

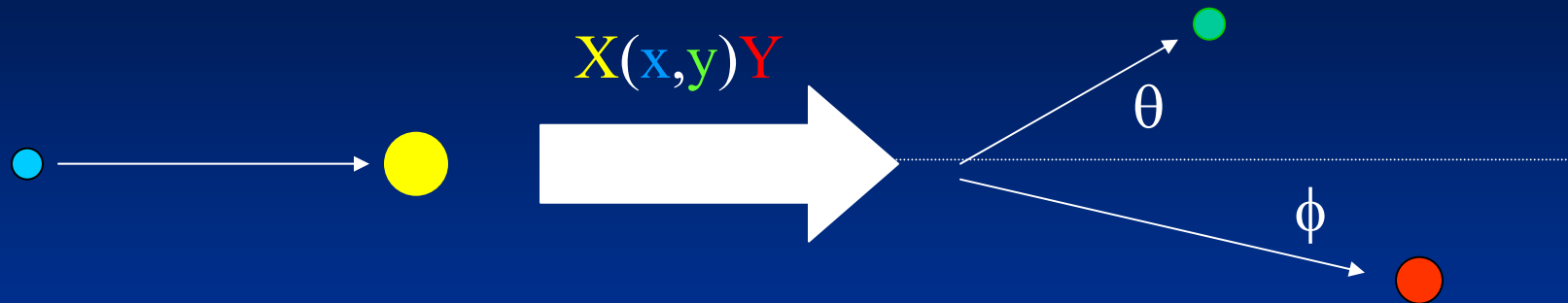
# Fisica applicata

Laurea in Scienza e Tecnologia dei Materiali

Analisi con fasci di ioni - IBA  
Attivazione neutronica

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

## La Sezione d'urto - di nuovo...



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



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

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

Ma se  $\sigma$  è nota...

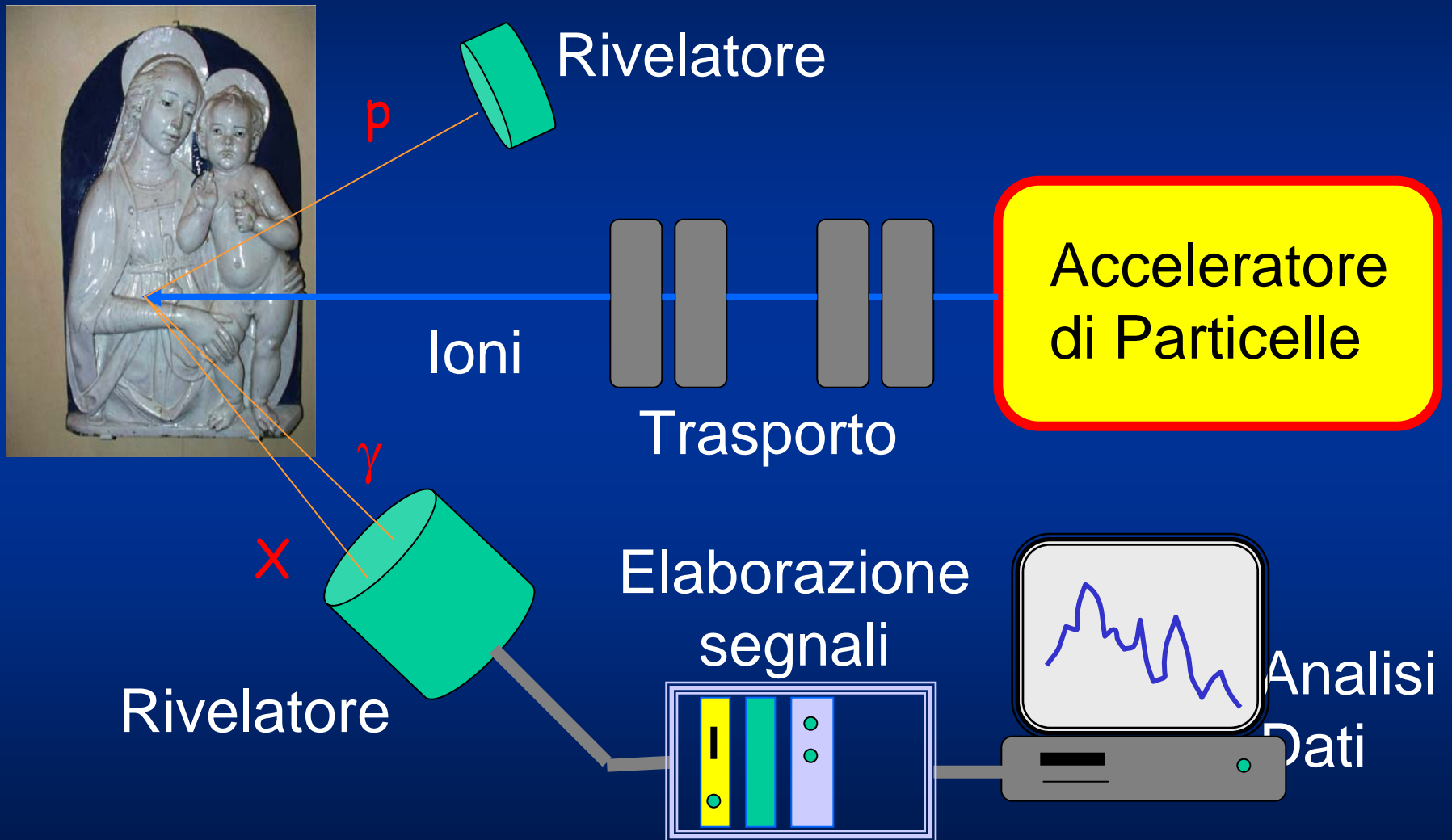
$$(\rho dx) = \frac{AN_y}{\sigma N_0 \frac{I}{e}}$$

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

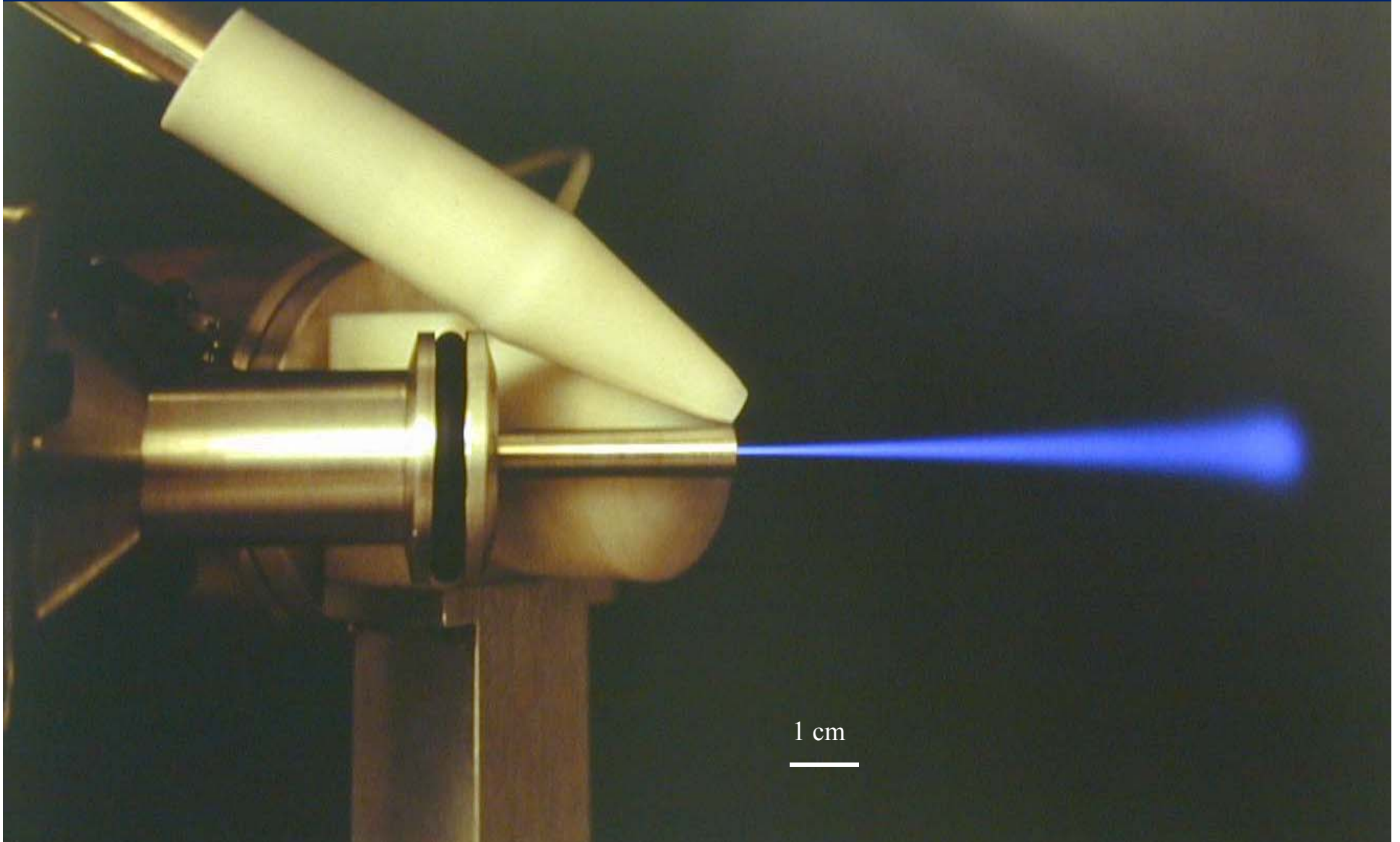


**I.B.A.**

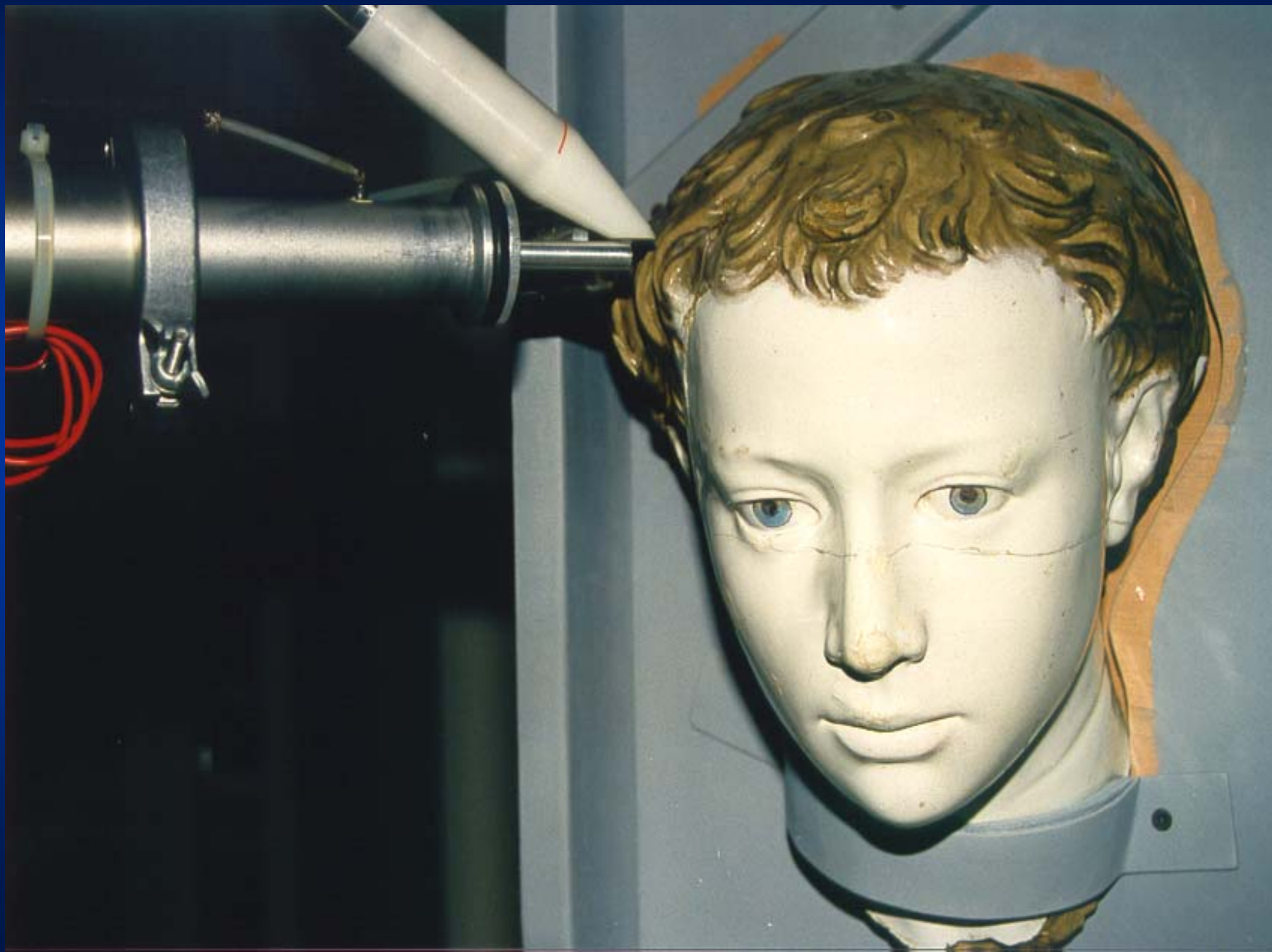
# Set-up per analisi IBA



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



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



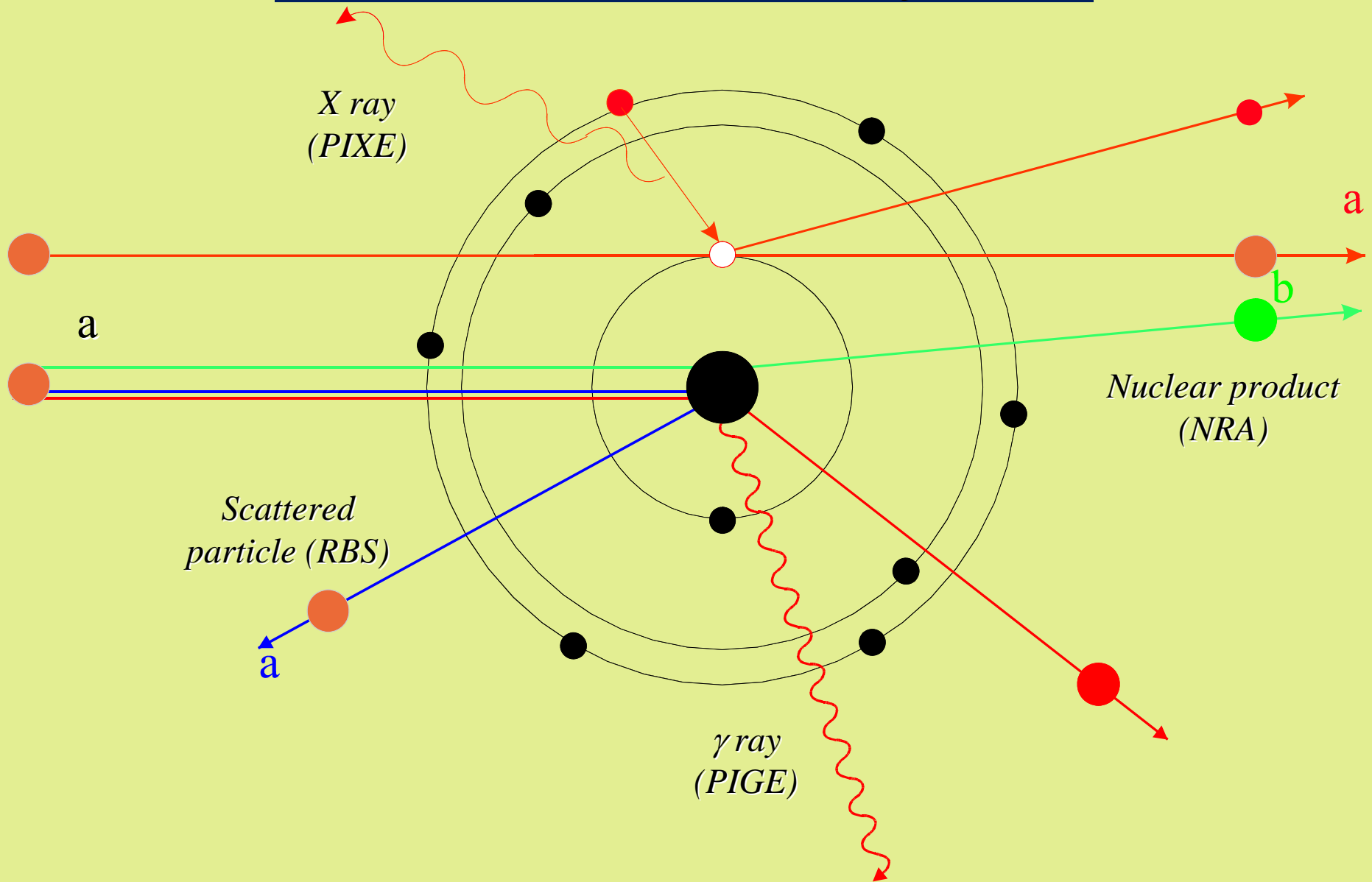
## Le tecniche IBA

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...)

