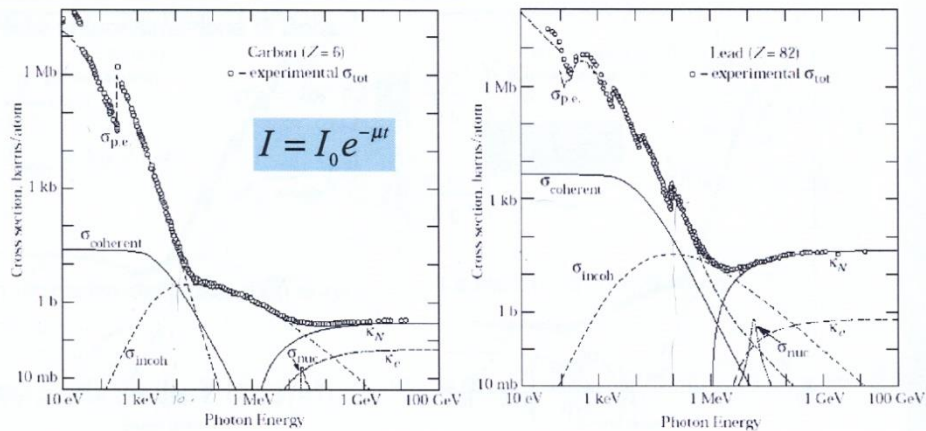
L'ampiezza della zona danneggiata aumenta con la Dose a causa degli aloni del fascio

Il danno dipende solo dalla dose e non dalla corrente del fascio

**Vetrina ceramica bianca**

# Ma serve proprio un fascio di ioni ?

## Interazione dei fotoni con la materia

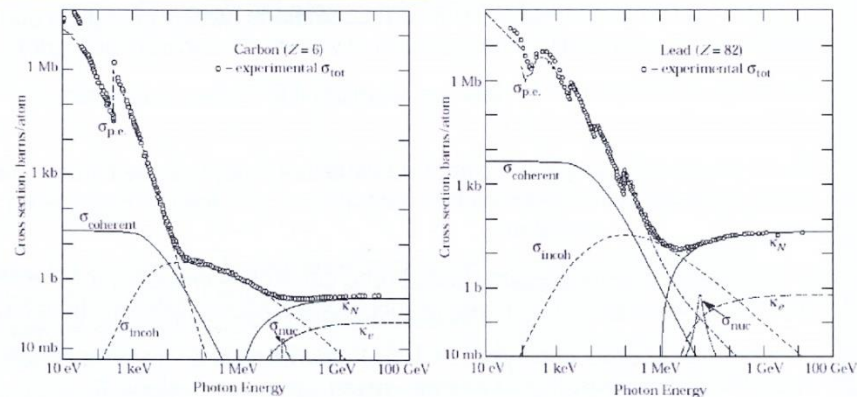


**Effetto fotoelettrico:** un atomo assorbe il fotone ed emette un elettrone. L'atomo transisce ad uno stato eccitato e ritorna allo stato fondamentale per emissione Auger o di fluorescenza X.

**Scattering coerente** (Rayleigh): il fotone è deflesso dall'atomo senza perdita di energia. L'atomo non è ionizzato e neppure eccitato.

L'interazione, fino a qualche decina di keV è dominata dall'effetto fotoelettrico, anche lo scattering coerente alla Rayleigh non è trascurabile

## Interazione dei fotoni con la materia



**Scattering Compton** (incoerente): il fotone è scatterato da un elettrone atomico con trasferimento di energia e impulso all'elettrone sufficiente a portarlo nel continuo.

Produzione di coppie: nel campo di una particella carica (un nuc leo) viene creata una coppia positrone elettrone. L'elettrone produce ionizzazione e bremmstrahlung lungo la sua traiettoria; il positrone sarà alla fine annichilat o.

# Focus sull'effetto fotoelettrico

## Effetto fotoelettrico

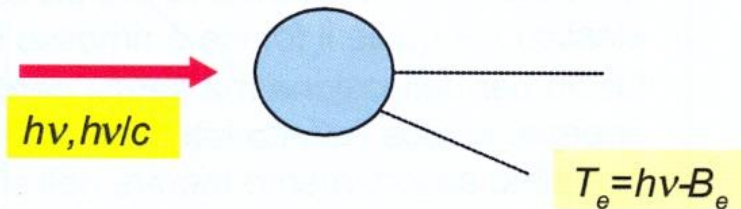
L'effetto fotoelettrico riguarda esclusivamente elettroni legati ad un atomo con energia di legame  $B_e$ . Infatti non può avvenire su un elettrone libero in quanto

$$T_e = h\nu - \frac{h\nu}{c} = p$$

$$pc = \sqrt{(2m_e c^2 + T_e)T_e} = h\nu$$

$$\cancel{(h\nu)^2} = (2m_e c^2 + T_e)T_e = 2m_e c^2 T_e + \cancel{T_e^2}$$

è impossibile conservare energia e momento se non in presenza dell'atomo. La probabilità di assorbimento è tanto maggiore quanto più l'elettrone è legato (meno libero) con energia di legame  $B_e$ .



A basse energie di fotone l'elettrone tende ad essere emesso a  $90^\circ$  rispetto alla direzione del fotone. Crescendo l'energia la direzione preferenziale di emissione si avvicina a quella del fotone incidente. **IDEM** per Compton

Il processo può essere visto come l'assorbimento del fotone da parte dell'atomo e la emissione da parte di questo di un elettrone ad angolo  $\theta$  (non legato all'energia) ed energia  $T = h\nu - B_e$ .

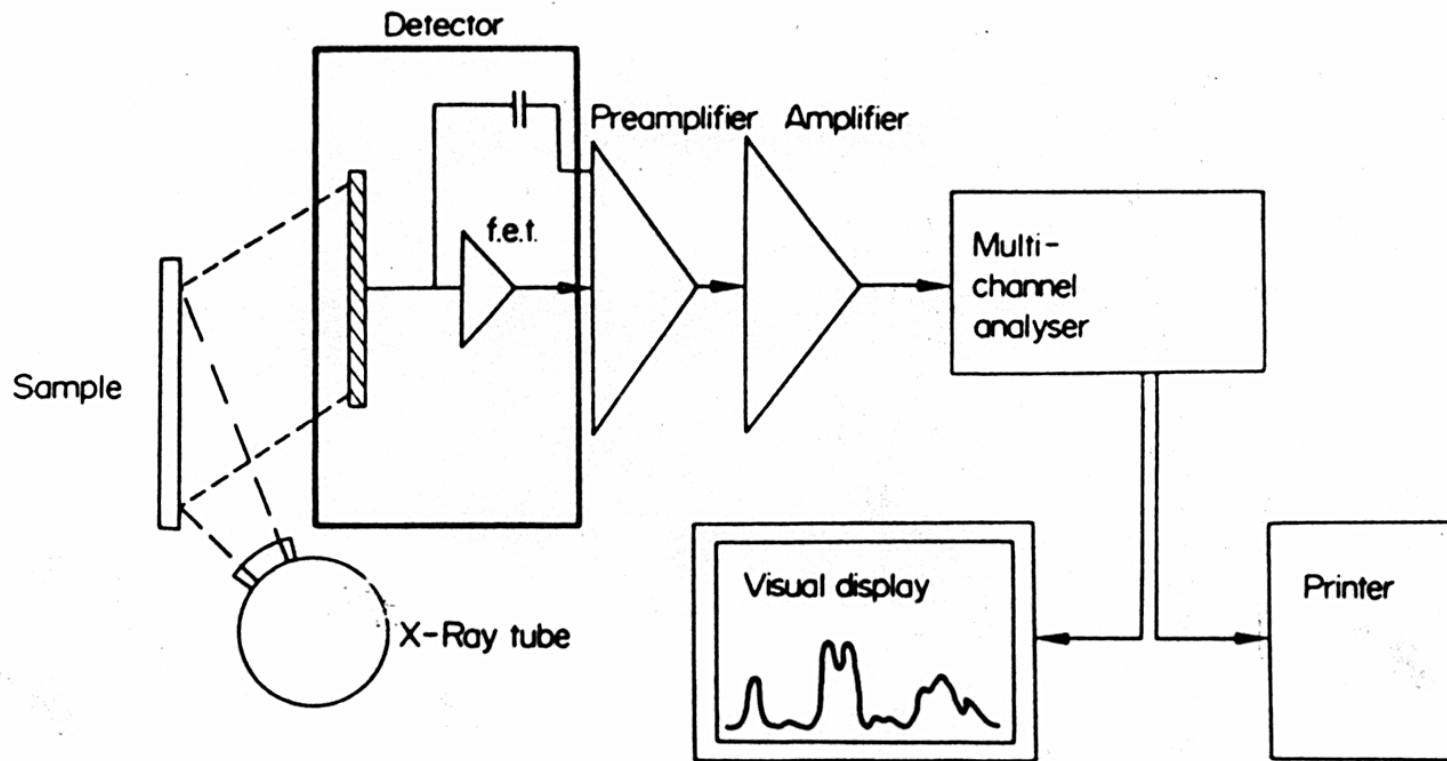
Quasi tutto l'assorbimento (80%) avviene sulla shell K

$$E = T_e + m_e c^2$$

$$E^2 = T_e^2 + m_e^2 c^4 + 2m_e c^2 T_e = p^2 c^2 + m_e^2 c^4$$

$$\sigma_{\text{fot}} \approx \frac{5}{4} \sigma_k$$

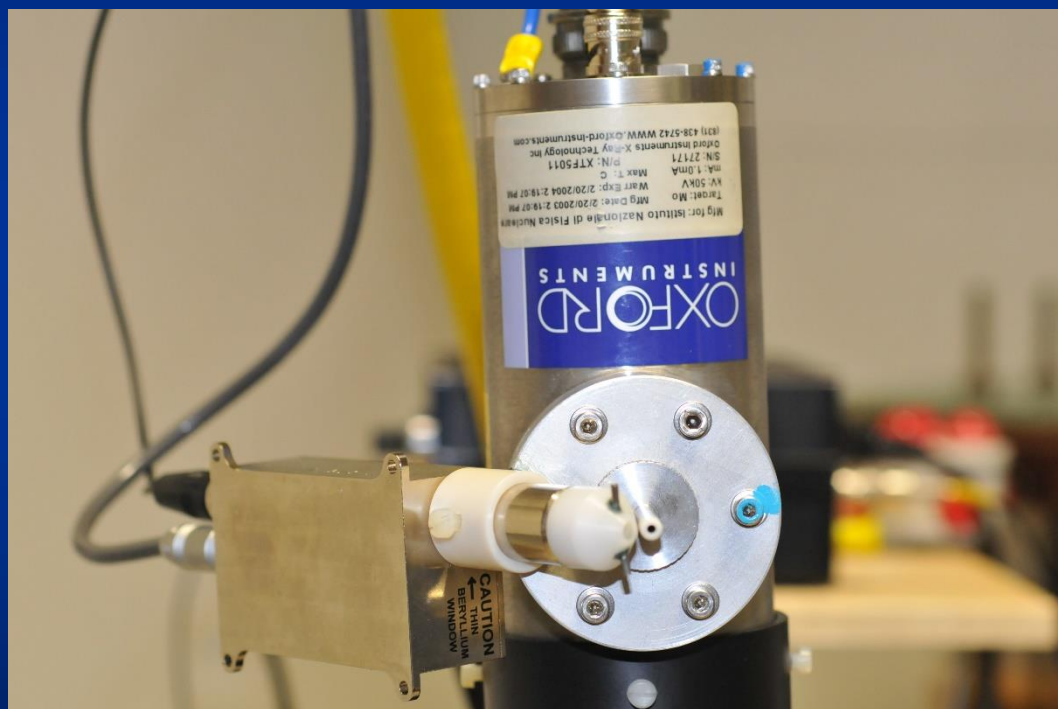
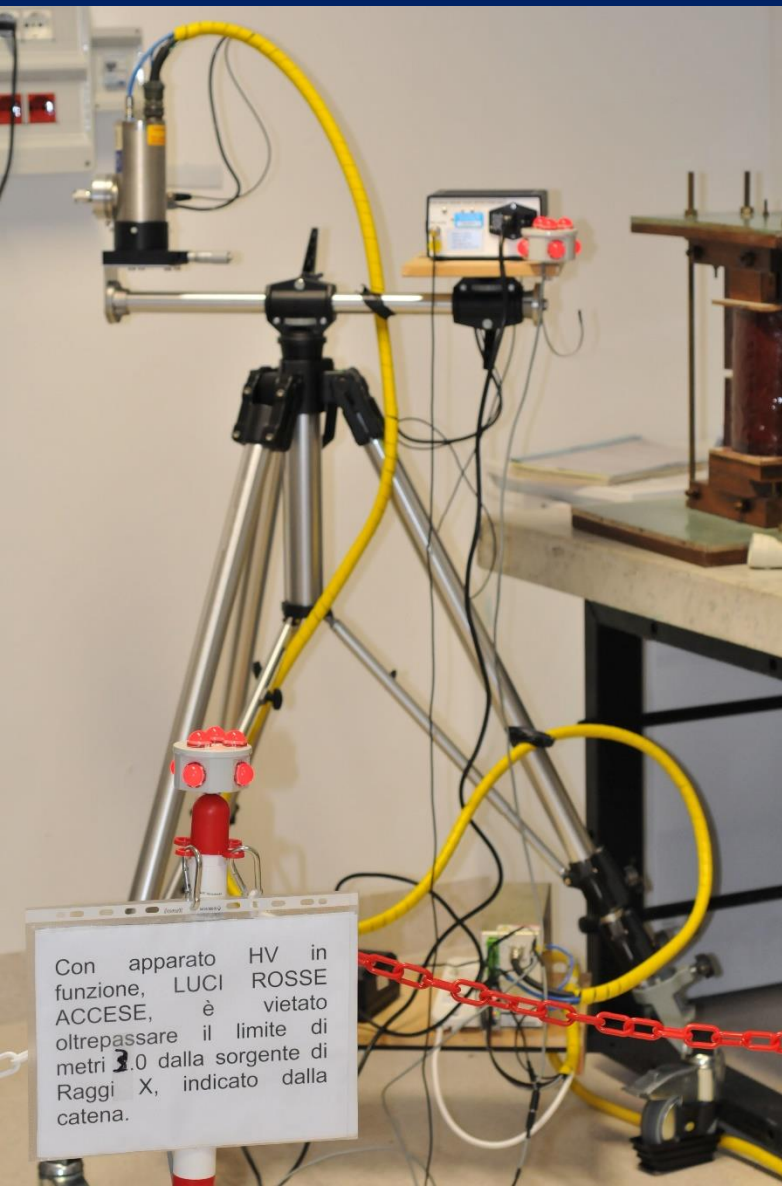
# Schema di un sistema ED-XRF



The energy dispersion spectrometer



# Apparati ED-XRF

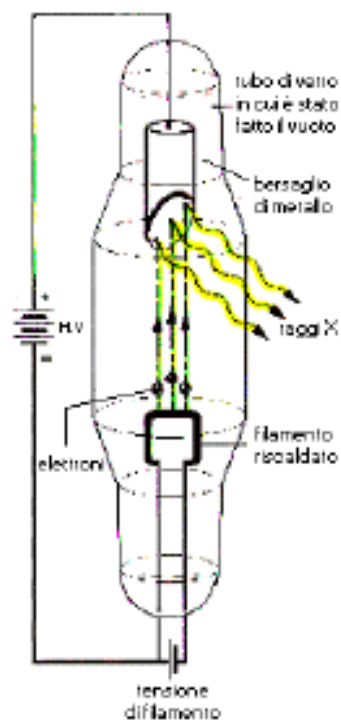




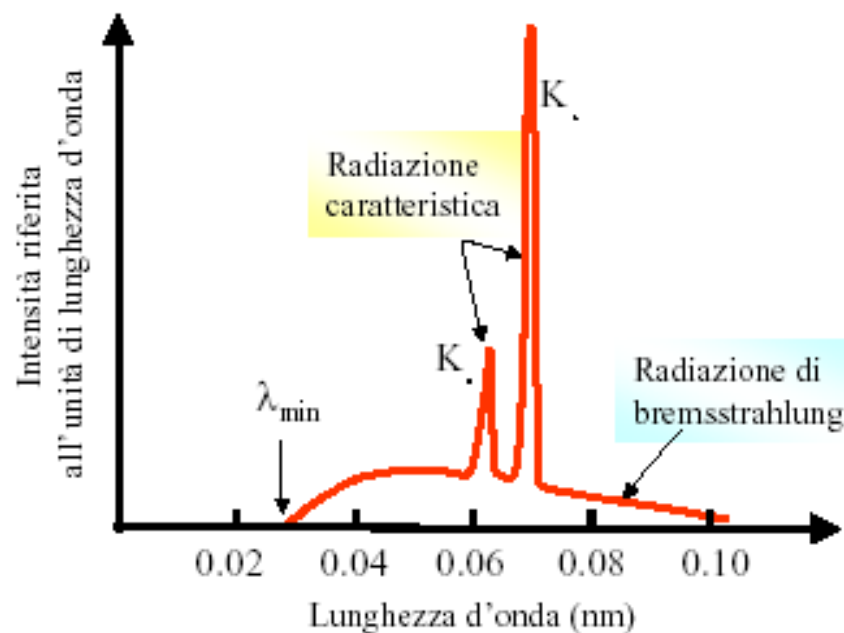
ED2000 ( $I_{max} = 1 \text{ mA}$ ,  $V_{max} = 50 \text{ kV}$ ) anodo in Ag  
Oxford Instruments.



# Produzione di raggi X



Tubo di raggi X



$$E_e = eV$$

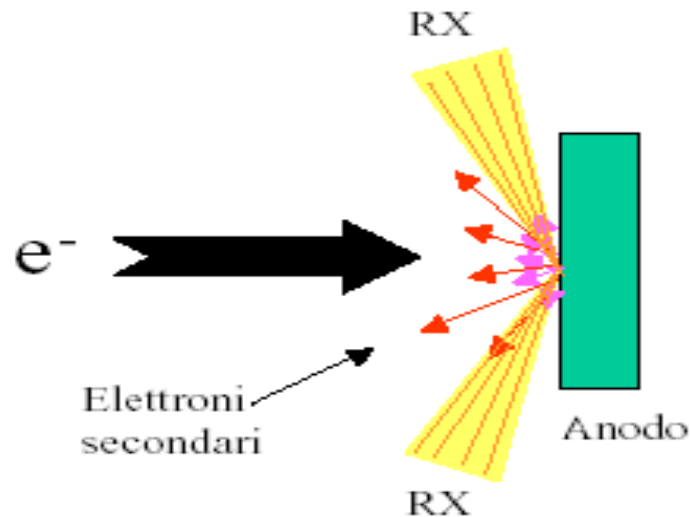
$$E_e = \frac{hc}{\lambda_0}$$



$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12.39}{V}$$

# Produzione di raggi

A seguito dell'interazione degli elettroni primari con l'anodo si verificano i seguenti fenomeni:



1. Elettroni retrodiffusi. Il loro numero è maggiore per anodi costituiti da atomi pesanti.

2. Interazione con gli el. più esterni degli atomi dell'anodo e con il plasma (gas degli el. che permea un metallo).

Molti di questi el. fuoriescono dal catodo come el. secondari a bassa energia (10 -100 eV).

La maggior parte degli el. che non sono retrodiffusi subisce questa sorte.

3. Interazione con elettroni più interni degli atomi dell'anodo. **Produzione delle righe caratteristiche**. La probabilità di questo processo è molto più bassa rispetto al processo n. 2.

4. Diffusione elastica nel campo coulombiano in prossimità dei nuclei dell'anodo

5. Diffusione anelastica nel campo coulombiano in prossimità dei nuclei dell'anodo.

Alle tipiche tensioni dell'anodo, solo lo 0.5 - 1% degli elettroni primari subisce questo processo. **Produzione dello spettro continuo**.



