

Analisi con fasci di ioni (IBA, Ion Beam Analysis)

LE TECNICHE

Nelle tecniche di analisi con fasci ionici (Ion Beam Analysis, IBA) la composizione del campione da analizzare viene dedotta dall'osservazione dei prodotti di interazione fra quest'ultimo, usato come bersaglio, e un fascio di particelle accelerate di energia dell'ordine dei MeV. Rivelando la radiazione emessa nelle interazioni fra gli ioni del fascio e gli atomi o i nuclei del bersaglio è possibile caratterizzare il campione sia qualitativamente che quantitativamente.

Il campione non ha bisogno di essere trattato né messo in vuoto (le misure vengono infatti eseguite principalmente su canali in cui il fascio viene estratto in atmosfera); quando possibile si può effettuare l'analisi anche sull'opera intera, se trasportabile presso il laboratorio.

Si hanno diverse tecniche a seconda della radiazione che si decide di rivelare; alcune fra le tecniche più usate sono PIXE, PIGE, BS e IBIL.

PIXE: Particle Induced X-ray emission

Nel caso della PIXE le particelle del fascio ionizzano per interazione coulombiana gli orbitali più interni degli atomi del bersaglio, creando così lacune che vengono "immediatamente" occupate da elettroni più esterni, con conseguente emissione di raggi X di energia caratteristica della specie atomica che li ha prodotti. Dall'osservazione degli spettri X è possibile quindi risalire alla composizione atomica del bersaglio; inoltre, conoscendo sezione d'urto di produzione X, efficienza del rivelatore, geometria di misura e numero di particelle incidenti è possibile anche determinare la concentrazione di ciascun elemento nel campione.

Per rivelare i raggi X si usano di solito rivelatori Si(Li), Ge o SDD. Grazie alle elevate sezioni d'urto di produzione X, la PIXE è molto sensibile su un range molto ampio di elementi.

Limiti alla sensibilità della tecnica sono costituiti dal fondo continuo presente negli spettri X, alla diminuzione della sezione d'urto di produzione dei raggi X e alla limitazione dell'efficienza dei rivelatori ad alte energie. Normalmente, in una singola misura da pochi minuti con correnti da poche centinaia di pA a qualche nA, possono essere rivelati tutti gli elementi con $Z > 10$, anche se presenti in traccia.

Lo spessore sondato con questa tecnica può arrivare a diverse decine di micron, se l'analisi viene fatta su una matrice leggera con tracce medio-pesanti (i limiti sono dovuti sia al range degli

ioni nel materiale del bersaglio che all'assorbimento dei raggi X emessi nel percorso fino alla regione attiva del rivelatore).

I maggiori limiti della tecnica sono:

- a) la difficoltà di rivelare elementi leggeri ($Z \leq 10$), a causa dell'assorbimento dei raggi X nel campione stesso e nel percorso fra campione e volume attivo del rivelatore
- b) la mancanza di informazioni sui composti chimici, anche se in parte qualcosa può essere dedotto grazie a considerazioni stechiometriche
- c) l'impossibilità di effettuare una vera e propria analisi stratigrafica, anche se questo problema può essere parzialmente superato effettuando analisi per diverse energie di fascio incidente, tecnica che prende il nome di PIXE differenziale [1,2,3].

Gli spettri PIXE vengono analizzati tramite programmi specifici, come Gupix [4] e GeoPIXE [5], che permettono di considerare sia analisi in vuoto che in esterno.

PIGE: Particle Induced Gamma-ray Emission

Con la PIGE è possibile superare alcuni dei limiti della PIXE, per esempio quando il problema è rivelare la presenza di elementi leggeri situati in strati più profondi del campione.

Quando il fascio di ioni accelerati si scontra con il bersaglio, si possono verificare reazioni anelastiche con i nuclei del bersaglio stesso, con la conseguente emissione di raggi gamma. Dato che ogni reazione produce uno spettro caratteristico, gli isotopi presenti nel bersaglio, e quindi gli elementi, possono essere identificati e le loro concentrazioni misurate. Le sezioni d'urto PIGE sono di qualche ordine di grandezza inferiori rispetto a quelle PIXE e decrescono rapidamente per alti Z , a causa della crescente repulsione coulombiana. Il principale vantaggio della PIGE rispetto alla PIXE è che per i raggi gamma, più energetici dei raggi X, non si ha autoassorbimento nel materiale del bersaglio. Qualche problema si ha invece nell'analisi quantitativa; infatti, anche se l'identificazione degli elementi è immediata, la sezione d'urto di produzione è fortemente dipendente dai cambiamenti di energia del fascio incidente. Le sezioni d'urto per reazioni nucleari possono essere trovate nel Ion Beam Analysis Nuclear Data Library (IBANDL) [6].

BS: Spettrometria di Backscattering

La Spettrometria di Backscattering è basata sulla rivelazione degli ioni del fascio diffusi all'indietro dai nuclei del bersaglio. Nonostante le sezioni d'urto BS siano 2-3 ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle PIXE, questa tecnica ha il vantaggio di permettere la rivelazione di elementi leggeri ($Z > 1$ con fasci di protoni), essendo sensibile anche alla composizione isotopica

degli elementi più leggeri.