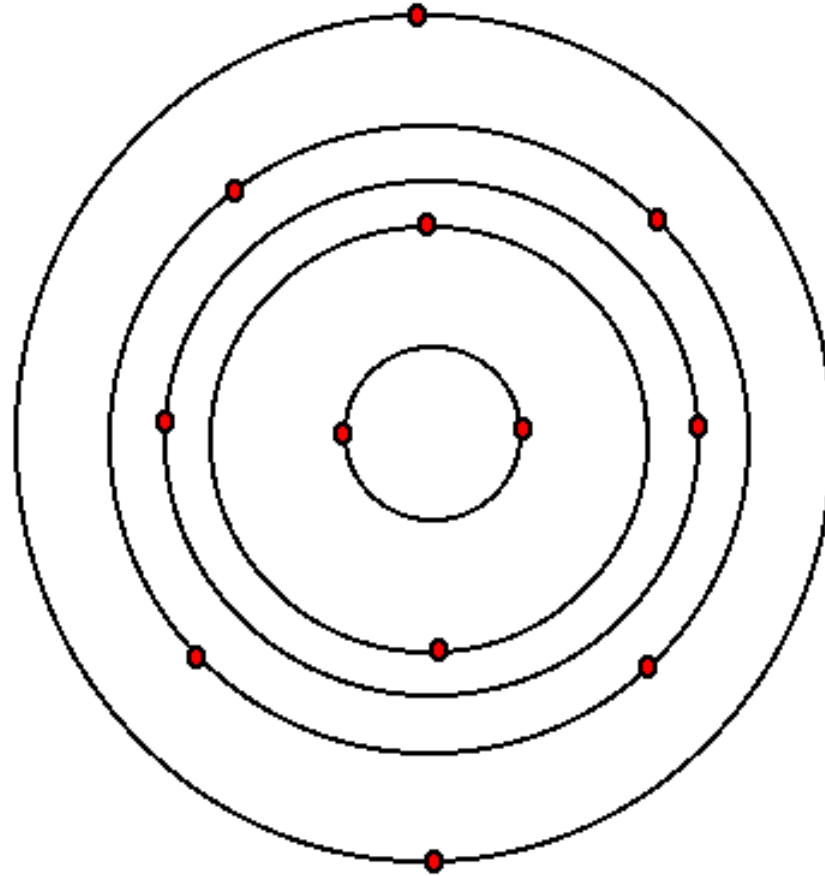
- RBS ( Rutherford Back Scattering )
- ERDA ( Elastic Recoil Detection Analysis )
- HIERDA ( Heavy Ion Elastic Recoil Detection Analysis )
- SIMS ( Secondary Ion Mass Spectrometry )
- NRA ( Nuclear Reaction Analysis )
- PIXE ( Particle Induced X-ray Emission )
- PIGE ( Particle Induced Gamma-Ray Emission )
- AMS ( Accelerator Mass Spectrometry )

### FORNISCONO:

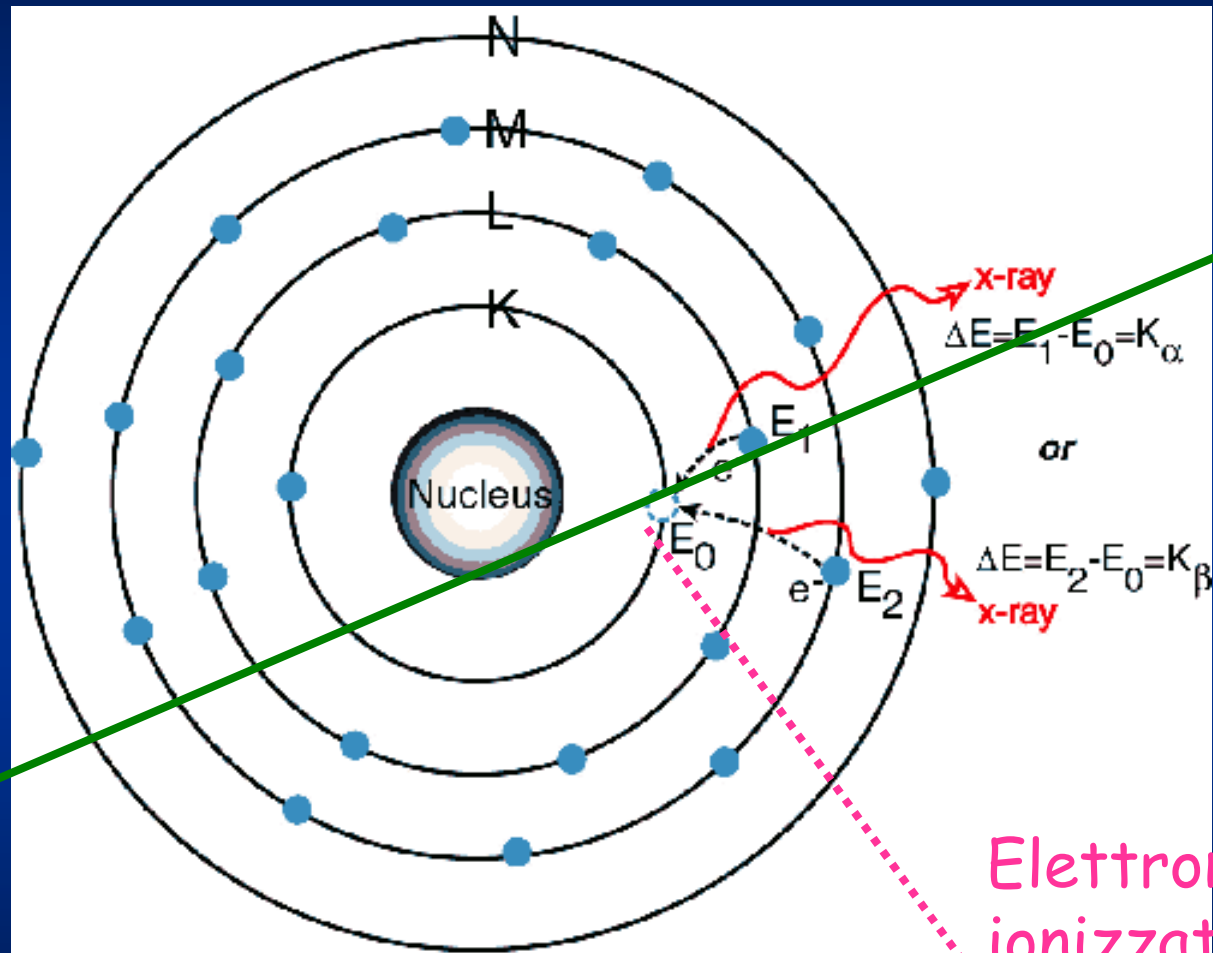
La composizione elementale di un campione attraverso l'analisi degli spettri X oppure  $\gamma$  oppure Ep.



# Particle Induced X-ray Emission (PIXE)



# Particle Induced X-ray Emission (PIXE)



Particella  
incidente

Elettrone  
ionizzato

## 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:

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

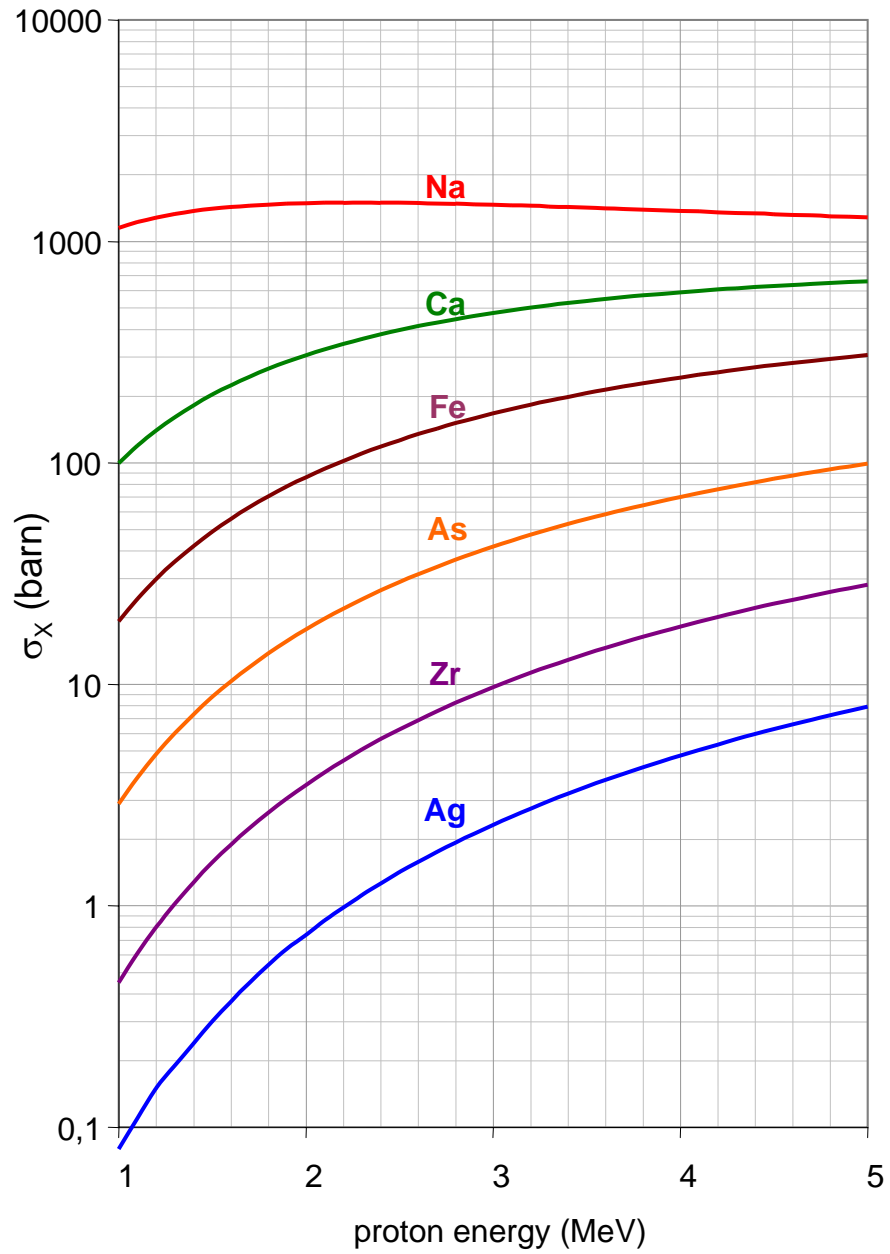
$\sigma_{ion}$  é la sezione d'urto di produzione di una lacuna nella shell considerata,

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

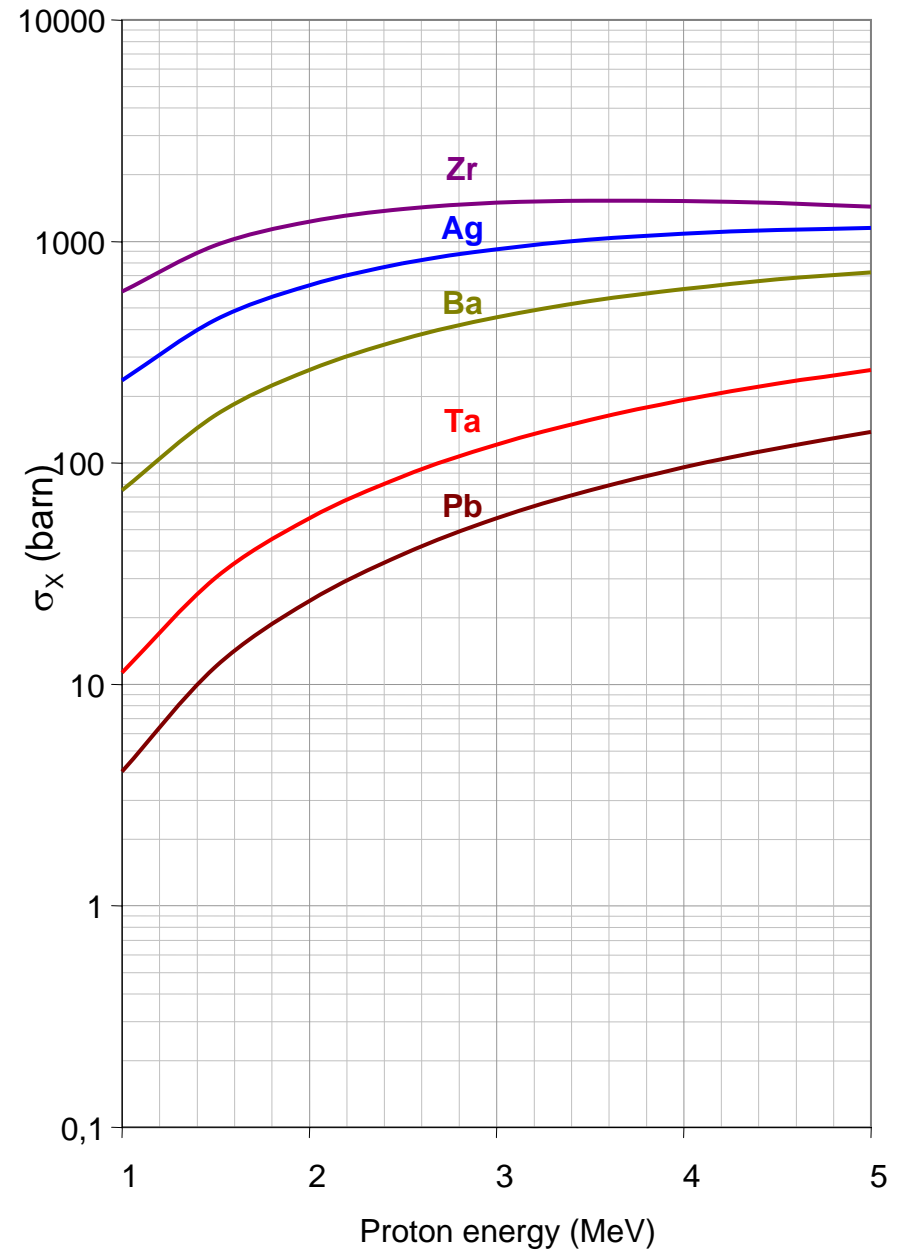
*(processo competitivo: emissione Auger con il fotone che fa effetto fotoelettrico su uno degli elettroni esterni e lo estrae)*