# Tubi a raggi X: scelta dell'anodo

## Radiazione primaria: Tubo a raggi X

Materiale Anodo (Z)	Riga	Energia [keV]	Tensione Anodo * [kV]	Yield di X [X/e <sup>-</sup> ·sr]
Cr 24	K	5.4	18	2.0·10 <sup>-4</sup>
Cu 29	K	8.0	27	2.2·10 <sup>-4</sup>
Mo 42	K	17.4	60	2.2·10 <sup>-4</sup>
Rh 45	K	20.1	66	2.3·10 <sup>-4</sup>
Ag 47	K	22.1	75	2.4·10 <sup>-4</sup>
W 74	L	8.4 9.7	30	1.5·10 <sup>-4</sup>
Au 79	L	9.7 11.4	40	1.5·10 <sup>-4</sup>

- La scelta di  $V \sim 3 \cdot E_{abs}(K,L)$  è raccomandata quando si vuole che le righe caratteristiche siano la sorgente di eccitazione dominante.
- Per energie più basse l'intensità varia come  $I=K \cdot V^{1.5}$
- Per energie molto più alte del valore raccomandato il range degli elettroni è tale che si produce un assorbimento eccessivo della radiazione X
- Nel caso di bersaglio secondario l'intensità varia grossolanamente come  $I=K \cdot V^2$
- *Un tubo raffreddato ad aria che porta 1mA a 50kV produce un'intensità equivalente a quella di una sorgente da  $2 \cdot 10^{13}Bq$*

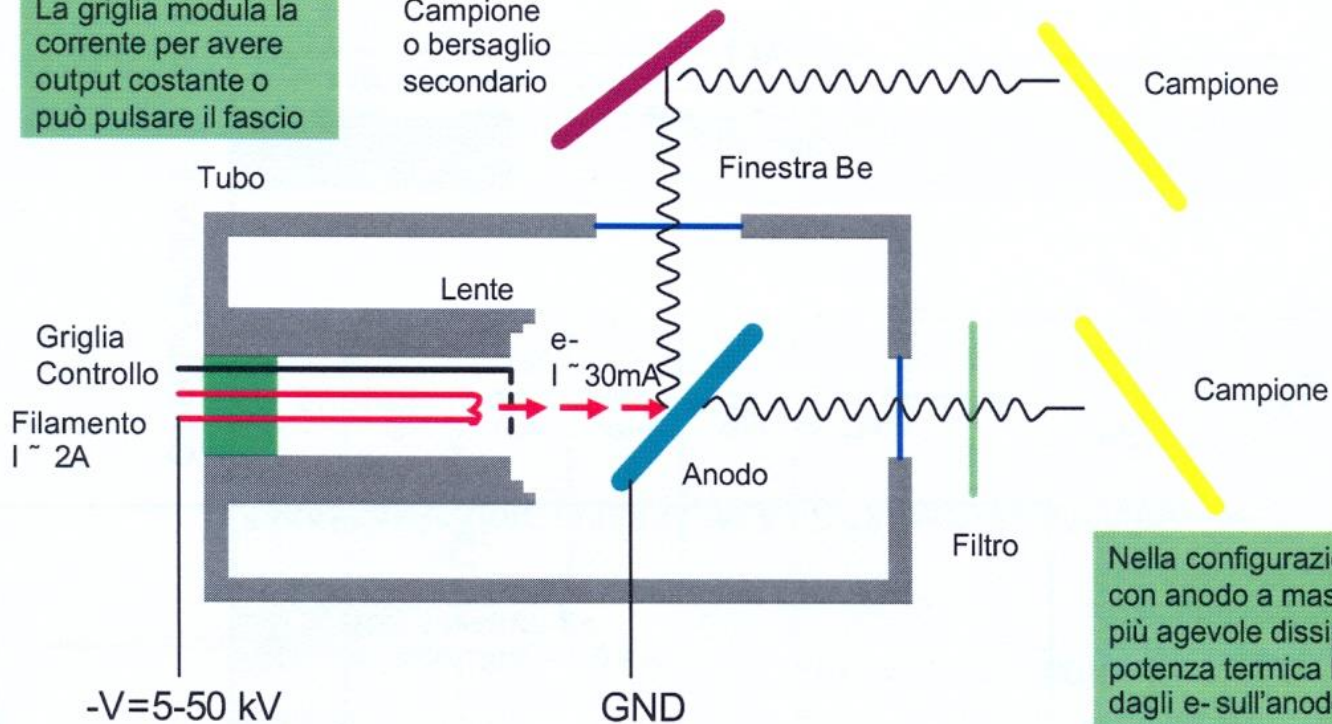


# Filtri, anodo secondario e tubi multi-anodici

## Radiazione primaria: Tubo a raggi X

La griglia modula la corrente per avere output costante o può pulsare il fascio

Campione o bersaglio secondario



Nella configurazione con anodo a massa è più agevole dissipare la potenza termica liberata dagli e- sull'anodo

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

In un tubo a vuoto (di vetro e di metallo e ceramica) sono prodotti elettroni per effetto **termoionico** su un **filamento**, accelerati da un potenziale tipicamente di 5-50 kV verso l'anodo metallico con **foccheggiamento elettrostatico** e controllo della corrente con **griglia**. L'interazione con l'anodo produce X continui per BS cui sono sovrapposte le righe caratteristiche dell'elemento di cui è costituito l'anodo. Una **finestra di Berillio** sottile ( $8-25 \mu\text{m}$ ) fa uscire gli X verso il campione o un **bersaglio secondario**. Eventualmente sono aggiunti filtri per modificare lo spettro primario.

# Sistemi con sorgenti radioattive

## Radiazione primaria: I radioisotopi

Isotopo	Emivita [y]	Energia [keV]	R [X/decay]
<sup>55</sup> Fe	2.7	5.898 6.490 (MnK)	0.28
<sup>238</sup> Pu	88	13.638 - 20.163 (U L)	0.13
<sup>244</sup> Cm	17.8	14.247 - 21.401 (Pu L)	0.08
<sup>109</sup> Cd	1.3	22.162 21.988 24.942 (Ag K)	0.545 0.289 0.137 88
<sup>125</sup> I	0.16	27.471 30.993 (Te K)	1.38 0.07
<sup>241</sup> Am	433	13.9 59.5	0.43 0.36
<sup>153</sup> Gd	0.66	41.529 47.027 (Eu K)	1.10 0.30 0.23
<sup>57</sup> Co	0.74	122 136	0.86 0.11
<sup>133</sup> Ba	10.3	81 276 303 356 384	0.34 0.07 0.18 0.62 0.09
<sup>137</sup> Cs	30.2	662	0.85

$$I_x \left[ \frac{X}{s} \right] = A [\text{Bq}] \cdot R \left[ \frac{X}{\text{decay}} \right] \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$$

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

## Sistema XRF portatile



- 1) Testina XRF- #3 <sup>109</sup>Cd (Ex=22.1 keV) + #3 <sup>55</sup>Fe (Ex=5.9 keV) selezionabili in alternativa. Le sorgenti sono disposte in una geometria a tronco di cono. L'attività complessiva della testina è inferiore ai 15 µCi, limite fissato dalla legge per le attività in situ. Mediante <sup>109</sup>Cd si eccitano efficientemente le righe K di elementi di medio numero atomico e le L di quelli più pesanti.
- 2) Rivelatore HPGe ORTEC Mod. IGLET-X. Risoluzione 140 eV a 5.9 keV. Be window 13 mm. Diametro attivo 11 mm, spessore cristallo 10 mm. Raffreddamento ad azoto
- 3) Sistema di acquisizione portatile NOMAD PLUS ORTEC con adc, amplificatore e multicanale.

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

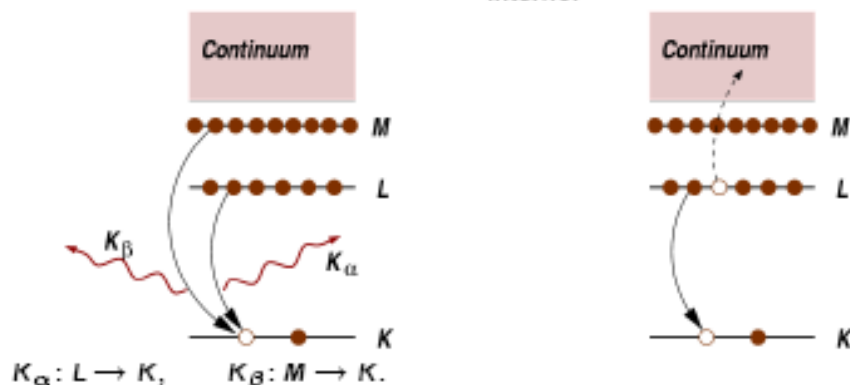
# Emissione di raggi X caratteristici

## Raggi X di fluorescenza

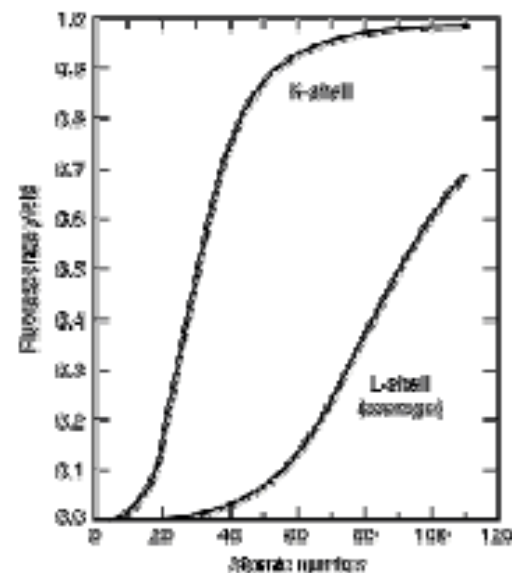
Dopo l'assorbimento del fotone X per effetto fotoelettrico l'atomo eccitato si rilassa allo stato fondamentale: un secondo elettrone più esterno può riempire la lacuna liberando o un **fotone X di fluorescenza** o un **elettrone Auger**.

**Fluorescenza X:** fotone di energia pari al salto di livello elettronico.

**Effetto Auger:** elettrone secondario verso il continuum da un altro livello elettronico interno.



la fluorescenza X avviene ad energie discrete e caratteristiche della specie atomica assorbente => può essere usata per il riconoscimento elementare



Fluorescence yields for K and L shells for  $5 \leq Z \leq 110$ . The plotted curve for the L shell represents an average of  $L_1$ ,  $L_2$ , and  $L_3$  effective yields.

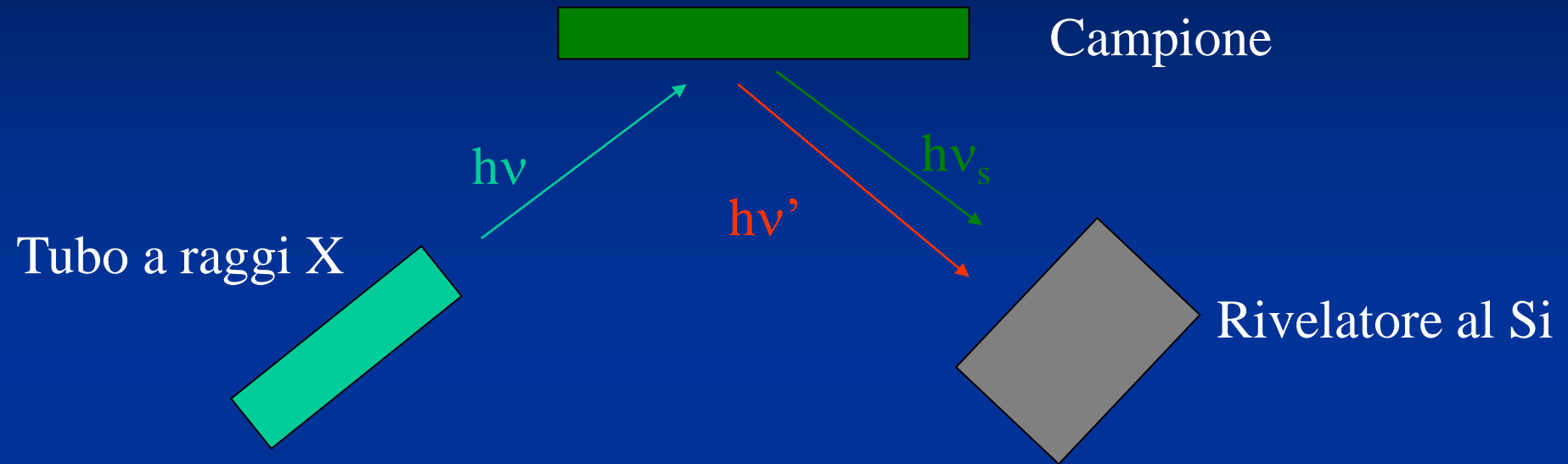
M. O. Krause, "Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 307 (1979).

M. O. Krause and J. H. Oliver, "Natural Widths of Atomic K and L Levels,  $K\gamma$  X-Ray Lines and Several  $KLL$  Auger Lines," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 329 (1979).

La resa di fluorescenza è la stessa già definita per la PIXE

La Probabilità di creazione della lacuna per effetto fotoelettrico dipende dalla forma dello spettro X primario ed è difficile da calcolare: va misurata caso per caso

# Segnale e fondo



Sia  $h\nu'$  che  $h\nu_s$  possono essere completamente assorbiti dal rivelatore o subire una diffusione Rayleigh o Compton producendo un segnale a spettro continuo  $\rightarrow$  il contributo di  $h\nu'$  forma il fondo (nota: fissato  $h\nu$  anche  $h\nu'$  é comunque monocromatico perché l'angolo di diffusione verso il rivelatore é fissato)



# La diffusione coerente

## Diffusione Rayleigh

È il processo nel quale i fotoni sono diffusi da elettroni atomici legati ma l'atomo non è né ionizzato né eccitato. I fotoni incidenti sono diffusi senza cambio di energia (frequenza) e con uno sfasamento fra le onde incidenti e diffuse. La intensità della radiazione diffusa da un atomo è ottenuta sommando le ampiezze della radiazione diffusa coerentemente da ciascun elettrone atomico. La coerenza si estende a tutti gli elettroni atomici. L'interferenza fra le singole onde è costruttiva se la variazione di fase sulla dimensione atomica (il diametro  $d$ ) è inferiore a  $1/2\lambda$ .

$$\frac{4\pi}{\lambda} r_a \sin \frac{\vartheta}{2} < 1$$

Condizione di coerenza

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2 \theta) \cdot |F(x, Z)|^2 \quad \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{at. sr}} \right]$$

$$F(x, Z) = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r \frac{\sin \left[ \frac{4\pi}{\lambda} r \sin \frac{\vartheta}{2} \right]}{\frac{4\pi}{\lambda} r \sin \frac{\vartheta}{2}} dr$$

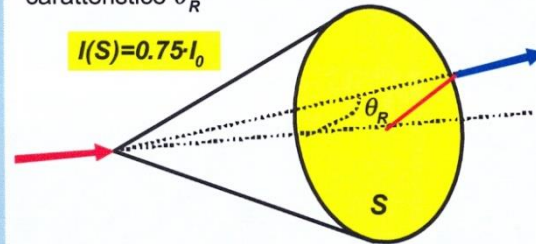
F fattore di forma atomico  
 $\rho$  densità totale degli elettroni  
 $r$  distanza dal nucleo

$$\sigma_R = \frac{1}{2} r_0^2 \int_{-1}^1 (1 + \cos^2 \theta) \cdot |F(x, Z)|^2 \cdot 2\pi \cdot d(\cos \vartheta) \quad \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{at.}} \right]$$

$$\ln \sigma_R = \sum_{i=0}^3 A_i \{ \ln(h\nu [\text{keV}]) \}^i$$

## Diffusione Rayleigh

La distribuzione in angolo dei fotoni Rayleigh può essere stimata dando un angolo caratteristico  $\theta_R$



$$\vartheta_R = 2 \arcsin \frac{0.0133 \cdot Z^{1/3}}{E[\text{MeV}]}$$

a 50 keV	(Si)	$\vartheta_R = 78^\circ$
a 200 keV	(Si)	$\vartheta_R = 18^\circ$
a 50 keV	(Fe)	$\vartheta_R = 104^\circ$
a 200 keV	(Fe)	$\vartheta_R = 22^\circ$

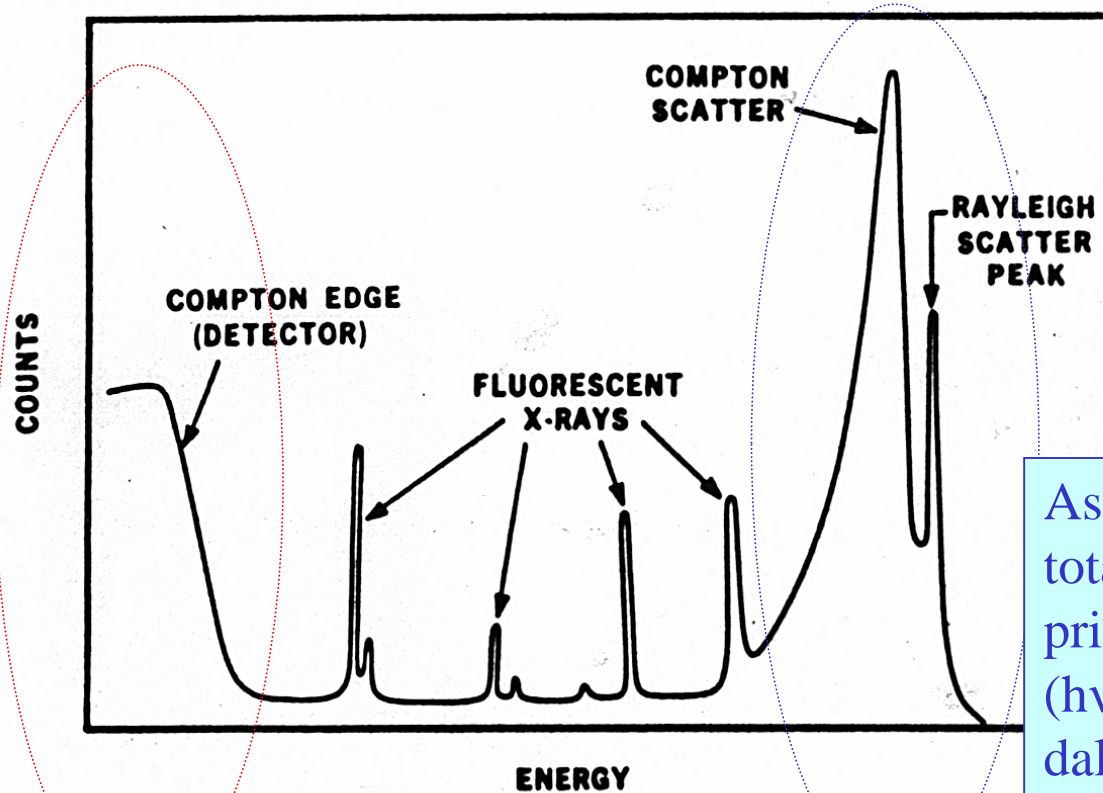
Ad alta energia di fotone lo scattering Rayleigh è confinato agli angoli in avanti. A bassa energia la distribuzione si allarga e cresce con  $Z$ .

Se consideriamo i casi in cui la diffusione è prevalentemente in avanti allora la sezione d'urto è governata dal fattore di forma ed il contributo, che cresce con  $Z^2$  diventa importante

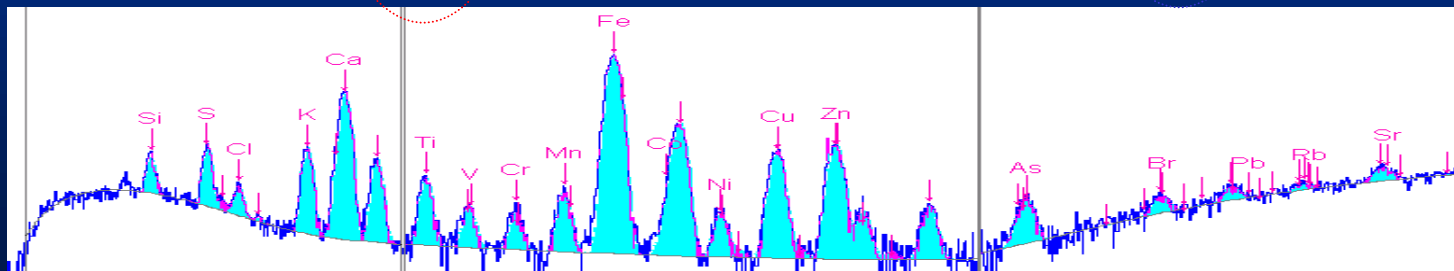
$$|F(x, Z)|^2 \approx Z^2$$

# Forma dello spettro

Spalla Compton  
prodotta  
dall'interazione  
degli X primari  
( $h\nu'$ ) nel rivelatore



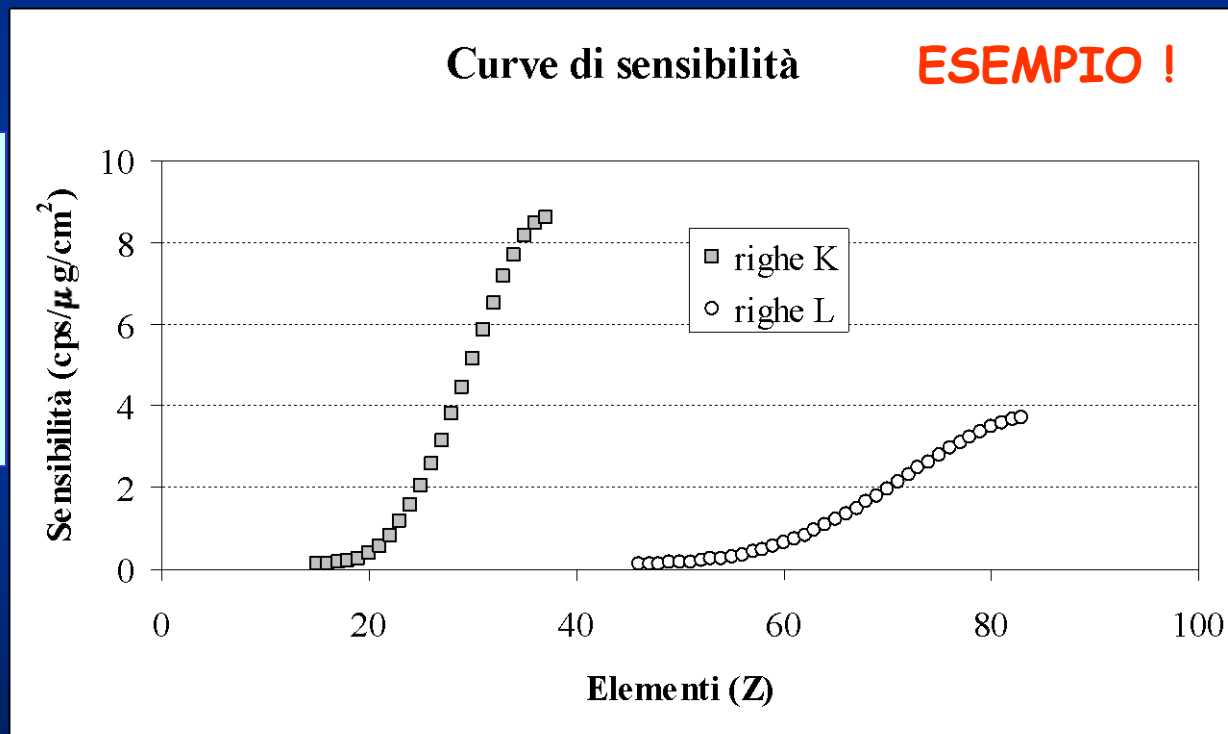
Assorbimento  
totale degli X  
primari  
( $h\nu'$ ) diffusi  
dal campione



# Esecuzione della misura

Per ogni tipo di campione occorre individuare le condizioni (HV del tubo X) che producono il miglior rapporto S/B. Nei sistemi ED-XRF normalmente il rivelatore è unico e se si vuole misurare nel modo più completo possibile la composizione di un campione la misura viene ripetuta in diverse condizioni (solitamente non più di tre) per ottimizzare la risposta per gruppi di elementi (leggeri, medie pesanti).

Se il campione può essere considerato sottile l'analisi quantitativa si esegue ottenendo curve di sensibilità per ciascun elemento con campioni di composizione nota (standard) irraggiati nelle stesse condizioni.