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

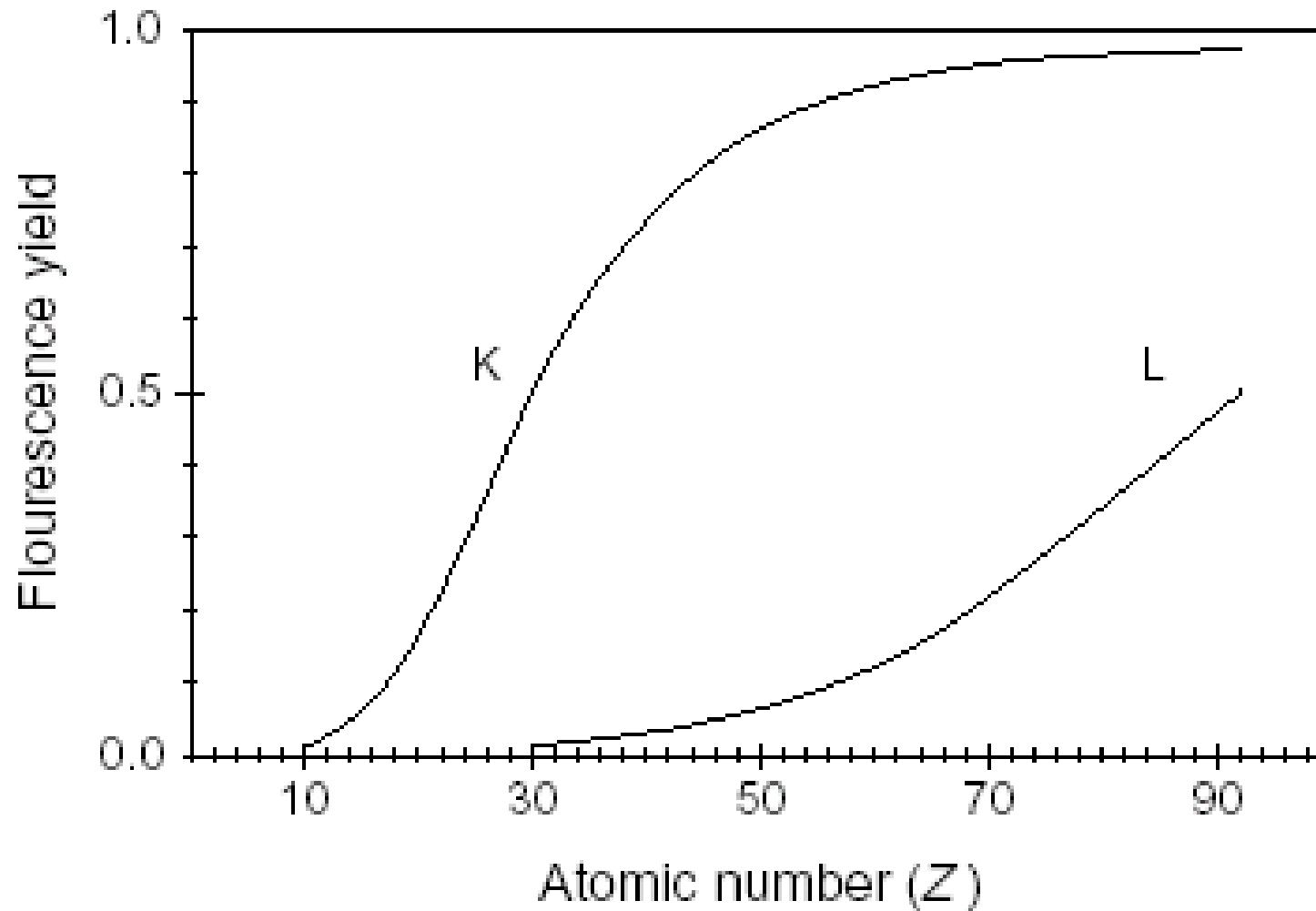
Probabilità di ionizzazione **linee K**



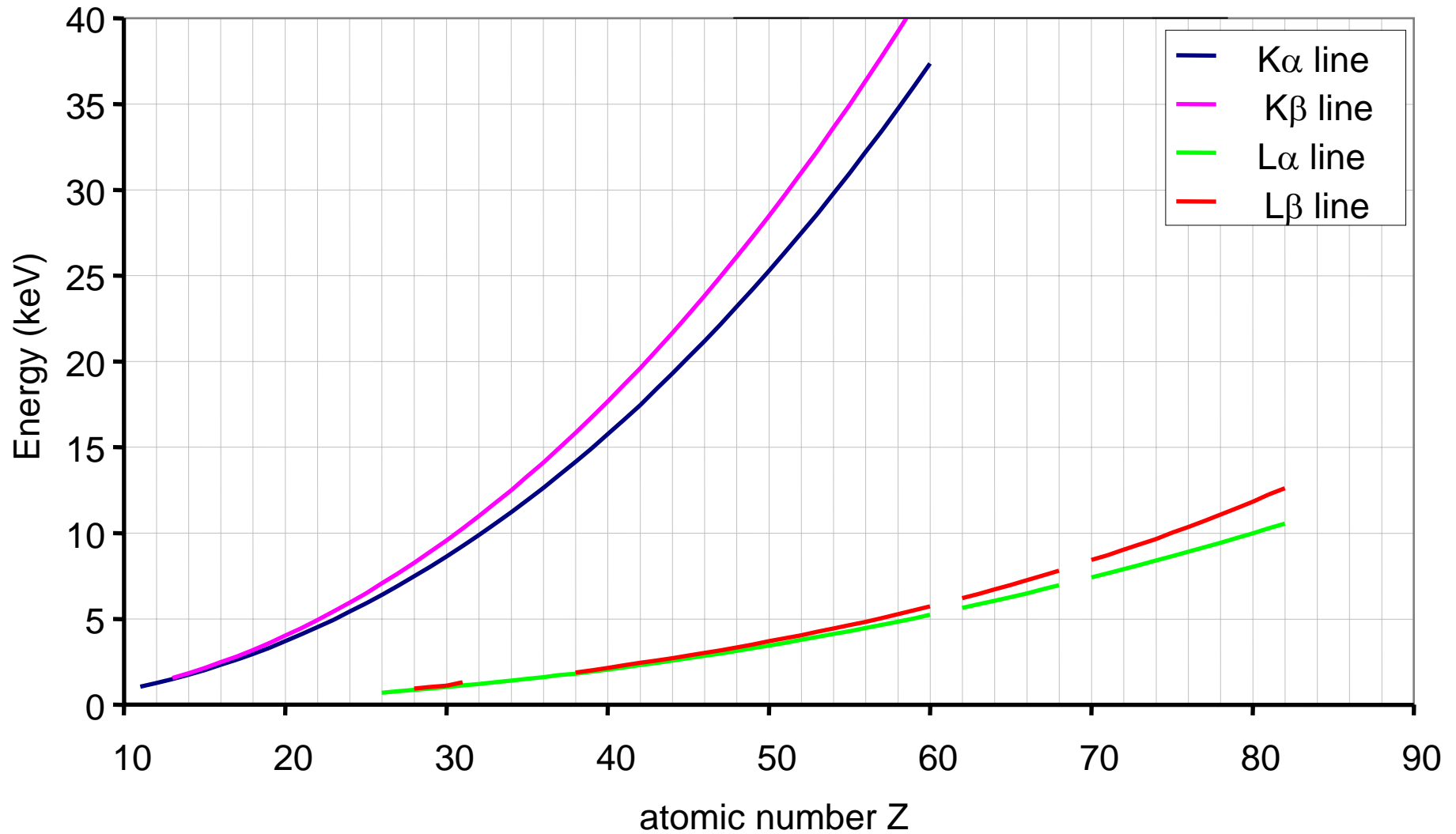
Probabilità di ionizzazione **linee L**



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



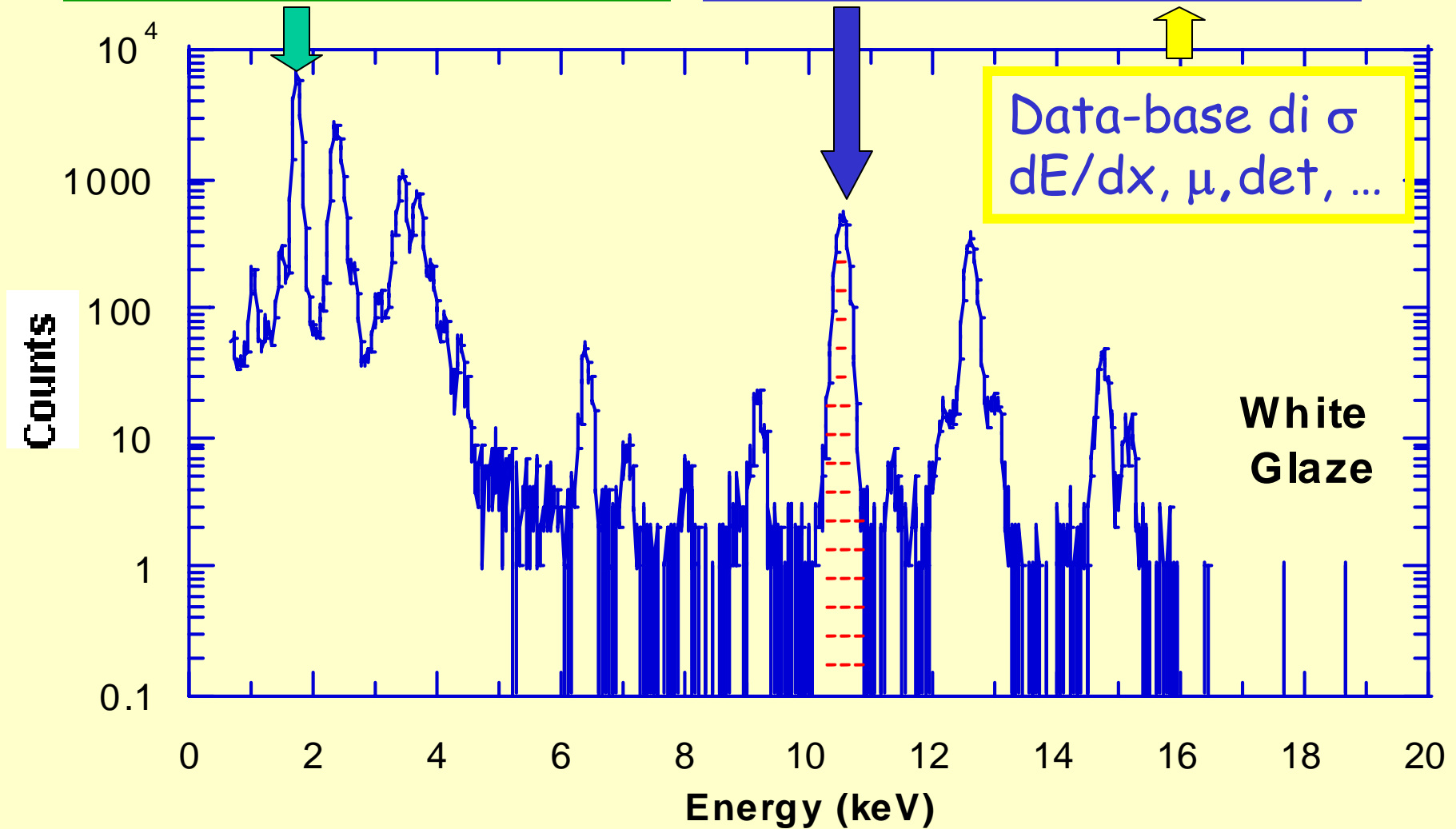
# Energia caratteristica dei raggi X di diseccitazione atomica



# Spettri di fluorescenza X

La posizione del picco identifica l'elemento

L'area del picco ci da la concentrazione

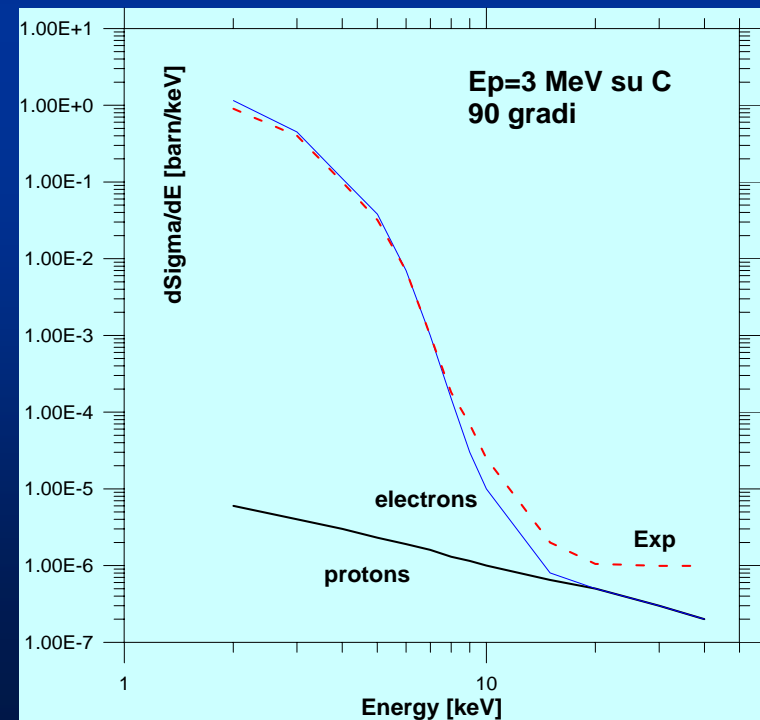
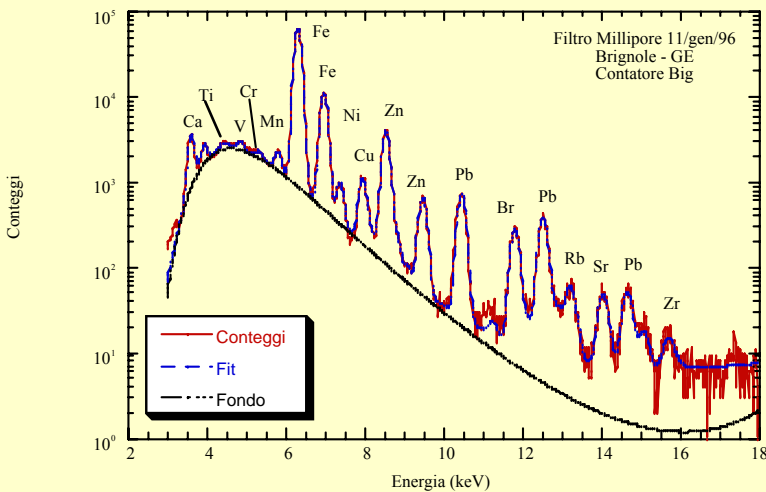
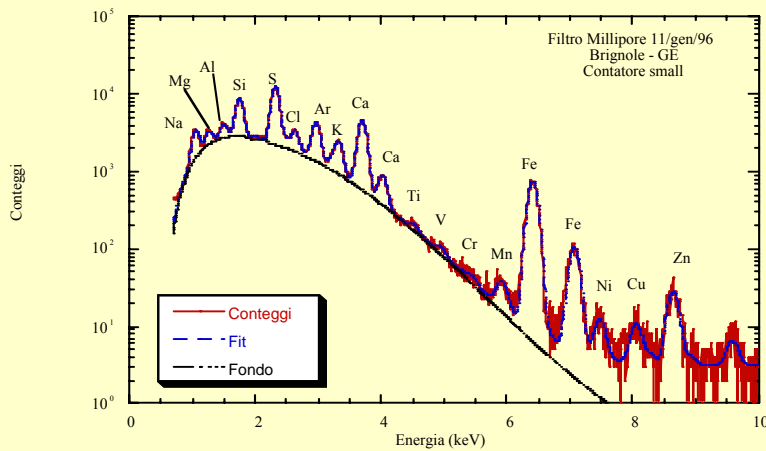


# Spettri PIXE: segnale e fondo

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

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

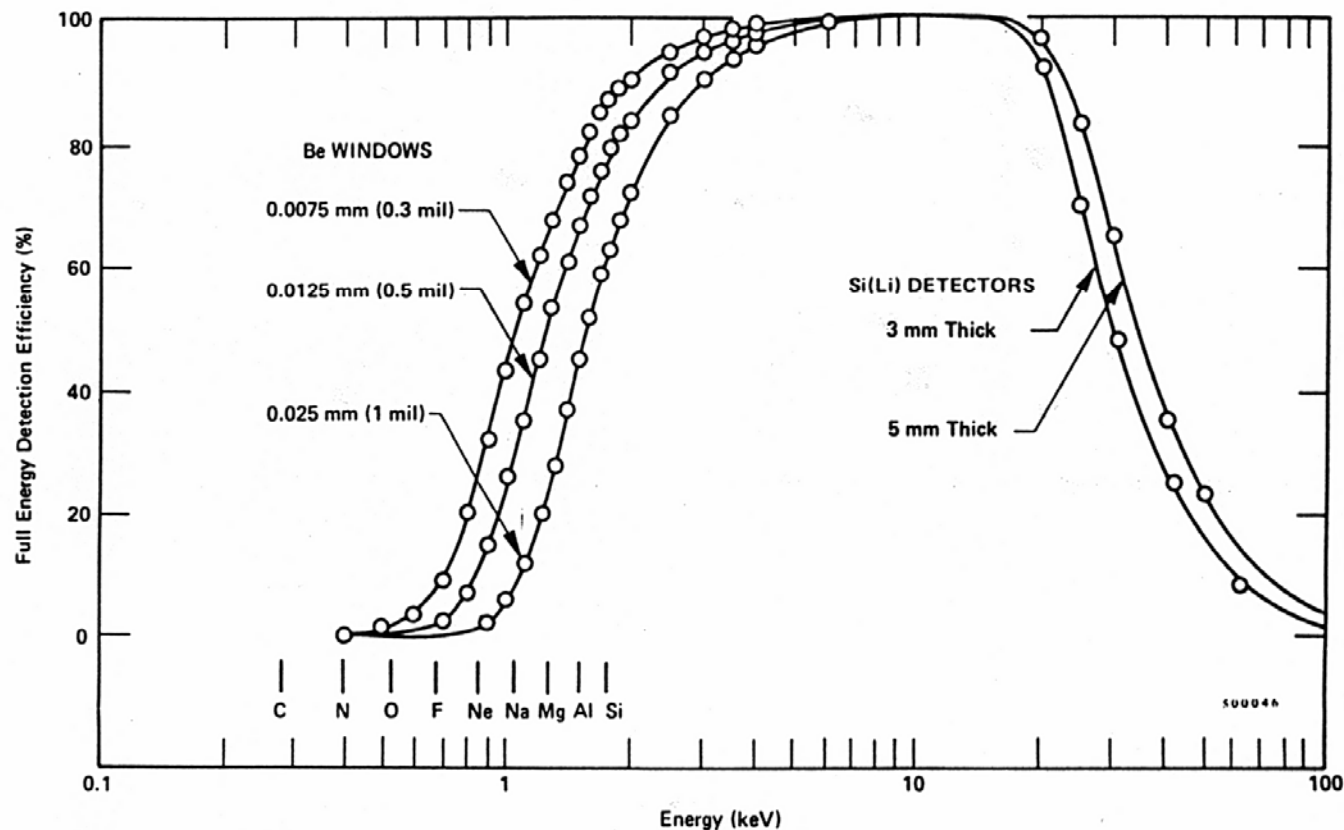
$E$  max. che il proiettile può impartire ad un  $e^-$  libero (urto frontale). Es.  $E_p = 3 \text{ MeV} \rightarrow E_x = 7 \text{ keV}$





## Rivelazione degli X di diseccitazione

Si utilizzano rivelatori al Silicio, raffreddati con  $\text{LN}_2$  o per effetto Peltier per diminuirne il rumore elettronico e migliorare la risoluzione energetica, gli spessori sono  $\sim 1$  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.

## 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:

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

n. particelle  
incidenti

Fraz.  
Angolo  
solido

Eff.  
rivelatore

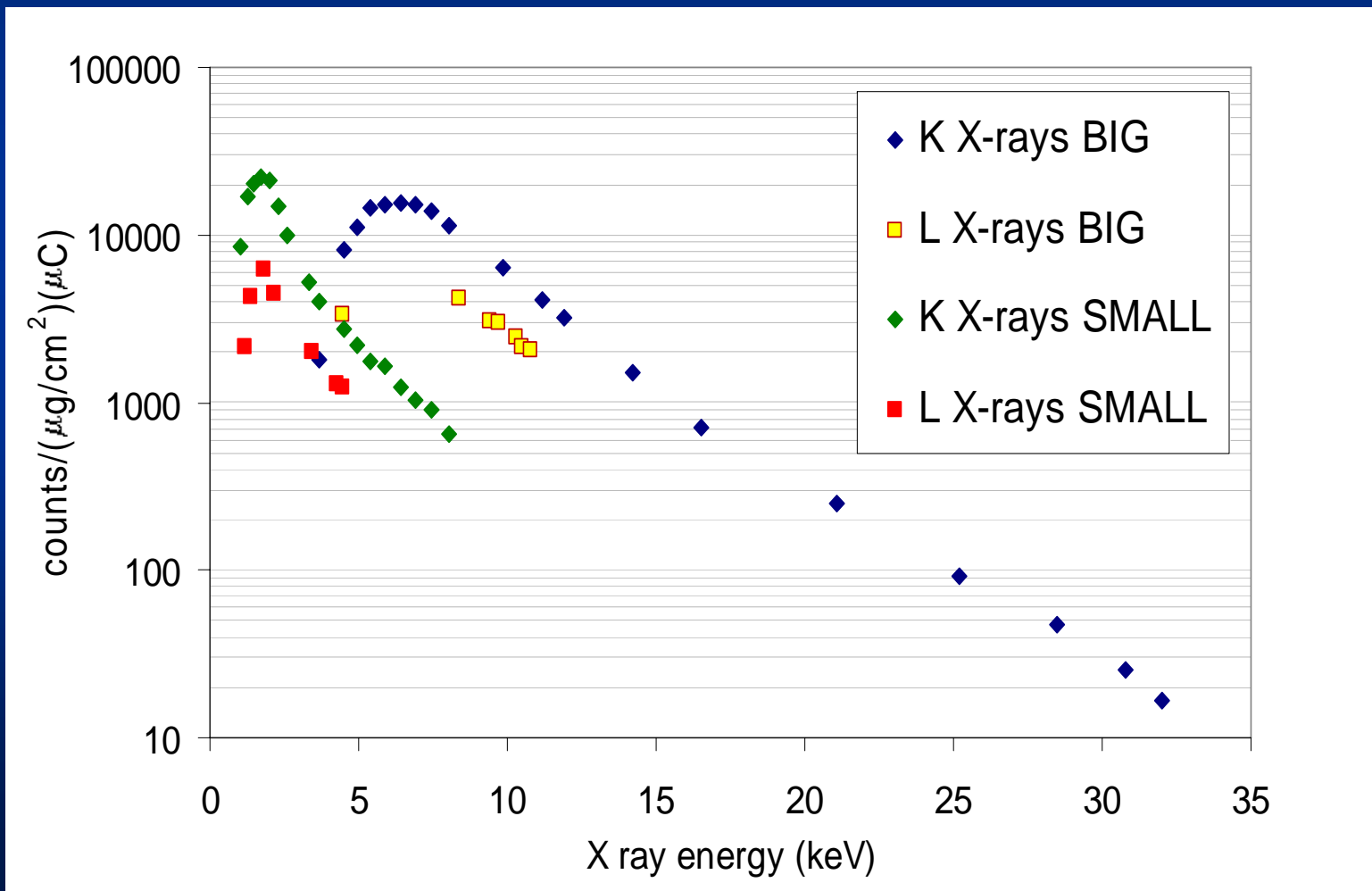
n. atomi/cm<sup>3</sup>  
dell'elemento Z

Spessore del  
campione

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

## Campioni "sottili"

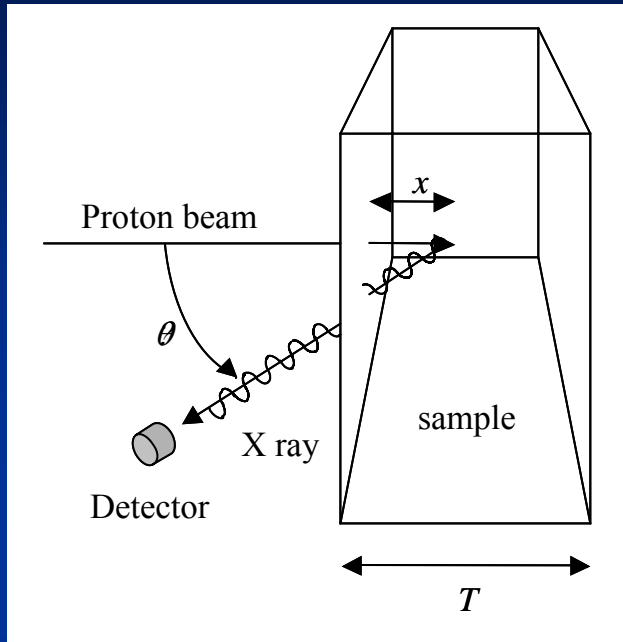
Per ogni elemento chimico la yield ( $\sigma\eta/Q$ ) può essere determinata sperimentalmente usando una serie di campioni mono-elementali di spessore noto (standards)



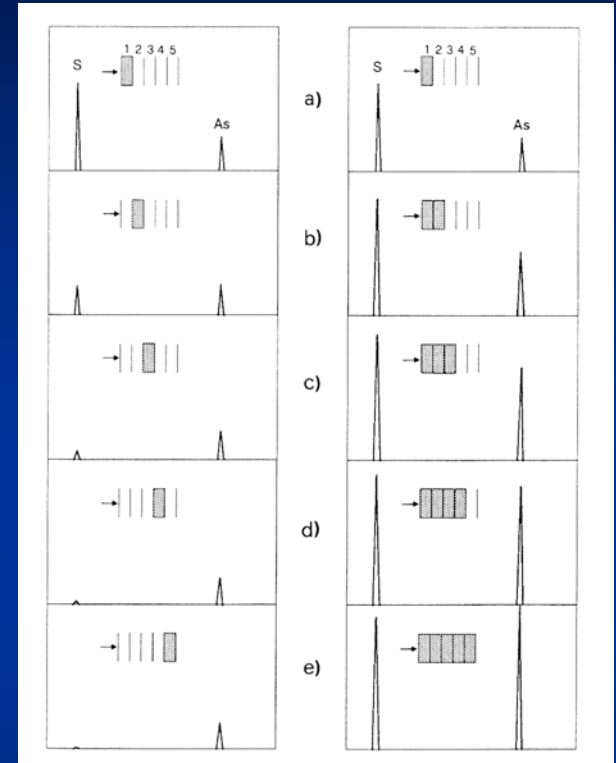
# Campioni "spessi"

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.



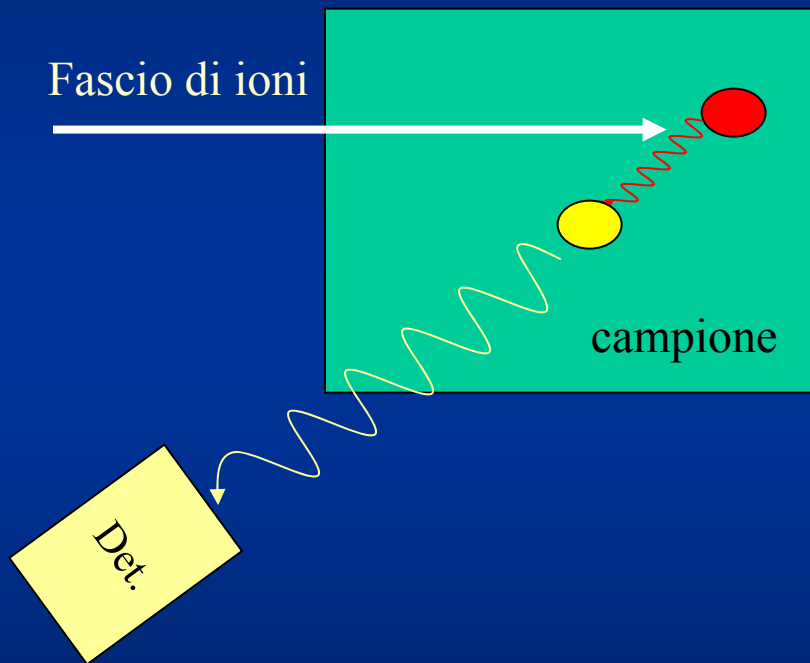
L'attenuazione dipende dalla composizione del campione che in generale non è nota prima dell'analisi

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

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

## 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)



Esempio  
campione ceramico

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.

Elemento	Z	$Y_{\text{sec}} / Y_{\text{pr}}$
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

# Altri problemi: rugosità/irregolarità superficiali

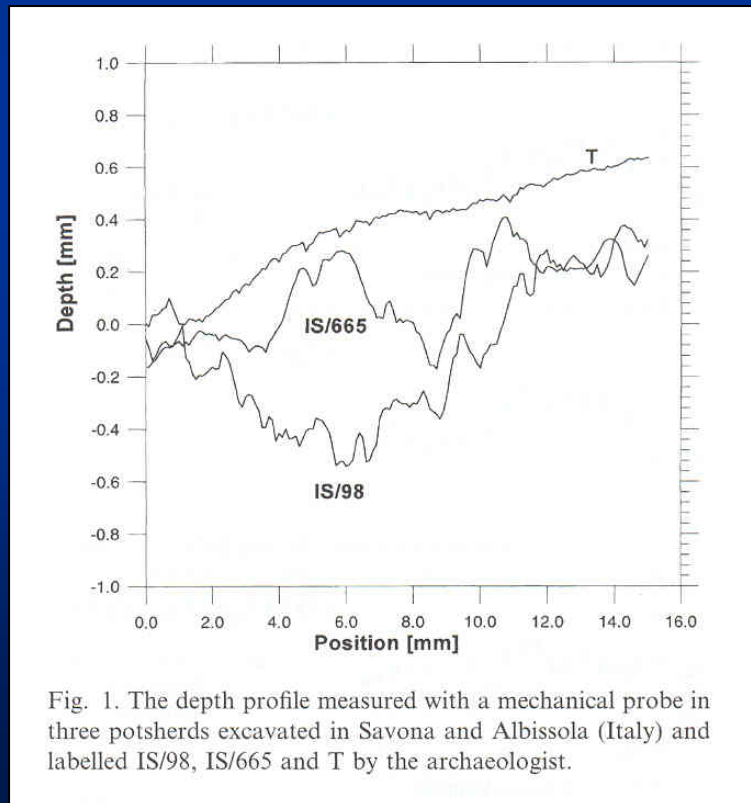
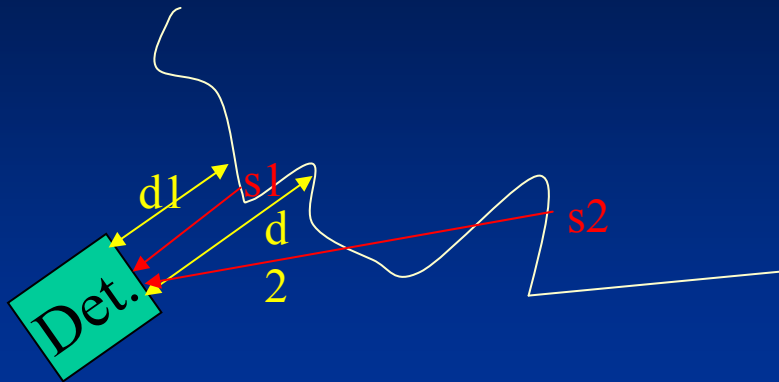


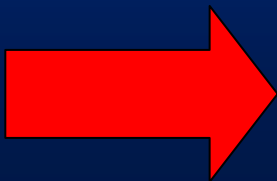
Fig. 1. The depth profile measured with a mechanical probe in three potsherds excavated in Savona and Albissola (Italy) and labelled IS/98, IS/665 and T by the archaeologist.



# 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 Ii 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  
a volte indicato come  
"Metodo dei parametri Fondamentali"

# 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 **100-10 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.

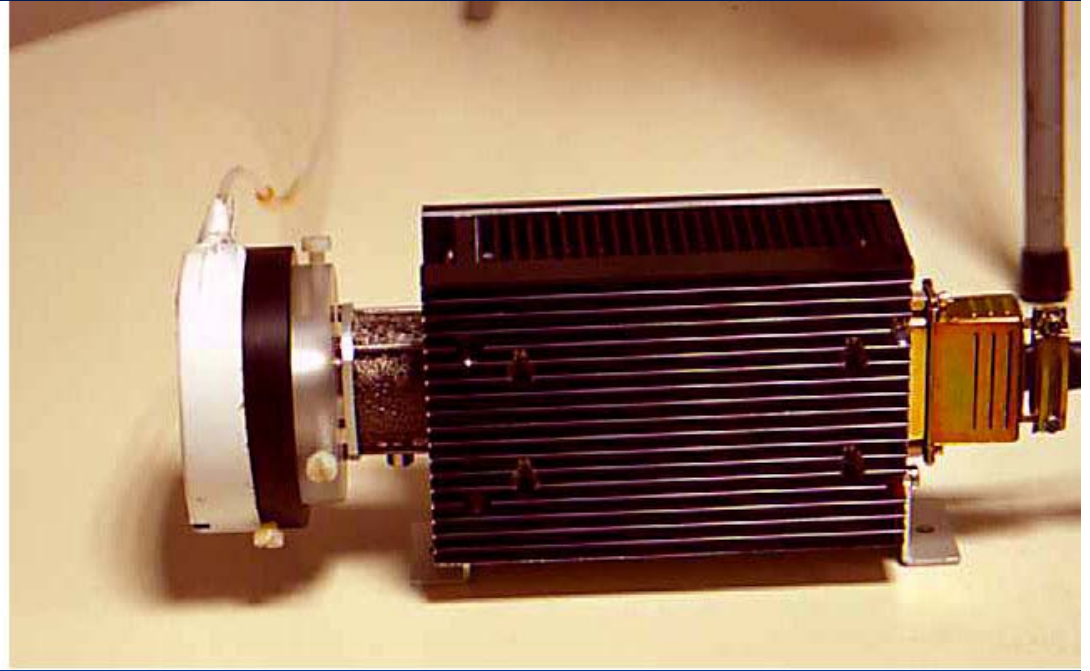
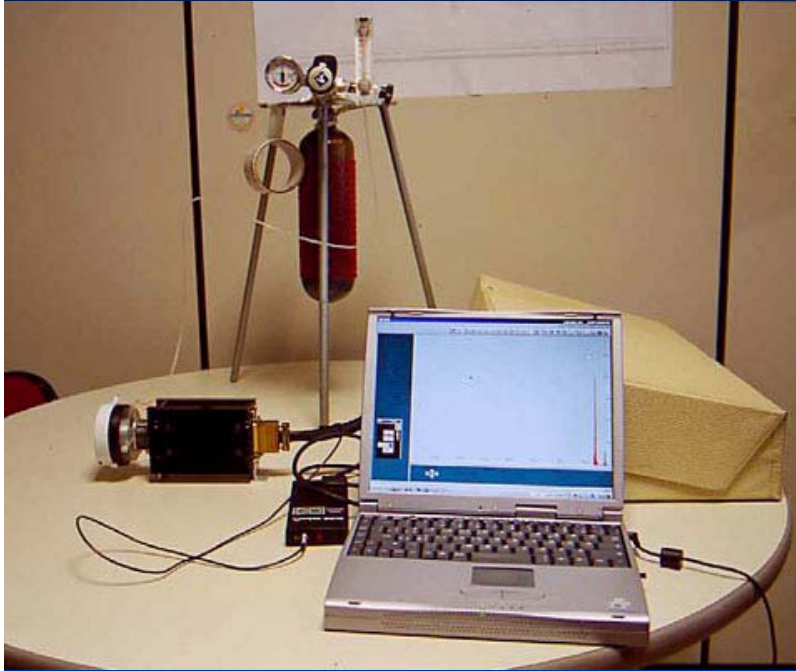
**La limitazione principale della PIXE sta nell'alto coefficiente di assorbimento dei raggi X prodotti da elementi leggeri ( $Z < 11$ )** La tecnica consente misure assolute con errori del **5-10%** e misure per comparazione con standard con accuratezze del **2-3%**.



# IBA in Europa

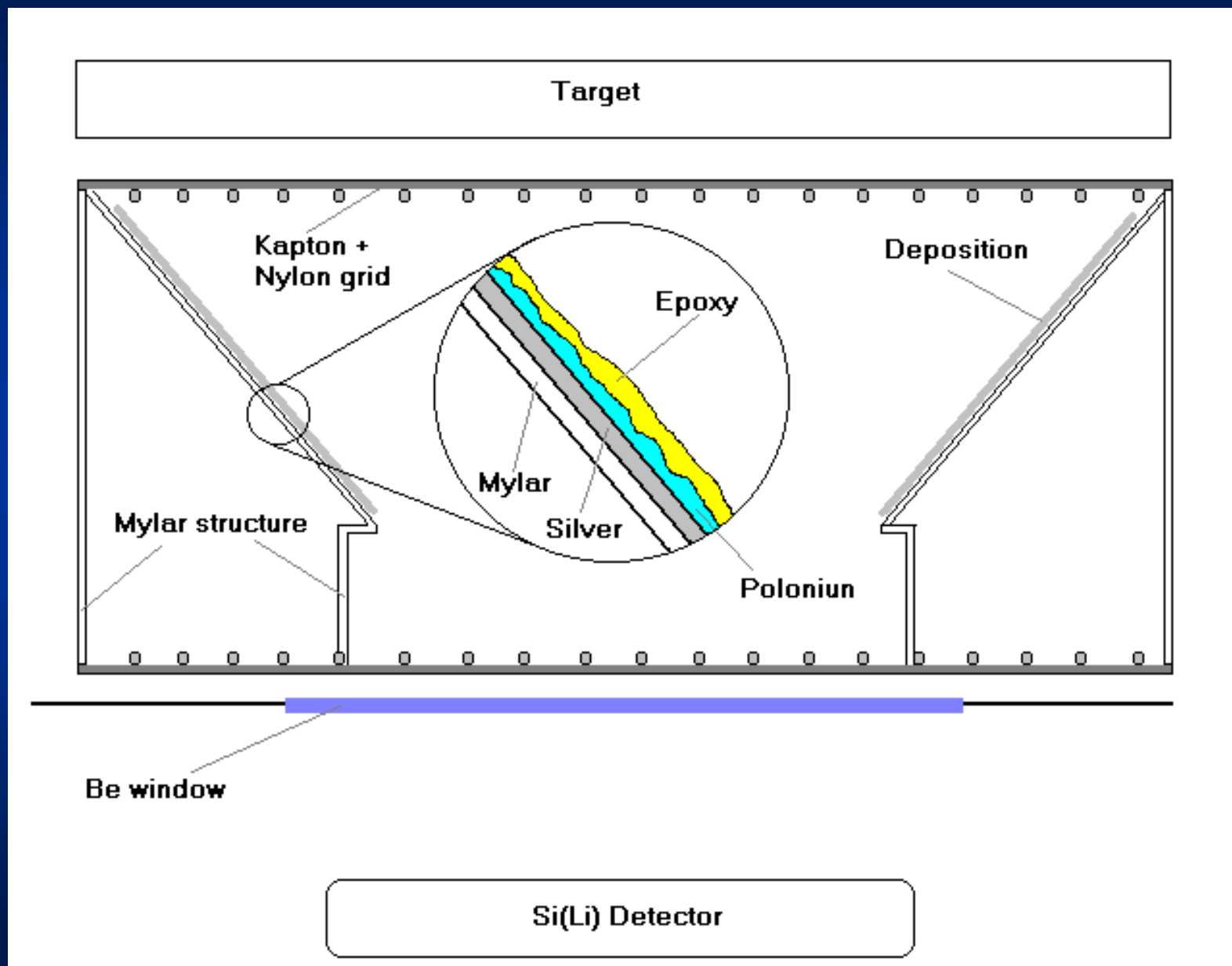


## $\alpha$ -PIXE portatile (INFN - LNS, Catania)



- 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 $^{210}\text{Po}$



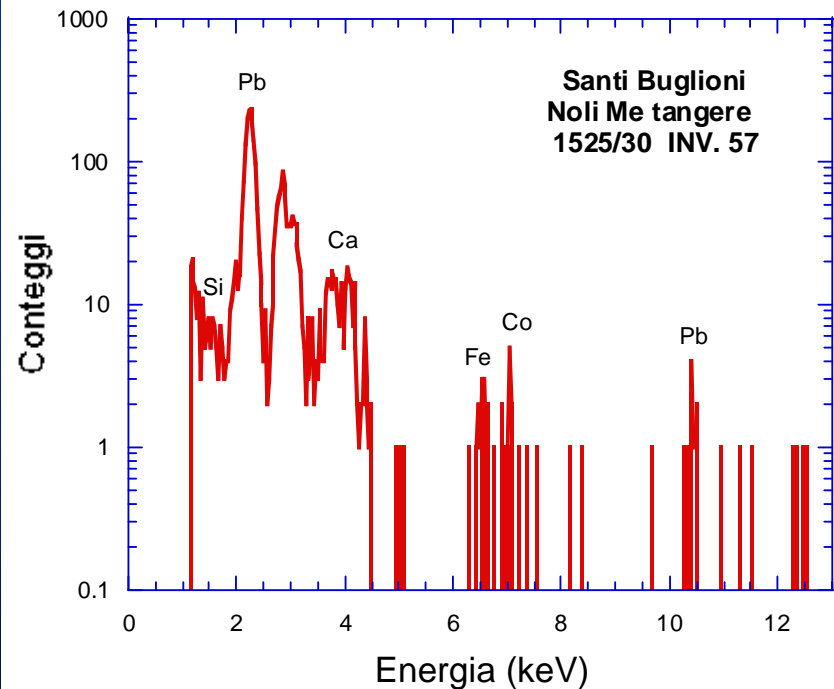
## $\alpha$ -PIXE portatile: al museo del Bargello



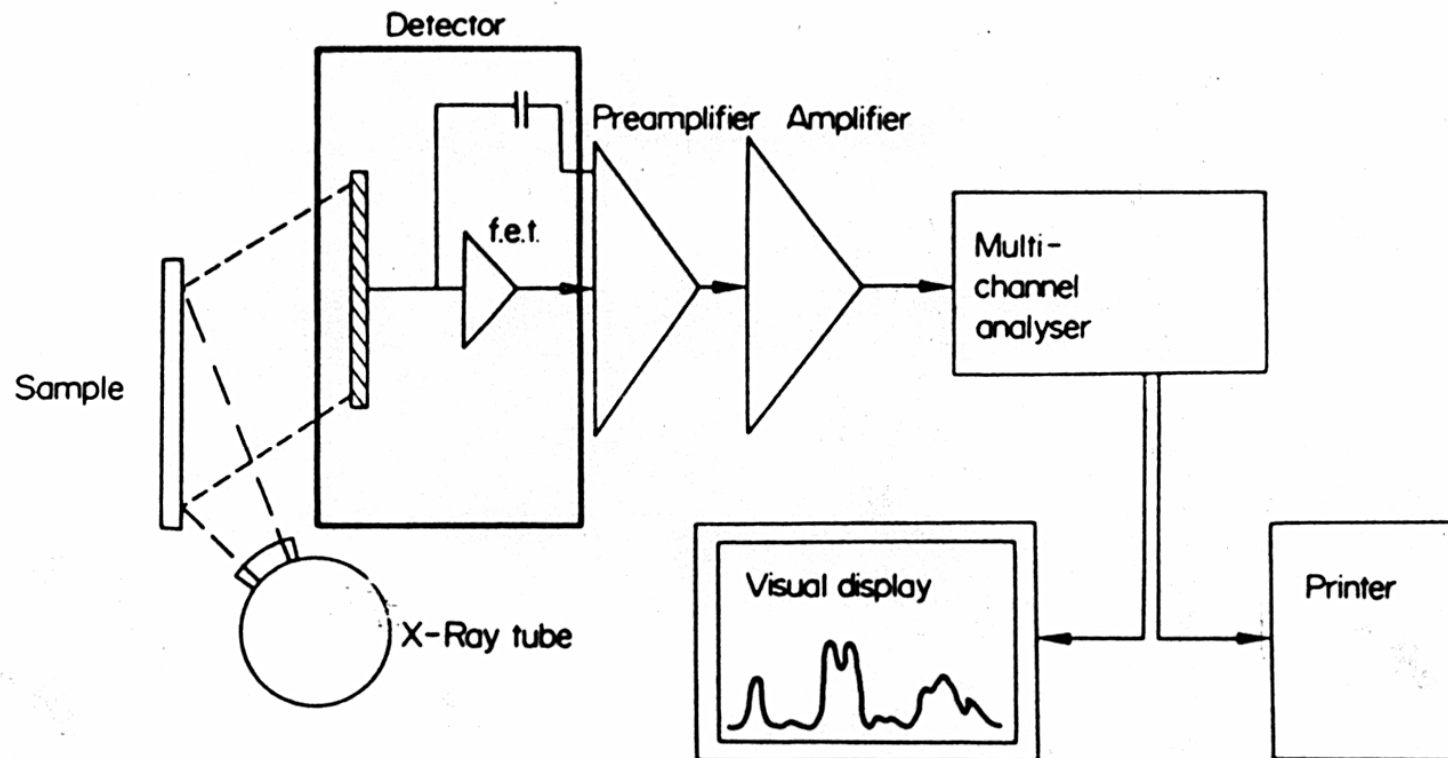
Tassi di conteggio ragionevoli  
nonostante il “piccolo” numero di  $\alpha$   
emesse

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

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

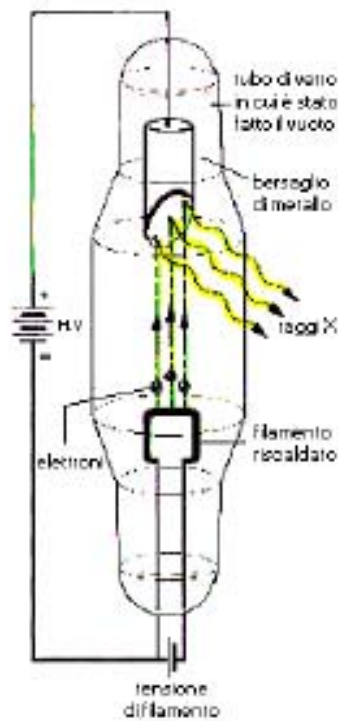


## Schema di un sistema ED-XRF

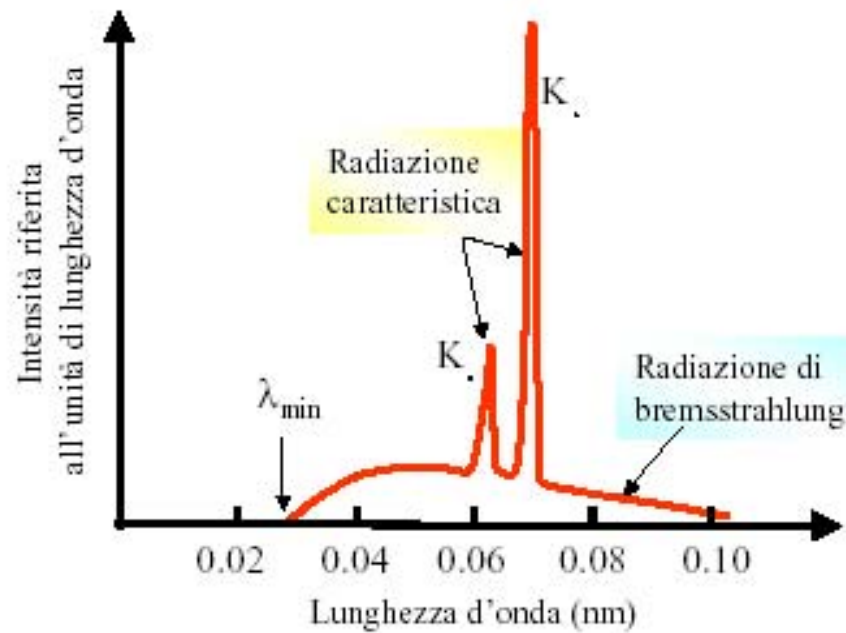


The energy dispersion spectrometer

# Produzione di raggi X (1)

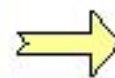


Tubo di raggi X



$$E_e = eV$$

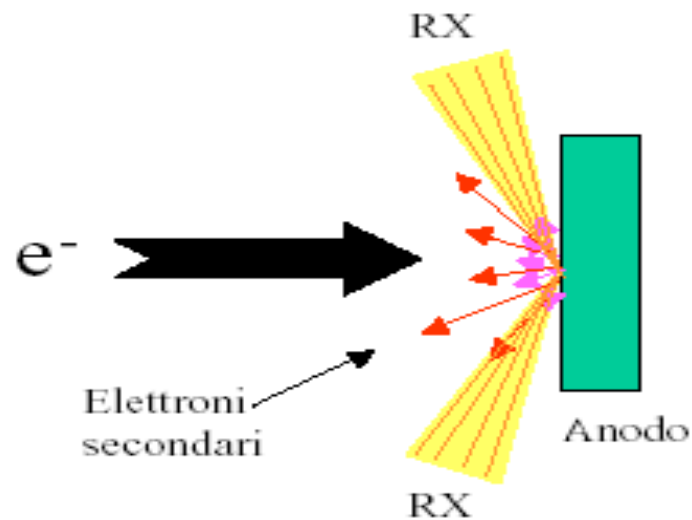
$$E_e = \frac{hc}{\lambda_0}$$



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

## Produzione di raggi X (2)

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.