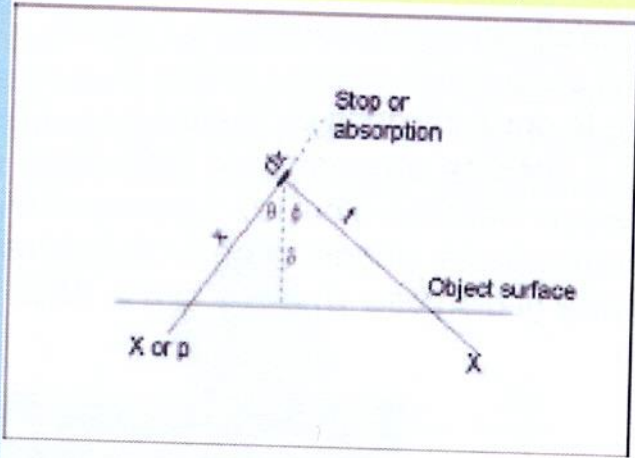


$$S_i \left( \frac{\text{conteggi}}{\text{tempo} \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}} \right) = \frac{\text{Area picco elemento "i"}}{\text{tempo} \cdot \text{concentrazione elemento "i" nello standard}}$$



# Campioni spessi

## Produzione di X nella X-ray Fluorescence



Consideriamo il caso più generale possibile in cui un fascio di X che contenga prima di entrare nel campione  $I_0(E_x)dE_x$  fotoni di energia compresa fra  $E_x$  ed  $E_x+dE_x$  arrivi a profondità  $\delta$  e produca la riga  $j$  caratteristica dell'elemento Z all'energia  $E_{zj}$  nel successivo spessore infinitesimo  $dx$ . Siano  $d\Omega_x$  l'angolo solido entro il quale giungono al campione gli X primari e  $d\Omega_z$  l'angolo solido entro il quale giungono al rivelatore gli X caratteristici di Z

Il contributo dello spessore  $dx$  alla yield  $Y_{zj}$  della riga j dell'elemento Z sarà:

$$\begin{aligned}
 Y_{zj}|_{dx} &= I_0(E_x)dE_x \cdot e^{-\mu_M(E_x)\frac{\rho\delta}{\cos\vartheta}} \frac{d\Omega_x d\Omega_z}{4\pi 4\pi} \epsilon(E_{zj}) \frac{N_0 \rho}{A} w_z dx \sigma_{prod}(E_{zj}, E_x) \cdot e^{-\mu_M(E_{zj})\frac{\rho\delta}{\cos\varphi}} = \\
 &= I_0(E_x)dE_x \cdot e^{-\mu_M(E_x)\frac{\rho\delta}{\cos\vartheta}} \frac{d\Omega_x d\Omega_z}{4\pi 4\pi} \epsilon(E_{zj}) w_z \rho \frac{d\delta}{\cos\vartheta} \tau_z^{FE}(E_x) f_{i,z} \omega(i,Z) k(E_{zj}) \cdot e^{-\mu_M(E_{zj})\frac{\rho\delta}{\cos\varphi}}
 \end{aligned}$$

Attenuazione degli X primari dopo spessore  $\delta$

Efficienza del rivelatore

% in peso di Z

Attenuazione degli X caratteristici dopo spessore  $\delta$

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

Coefficiente di assorbimento di massa all'energia  $E_x$  per effetto fotoelettrico dell'elemento Z

Probabilità di ionizzazione della shell  $i$  in Z

Prodotto di fluorescenza della shell  $i$  in Z

Branching ratio della riga  $E_{zj}$



# Campioni spessi

## Produzione di X nella X-ray Fluorescence

Se vogliamo la yield della riga  $E_{Zj}$  considerando la totalità del bersaglio che abbia spessore  $D$  e la totalità dello spettro incidente dovremo integrare in energia fra la energia dell'absorption edge  $E_{abs}$  della shell  $i$  e l'energia massima  $E_{max}$  dello spettro continuo, nonché in spessore fra 0 e  $D$ . Infine dovremmo tenere conto anche del fatto che gli angoli solidi  $d\Omega_Z$  e  $d\Omega_X$  sono finiti e non infinitesimi.

$$Y_{Zj} = \frac{d\Omega_X d\Omega_Z}{4\pi 4\pi} \varepsilon(E_{Zj}) w_Z f_{i,Z} \omega(i, Z) k(E_{Zj}) \int_{E_{abs}}^{E_{max}} I_0(E_X) \tau_Z^{FE}(E_X) dE_X \cdot \int_0^D e^{-\mu_M(E_X) \frac{\rho\delta}{\cos\vartheta}} \cdot e^{-\mu_M(E_{Zj}) \frac{\rho\delta}{\cos\phi}} \frac{\rho d\delta}{\cos\vartheta}$$

$$Y_{Zj} = \frac{G\varepsilon(E_{Zj}) w_Z f_{i,Z} \omega(i, Z) k(E_{Zj})}{\cos\vartheta} \int_{E_{abs}}^{E_{max}} I_0(E_X) \tau_Z^{FE}(E_X) dE_X \cdot \int_0^D e^{-\rho\delta \left[ \frac{\mu_M(E_X)}{\cos\vartheta} + \frac{\mu_M(E_{Zj})}{\cos\phi} \right]} \rho d\delta =$$

$$Y_{Zj} = \frac{G\varepsilon(E_{Zj}) w_Z f_{i,Z} \omega(i, Z) k(E_{Zj})}{\cos\vartheta} \int_{E_{abs}}^{E_{max}} I_0(E_X) \tau_Z^{FE}(E_X) dE_X \cdot \int_0^D e^{-\rho\delta S} \rho d\delta =$$

$$Y_{Zj} = \frac{G\varepsilon(E_{Zj}) w_Z f_{i,Z} \omega(i, Z) k(E_{Zj})}{\cos\vartheta} \int_{E_{abs}}^{E_{max}} I_0(E_X) \tau_Z^{FE}(E_X) dE_X \cdot \frac{1}{S} [1 - e^{-\rho DS}]$$

Fattore  
geometrico

$$S = \left[ \frac{\mu_M(E_X)}{\cos\vartheta} + \frac{\mu_M(E_{Zj})}{\cos\phi} \right]$$

# I parametri fondamentali

## Metodo dei parametri fondamentali

L'equazione precedente potrebbe essere risolta in  $w_Z$  se si misurasse la yield  $Y_{Zj}$  e si conoscessero i **parametri fondamentali**. In questo modo potremmo fare una quantificazione senza standard. In realtà l'equazione non tiene conto degli effetti di matrice.

### Parametri Atomici

$$E_{Zj}$$

$$E_{abs}^i$$

$$\tau_Z^{FE}(E_X)$$

$$\mu_M(E) = \sum_i \mu_i(E) w_i$$

$$f_{i,Z} = (1 - 1/J_i^Z)$$

$$\omega(i, Z)$$

$$K(E_{Z,j})$$

### Parametri del Campione

$$w_i$$

$$Z_i$$

$$A_i$$

$$\rho$$

$$D$$

### Parametri strumentali

$$\vartheta$$

$$\varphi$$

$$I_0(E_X) dE_X$$

$$d\Omega_1 \quad d\Omega_2$$

$$\varepsilon(E_{Z,j})$$

$$Y_{Zj} = \frac{G\varepsilon(E_{Zj})w_Z f_{i,Z} \omega(i,Z) k(E_{Zj})}{\cos\vartheta} \int_{E_{abs}}^{E_{max}} I_0(E_X) \tau_Z^{FE}(E_X) dE_X \cdot \frac{1}{S} [1 - e^{-\rho D S}] \quad S = \left[ \frac{\mu_M(E_X)}{\cos\vartheta} + \frac{\mu_M(E_Z)}{\cos\varphi} \right]$$



# Metodo dei parametri fondamentali

## Metodo dei parametri fondamentali

Avendo sviluppato il formalismo per il calcolo della yield di fluorescenza (sia primaria che secondaria) di un elemento  $i$  in un campione di composizione assunta nota potremo procedere con il metodo dei parametri fondamentali. Nel caso di uno spettro continuo integreremo in energia fra  $E_{abs}(i)$  ed  $E_{max}$  per lo spettro primario. Sommeremo il contributo di fluorescenza secondaria su tutti gli elementi e su tutte le righe che possono eccitare la riga caratteristica osservata e integreremo per ciascuna riga la radiazione primaria fra  $E_{abs}(j)$  ed  $E_{max}$ .

Per semplicità di calcolo si considerano solo da 3 a 5 delle righe L più intense degli elementi medio-pesanti ed altrettante righe M.

La metodica dei parametri fondamentali consiste in due passi:

### CALIBRAZIONE      ANALISI

#### **Calibrazione**

Nella fase di calibrazione si analizzano in condizioni geometriche e di fascio primario note ed identiche a quelle che si useranno per i campioni sconosciuti, uno o più campioni standard a composizione conosciuta e si calcolano con il MPF le yield attese per tutte le righe osservate. Essendo le yield predette nette occorrerà correggere le yield misurate negli standard per il fondo, la sovrapposizione di picchi, ... Se si usano più standard contenenti lo stesso analita si può costruire un grafico delle Yield predette verso le yield misurate. Si otterrà una retta il cui coefficiente angolare da il fattore di proporzionalità per l'analita.

# Metodo dei parametri fondamentali

## Metodo dei parametri fondamentali

### Analisi

Per i campioni sconosciuti si procede per passi:

**Passo 1:** si da una prima composizione del campione anche grossolana, ad esempio attribuendo la stessa concentrazione a ciascun elemento osservato ovviamente normalizzando ad 1.

**Passo 2:** Per questa composizione si predicono le yield con MPF ed attraverso i dati di calibrazione (fattori di proporzionalità) si calcolano le yield attese (quelle che si sarebbero dovute misurare)

**Passo 3:** Dalla differenza fra yield misurate ed yield attese si ricalcola una composizione. Si può procedere in diversi modi

**Modo a:** Interpolazione lineare. Se l'intensità misurata è maggiore del 10% dell'intensità attesa si riduce la concentrazione del 10%.

**Modo b:** Interpolazione iperbolica. Si basa sull'osservazione che concentrazione e intensità non sono linearmente correlate se l'intervallo è ampio. Si stabilisce una equazione iperbolica attorno al valore attuale prendendo almeno 3 punti: quelli a concentrazione 0, a concentrazione 100% e alla concentrazione attuale. Stabilita la curva si corregge la concentrazione per portare il il valore atteso su quello misurato.

**Modo c:** Si possono usare, anche se piuttosto complessi, metodi di gradiente

**Passo 4:** Si riprende dal passo 2 e ci si ferma quando:

- Le yield attese non cambiano fra un passo e l'altro più di un valore prestabilito (un  $\Delta$ )
- Le yield attese calcolate nel passo 2 non differiscono dalle yield misurate per più di un  $\Delta$
- Le composizioni calcolate nel passo 3 non variano fra un passo e l'altro più di un valore prestabilito (es. 0.05% o 0.01%)



# Metodo dei parametri fondamentali

## Metodo dei parametri fondamentali

**Prestazioni** : Con il MPF si ottengono differenze relative fra concentrazioni misurate e certificate del 3-4% che sono arrivate a 1.5% per l'analisi di acciai.

La accuratezza dipenderà dalla: **Statistica di misura**, qualità (preparazione) del campione, **costanti fisiche**, approssimazioni (fisiche) di calcolo, **accuratezza degli standard e della calibrazione con essi ottenuta**.

Fra le **costanti fisiche** l'angolo di incidenza e l'angolo di uscita andrebbero trattati con cautela perché l'intensità non è costante nel cono illuminato. Normalmente si assume un'incidenza (uscita) parallela su (da) una superficie data.

Nel caso di un tubo a raggi X lo spettro incidente va trattato con cautela perché lo spettro primario potrebbe eccitare molto un elemento B nel campione e questo eccitare per fluorescenza secondaria l'analita A. Incertezze anche piccole nello spettro primario potrebbero variare molto la fluorescenza di B e dunque di A.

Le altre costanti (coefficienti di attenuazione, jump factors, prodotto di fluorescenza, ...) sono tabulati estesamente.

La fluorescenza terziaria non è normalmente considerata ma si sa che nei casi più sfavorevoli non raggiunge il 3% (Cr in Fe-Cr-Ni)

Il contributo dello scattering coerente e incoerente della radiazione primaria all'eccitazione dell'analita A è normalmente trascurato visti i rapporti di sezione d'urto fra effetto fotoelettrico e scattering Rayleigh

L'analisi è tanto più accurata quanto più gli standards usati per la calibrazione si avvicinano al campione incognito. E' raccomandato usare uno degli standard **solo** come verifica della qualità dell'analisi, non usandolo per la calibrazione ma riproducendolo come campione incognito.

# Uso degli standard con campioni spessi

## Analisi quantitativa nella X-ray Fluorescence: Metodo degli standard

Lo scopo di una analisi quantitativa XRF è estrarre dalla intensità delle righe caratteristiche la composizione del campione (matrice) intesa come concentrazione di ciascun elemento presente. Se avessimo a che fare con atomi separati come in un gas o in una soluzione molto diluita o in un campione sottile in cui non si possono avere effetti di matrice avremmo:

$$I_{ij} = Mw_i$$

Dove  $M$  è un fattore costante che dipende da parametri di fascio, della specie atomica, dalla geometria e dal tipo di rivelatore che determino con la misura di standard mono o bielementali sottili.

In un campione spesso quale è sempre un campione relativo ad un bene culturale le interazioni con la matrice sia del fascio primario sia della riga caratteristica  $j$  dell'elemento  $i$  faranno sì che l'intensità  $I_{ij}$  osservata sia:

$$I_{ij} = f(c_1, c_2, \dots, c_i) \quad \sum_i c_i = 1$$

Questa equazione non è generalmente lineare in quanto ai fenomeni di attenuazione vanno sommate la fluorescenza secondaria e processi di ordine superiore. Occorre dunque applicare procedure di correzione per gli effetti di matrice.



# Uso degli standard con campioni spessi

## Metodo degli standard

Disponendo di un numero sufficiente di standard posso costruire la curva di calibrazione che lega la concentrazione incognita  $c_i$  di un elemento in un campione al rapporto di intensità  $R_{ij}$  con un standard  $ST$  in cui sono presenti  $k=1, \dots, n$  elementi ciascuno a concentrazione nota  $c_k$ . I coefficienti  $\alpha_{kj}$  tengono conto delle interazioni binarie fra elementi. Non esplicitiamo in questa procedura le interazioni ternarie i cui effetti saranno in parte compresi in  $\alpha_{kj}$  e in parte influiranno sulla dispersione del fit iperbolico ai dati.

$$\frac{I_{ij}}{I_{ij}^{ST}} = \frac{c_i}{\sum_{k=1}^n \alpha_{kj} c_k} = R_{ij}$$

# Uso degli standard con campioni spessi

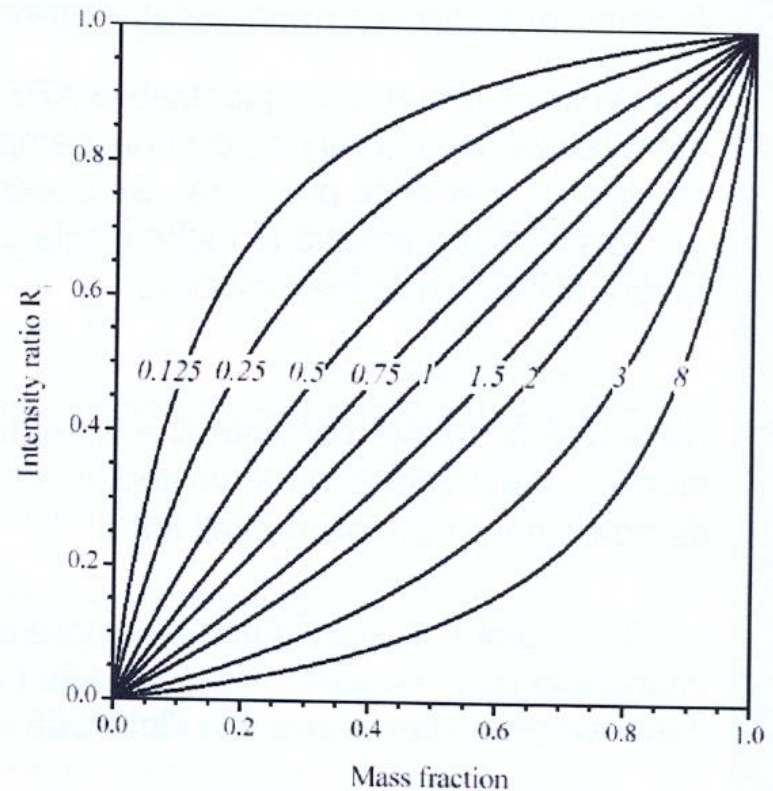
## Metodo degli standard

Per un composto binario avrò un solo parametro:

$$\frac{I_{1j}}{I_{1j}^{ST}} = \frac{c_1}{1 \cdot c_1 + \alpha_{2j}(1 - c_1)} = \frac{c_1}{(1 - a)c_1 + a}$$

Come norma si richiede un numero di standard pari almeno al numero di elementi meno uno. Comunque il metodo degli standard si rivela efficace solo se si devono analizzare molti campioni in cui la matrice è costituita da pochi elementi maggioritari ai quali vengono aggiunti più elementi minoritari o in traccia

Tutti gli effetti strumentali si cancellano misurando nelle stesse condizioni standard e campioni. E' comunque raccomandabile eseguire periodi che ricalibrano, soprattutto perché la stabilità chimica e di superficie sono indispensabili per una corretta analisi.





# Caratteristiche e vantaggi dell' ED-XRF

La strumentazione necessaria è relativamente semplice, poco ingombrante e disponibile commercialmente a costi ragionevoli (50 - 150 Keuro) con software che forniscono automaticamente un'analisi semi-quantitativa dei campioni. I sistemi XRF sono enormemente più diffusi dei centri IBA

Si possono realizzare sistemi portatili

L'irraggiamento con i raggi X primari, almeno nelle condizioni usuali, è realmente non distruttivo

## Caratteristiche analitiche della XRF: sommario

- Sezioni d'urto che crescono con Z
- Elementi in cui si può eccitare l'emissione X dipendono dallo spettro della energia della radiazione e.m. primaria

### **Ottima sensibilità per gli Z alti (con opportune sorgenti eccitrici)**

- Se si lavora con tubi X, grossa componente continua (bremsstrahlung elettroni tubo)
- La radiazione primaria è molto più penetrante delle particelle → interferenza coi substrati e necessità di tecniche particolari (XRF radente)

### **Problema della discriminazione del substrato**

#### **Difficoltà per una vera quantitativa**

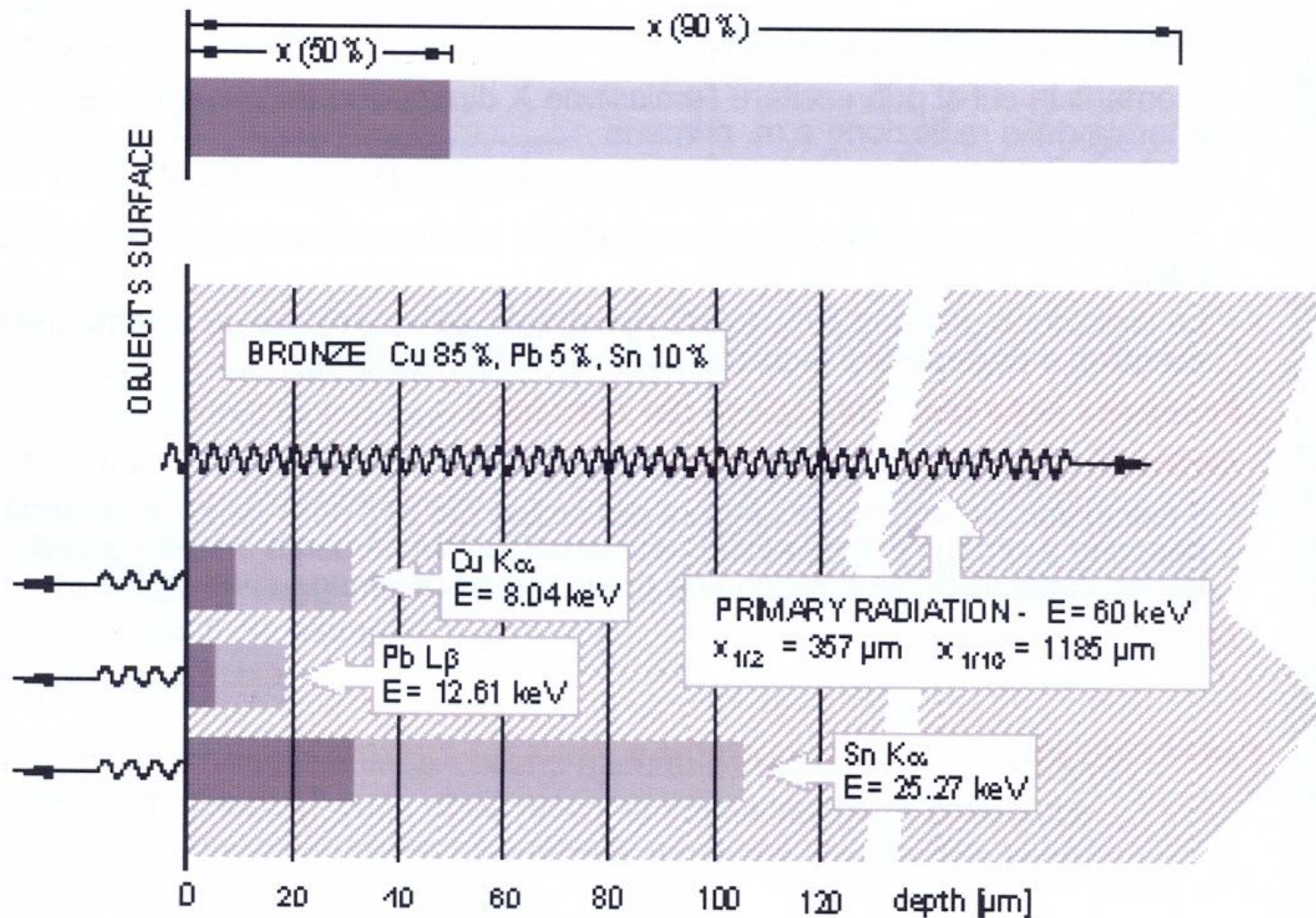
- Il fascio tipicamente ha dimensioni dell'ordine del cm, però recentemente si riescono a produrre "micro-fasci" eccitatori sufficientemente intensi (grazie all'uso di capillari che agiscono da guida di luce nel range di energie X)