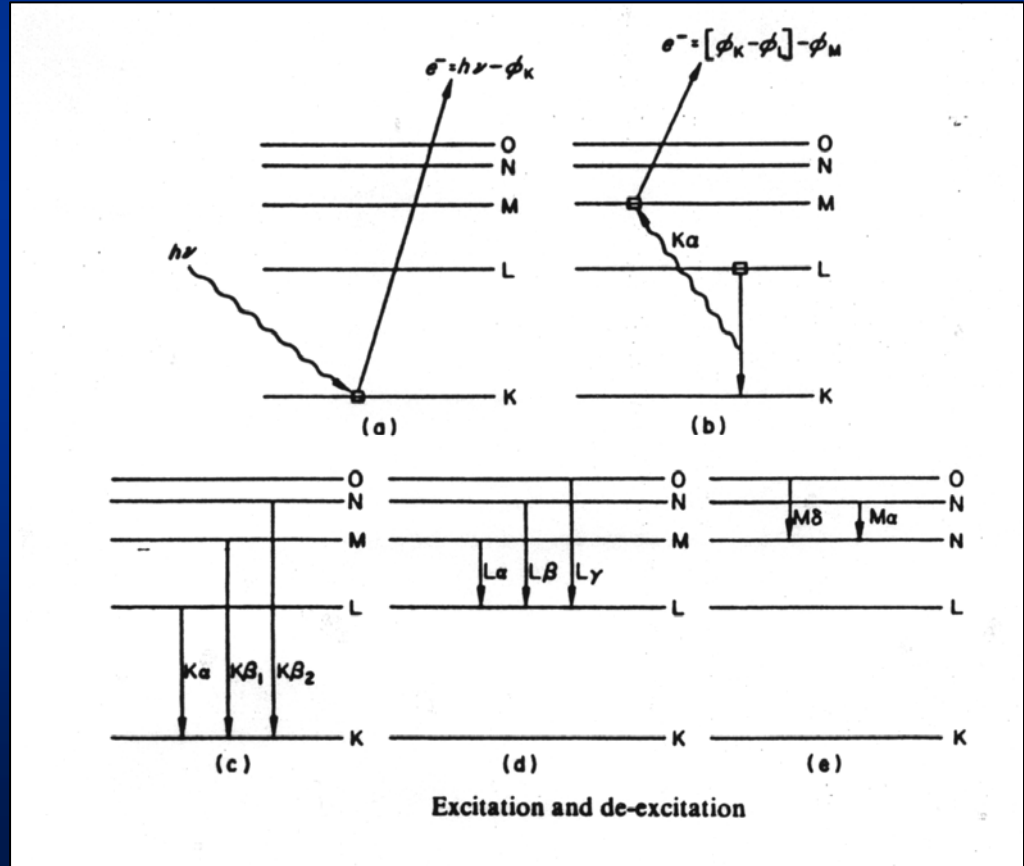
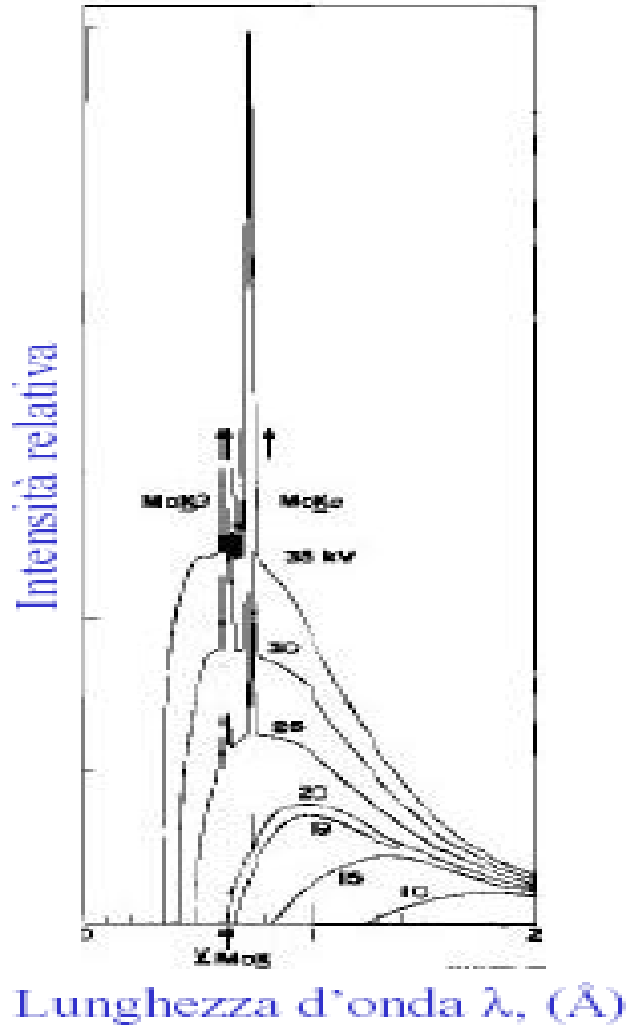
3. Interazione con elettroni più interni degli atomi dell'anodo. **Produzione delle righe caratteristiche**. La probabilità di questo processo è molto più bassa rispetto al processo n. 2.

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**.

# Produzione di raggi X (3)

I raggi X prodotti dal tubo incidono sul campione in analisi e producono, con diversa probabilità, l'emissione di diverse righe X atomiche





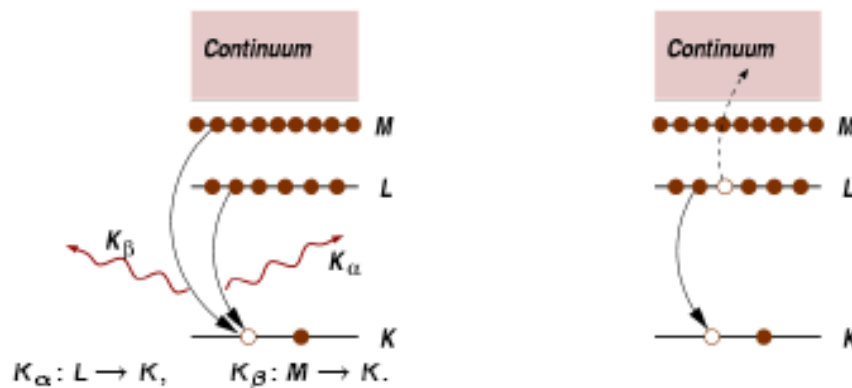
# Emissione di raggi X caratteristici

## Raggi X di fluorescenza

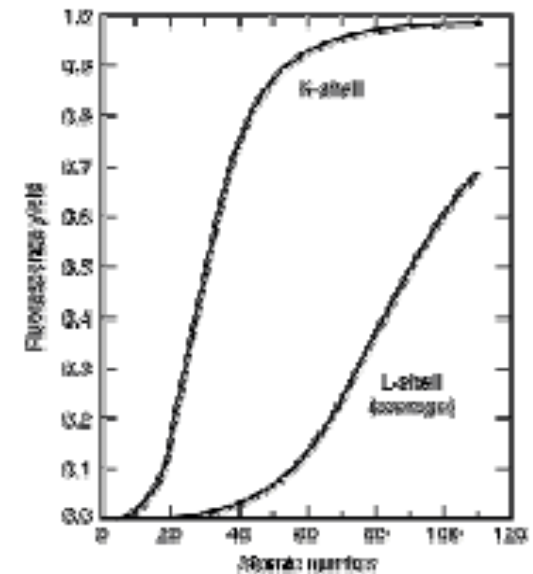
Dopo l'assorbimento del fotone X per effetto fotoelettrico l'atomo eccitato si rilassa allo stato fondamentale: un secondo elettrone più esterno può riempire la lacuna liberando o un **fotone X di fluorescenza** o un **elettrone Auger**.

**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 elementale

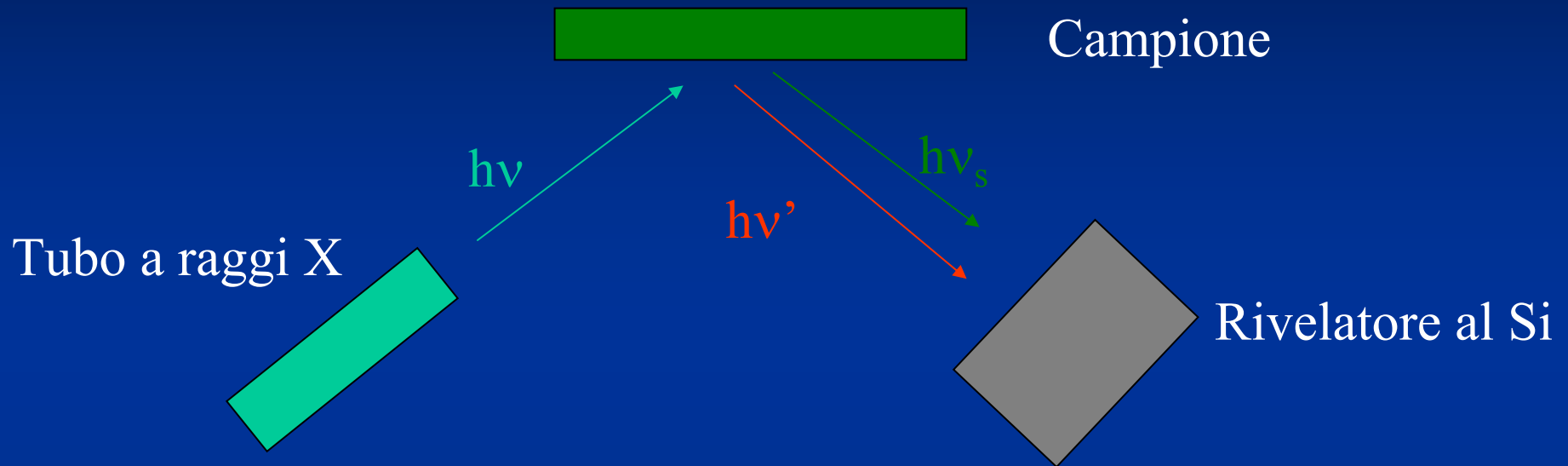


Fluorescence yields for K and L shells for  $5 \leq Z \leq 110$ . The plotted curve for the L shell represents an average of  $L_1$ ,  $L_2$ , and  $L_3$  effective yields.  
M. O. Krause, "Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 307 (1979).  
M. O. 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

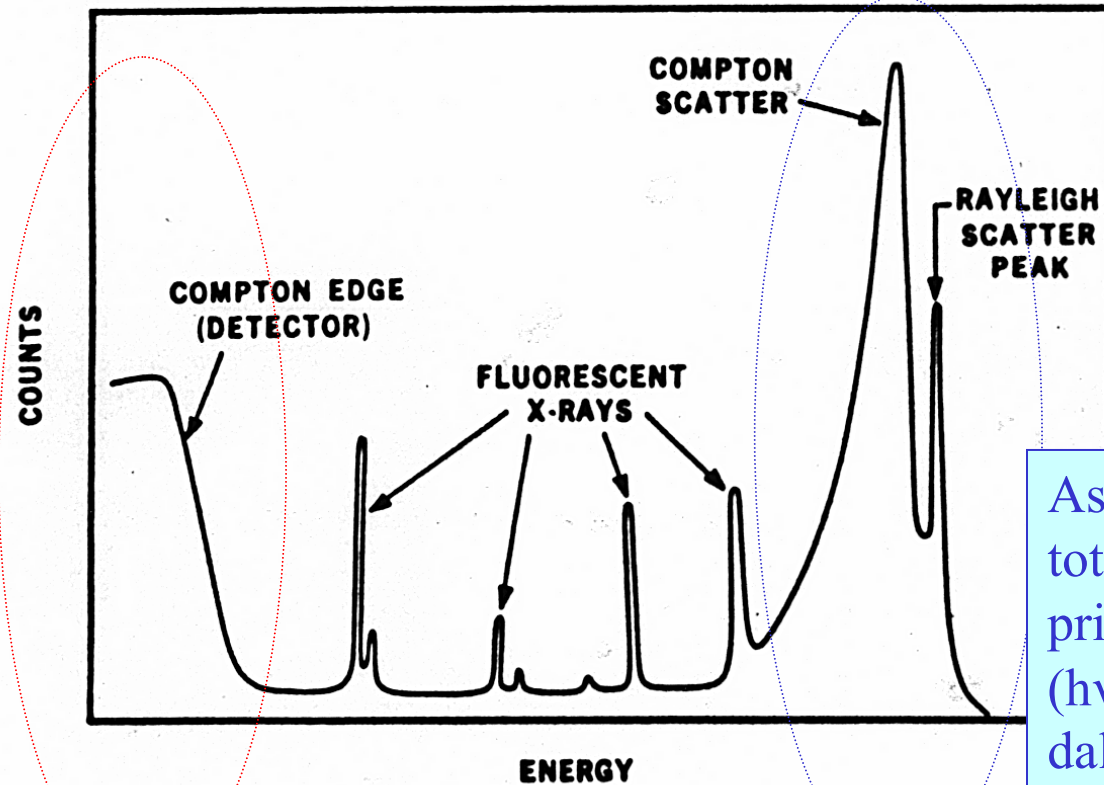
# Segnale e fondo



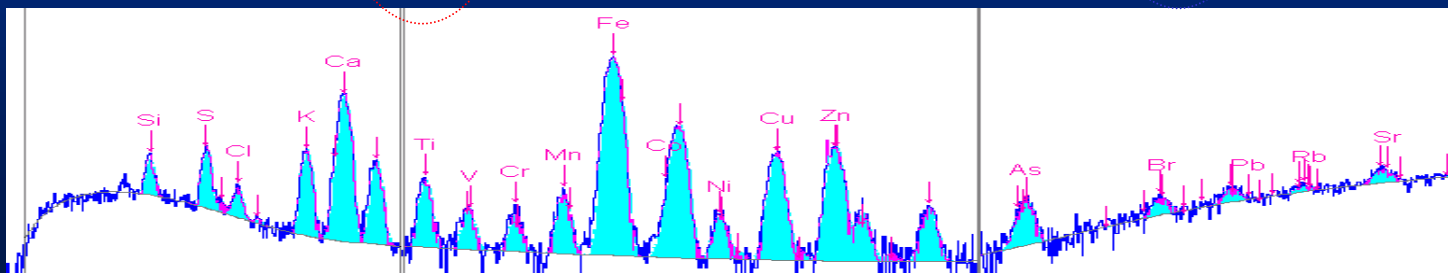
Sia  $h\nu'$  che  $h\nu_s$  possono essere completamente assorbiti dal rivelatore o subire una diffusione Compton producendo un segnale a spettro continuo  $\rightarrow$  il contributo di  $h\nu'$  forma il fondo (nota: fissato  $h\nu$  anche  $h\nu'$  é monocromatico perché l'angolo di diffusione verso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

# Forma dello spettro

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



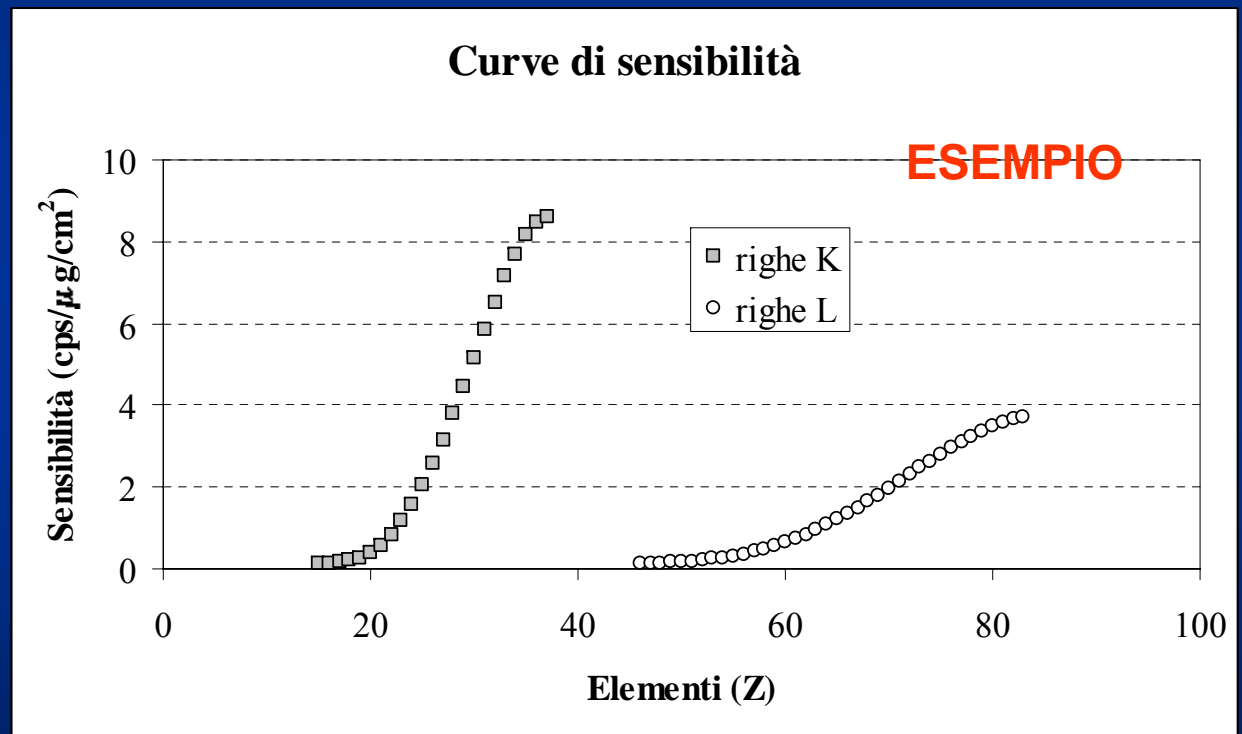
Assorbimento  
totale degli X  
primari  
( $h\nu'$ ) diffusi  
dal campione



## Esecuzione della misura

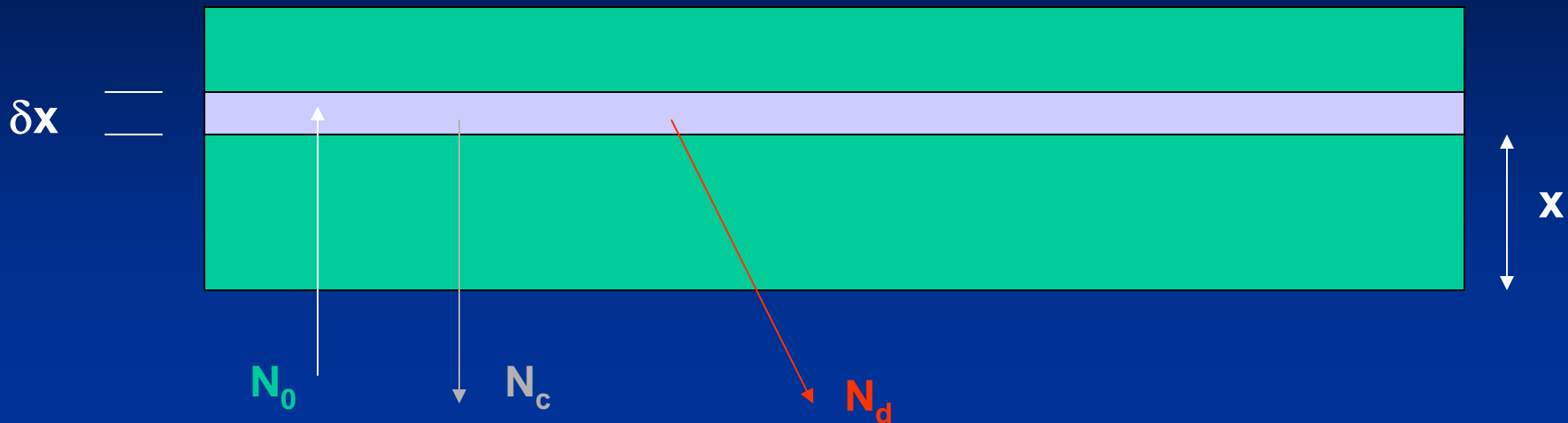
Per ogni tipo di campione occorre individuare le condizioni (HV del tubo X) che producono il miglior rapporto S/B.