#### **Difficoltà per una microanalisi**

### **Possibilità strumentazione portatile e vantaggi operativi**

# XRF: profondità di analisi

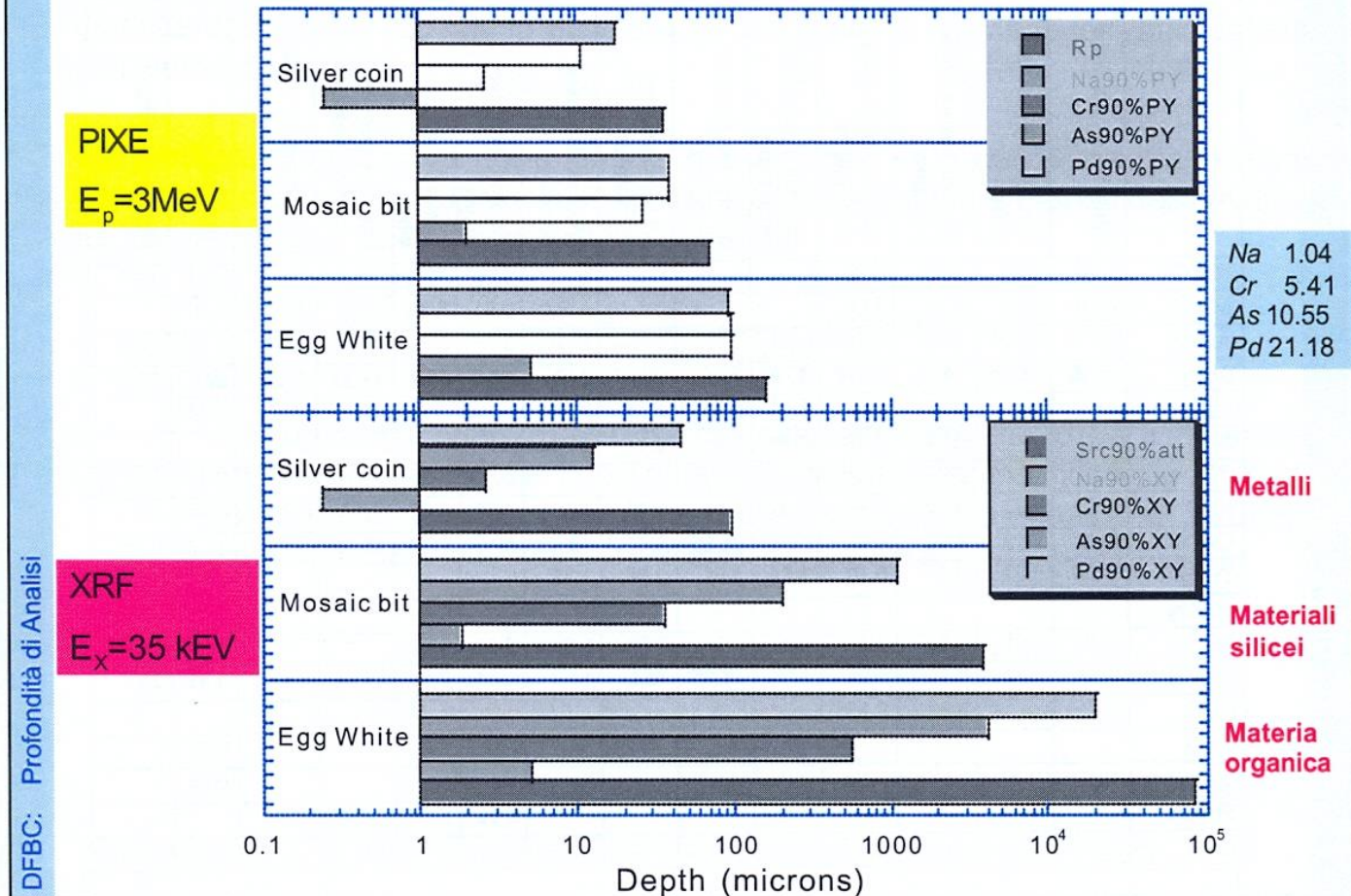
Caratteristiche analitiche della XRF: profondità di analisi





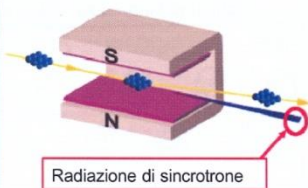
# Confronto ED-XRF vs PIXE

Profondità di analisi della PIXE (confronto con XRF)



# SXRF: Sincrotron X Ray Fluorescence

## Radiazione primaria: La radiazione di sincrotrone



La emissione di SR assume un ruolo importante per gli acceleratori circolari di particelle e di elettroni in particolare. Consideriamo un elettrone relativistico. Se si muove con velocità  $v$  in un campo magnetico costante  $B$  perpendicolare alla velocità subirà la forza di Lorentz che gli farà percorrere una traiettoria circolare. Nel caso relativistico:

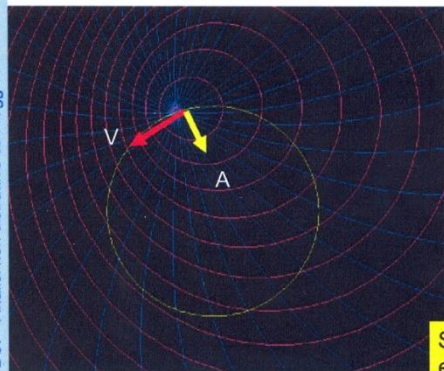
Raggio della traiettoria  $\rho = \frac{E\beta}{eB} \approx \frac{E}{eB}$

Potenza irradiata  $P = \frac{2}{3} \frac{e^4 c^2}{(m_e c^2)^4} E^2 B^2$

Confinata entro un angolo  $\vartheta = \frac{m_e c^2}{E} = \frac{1}{\gamma}$

Alla ESRF  $\vartheta = \frac{0.511}{6 \cdot 10^3} = 85.1 [\mu\text{rad}]$

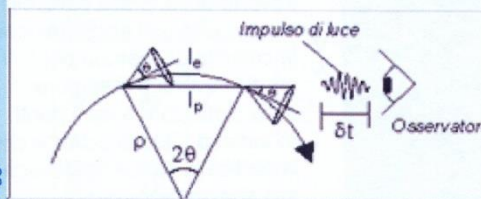
Solo con  $e^-$  ( $e^+$ ) la luce è emessa ad elevata potenza ed in un angolo piccolo



DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

## Radiazione primaria: La radiazione di sincrotrone

La direzionalità dell'emissione può spiegare le caratteristiche spettrali della SR: consideriamo la luce emessa da un elettrone che si muova lungo una traiettoria circolare di raggio  $\rho$ . Un ipotetico osservatore vedrà la radiazione emessa solo quando sarà investito dal cono di luce, vale a dire fintanto che l'angolo tra la tangente alla traiettoria e la direzione di osservazione sarà minore dell'angolo  $\theta$ .



$$\begin{aligned} l_e &= 2\rho\vartheta & l_p &= 2\rho\sin\vartheta \\ t_e &= \frac{l_e}{v} & t_p &= \frac{l_p}{c} & \delta\alpha &= \frac{l_e}{v} - \frac{l_p}{c} \\ \frac{E}{m_e c^2} &= \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} & \beta^2 &= 1 - \frac{1}{\gamma^2} \\ v &= c\sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}} = c\sqrt{1 - \vartheta^2} \end{aligned}$$

$$\delta\alpha = \frac{2\rho\vartheta}{c\sqrt{1-\vartheta^2}} - \frac{2\rho\sin\vartheta}{c} = \frac{2\rho}{c} \left( \frac{\vartheta}{\sqrt{1-\vartheta^2}} - \sin\vartheta \right)$$

$$\frac{1}{\sqrt{1-x}} \approx 1 + \frac{1}{2}x + O(x^2) \quad \sin x \approx x - \frac{1}{6}x^3 + O(x^5)$$

$$\delta\alpha \approx \frac{2\rho}{c} \left( \vartheta + \frac{1}{2}\vartheta^3 - \vartheta + \frac{1}{6}\vartheta^3 \right) = \frac{2\rho}{c} \frac{4}{6}\vartheta^3 \rightarrow \delta\alpha \approx \frac{4\rho\vartheta^3}{3c} = \frac{4\rho}{3c} \left( \frac{m_e c^2}{E} \right)^3$$

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

## Larghezza di banda della radiazione di sincrotrone

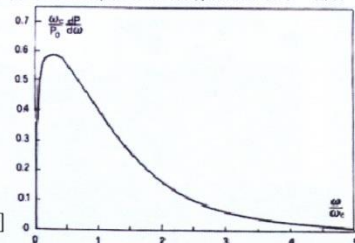
Dalla analisi di Fourier si ricava che la larghezza di banda di un impulso di lunghezza  $dt$  è  $\sim \pi/\delta t$

Larghezza di banda  $\Delta\omega \approx \frac{\pi}{\delta t} = \frac{3}{4}\pi \frac{c}{\rho} \gamma^3 = \frac{\pi}{2}\omega_c$

Frequenza critica  $\omega_c = \frac{3}{2} \frac{c}{\rho} \gamma^3 = \frac{3}{2} \frac{c}{\rho} \left( \frac{E}{m_e c^2} \right)^3$

ESRF  $\omega_c = \frac{3 \cdot 3 \cdot 10^8 [\text{cm/s}]}{2 \cdot 1.27 \cdot 10^4 [\text{cm}]} \left( \frac{6 \cdot 10^3 [\text{MeV}]}{0.511 [\text{MeV}]} \right)^3 = 5.74 \cdot 10^8 [\text{s}^{-1}]$

$h \frac{\omega_c}{2\pi} = 4.13 \cdot 10^{-21} [\text{MeV s}^{-1}] \cdot 5.74 \cdot 10^8 [\text{s}^{-1}] \frac{1}{2\pi} \approx 4 [\text{keV}]$



In ordinate usiamo  $dP/d\omega$  e non  $P$  per considerazioni di carattere sperimentale: effettuando una misura ad una certa frequenza  $\omega$ , useremo un rivelatore che avrà una larghezza di banda  $\Delta\omega$  centrata in  $\omega$ . Verrà così rivelata la  $P$  irradiata da  $\omega_1 = \omega - \Delta\omega/2$  a  $\omega_2 = \omega + \Delta\omega/2$ , ossia l'area sottesa dalla curva tra  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Una frazione consistente della potenza massima si ottiene fino a  $\omega \sim 2\omega_c$ .

Il fatto che  $\theta$  sia piccolo per elettroni ultrarelativistici produrrà impulsi di luce molto brevi, il che risulta in una elevata larghezza della banda di emissione. Una banda di emissione larga permette di selezionare la frequenza desiderata all'interno di un range molto esteso, che può andare dall'infrarosso ai raggi x duri (accordabilità spettrale). Tuttavia il fatto che la potenza totale sia distribuita su una vasta regione spettrale fa sì che la potenza per unità di frequenza risulti piccola. Se sono necessarie elevate potenze per unità di frequenza bisogna ridurre la larghezza spettrale dell'emissione, vale a dire ottenere impulsi di luce più lunghi.

DFBC: Analisi non distruttive con raggi X

L'intervallo di frequenze di interesse viene di solito selezionato con dei "monocromatori": il fascio monocromatico estratto ha intensità inevitabilmente molto più bassa di quello originale.

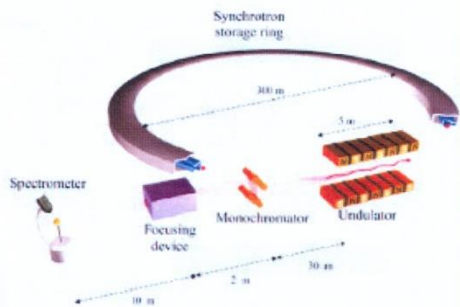


# SXRF: Undulatori e F.E.L.

## L'ondulatore

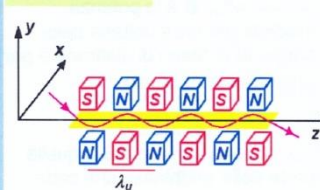
La radiazione di sincrotrone, a causa della banda di emissione larga, ha una limitata potenza per unità di frequenza. Per superare questa limitazione si usa lo schema ad ondulatore per allungare la durata dell'impulso di luce emesso da un elettrone che si muova in un campo magnetico.

Insertion devices:  
Undulators  
Wigglers



L'elettrone si muove all'interno di un campo magnetico  $B$  periodico spazialmente (quasi sinusoidale) e percorre una traiettoria che oscilla lungo l'asse dell'ondulatore. Se si scelgono l'intensità di  $B$ , il suo periodo  $\lambda_u$  e l'energia  $E$  dell'elettrone in modo tale che l'angolo di deviazione media della traiettoria dall'asse sia minore del  $\theta$  di emissione della luce, osservando lungo l'asse dell'ondulatore, si vedrebbe l'elettrone irradiare lungo tutta la traiettoria, generando così un impulso di luce di maggior durata e dunque con una banda spettrale più stretta.

## L'ondulatore



$$B_y = B_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right)$$

Campo sinusoidale nello spazio

$$\dot{p}_x = \frac{e}{c} v_z B_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right)$$

Legge di Lorentz

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{e}{c} \frac{dz}{dt} B_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right)$$

Integro in t

$$p_x = \int \frac{dp_x}{dt} dt = \frac{eB_0}{c} \int \frac{dz}{dt} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right) dt \quad p_x = \frac{eB_0 \lambda_u}{c} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right)$$

Calcolo l'angolo medio di deviazione dall'asse

$$\langle \vartheta \rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{p_z^2} \right\rangle^{\frac{1}{2}} = \left\langle \frac{p_x^2}{p^2} \right\rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{p} \langle p_x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{eB_0 \lambda_u}{2\pi c p} \left\langle \sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right) \right\rangle^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle \sin^2 x \rangle = \frac{1}{2} \quad E \approx pc \quad \rightarrow \quad \langle \vartheta \rangle = \frac{eB_0 \lambda_u}{2\sqrt{2}\pi E}$$

Impongo la condizione di ondulatore

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{eB_0 \lambda_u}{2\sqrt{2}\pi E} \leq \frac{1}{\gamma} = \frac{m_e c^2}{E} \quad \frac{eB_0 \lambda_u}{2\sqrt{2}\pi m_e c^2} = K \leq 1$$

Parametro di ondulatore

**Condizione di ondulatore.** Quando la condizione è soddisfatta si otterrà un impulso di luce lungo temporalmente, quindi una minore larghezza spettrale della radiazione emessa, il che genererà una più elevata potenza per unità di frequenza.

## Larghezza di banda in un ondulatore

$$\Delta\omega_{Sincro} \approx \frac{\pi}{\delta t} = \frac{3}{4} \pi \frac{c}{\rho} \gamma^3 \quad \Delta\omega_{Ondul} \approx \frac{\pi}{\delta t} = \frac{2\pi c}{L} \frac{1}{1+K^2} \gamma^2 \quad \delta = \frac{L}{v_e} - \frac{L}{c}$$

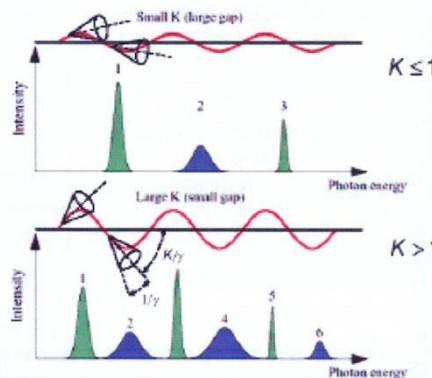
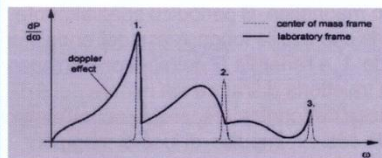
$$K = 0.934 \cdot B[\text{T}] \cdot \lambda_u[\text{cm}]$$

Centro della banda di emissione

$$\omega_0 = \frac{2\gamma^2}{(1+K^2)} \omega_u = \frac{2\gamma^2}{(1+K^2)} \frac{2\pi c}{\lambda_u} = \frac{4\pi c \gamma^2}{(1+K^2) \lambda_u}$$

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = \frac{2\pi c}{\omega_0} = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} (1+K^2)$$

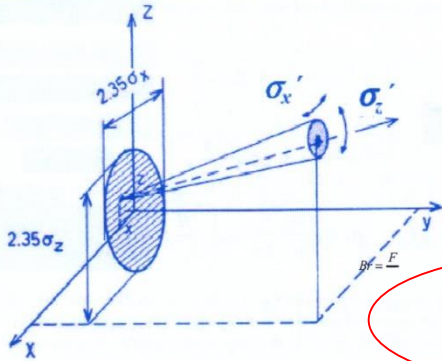
Lunghezza d'onda centrale



Spettro tipico di un ondulatore

# SXRF: Brillanza del fascio X

## I parametri del fascio



**Brightness B** è la potenza irradiata per area unitaria della sorgente (il fascio di elettroni) e per unità di angolo solido

$$B = \frac{dP}{dAd\Omega}$$

**Spectral Brightness SB** è quella parte della brightness che cade entro una certa larghezza di banda

$$B = \frac{dP}{dAd\Omega d\omega/\omega}$$

**Brilliance Br** è uguale alla spectral brightness in termini di flusso di fotoni **F** e non di potenza

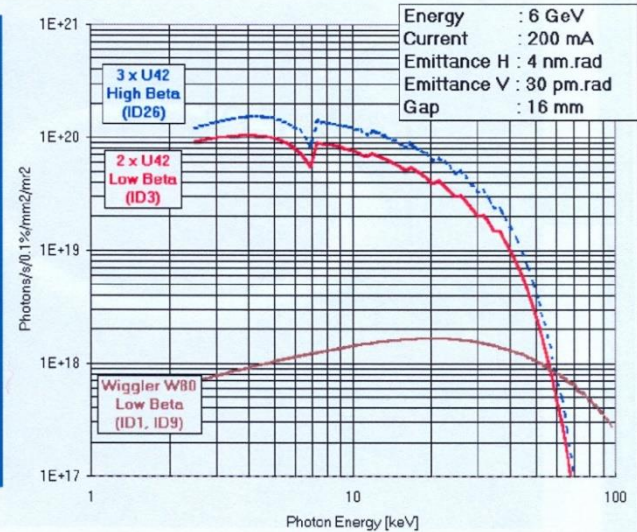
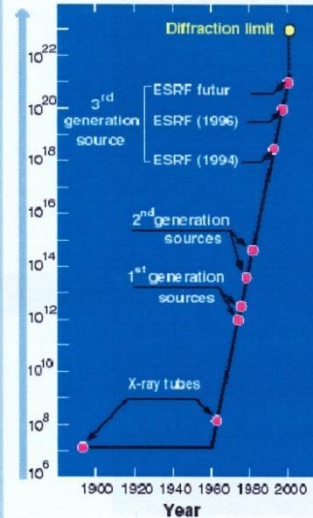
$$Br = \frac{F}{dAd\Omega d\omega/\omega}$$

**Emittanza** (orizzontale e verticale) del fascio  $\epsilon_x \epsilon_z$      $\epsilon_x = \sigma_x \cdot \sigma'_x$      $\epsilon_z = \sigma_z \cdot \sigma'_z$

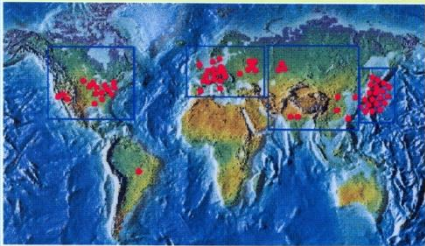
$$Br = \frac{F}{(4\pi)^2 \epsilon_x \epsilon_z d\omega/\omega} [Xs^{-1} \cdot mm^{-2} \cdot mrad^{-2} \cdot (0.1\% BW)^{-1}]$$

## Brilliance

Brilliance of the X-ray beams  
(photons / s / mm<sup>2</sup> / mrad<sup>2</sup> / 0.1% BW)



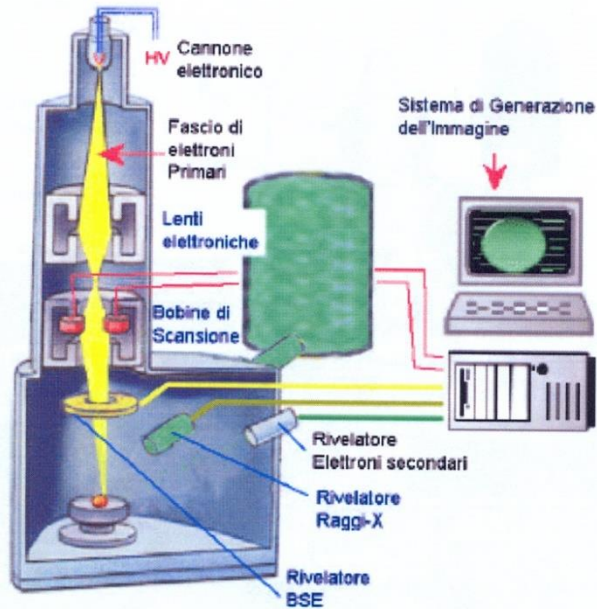
## La luce di sincrotrone nel mondo ed in Europa



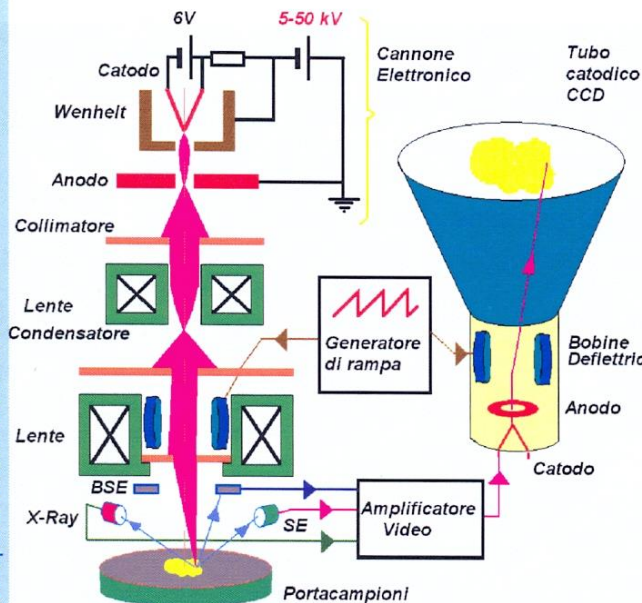


# Spettroscopia X con il SEM

## Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)



## Schema di funzionamento



- Un **cannone elettronico** emette un fascio di elettroni accelerati a 1-50 keV

- All'uscita del canone si produce la minima dimensione (**crossover**) di fascio

- Il crossover è rimpicciolito da un sistema a due o tre lenti in modo da formare sul campione una **sonda** da 1-10nm che porta una corrente di  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  A.

- Un Generatore di rampa che alimenta le **bobine deflettrici** del SEM e di un tubo a raggi catodici (CRT) muovendo in sincronia la sonda elettronica su un'area del campione e il pennello di elettroni del CRT.

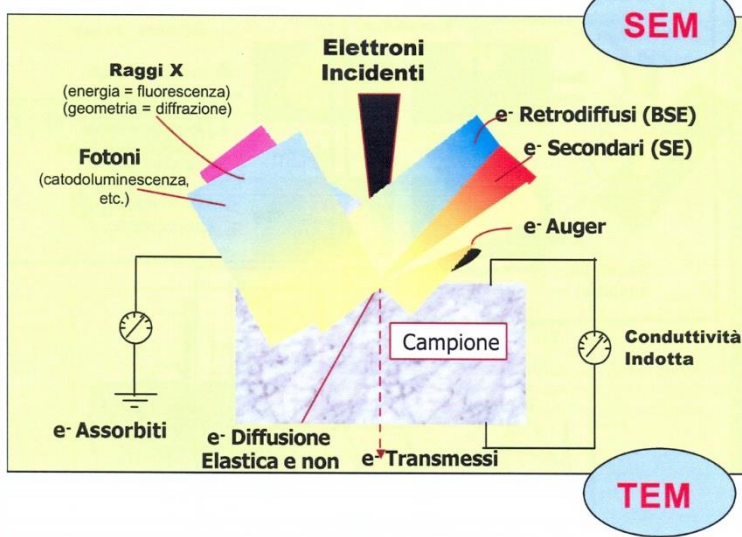
- L'intensità del CRT è **modulata** da uno dei possibili segnali raccolti nel SEM

- L'**ingrandimento** si ottiene dal rapporto fra la deflessione della sonda sul campione e del pennello sul CRT.



# Spettroscopia X con il SEM

## Processi Fisici in un campione sottoposto a Microscopia Elettronica



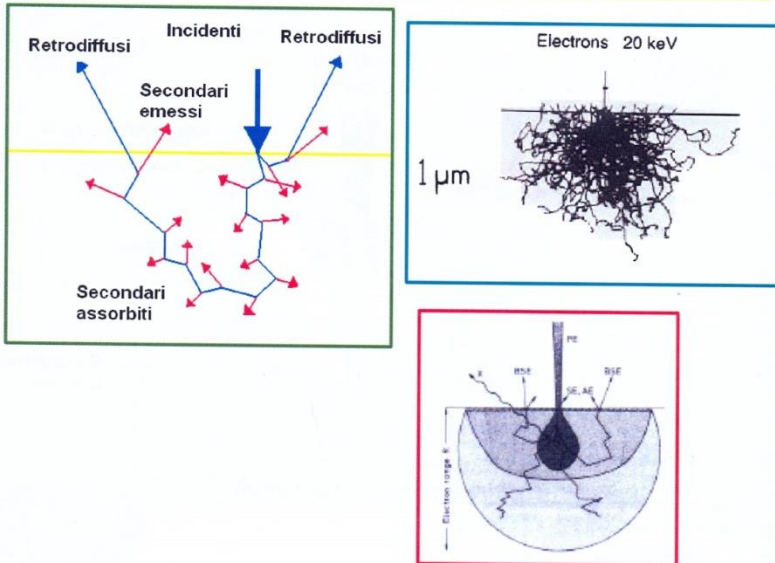
DFBC Microscopia Elettronica

## Processi Fisici in un campione sottoposto a Microscopia Elettronica

	BSE (Back Scattering)	SE (Secondary)	Auger
<b>Produzione</b>	Gli elettroni retrodiffusi sono prodotti dalle collisioni elastiche (non risolvibili) o inelastiche di elettroni primari con un atomo nel campione con emissione ad angoli vicini a 180°.	Gli elettroni secondari sono elettroni atomici a cui gli elettroni incidenti hanno impartito in un urto anelastico una energia sufficiente a far loro superare la funzione di lavoro. Un elettrone primario produce più elettroni secondari. Per convenzione gli elettroni secondari sono quelli che escono dal campione con meno di 50 eV	Sono prodotti per conversione interna di un X-caratteristico. Gli elettroni Auger hanno energia intermedia fra i SE e i BSE con una struttura ovviamente a picchi.
<b>Uso</b>	La probabilità che elettroni primari vengano osservati dopo una diffusione all'indietro dipende dal numero atomico degli atomi presenti nel campione. Il rate di produzione sarà maggiore per Z alti e le zone occupate da elementi pesanti appariranno più brillanti. I BSE vengono utilizzati per differenziare parti del campione che hanno Z medi sufficientemente diversi.	Si usano per produrre immagini topografiche. Avendo bassa energia gli SE possono provenire solo da profondità ridotte e la loro intensità dipende fortemente dall'assorbimento	Possono essere usati per identificare l'elemento emettitore E=E1-E2-E3

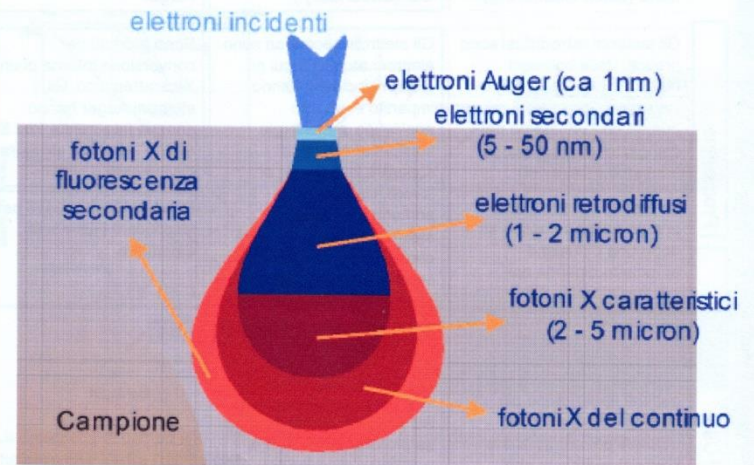
DFBC Microscopia Elettronica

## Processi Fisici in un campione sottoposto a Microscopia Elettronica



DFBC Microscopia Elettronica

## Profondità di Analisi



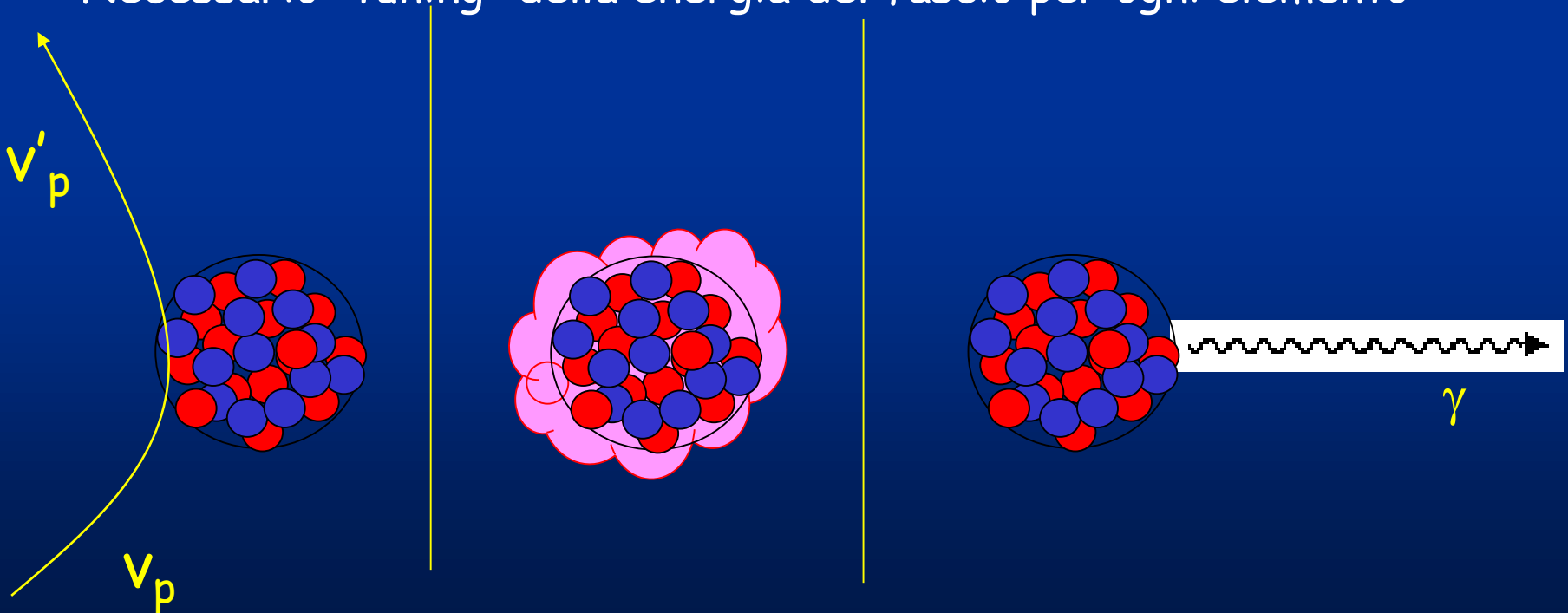
DFBC Microscopia Elettronica

# Particle Induced Gamma ray Emission: PIGE

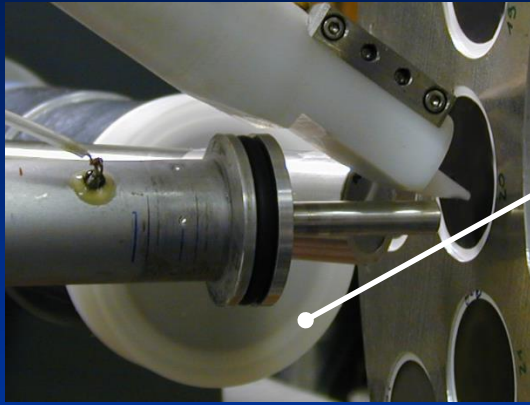
**Processo:** diffusione (scattering) inelastica di uno ione su un nucleo atomico con successiva emissione di raggi  $\gamma$  caratteristici della struttura dei livelli nucleari.

Ma:  $\sigma_{PIGE} \sim 10^{-2} \sigma_{PIXE}$   peggiori MDL

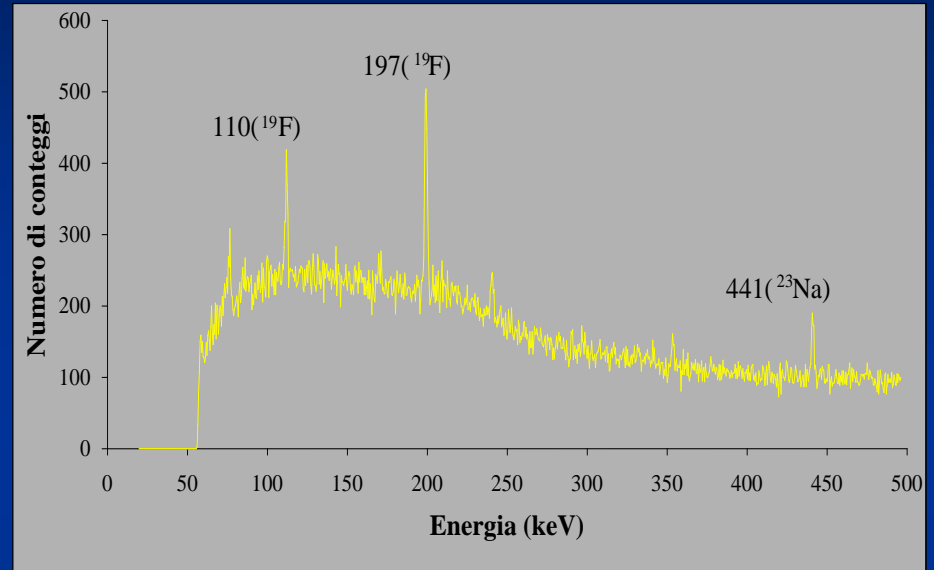
Necessario "tuning" della energia del fascio per ogni elemento



# Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE)



HPGe detector



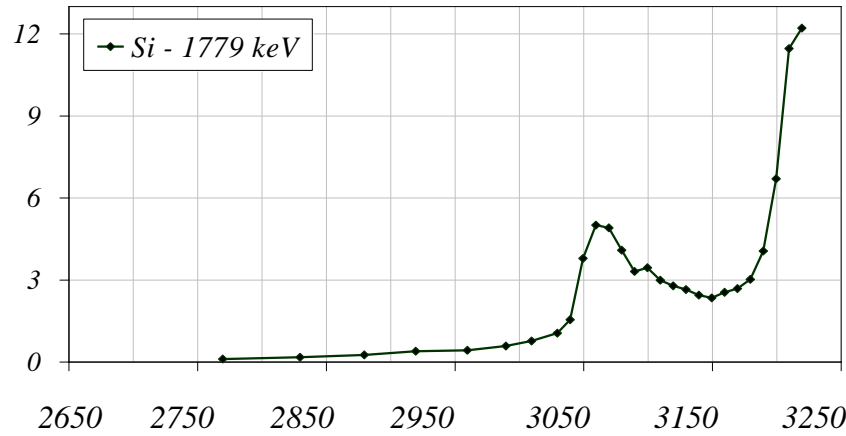
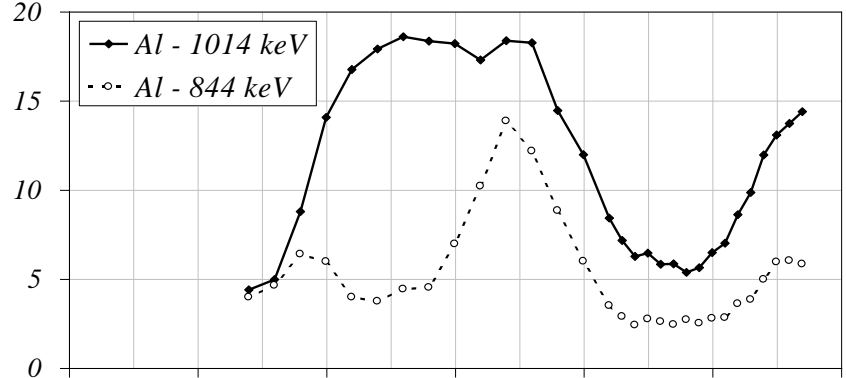
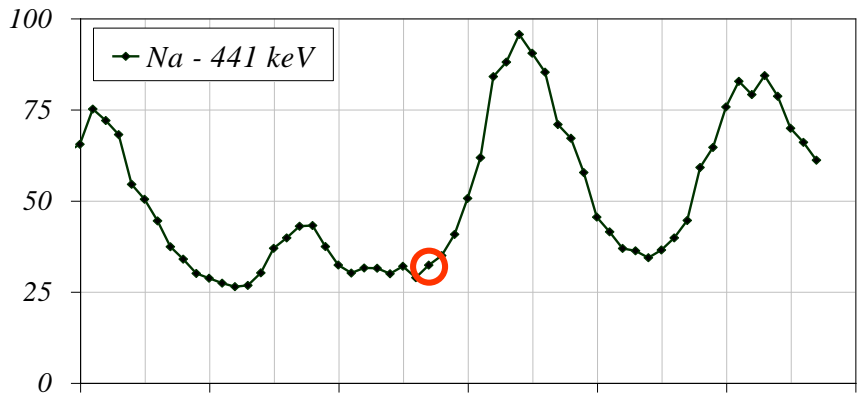
REAZIONE	$E \gamma$ (keV)
$^{19}\text{F} (p, p' \gamma) ^{19}\text{F}$	110, 197
$^{23}\text{Na} (p, p' \gamma) ^{23}\text{Na}$	441
$^{25}\text{Mg} (p, p' \gamma) ^{25}\text{Mg}$	585
$^{24}\text{Mg} (p, p' \gamma) ^{24}\text{Mg}$	1369
$^{27}\text{Al} (p, p' \gamma) ^{27}\text{Al}$	844, 1014
$^{28}\text{Si} (p, p' \gamma) ^{28}\text{Si}$	1779
$^{31}\text{P} (p, p' \gamma) ^{31}\text{P}$	1266

Poiché le sezioni d'urto sono basse la tecnica diventa interessante per quegli elementi non misurabili (o difficilmente misurabili) con la PIXE.

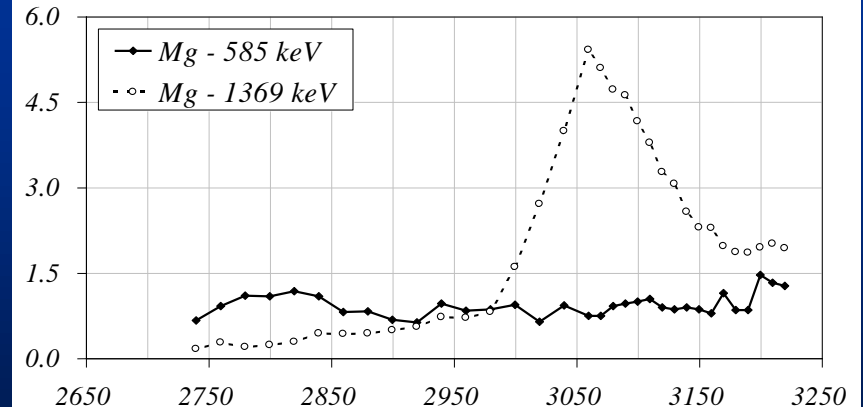
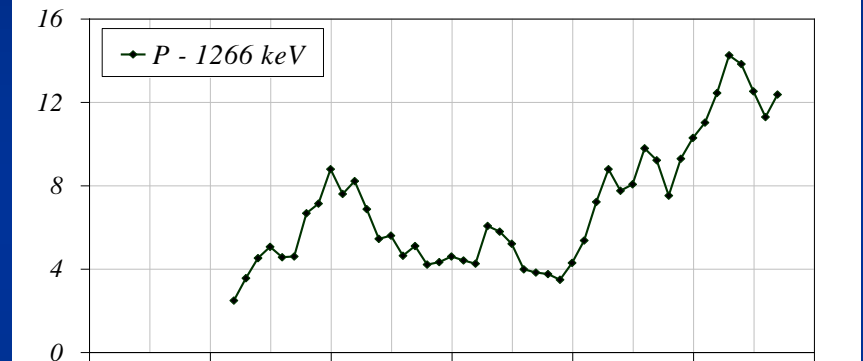


# PIGE: funzioni di eccitazione

(da confrontare con le analoghe PIXE nella slide 20)