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 "infinitamente" spessi



Se il campione è omogeneo si può calcolare la quantità di raggi X caratteristici ( $N_c$ ) prodotti da ogni elemento nello strato  $\delta x$  a profondità  $x$  che riescono ad uscire dal campione:

$$\delta N_{ci} = \delta N_0 e^{-\mu(E_0)} \sigma_{ph}(E_0) \omega_{fi} c_i e^{-\mu(E_{ci})}$$

Bisogna poi sommare i contributi di tutti gli strati e tenere conto dell'efficienza con cui i raggi X di diversa energia vengono rivelati

$$N_{ci} = \eta(E_{ci}) \sum \delta N_{ci}$$

Si procede nel modo già descritto per la PIXE (parametri fondamentali)

## 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

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

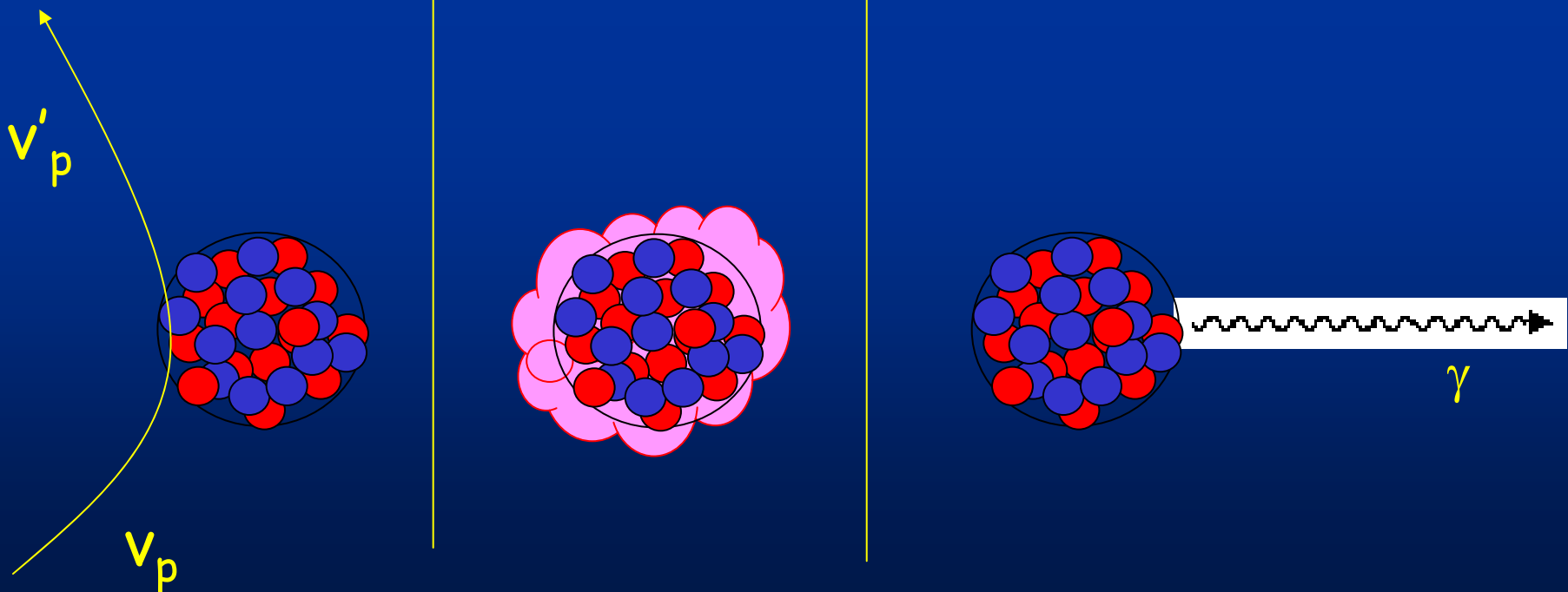


# Particle Induced Gamma ray Emission: PIGE

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

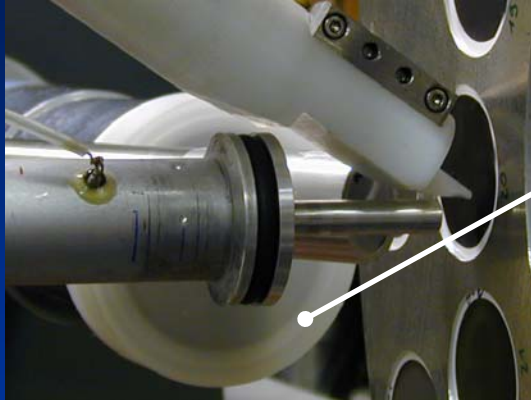
Ma:  $\sigma_{PIGE} \sim 10^{-2} \sigma_{PIXE}$   peggiori MDL

Necessario "tuning" della energia del fascio per ogni elemento

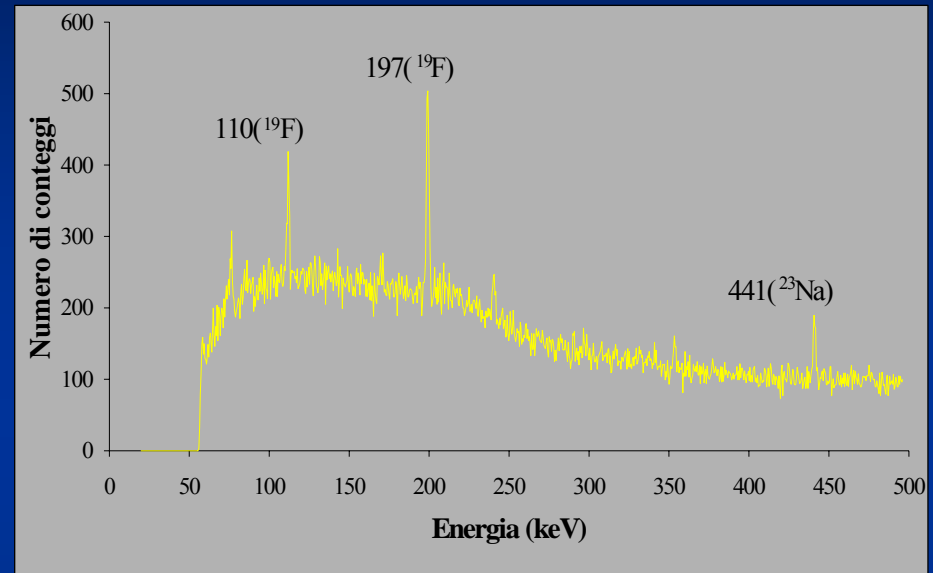




# Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE)



HPGe detector

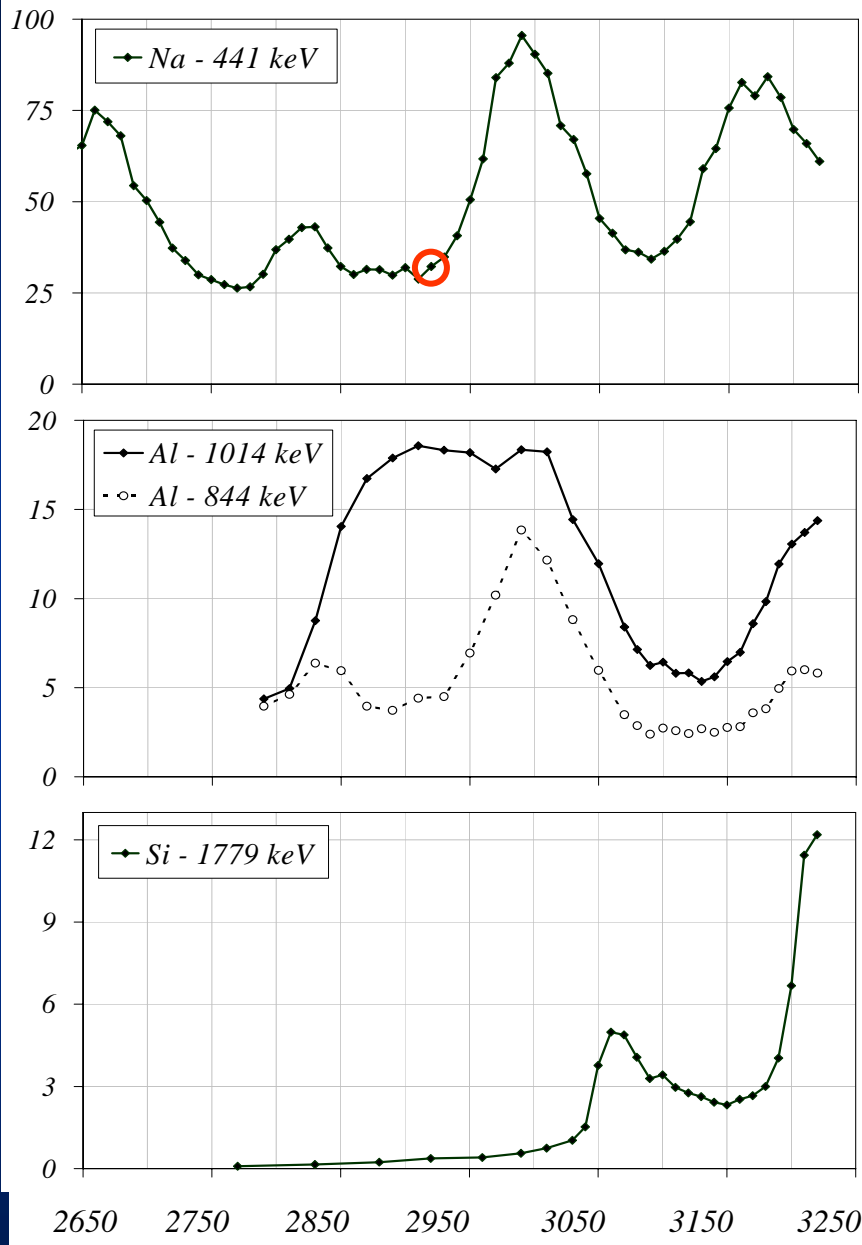


REAZIONE	$E \gamma$ (keV)
$^{19}\text{F} (p, p' \gamma) ^{19}\text{F}$	110, 197
$^{23}\text{Na} (p, p' \gamma) ^{23}\text{Na}$	441
$^{25}\text{Mg} (p, p' \gamma) ^{25}\text{Mg}$	585
$^{24}\text{Mg} (p, p' \gamma) ^{24}\text{Mg}$	1369
$^{27}\text{Al} (p, p' \gamma) ^{27}\text{Al}$	844, 1014
$^{28}\text{Si}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

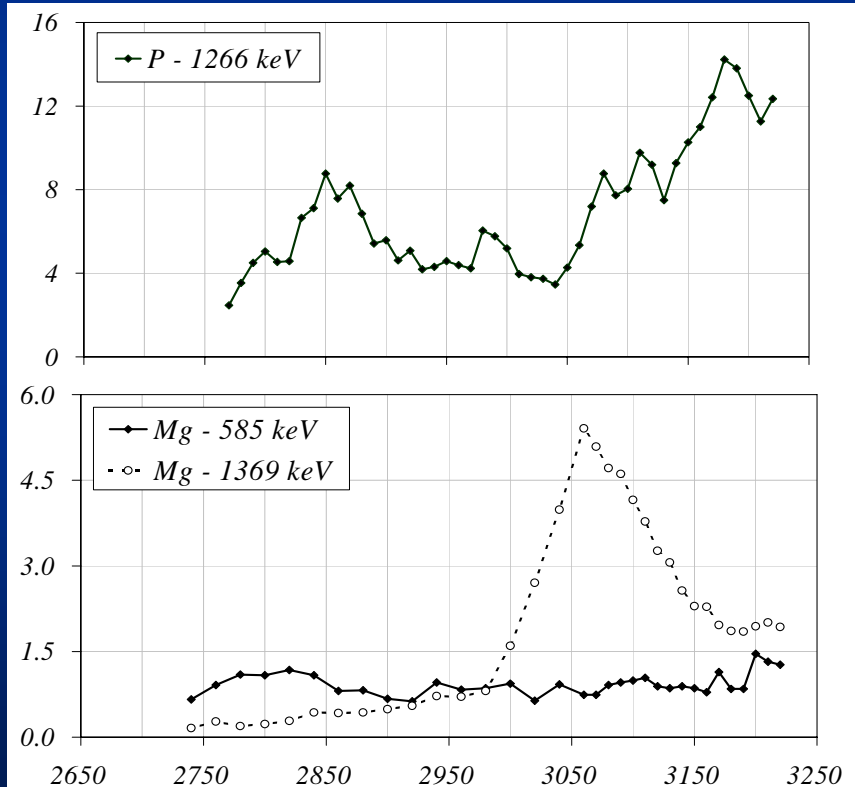
Poiché le sezioni d'urto sono basse la tecnica diventa interessante per quegli elementi non misurabili (o difficilmente misurabili) con la PIXE.

# PIGE: funzioni di eccitazione

(da confrontare con le analoghe PIXE nella slide 12)

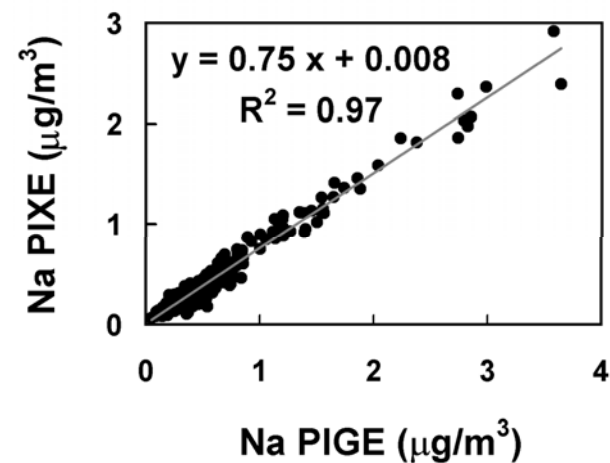
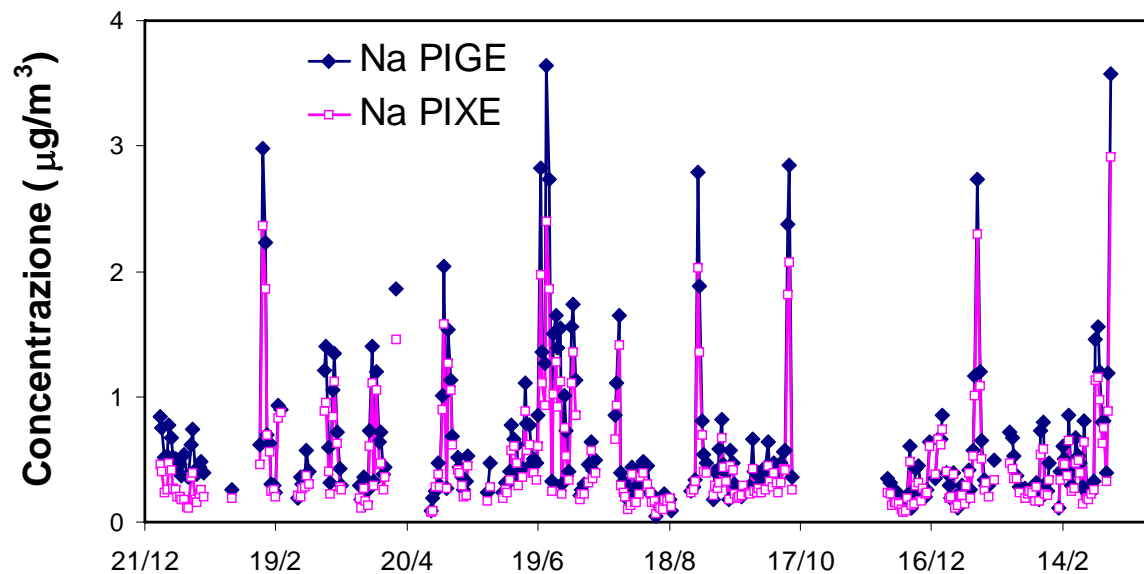
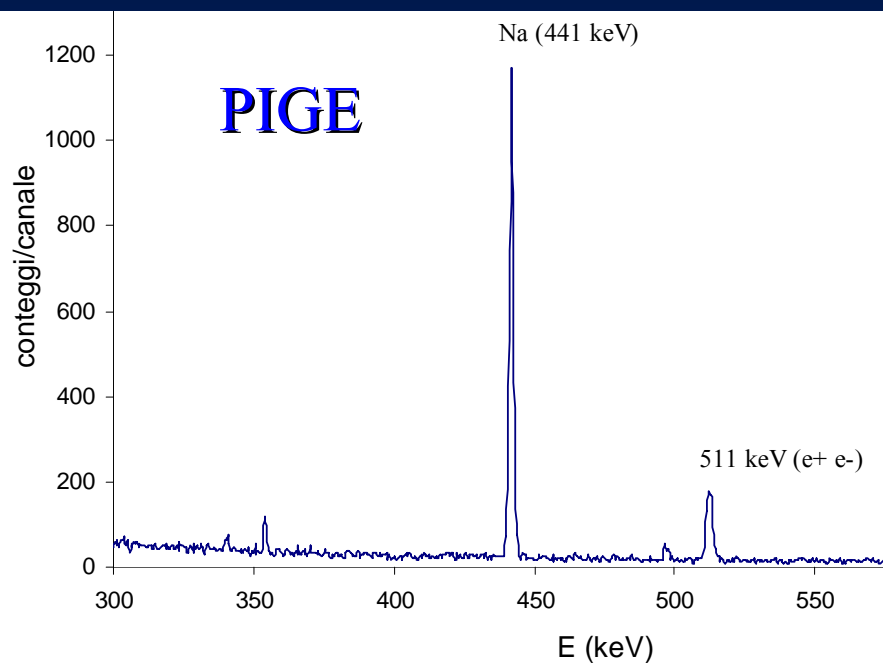
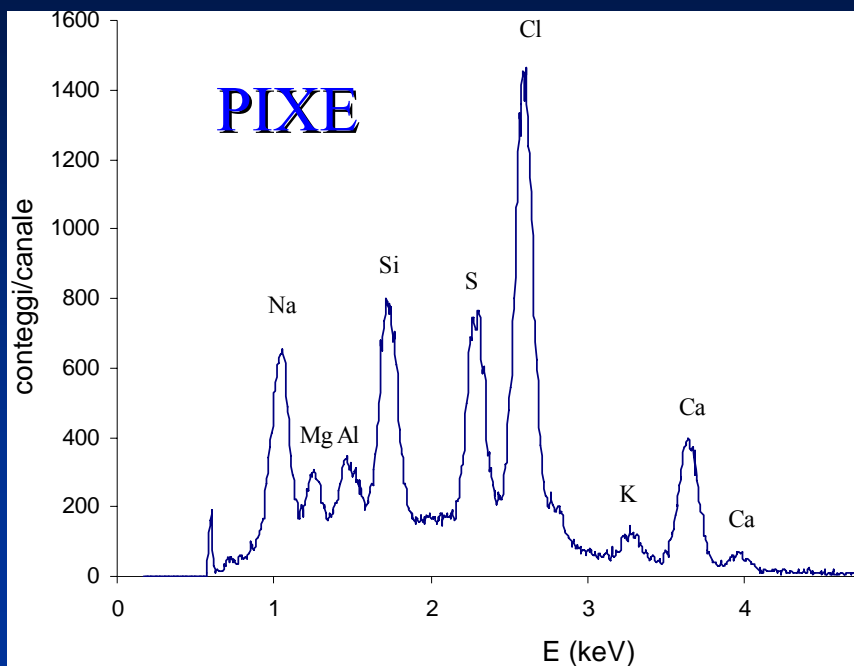