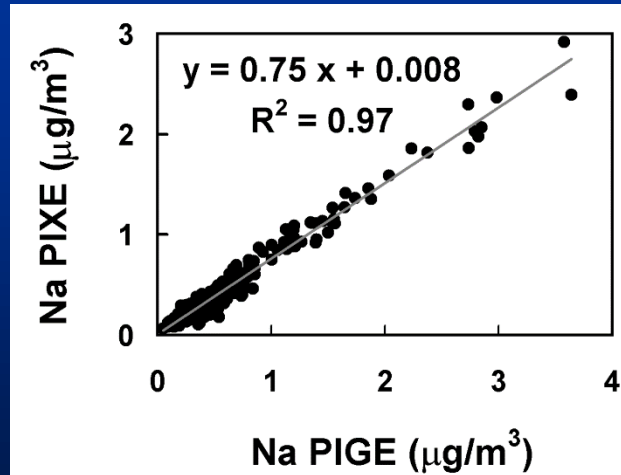
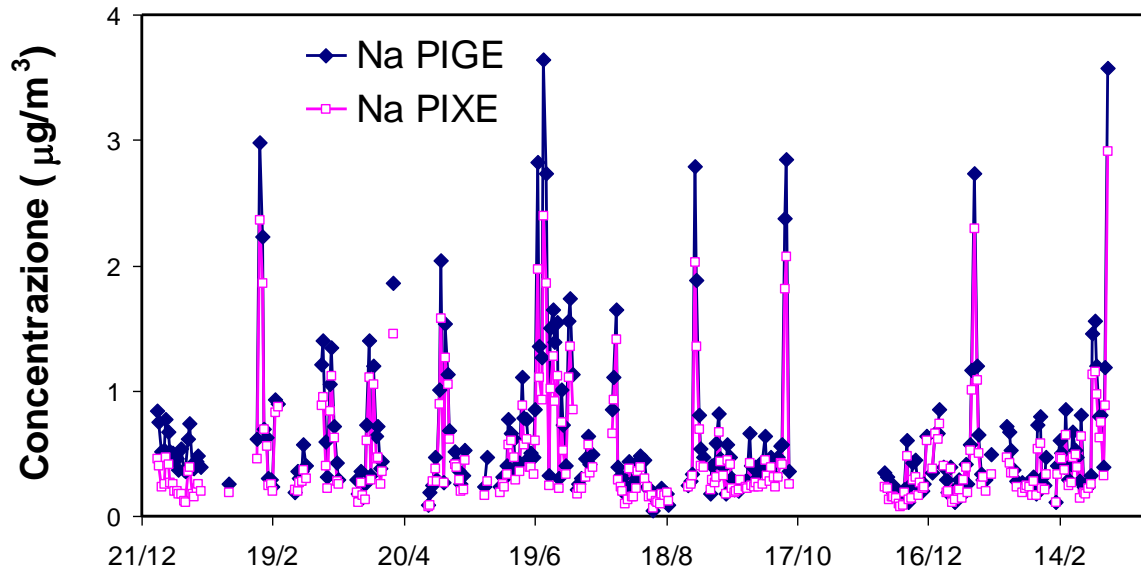
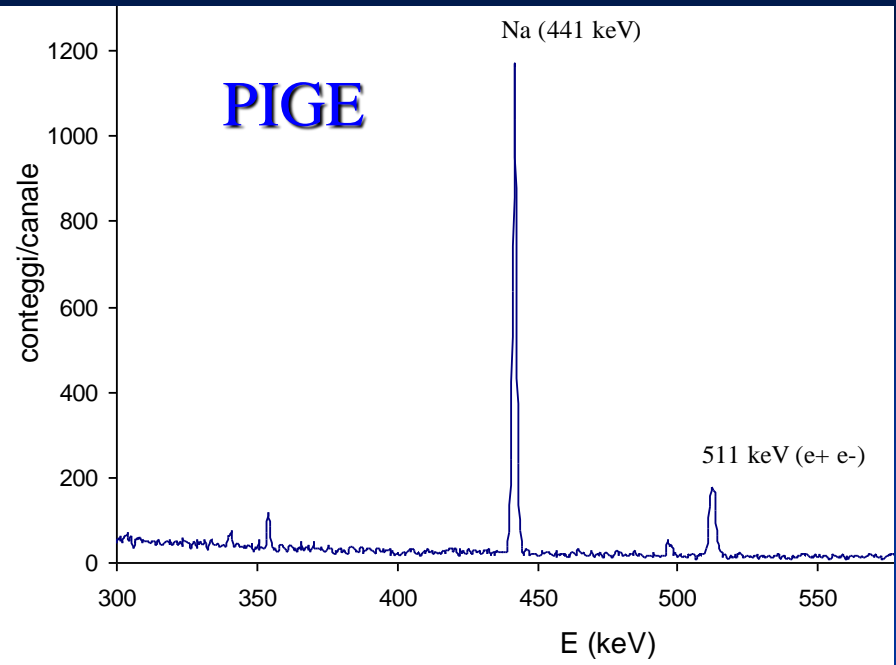
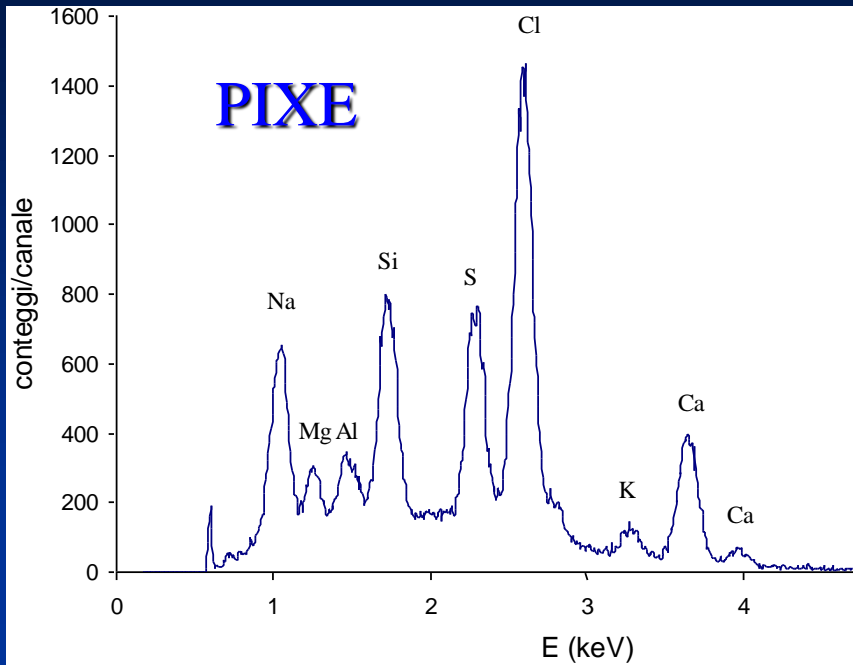


Proton Energy (keV)



proton Energy (keV)

# IL CASO DEL Na: PIGE vs PIXE



# IL caso dell'Al: Sahel 2006 field campaigns conducted in the framework of the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analyses)

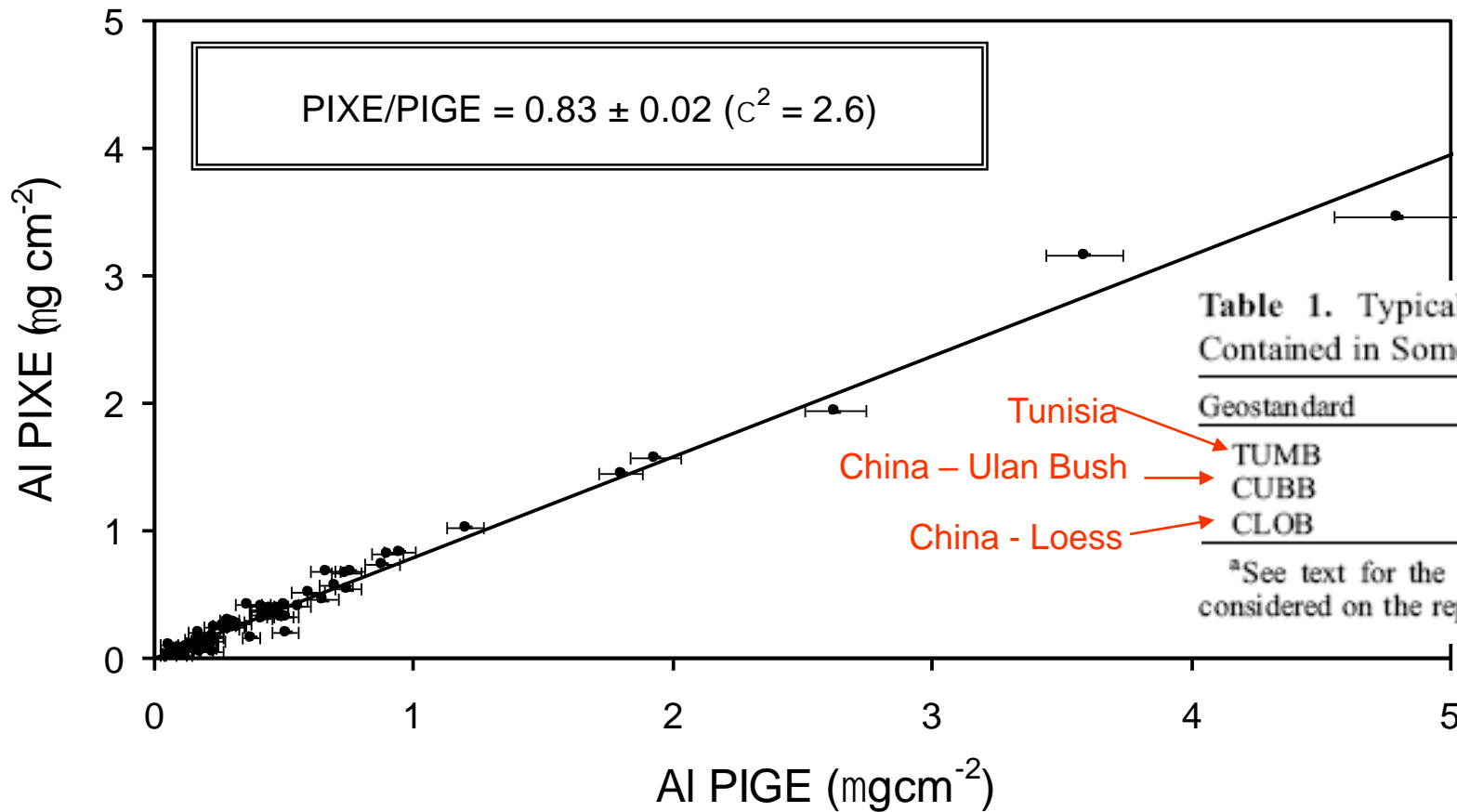


Table 1. Typical Concentration Ratios Contained in Some Dust Geostandards U

Geostandard	Al/Fe	Si/Fe
TUMB	2.3	33.3
CUBB	2.7	18.2
CLOB	1.6	6.7

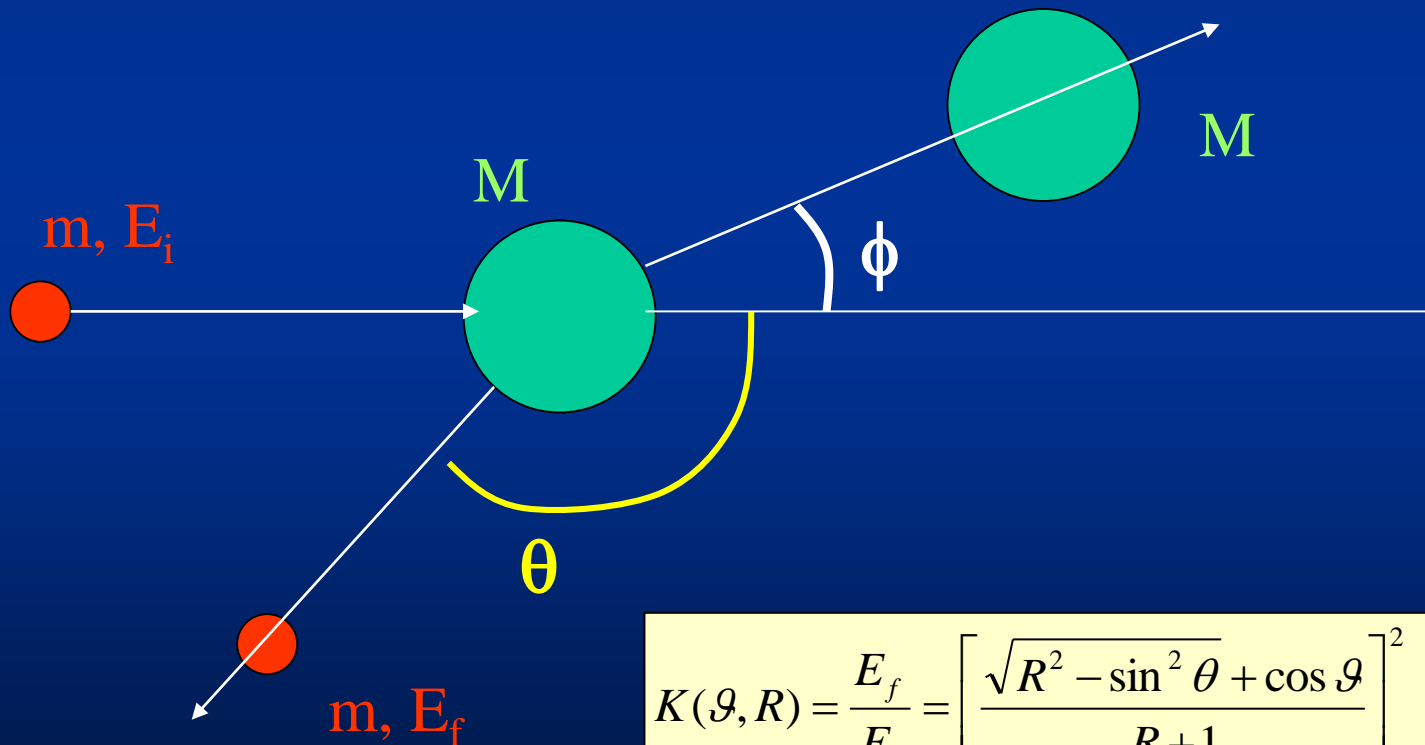
<sup>a</sup>See text for the meaning of the labels. A considered on the reported ratios.

The mineralogical composition at the emission depends on the source region and on particle size. However, knowing the aerosol mineralogy at emission is not sufficient to constrain their composition whilst airborne, due to the changes in the size distribution which occur as a result of dry and wet deposition.



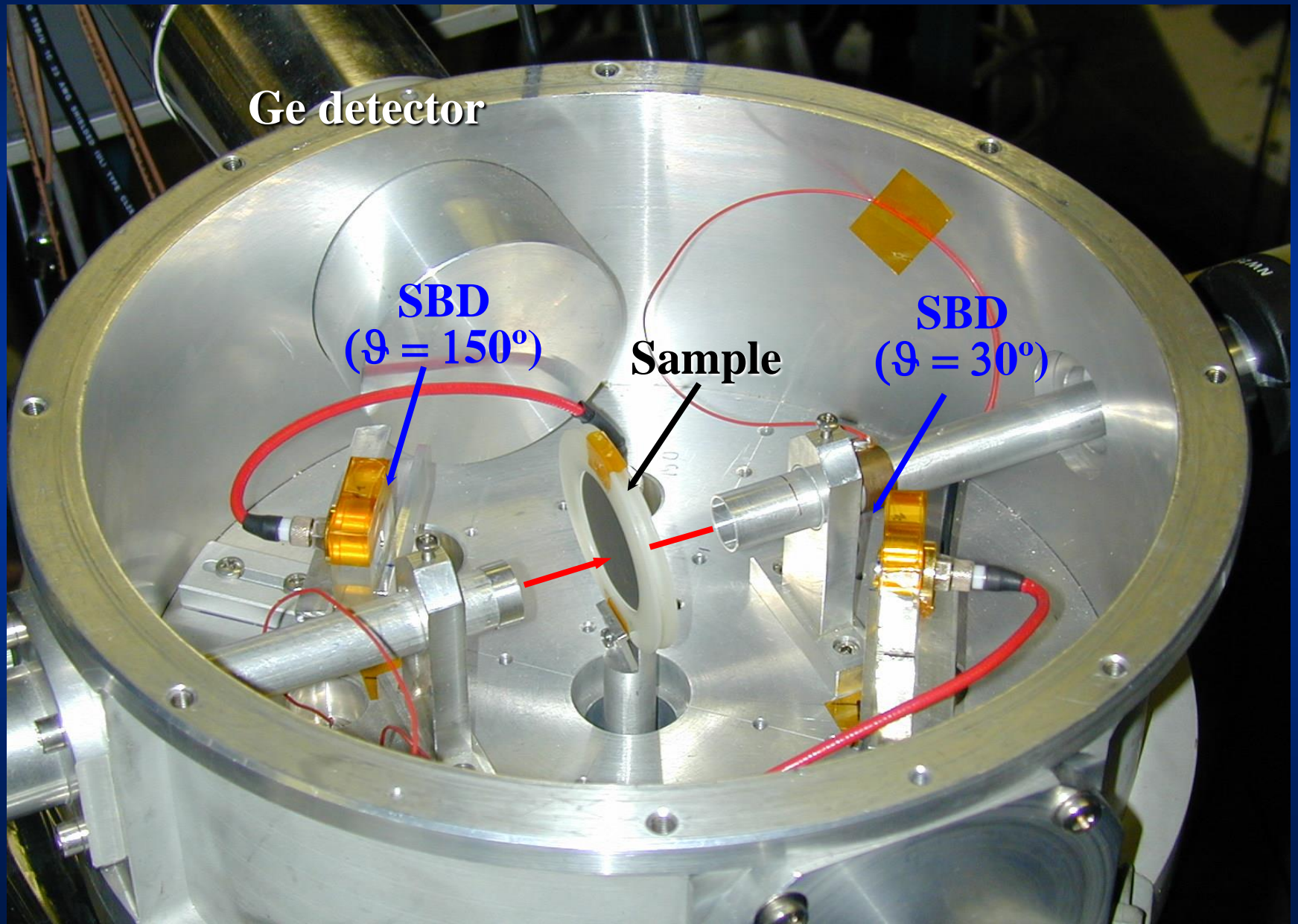
# Particle Elastic Scattering Analysis: PESA

**Processo:** diffusione (scattering) elastico di uno ione su un nucleo (cfr. Esperimento di Rutherford): si misura l'energia cinetica degli ioni diffusi ad un angolo fissato. Si possono identificare tutti gli elementi della tavola periodica.

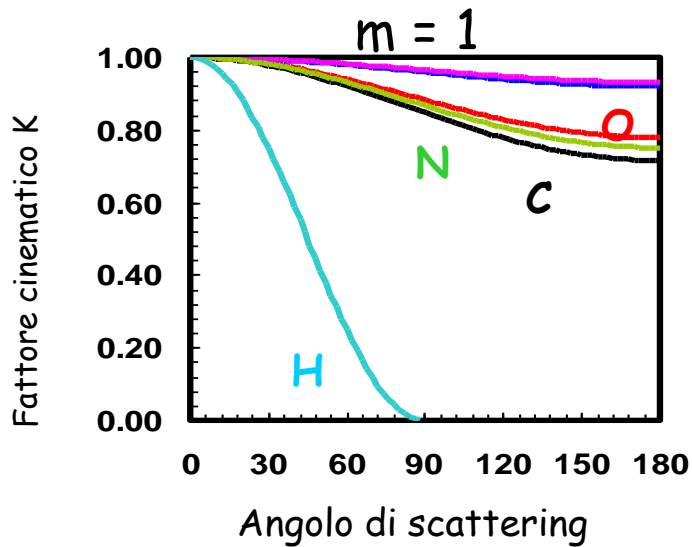


$$K(\mathcal{G}, R) = \frac{E_f}{E_i} = \left[ \frac{\sqrt{R^2 - \sin^2 \theta} + \cos \mathcal{G}}{R + 1} \right]^2 ; \quad R = \frac{M}{m}$$

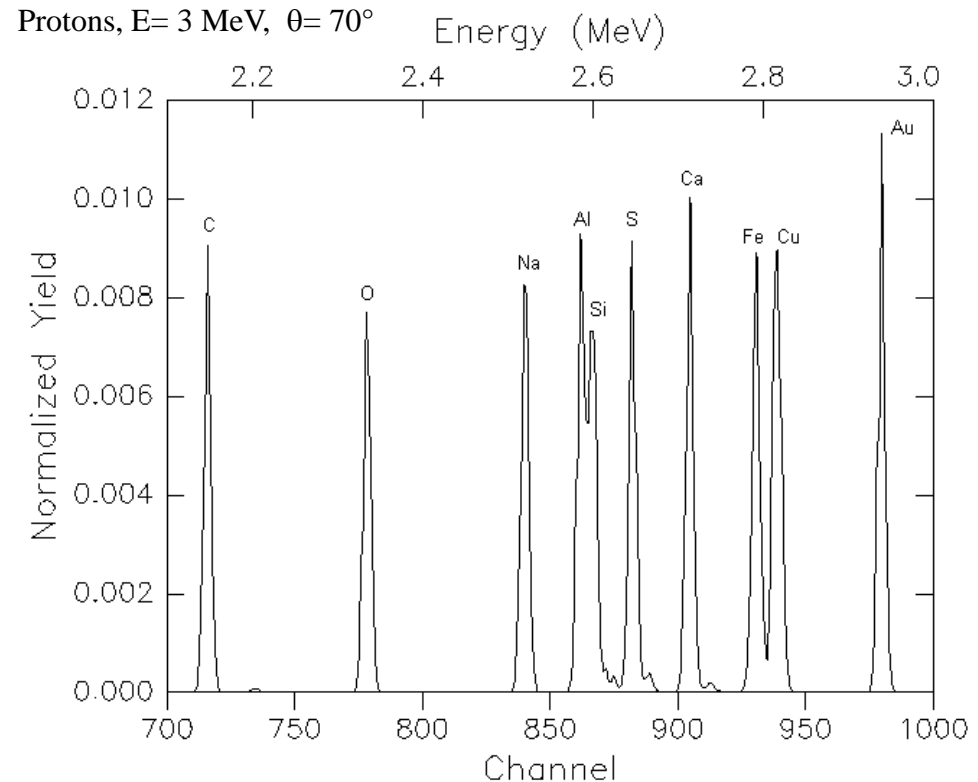
# Set-up PESA - INFN Firenze



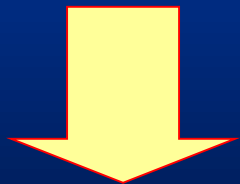
# PESA: campioni sottili



$$K(\vartheta, M/m) \equiv \frac{E_f}{E_i} = \left[ \frac{\sqrt{(M/m)^2 - \sin^2 \vartheta} + \cos \vartheta}{(M/m) + 1} \right]^2$$



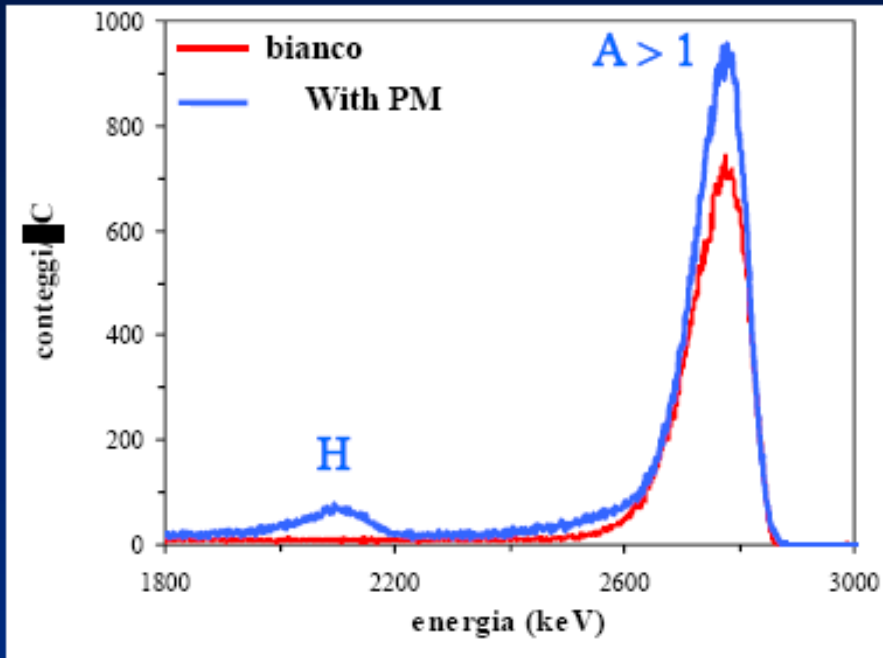
Perdite di energia  
all'interno del  
campione trascurabili