Proton Energy (keV)

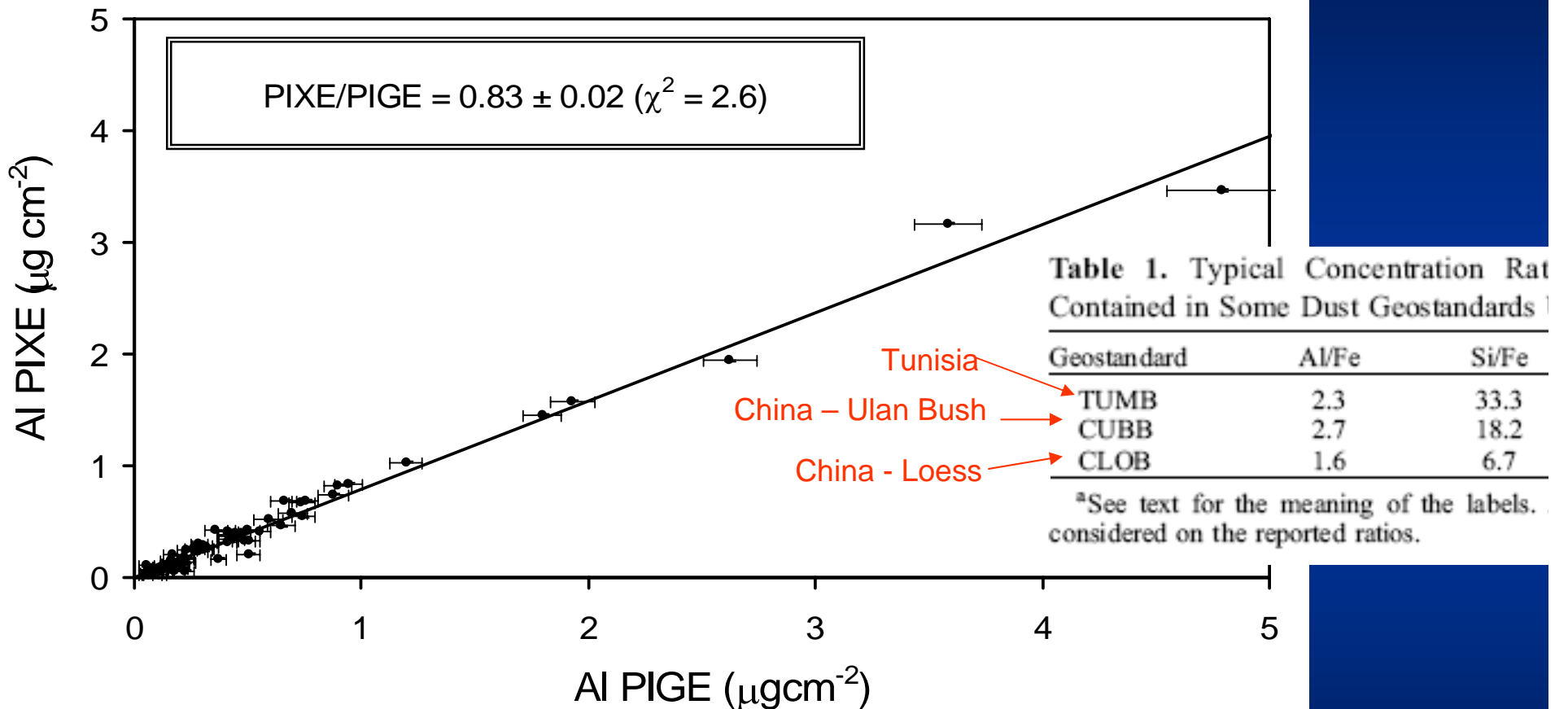


proton Energy (keV)

# IL CASO DEL Na: PIGE vs PIXE



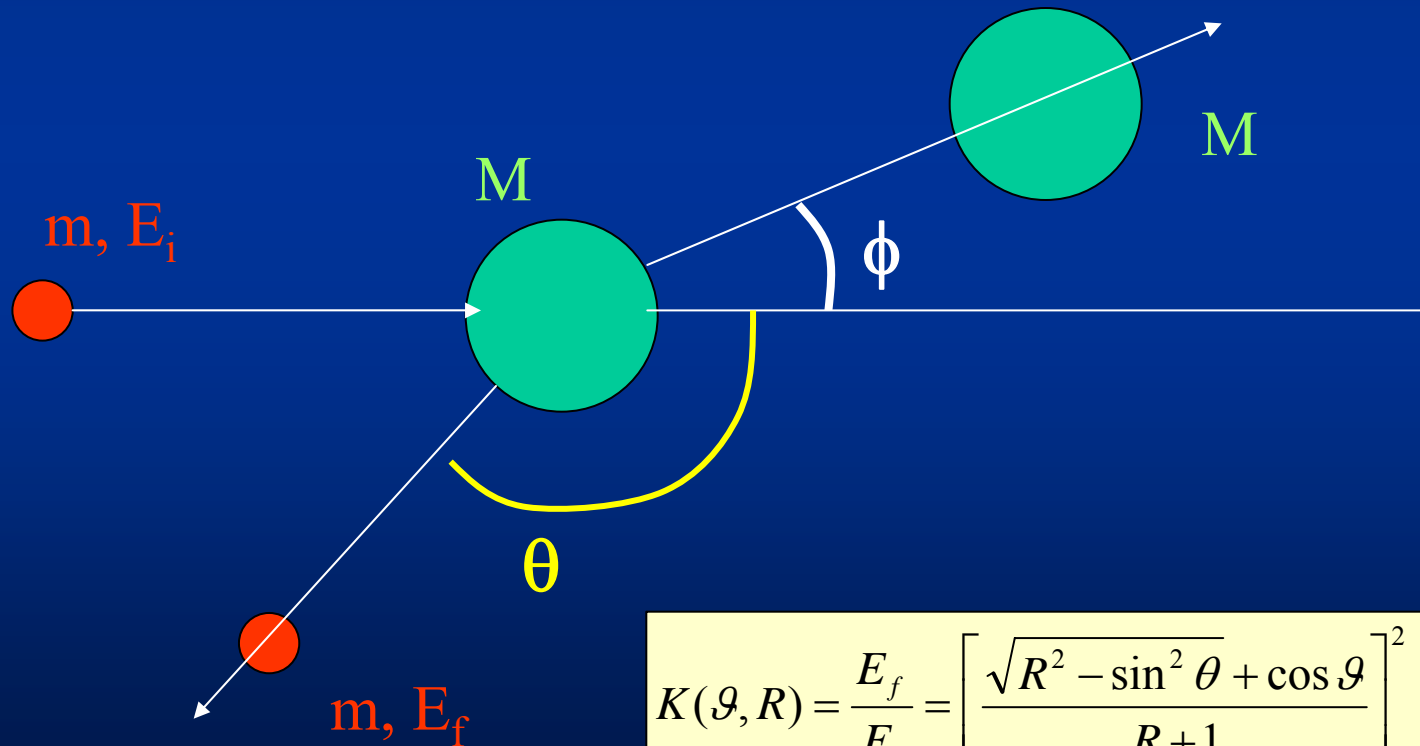
## IL caso dell'Al: Sahel 2006 field campaigns conducted in the framework of the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analyses)



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.

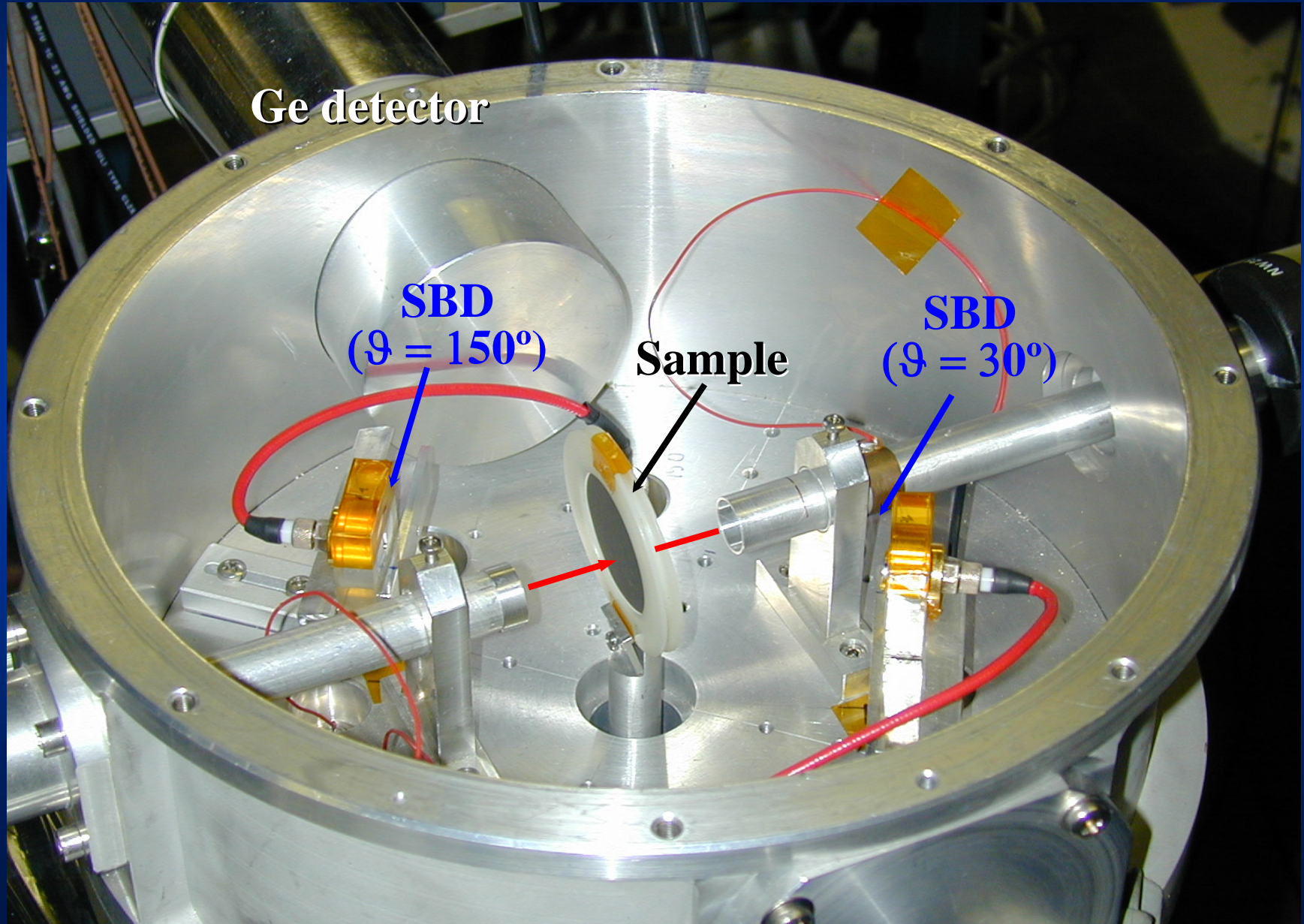
# Particle Elastic Scattering Analysis: PESA

*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.

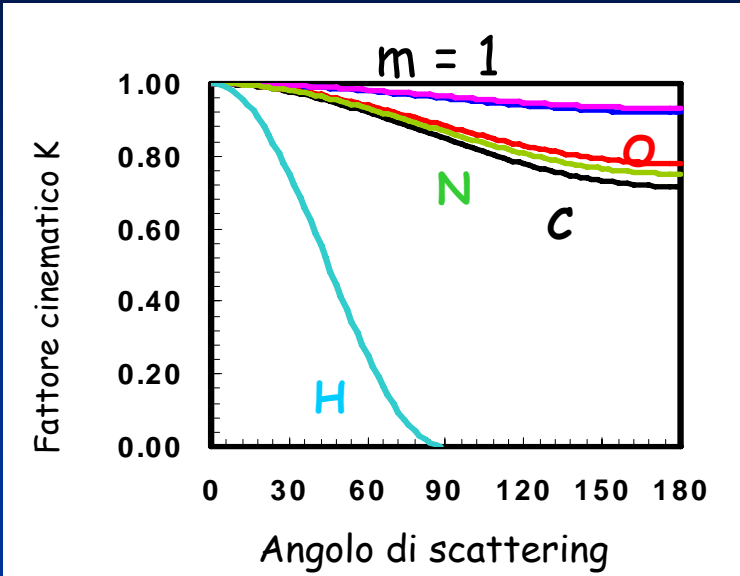


$$K(\mathcal{G}, R) = \frac{E_f}{E_i} = \left[ \frac{\sqrt{R^2 - \sin^2 \theta} + \cos \mathcal{G}}{R + 1} \right]^2 ; \quad R = \frac{M}{m}$$

# Set-up PESA - INFN Firenze

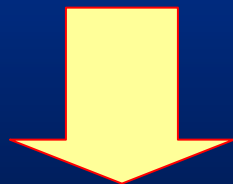


# PESA: campioni sottili

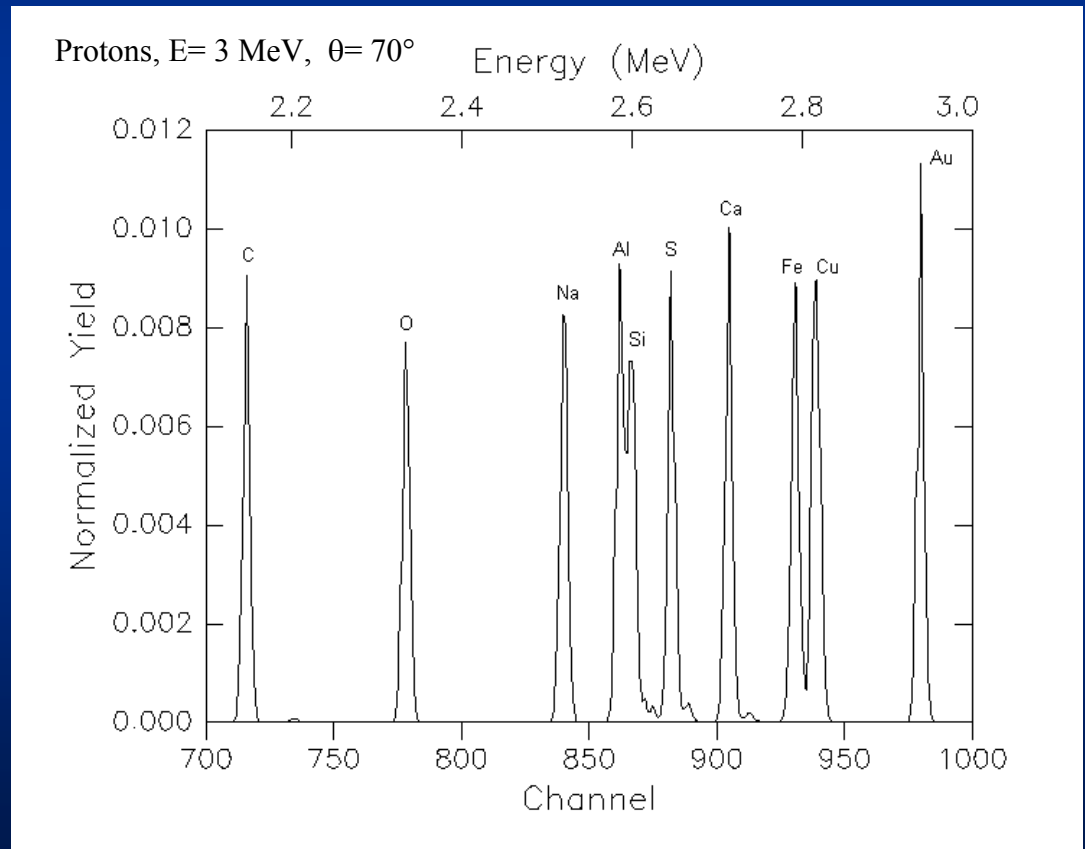


$$K(\vartheta, M/m) \equiv \frac{E_f}{E_i} = \left[ \frac{\sqrt{(M/m)^2 - \sin^2 \vartheta} + \cos \vartheta}{(M/m) + 1} \right]^2$$