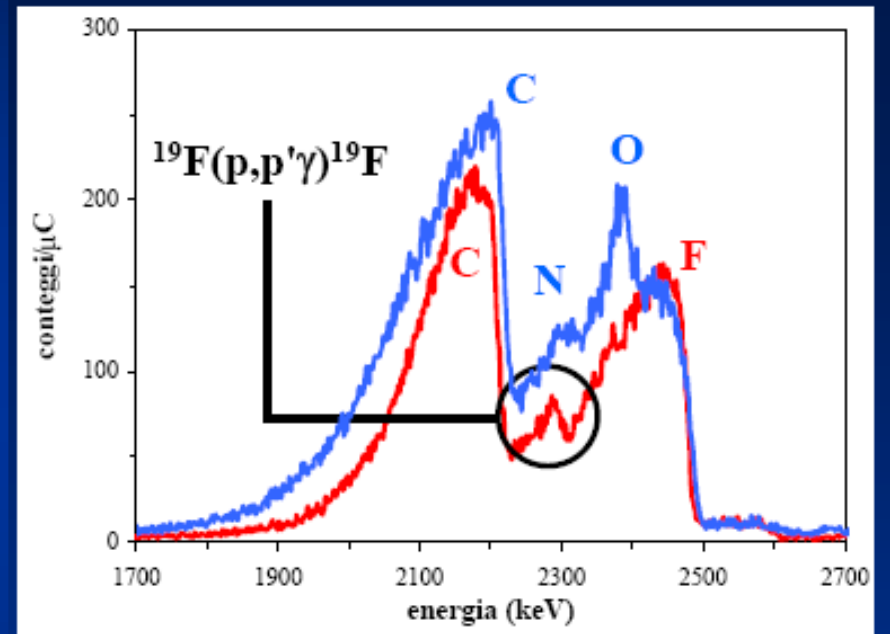
Spettro con righe ben  
risolte

# PESA: campioni spessi

$\theta = 30^\circ$



$\theta = 150^\circ$



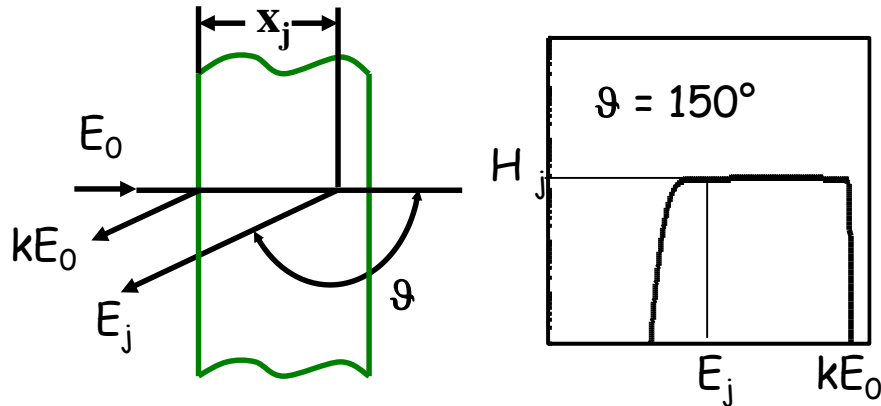
Le perdite di energia producono uno spettro con una forma a "cassette"



# PESA, campioni spessi analisi quantitativa

## Back-scattering

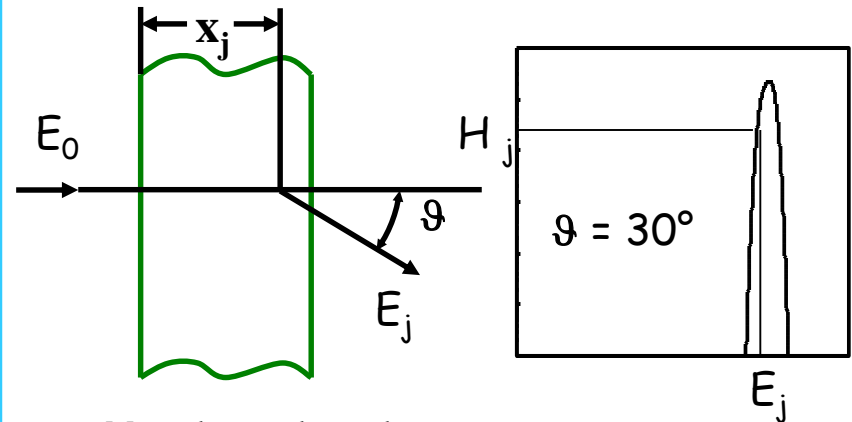
$$E_j = KE_0 - \left[ K \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{IN} x_j + \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{OUT} \frac{x_j}{|\cos \vartheta|} \right]$$



Monoenergetic sample

## Forward-scattering

$$E_j = KE_0 - \left[ K \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{IN} x_j + \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{OUT} \frac{T - x_j}{|\cos \vartheta|} \right]$$



Monoenergetic sample

$$H_j = \frac{d\sigma}{d\Omega} (E(x_j)) \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \Delta\Omega \cdot N_B \cdot N \cdot \Delta x_j$$

$$Y = \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \Delta\Omega \cdot N_B \cdot NT$$



$$(NT) = \frac{1}{\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \Delta\Omega} \cdot \frac{Y}{N_B}$$

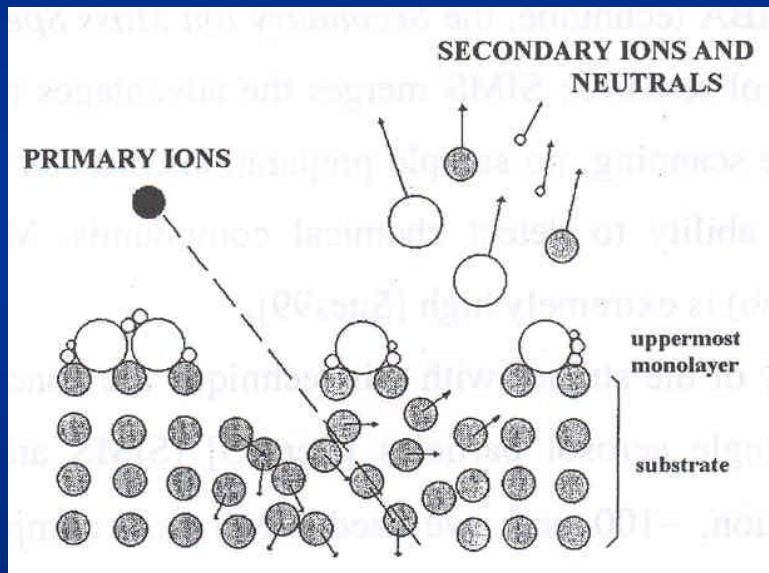
Sull'intero campione di spessore T

# ToF-SIMS

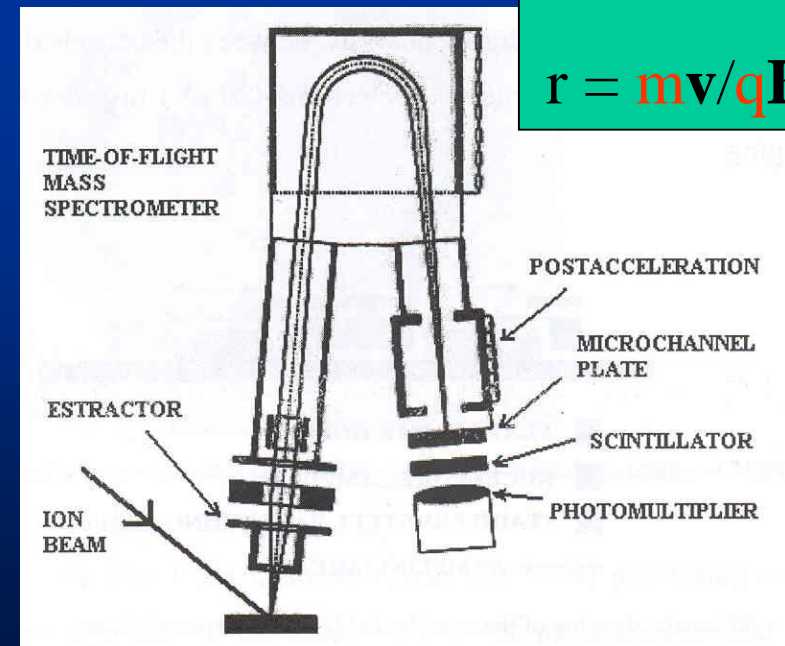
## Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry

Tecnica IBA per identificare atomi e molecole ( o frammenti molecolari)

Ioni primari:  $\text{Ga}^+$  da 5- 30 keV



Si tratta di una tecnica di superficie: l'efficienza dipende dalla matrice e l'analisi è semi-quantitativa

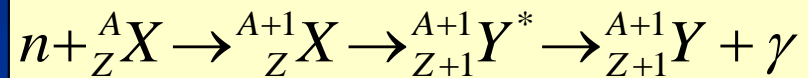


$$\mathbf{F} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

$$r = \frac{mv}{qB}$$

## Poche aggiunte sulla Attivazione neutronica

Il processo di attivazione neutronica consiste nella produzione di un isotopo instabile attraverso l'assorbimento di neutroni da parte dei nuclei presenti nel materiale da analizzare.. Il nucleo formatosi contiene un neutrone in più e molto spesso è soggetto a decadimento radioattivo del tipo  $\beta^-$ :



Gli eventuali raggi  $\gamma$  del decadimento non vengono emessi istantaneamente, ma con la solita legge temporale che è legata alla costante di decadimento  $\lambda$  del nucleo X. Se sono note le probabilità di produzione  $(n,\gamma)$  dell'isotopo, il flusso di neutroni impiegato e la percentuale in natura dell'isotopo precursore, si può risalire alla quantità di specie atomica selezionata presente nel campione. Si tratta di una tecnica utilissima per l'analisi in tracce di campioni spessi in quanto sia i proiettili (neutroni) che le particelle da rivelare (fotoni) possono attraversare discreti spessori di materia senza essere assorbiti.

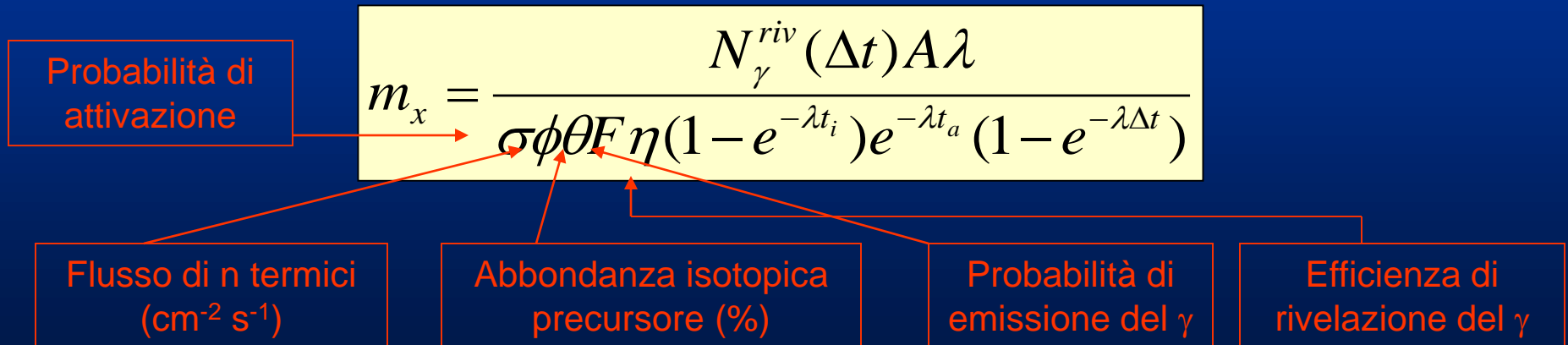
# Come si procede...

La tecnica dell'attivazione neutronica consiste quindi in:

esposizione del campione contenente l'elemento stabile da analizzare ad un flusso di **neutroni termici** (generalmente provenienti da un **reattore nucleare**) per un tempo prefissato;

estrazione del campione irradiato e misura della radioattività  $\gamma$  indotta;

calcolo della quantità di elemento stabile presente, noto l'elemento radioattivo, la probabilità della reazione, l'energia e la probabilità di emissione dei raggi  $\gamma$  analizzati.





# Come si arriva alla relazione tra conteggi e concentrazione ?

L'intero processo può essere scomposto in tre fasi:

- 1) IRRAGGIAMENTO del campione in analisi; durata:  $\dagger_i$
- 2) ATTESA per ridurre l'attività o per altri motivi tecnici; durata:  $\dagger_a$
- 3) SPETTROMETRIA  $\gamma$ ; durata:  $\Delta\dagger$

Durante la fase 1) si producono nel campione isotopi radioattivi dell'elemento X , per ciascun isotopo si può scrivere:

$$dN_X = N\sigma\phi dt - N_X\lambda dt \quad \text{con} \quad N = \frac{N_0 m_X}{A} \vartheta \quad \text{dove } \vartheta = \text{abbondanza isotopica}$$

da cui:

$$dN_X = (N\sigma\phi - N_X\lambda) dt \rightarrow \frac{dN_X}{dt} = (N\sigma\phi - N_X\lambda) \rightarrow N_X(t_i) = \frac{N_0 m_X \vartheta}{A\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i})$$

In cui si è naturalmente assunto  $N_X(0) = 0$

# Come si arriva alla relazione tra conteggi e concentrazione ?

Durante la fase 2) semplicemente alcuni degli isotopi attivati durante la fase 1) decadono e quindi avremo:

$$N_X(t_a) = N_X(t_i)e^{-\lambda t_a}$$

Nel caso della fase 3) il decadimento dei nuclei di tipo X produrrà un certo numero di nuclei Y ad un livello eccitato a cui seguirà l'emissione e la rivelazione dei fotoni di diseccitazione in numero  $N_Y^{riv}$ , quindi:

$$N_Y(\Delta t) = N_X(t_a)(1 - e^{-\lambda \Delta t})$$

e:  $N_Y^{riv} = N_Y(\Delta t)F\eta$  con F = probabilità di emissione di un particolare fotone,  $\eta$  = efficienza di rivelazione (prodotto di intrinseca e geometrica).

Unendo le equazioni che definiscono  $N_X(t_i)$ ,  $N_X(t_a)$ ,  $N_Y(\Delta t)$  e  $N_Y^{riv}$  si ottiene la relazione mostrata inizialmente nella slide 97.

$$N_X(t_a) = N_X(t_i)e^{-\lambda t_a}$$

## Metodo dello standard interno

Per eliminare, nella determinazione della massa  $m$ , la indeterminazione con cui sono noti  $\sigma$ ,  $\Phi$ ,  $\vartheta$ ,  $\eta$ ,  $\lambda$  e  $F$ , si ricorre spesso a misure relative. Si dispone cioè di campioni standard contenenti quantità note dell'elemento da misurare e si procede con un irraggiamento dei due campioni, quello incognito e quello di riferimento, in modo che restino esposti allo stesso flusso  $\Phi$  di neutroni. Detta  $m_0$  la massa (nota con grande precisione), la massa  $m$  è data ovviamente dal rapporto

$$m = m_0 \frac{n_{\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t)}{(1 - e^{-\lambda t_i}) \cdot e^{-\lambda t_a} (1 - e^{-\lambda \Delta t})} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda t_{0i}}) \cdot e^{-\lambda t_{0a}} (1 - e^{-\lambda \Delta t_0})}{n_{0\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t_0)}$$

Spesso campione e standard vengono irradiati simultaneamente e misurati, uno dopo l'altro, per lo stesso tempo. Pertanto risulta  $t_i = t_{0i}$  e  $\Delta t = \Delta t_0$ . La formula precedente risulta ancora più semplificata

$$m = m_0 \frac{n_{\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t) \cdot e^{-\lambda t_{0a}}}{n_{0\gamma}^{\text{riv}}(\Delta t_0) \cdot e^{-\lambda t_a}}$$

con

$$\frac{\sigma(m)}{m} = \frac{1}{\sqrt{n_{\gamma}^{\text{riv}}}}$$

Per avere una misura di  $m$  con l'indeterminazione del 3% è quindi necessario che sia  $n_{\text{riv}} \gamma \approx 10^3$ .



# Vantaggi e Limitazioni

I vantaggi dell'analisi mediante attivazione neutronica rispetto ad altre tecniche sono:

- misura simultanea di diversi elementi;
- selettività: consente la misura di parametri indipendenti quali l'energia dei gamma e la vita media del radionuclide;
- vasta applicabilità: non è applicabile solo se il tempo di dimezzamento è molto breve o molto lungo, oppure nel caso dei puri emettitori beta con energia molto bassa;
- alta sensibilità → bassi MDL.

Gli svantaggi sono:

- necessita di una sorgente di neutroni (costi, rischio, ...)
- nessuna possibilità di discriminazione chimica (stati di valenza, legami)
- non è applicabile per l'analisi di puri emettitori beta:  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{10}\text{Be}$  (cioè nel caso che il decadimento radioattivo non produca l'emissione di raggi  $\gamma$ ).

# Elementi rivelabili 1

Probabilità di  
emissione del  
raggio  $\gamma$

Abbondanza  
isotopica nucleo  
precursore

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F[\%]$	$E_{\gamma}$ [MeV]
Fluoro	19F	0.01	100	20F	11.0 s	100	1.630
Sodio	23Na	0.53	100	24Na	15 h	100	1.369 2.754
Magnesio	26Mg	0.03	11.29	27Mg	9.5 m	58.2 41.4	0.840 1.015
Alluminio	27Al	0.23	100	28Al	2.3 m	100	1.775
Silicio	30Si	0.11	3.12	31Si	2.62 h	0.07	1.260
Fosforo	31P	0.19	100	32P	14.3 d		
Zolfo	34S	0.27	4.215	35S	86.7 d		
	36S	0.14	0.017	37S	5.1 m	90	3.090
Cloro	37Cl	0.43	24.47	38Cl	37.3 m	30 46	2.120 1.600
Argon	36Ar	6.0	0.34	37Ar	35.1 d		
	40Ar	0.63	99.6	41Ar	1.83 h	99.1	1.290
Potassio	41K	1.2	6.91	42K	12.4 h	18	1.524
Calcio	44Ca	0.7	2.07	45Ca	163 d		
	48Ca	1.1	0.185	49Ca	8.8 m	89 10	3.100 4.050
Scandio	45Sc	23.0	100	46Sc	83.8 d	99.9 99.94	1.119 0.885
Titanio	50Ti	0.14	5.25	51Ti	5.8 m	94.4	0.323
Vanadio	51V	4.9	99.76	52V	3.77 m	100	1.450

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F[\%]$	$E_{\gamma}$ [MeV]
Cromo	50Cr	17.0	4.31	51Cr	27.8 d	9.8	0.325
	54Cr	0.38	2.38	55Cr	3.5 m		
Manganese	55Mn	13.3	100	56Mn	2.58 h	98.8 28.9	0.847 1.811
Ferro	54Fe	2.9	5.84	55Fe	2.4 y		
	58Fe	1.2	0.31	59Fe	45.0d	44 56	1.289 1.098
Cobalto	59Co	37.0	100	60Co	5.24 y	99.88 100	1.173 1.332
Nichel	64Ni	1.5	1.16	65Ni	2.56 h	25.4 15.2	1.482 1.115
Rame	63Cu	4.5	69.1	64Cu	12.9 h	0.6	1.348
	65Cu	2.3	30.9	66Cu	5.1 m	9.0	1.039
Zinco	64Zn	0.46	48.89	65Zn	243 d	50.6	1.115
	68Zn	0.1	18.56	69Zn-M	14.0 h	100	0.439
Gallio	69Ga	1.9	60.2	70Ga	21.0 m	0.48 0.76	0.174 1.036
	71Ga	5.0	39.8	72Ga	14.1 h	29 14	2.200 2.508
Germanio	74Ge	0.5	36.74	75Ge	82.0 m	11	0.265
Arsenico	75As	4.5	100	76As	26.5 h	41	0.559
Selenio	74Se	30.0	0.87	75Se	120 d	59 57	0.265 0.136
Bromo	79Br	2.9	50.5	80Br-M	4.5 h	7.20	0.616
	79Br		50.5	80Br	17.6 m	7.20	0.616
	81Br	3.2	49.47	82Br	35.3 h	73 43	0.828 0.619
Rubidio	85Rb	1.0	72.15	86Rb	18.7 d	8.76	1.077
	87Rb	0.12	27.85	88Rb	18.0 m	23.2 14.4	1.836 0.898
Stronzio	84Sr	1.45	0.55	85Sr	65.0 d	99.99	0.514
	88Sr	0.00 6	82.56	89Sr	50.6 d	0.01	0.512
Zirconio	94Zr	0.08	17.4	95Zr	65.0 d	53 34	0.760 0.724
	96Zr	0.05	2.80	97Zr	17.0 h	94.5	0.744
Niobio	93Nb	1.0	100	94Nb	6.3 m	98 100	0.703 0.871
Molibdeno	98Mo	0.51	23.75	99Mo	67.0 h	10	0.740
	100Mo	0.2	9.62	101Mo	14.6 m	6.07	2.032
Rutenio	96Ru	0.27	5.5	97Ru	2.9 d	88.7	0.215

## Elementi rivelabili 2

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F [\%]$	$E_{\gamma}[\text{MeV}]$
Rutenio	102Ru	1.23	31.5	103Ru	40.0 d	88.5	0.498
	104Ru	0.48	18.7	105Ru	4.43 h	48	0.726
Rodio	103Rh	11.0	100	104Rh-M	4.4 m	1.85	0.556
	103Rh	139	100	104Rh	42 s	1.85	0.556
Palladio	102Pd	4.8	0.96	103Pd	17.0 d	0.01	0.297
	108Pd	12.2	26.71	109Pd	13.5 h	99.95	0.088
Argento	107Ag	35.0	51.35	108Ag	2.4 m	1.75	0.633
	109Ag	3.0	48.65	110Ag-M	250 d	73.6	0.884
	109Ag	89.0	48.65	110Ag	24.0 s	4.4	0.658
Cadmio	114Cd	0.14	28.86	115Cd-M	43.0 d	2.3 0.3	0.935 0.485
	113In	8.0	4.23	114In-M	50.0 d	96.5	0.722
Indio	115In	154.0	95.77	116In-M	54.0 m	57 40	1.085 0.406
	120Sn	0.14	32.85	121Sn	26.8 h		
Stagno	122Sn	0.001	4.72	123Sn	129 d	99.98	0.163
	124Sn	0.1	5.98	125Sn	9.7 m	8.86	1.067
	121Sb	6.0	57.25	122Sb	2.8 d	71.2	0.564
Antimonio	123Sb	3.30	42.75	124Sb	60.2 d	98.4	0.603
	128Te	0.14	31.79	129Te	69.6 m	7.14	0.459
Tellurio	130Te	0.2	34.49	131Te	25.0 m	80 10	0.145 1.130
	127I	6.2	100	128I	25.0 m	16	0.443
Cesio	133Cs	2.6	100	134Cs-M	2.9 h	100	0.127
	133Cs	30.6	100	134Cs	2.1 y	98 72.5	0.605 0.797
Bario	138Ba	0.4	71.66	139Ba	83.0 m	28	0.166
Lantanio	139La	8.9	99.91	140La	40.2 h	100	1.597
Cerio	140Ce	0.6	88.48	141Ce	32.5 d	70	0.145
	142Ce	1.0	11.07	143Ce	33.7 h	49.5	0.293
Praseodi.	141Pr	19.0	100	142Pr	19.2 h	3.7	1.572
Neodimio	146Nd	2.0	17.26	147Nd	11.1 d	13.5	0.531
	148Nd	4.0	5.74	149Nd	1.73h	41	0.210
Samario	152Sm	210.	26.63	153Sm	47.0 h	78	0.103
Europio	151Eu	2800.	49.06	152Eu-M	9.3 h	2.7 1.0	0.344 1.315
	151Eu	5900.	49.06	152Eu	12.4 y	24 13	0.344 0.779
	153Eu	320.	50.94	154Eu	16.0 y	68 38	0.123 1.276

Elemento	Nuclide Precursore	$\sigma[b]$	$\theta[\%]$	Radio Isotopo	$t_{1/2}$	$F [\%]$	$E_{\gamma} [\text{MeV}]$
Gadolinio	158Gd	3.4	24.87	159Gd	18.0 h	10.44	0.364
	160Gd	0.8	21.90	160Gd	3.7 m	60	0.361
Terbio	159Tb	46.0	100	160Tb	72.4 d	31	0.879
Disprosio	164Dy	2000.	28.18	165Dy-M	75.4 s	2.2	0.515
Olmio	165Ho	64.0	100	166Ho	27.2 h	0.93	1.380
Erbio	168Er	2.0	27.1	169Er	9.4 d	42	0.008
	170Er	9.0	14.9	171Er	7.5 h	72	0.308
Tulio	169Tm	125.0	100	170Tm	127. d	24	0.084
Lutezio	176Lu	2100.	2.6	177Lu	6.7 d	19.1 11.6	0.113 0.208
	174Hf	400.	0.3	175Hf	70. d	98.5	0.343
Afnio	180Hf	10.0	30.0	181Hf	42.4 d	88 97	.482 .133
	181Ta	21.0	99.99	182Ta	115 d	69	0.100
Tungsteno	184W	2.1	30.6	185W	74 d	0.018	0.125
	186W	40.0	28.4	187W	23.8 h	91 28.9	0.167 0.686
Renio	185Re	110.	38.2	186Re	90.0 h	21	0.137
	187Re	70.0	62.93	188Re	16.8 h	28	0.155
Osmio	190Os	8.6	26.4	191Os-M	13.1 h	100	0.074
	190Os	12.5	26.4	191Os	15.4 d	100	0.042
Iridio	191Ir	1000.	38.5	192Ir	74.0 d	94.5	0.317
Iridio	193Ir	110.	61.5	194Ir	19.1 h	14	0.328
Platino	196Pt	0.9	25.4	197Pt	20.0 h	14	0.191
	198Pt	4.0	7.2	199Pt	31.0 m	15.8	0.543
Oro	197Au	98.8	100	198Au	64.8 h	99.7	0.412
Mercurio	196Hg	90.5	0.146	197Hg	64.1 h	99	0.077
	202Hg	4.0	29.8	203Hg	46.6 d	77	0.279
	204Hg	0.4	6.85	205Hg	5.2 m	100	0.279
Tallio	203Tl	11.0	29.50	204Tl	3.78 y		
	205Tl	0.11	70.5	206Tl	4.3 m	0.006	0.803
Piombo	208Pb	.0005	52.3	209Pb	3.3 h		
Bismuto	209Bi	0.015	100	210Bi	5.0 d		
Torio	232Th	7.4	100	233Th	22.1 m		
Protoattin.	231Pa	200.	100	232Pa	1.32 d		
Uranio	238U	2.7	99.27	239U	23.5 m		

## Limiti di rilevabilità (MDL) per alcuni elementi

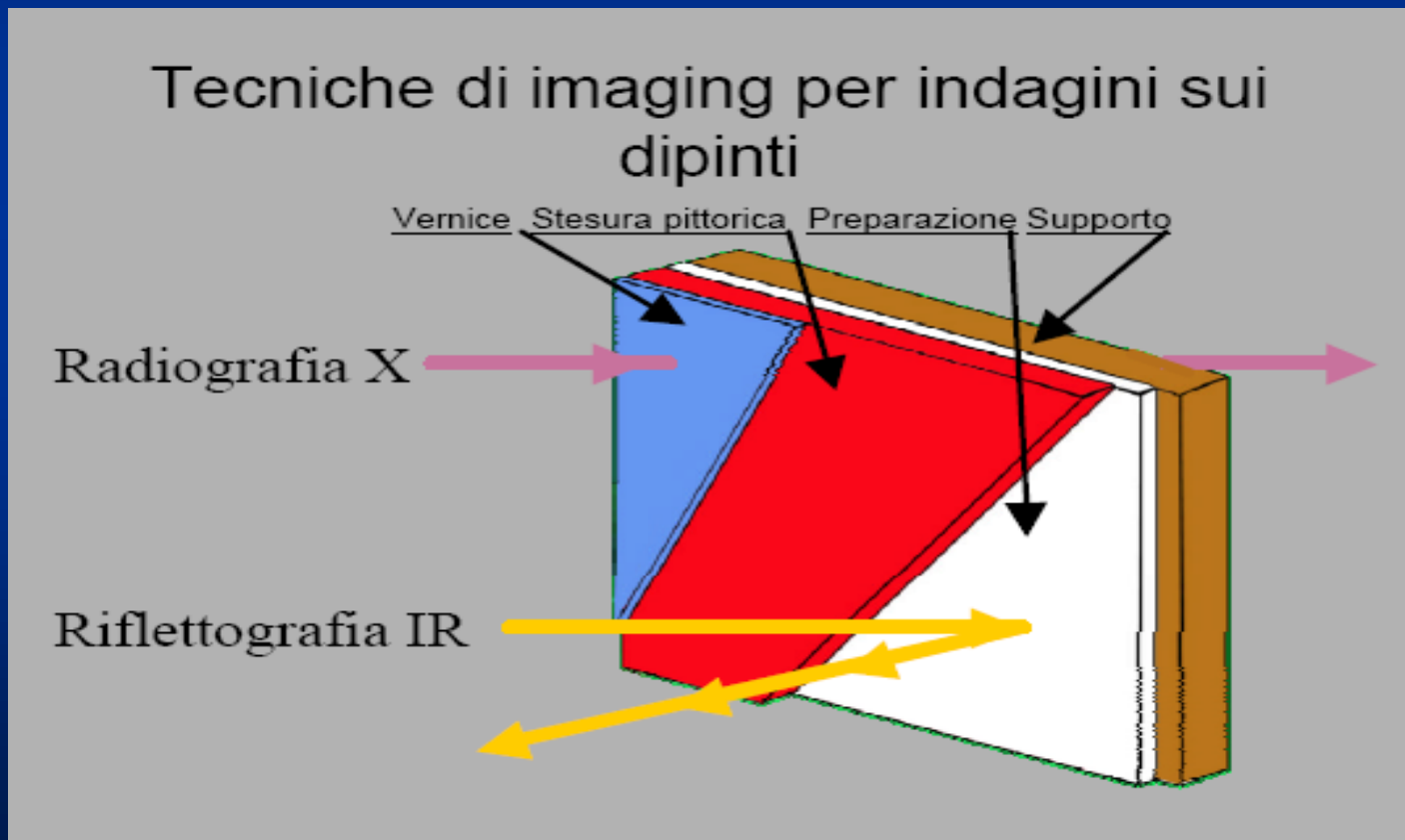
Elemento	Nucleo stabile precursore	$T_{1/2}$	g (%)	F (%)	$\sigma$ barn	Sensib Teorica	Sensib Realistica
Alluminio	$^{27}\text{Al}$	2.3 m	100	100	0.24	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
Arsenico	$^{76}\text{As}$	26.4 d	100	43	4.5	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Bromo	$^{79}\text{Br}$	17.6 m	50.5	7	8.5	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
Calcio	$^{48}\text{Ca}$	8.8 m	0.18	89	1.1	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
Cloro	$^{37}\text{Cl}$	37.3 m	24.5	47	0.4	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{-8}$
Cromo	$^{50}\text{Cr}$	27.8 h	4.31	9	17	$5.9 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Ferro	$^{56}\text{Fe}$	45.6 d	0.31	56	1.1	$5.8 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
Iodio	$^{127}\text{I}$	25.0 m	100	16	6.4	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
Magnesio	$^{26}\text{Mg}$	9.5 m	11.3	70	0.03	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
Manganese	$^{55}\text{Mn}$	2.6 h	100	99	13.3	$3.6 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$
Mercurio	$^{206}\text{Hg}$	46.9 d	29.8	77	4.0	$4.4 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Potassio	$^{41}\text{K}$	12.4 h	6.77	18	1.2	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
Rame	$^{63}\text{Cu}$	12.8 h	69.1	38	4.5	$9.2 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$
Sodio	$^{23}\text{Na}$	15.0 h	100	100	0.53	$6.4 \cdot 10^{-10}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$
Vanadio	$^{51}\text{V}$	3.7 m	95.7	100	4.9	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$9.8 \cdot 10^{-8}$
Zinco	$^{68}\text{Zn}$	13.8 h	18.6	95	0.1	$6.1 \cdot 10^{-8}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$
Zolfo	$^{36}\text{S}$	5.1 m	1.00	90	0.14	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$

Da confrontarsi con quelli, ad esempio, di PIXE e/o XRF  $\rightarrow 10^{-4} - 10^{-2}$



# Auto-Radiografie con neutroni

Le slides seguenti sono state gentilmente fornite dal **Prof. Mario Milazzo**, Istituto di Fisica Generale Applicata, Università di Milano



# Principio della tecnica

## AUTORADIOGRAPHY BY NEUTRON ACTIVATION

Le *autoradiografie* dei dipinti sono basate sull'attivazione neutronica e hanno lo scopo primario della determinazione degli elementi chimici caratteristici dei diversi pigmenti.

I neutroni sono prodotti in un reattore nucleare di ricerca e l'intero dipinto può essere irraggiato contemporaneamente. Per effetto delle reazioni nucleari indotte dai neutroni la maggior parte degli elementi si trasformano in elementi radioattivi a vita media breve che decadono mediante emissione beta.

Terminato l'irraggiamento, una lastra radiografica, priva della busta di protezione, è posta a stretto contatto della superficie del dipinto (Fig.1). La lastra si annerisce maggiormente nelle zone dove la radiazione è più intensa (Fig.2). Tenendo conto che le vite medie degli elementi che si sono formati sono molto diversi (fig.3), si ricorre a esposizioni della lastra con ritardi crescenti. In questo modo viene registrata la distribuzione degli elementi a vita media via via più lunga.

Benchè questa tecnica fornisca una informazione completamente diversa da quella della radiografia ordinaria, essa può essere eseguita nei casi in cui quest'ultima non sia possibile. Per esempio, per dipinti su lastra metallica o tavole sul retro delle quali sia stato applicato uno spessore elevato di biacca, opaco ai raggi X.

Nel caso che il disegno preparatorio sia stato eseguito con carbone di origine animale, il fosforo-31 in esso contenuto, per cattura neutronica, si trasforma in fosforo-32 radioattivo  $\beta$  con tempo di dimezzamento di 14 giorni, molto più lungo dei tempi di dimezzamento degli altri isotopi formati nel dipinto. Pertanto, un' autoradiografia eseguita dopo un tempo convenientemente lungo registra la presenza del disegno preparatorio.

L'esempio qui riportato rappresenta un caso eccezionale e curioso: l' autoradiografia ritardata di un dipinto a soggetto religioso eseguito da Van Dyck (1620) (Fig.4) ha rivelato l'esistenza di un disegno con ogni probabilità riferito a un autoritratto. Ciò è mostrato nella Fig.5 insieme ad una radiografia ordinaria dell'intero dipinto.

# Metodologia

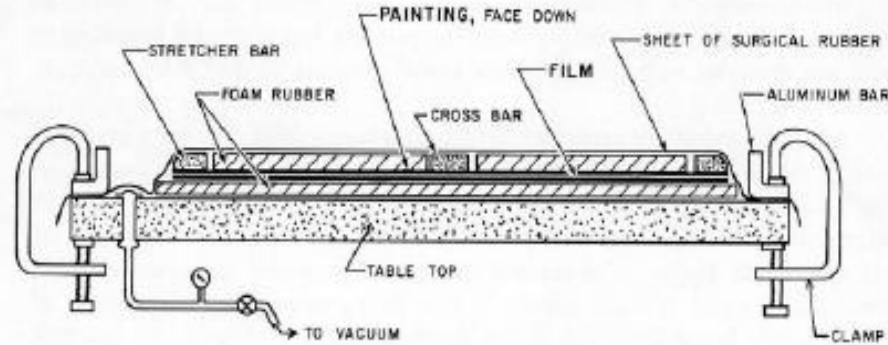


Figure 12. Schematic representation of the autoradiographic exposure procedure

Fig.1

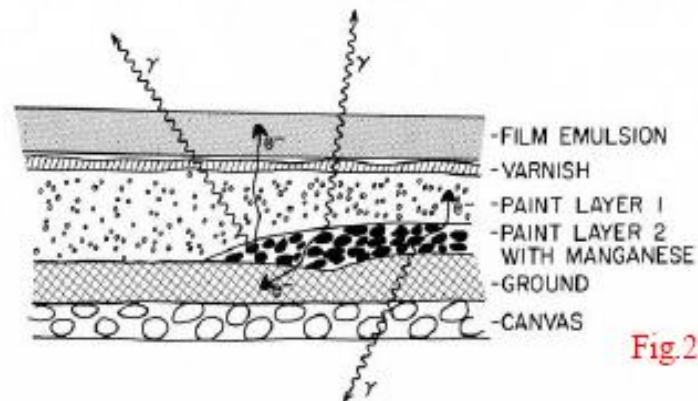
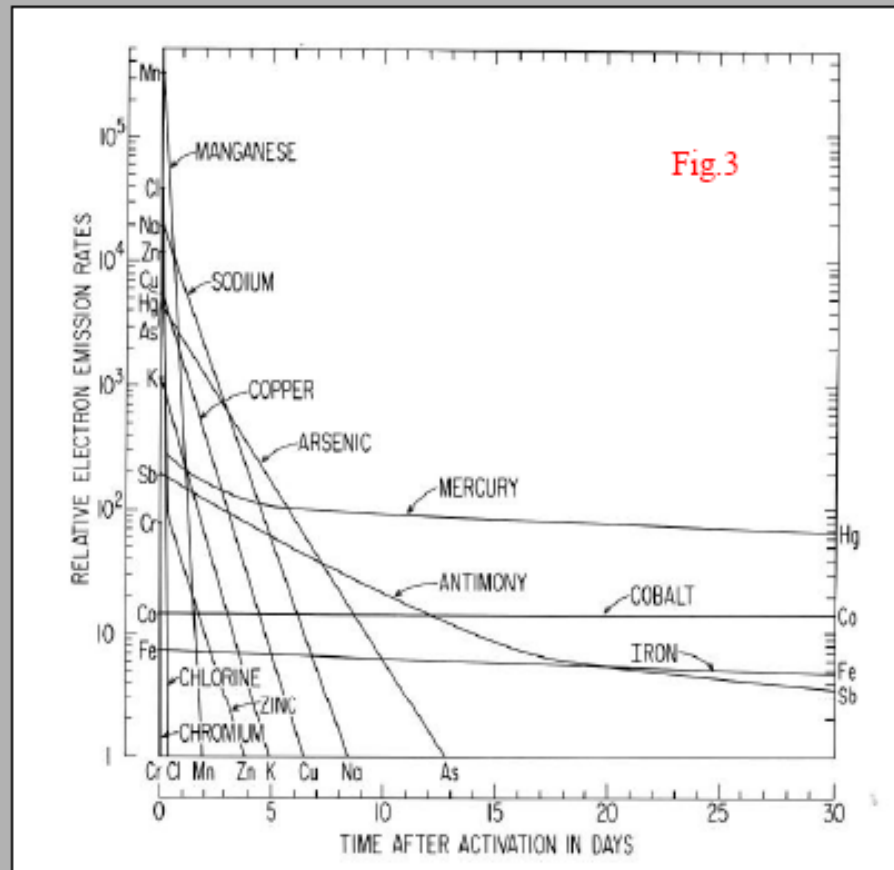


Fig.2

In questo caso quindi i raggi  $\gamma$  prodotti dal decadimento dei nuclei resi radioattivi dall'attivazione neutronica non vengono analizzati in energia per individuare l'isotopo ma vanno ad impressionare una pellicola.

# Variazione dei tempi di decadimento



Con esposizioni di diverse pellicole in tempi successivi si può comunque ricostruire la distribuzione spaziale di elementi diversi



# Esempio di applicazione



**Anthony Van  
Dyck**

**Saint Rosalie  
Interceding for  
the Plague-stricken  
of Palermo**

ca. 1624



X-ray radiograph of

*Saint Rosalie*



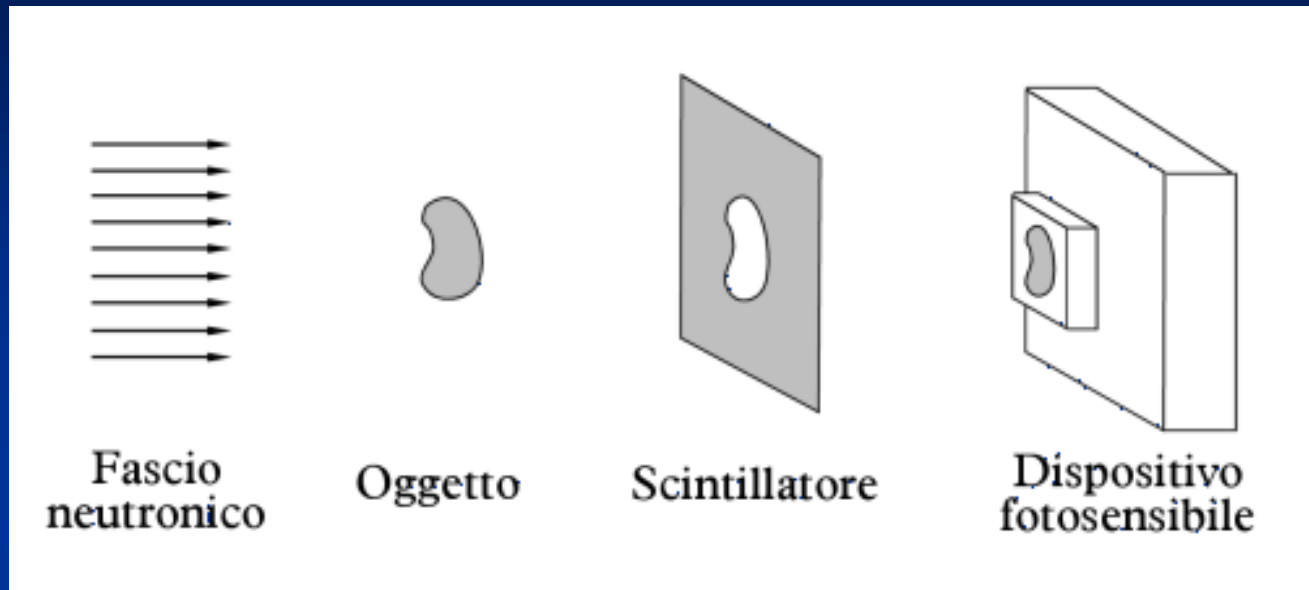
Autoradiograph of

*Saint Rosalie*

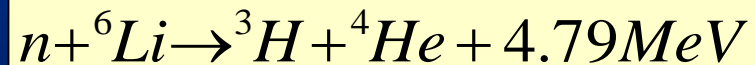
**Fig.5**



# Da non confondersi con la radiografia con neutroni



L'immagine radiografica si forma nel rivelatore a scintillazione piano NE426<sup>®</sup>. Tale scintillatore è fatto di LiF, ZnS(Ag), legante, secondo le proporzioni 1:4:1. Il LiF è arricchito al 96% di <sup>6</sup>Li. I neutroni che arrivano allo scintillatore interagiscono con il <sup>6</sup>Li, secondo la:



in seguito alla quale le particelle cariche eccitano i livelli luminescenti del ZnS(Ag) che emette fotoni nel visibile intorno ai 450 nm.

# Un esempio

Le potenzialità della tomografia neutronica sono illustrate dalla recente analisi di una statua bronzea del secolo XVII. La rielaborazione al computer dell'analisi tomografica neutronica, ottenuta combinando l'informazione di decine di migliaia di radiografie neutroniche, consente di ricostruire l'immagine tridimensionale della statua fin nei minimi particolari. L'interno della statua appare cavo e contiene quello che resta dei supporti utilizzati nella sua realizzazione. Sono inoltre visibili le saldature tra parti della statua fuse in tempi diversi. L'analisi di questi e altri particolari fornisce informazioni preziose per comprendere la tecnica di fusione della statua e per valutare eventuali interventi di conservazione.



Radiografia del *Nobile che cammina* (*Striding nobleman*), statua bronzea Rijksmuseum di Amsterdam (n. inventario BK16083; curatore F.Scholten)

**C.Andreani,**  
*Università degli  
Studi di Roma Tor  
Vergata*

**G.Gorini**  
*Università degli  
Studi di Milano –  
Bicocca*



Elaborazioni al computer della tomografia neutronica del *Nobile che cammina* eseguita di recente presso il centro di ricerca PSI in Svizzera (a cura di R van Langh, D.Visser, E. Lehmann, P. Vontobel , M. Estermann)