Perdite di energia  
all'interno del  
campione trascurabili

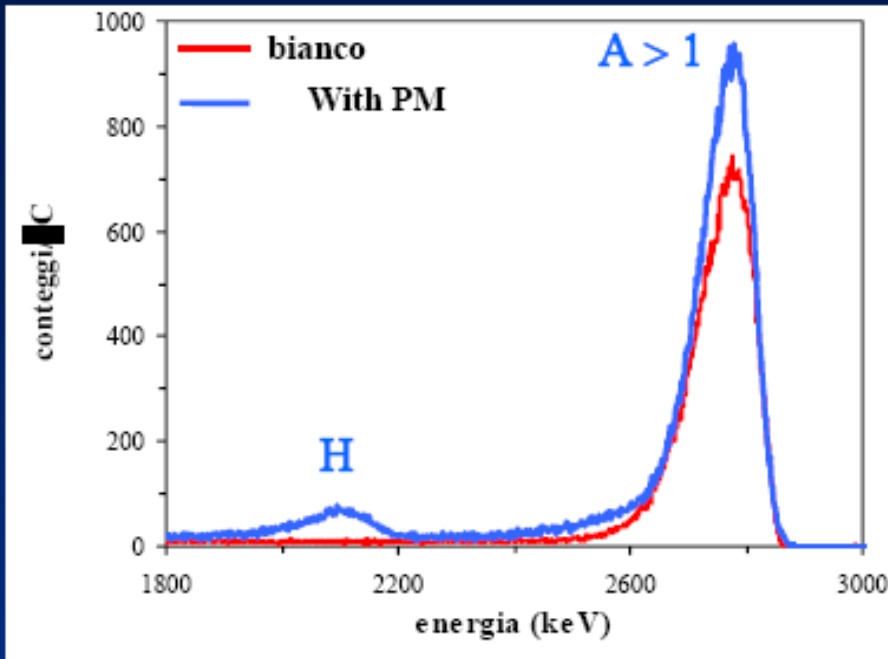


Spettro con righe ben  
risolte

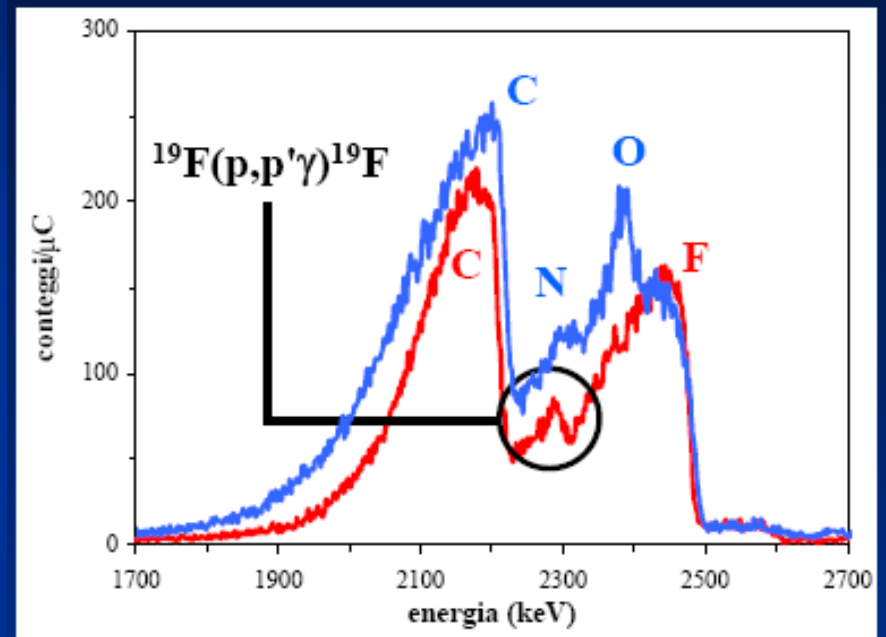


# PESA: campioni spessi

$\vartheta = 30^\circ$



$\vartheta = 150^\circ$



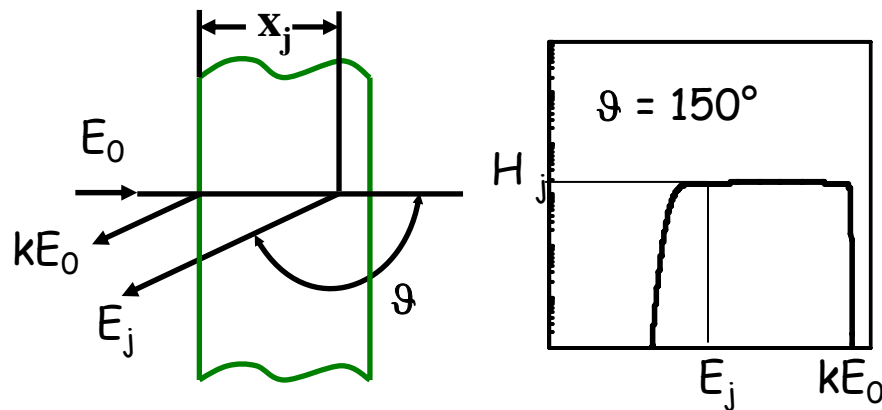
Le perdite di energia producono uno spettro con una forma a "cassette"



# PESA, campioni spessi analisi quantitativa

## Back-scattering

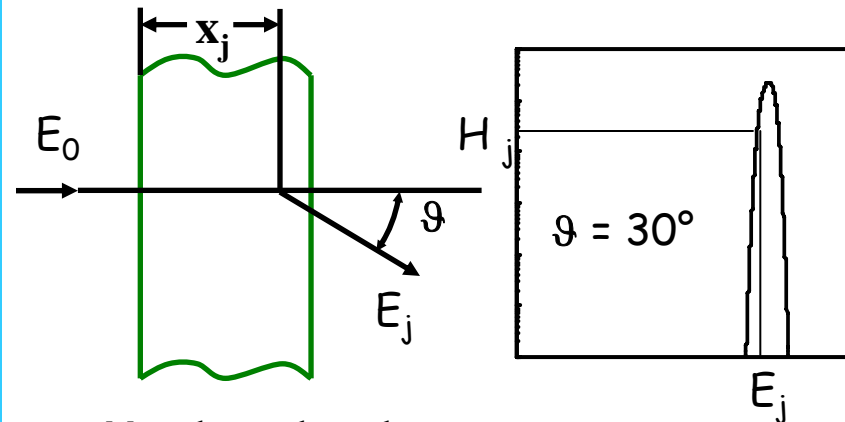
$$E_j = KE_0 - \left[ K \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{IN} x_j + \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle_{OUT} \frac{x_j}{|\cos \vartheta|} \right]$$



Monoelemental sample

## Forward-scattering

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



Monoelemental sample

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

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



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

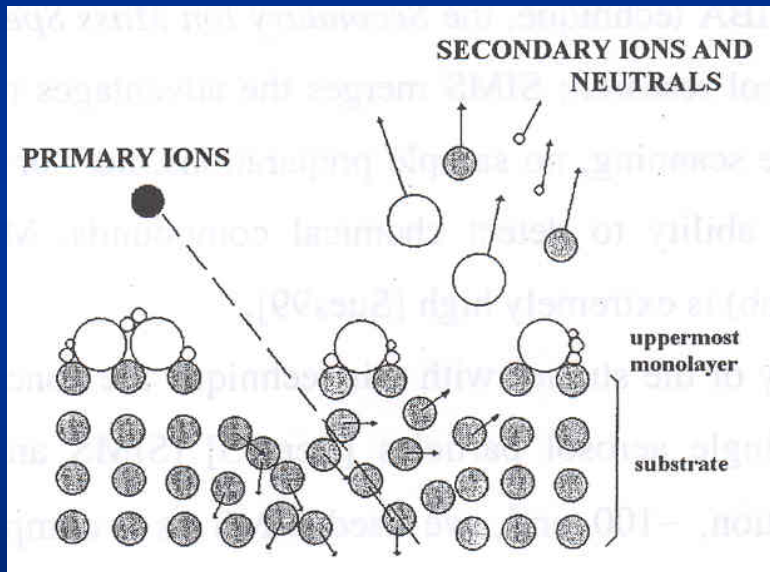
Sull'intero campione di spessore T

# ToF-SIMS

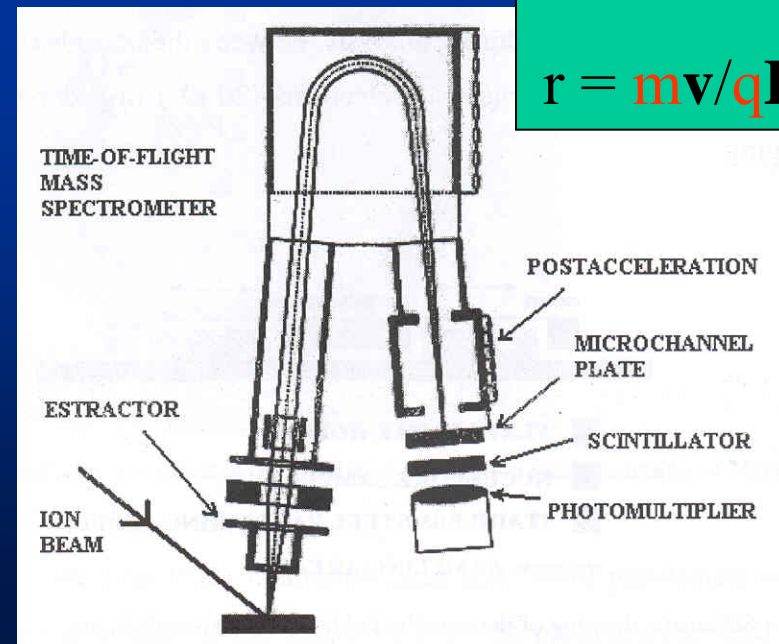
## Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry

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

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



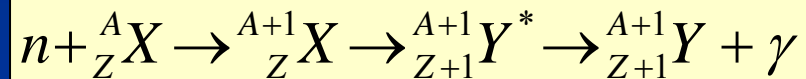
Si tratta di una tecnica di superficie: l'efficienza dipende dalla matrice e l'analisi è semi-quantitativa




$$F = v \times B$$
$$r = \frac{mv}{qB}$$

## Principio del metodo

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.

$$m_x = \frac{N_{\gamma}^{riv} (\Delta t) A \lambda}{\sigma \phi \theta F \eta (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_a} (1 - e^{-\lambda \Delta t})}$$

Probabilità di attivazione

Flusso di n termici ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

Abbondanza isotopica precursore (%)

Probabilità di emissione del  $\gamma$

Efficienza di rivelazione del  $\gamma$

## 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

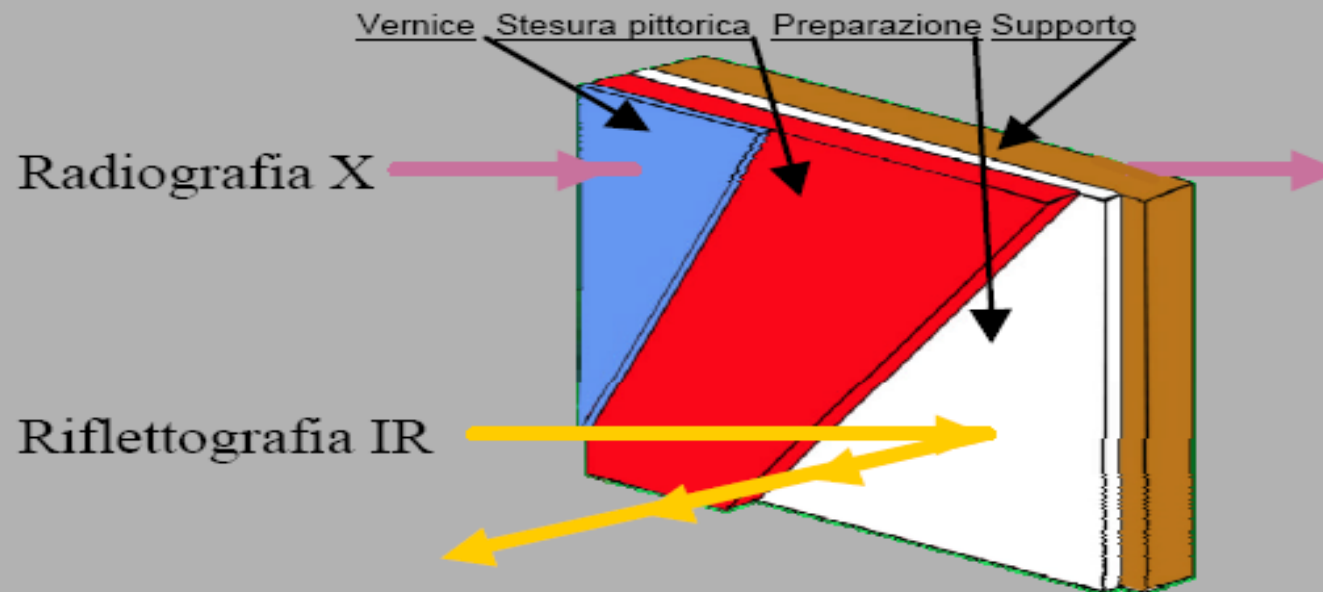
Elemento	Nucleo stabile precursore	T <sub>1/2</sub>	g (%)	F (%)	σ barn	Sensib Teorica	Sensib Realistica
Alluminio	<sup>27</sup> Al	2.3 m	100	100	0.24	2.8·10 <sup>-6</sup>	2.4·10 <sup>-6</sup>
Arsenico	<sup>76</sup> As	26.4 d	100	43	4.5	1.3·10 <sup>-11</sup>	2.0·10 <sup>-5</sup>
Bromo	<sup>79</sup> Br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

Da confrontarsi con quelli, ad esempio, di PIXE e/o XRF → 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-2</sup>

# Auto-Radiografie con neutroni

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

## Tecniche di imaging per indagini sui dipinti



# 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

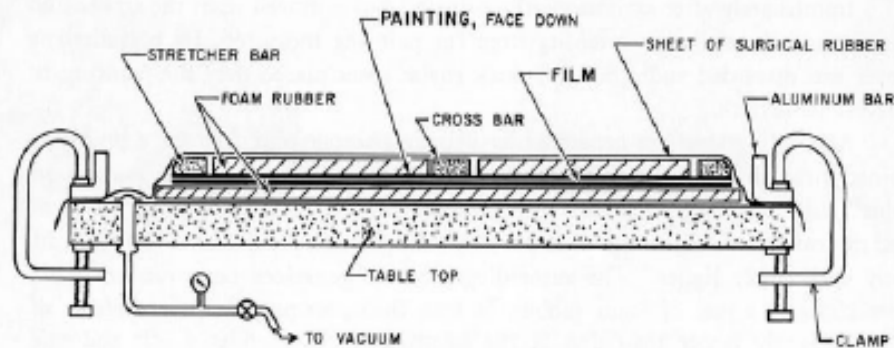


Figure 12. Schematic representation of the autoradiographic exposure procedure

Fig.1

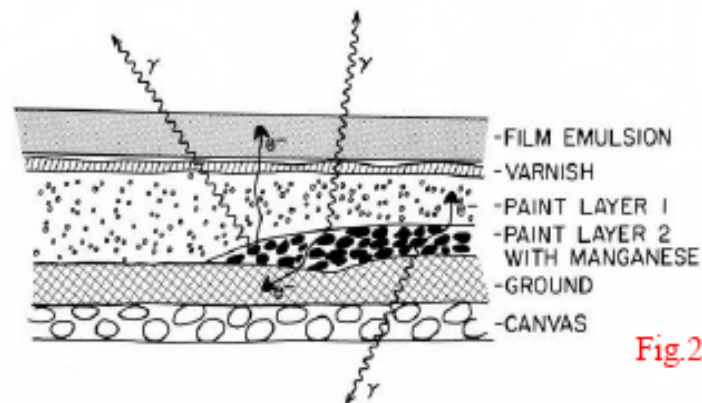
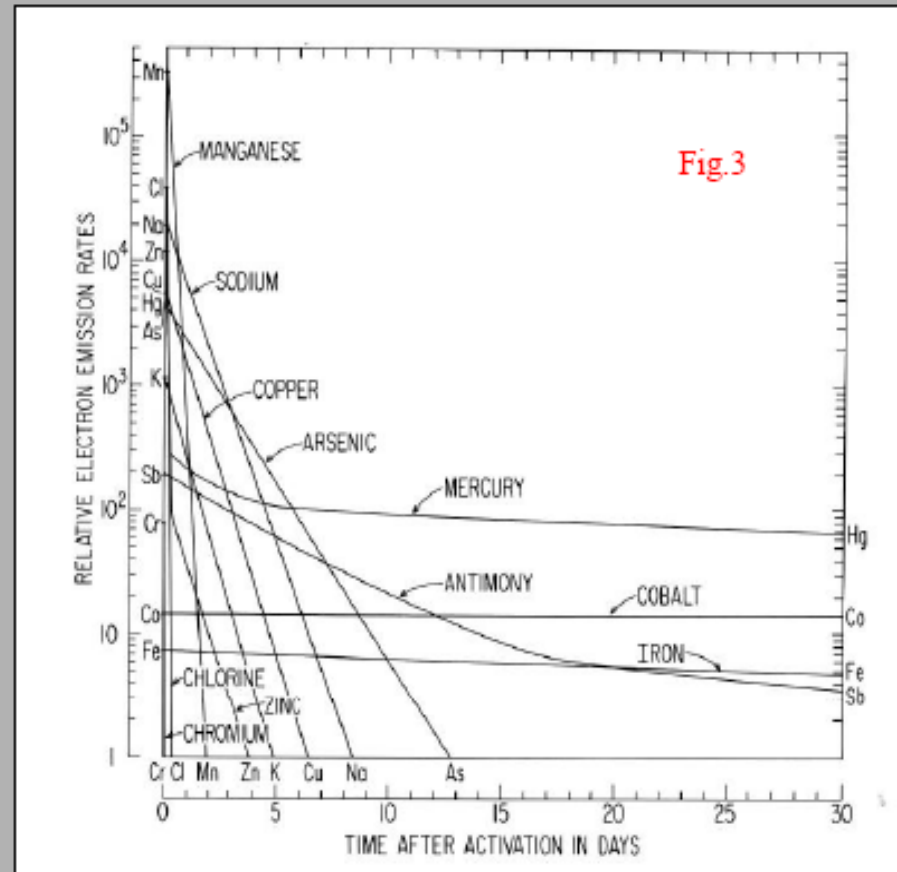


Fig.2

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*



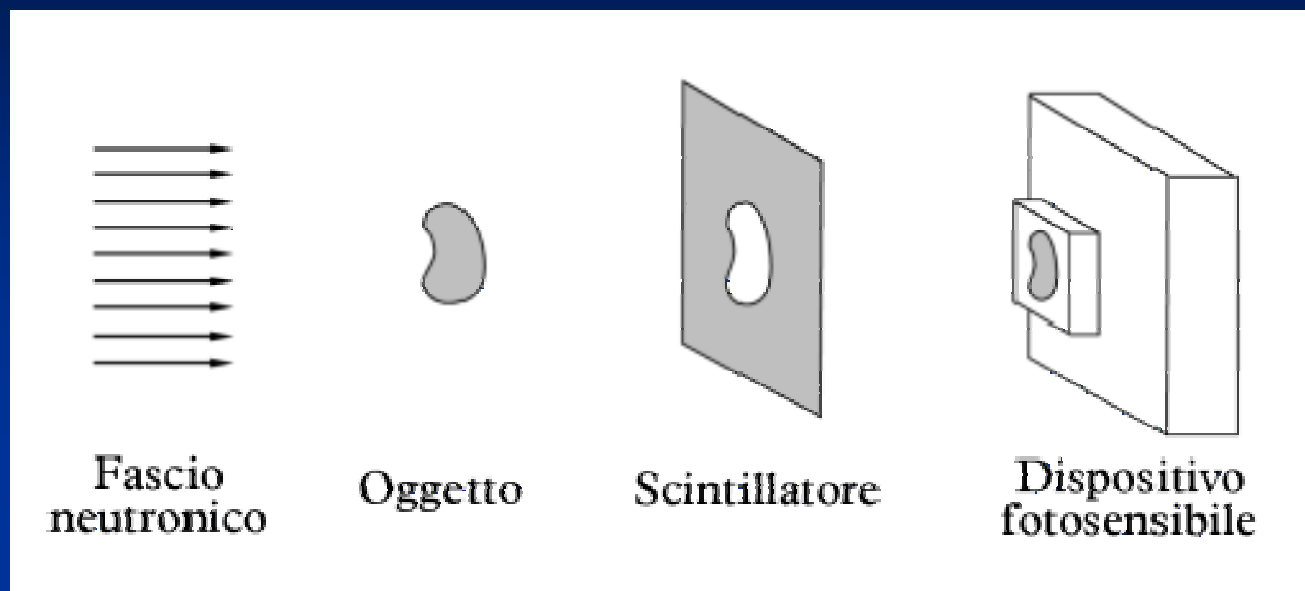
Autoradiograph of

*Saint Rosalie*

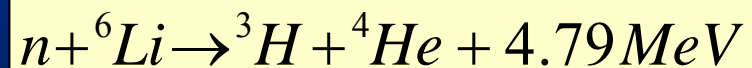
**Fig.5**



## 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)