Proprio grazie alla sua capacità di rivelare elementi/isotopi leggeri e di dare informazioni sulla stratigrafia del campione, la BS viene spesso usata come complemento dell'analisi PIXE. La sensibilità della tecnica è fortemente dipendente da ione del fascio e nucleo del bersaglio, ma è comunque molto inferiore a quella della PIXE. Gli spessori sondati dipendono dalle caratteristiche di fascio e bersaglio e possono arrivare fino alle decine di micron nel caso di protoni di alta energia in matrici leggere; nei casi migliori si può ottenere una risoluzione sullo spessore su scala nanometrica. Gli spettri BS sono analizzati tramite specifici programmi, quali SIMNRA [7], RUMP [8] and NDF [9]. SIMNRA è il più usato ed è in grado di considerare reazioni nucleari e sezioni d'urto Rutherford/non-Rutherford, oltre a forma, dimensioni e distribuzione di energia del fascio.

IBIL: Ion Beam Induced Luminescence

Per ionoluminescenza si intende l'emissione di luce UV/VIS/IR indotta in materiali luminescenti dall'impatto di ioni di energia di qualche MeV/amu. I fotoni vengono emessi contestualmente alla diseccitazione dei livelli energetici più esterni degli atomi colpiti, e quindi lo spettro IBIL può dipendere significativamente dagli atomi vicini a quelli che lo emettono. I sistemi di rivelazione della luce attualmente utilizzati permettono di ottenere una elevata efficienza, e quindi acquisire rapidamente spettri di luminescenza usando basse correnti di fascio (in casi favorevoli è possibile acquisire uno spettro IL con correnti dell'ordine dei pA in pochi secondi).

Questa analisi consente di identificare velocemente il materiale (ad esempio il cristallo) costituente il campione. L'uso combinato di IBIL e altre tecniche IBA risiede soprattutto nella possibilità di correlare informazioni quantitative sugli elementi presenti (PIXE, PIGE) con la distribuzione spaziale dei materiali ottenuta tramite l'imaging IBIL [10]. La IBIL viene usata per caratterizzare nuovi materiali, minerali, campioni di interesse geologico e oggetti artistici/storici [11,12]. Un caso in cui la tecnica IBIL è fondamentale come complemento alla PIXE è per esempio l'identificazione di terre rare in matrici complesse, come alcuni campioni geologici; la PIXE infatti ha una sensibilità molto bassa per questi elementi[13].

OGGETTI ANALIZZABILI

Non esistono particolari limitazioni al tipo di materiale analizzabile con questo genere di tecniche; i materiali più comunemente analizzati nel campo dei beni culturali sono pigmenti, leghe metalliche, campioni geologici

INFORMAZIONI OTTENIBILI E TEMPI DI MISURA

Le informazioni ottenibili dipendono dalla singola tecnica utilizzata. I tempi per misure puntuali sono in genere dell'ordine di qualche minuto.

STRUMENTAZIONE DISPONIBILE

Acceleratore Tandetron da 3 MV (CHNet-Fi)

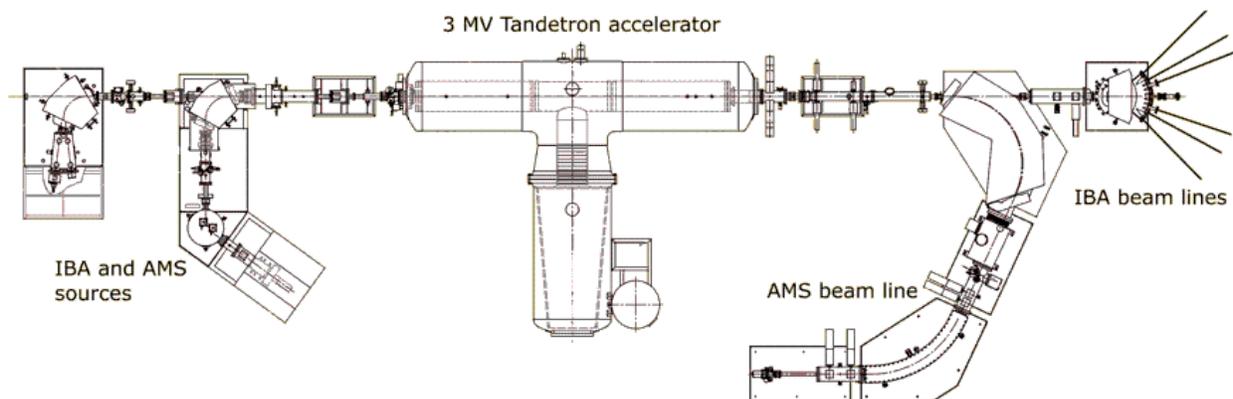
Presso il nodo di Firenze è presente un acceleratore Tandetron prodotto da High Voltage Engineering Europe (HVEE), con una tensione massima di terminale di 3 MV. E' un acceleratore elettrostatico di tipo Tandem, che si basa cioè sul seguente principio: dalla sorgente vengono accelerati ioni negativi verso il terminale positivo, dove un materiale molto sottile rimuove elettroni ("stripping"), producendo ioni positivi, che vengono quindi respinti dal terminale, raddoppiando così la loro energia. In questo caso lo stripping è ottenuto tramite un ricircolo continuo di Ar. I tubi acceleratori, il terminale e la colonna di carica sono racchiusi in una tank riempita di gas di isolamento (SF₆, esafluoruro di zolfo) a una pressione di 7 atm.

L'acceleratore viene utilizzato sia per misure di Ion Beam Analysis che di Accelerator Mass Spectrometry [14]. Nel primo caso, il magnete di "switching" (ultimo blocco a destra nello schema sotto) permette di inviare le particelle sul canale di fascio desiderato per l'applicazione prevista. Nel secondo caso, un magnete a 115° (blocco all'inizio della linea AMS nello schema sotto) permette di deflettere il fascio sulla linea dedicata.

Tre sorgenti di ioni indipendenti sono disponibili per produrre gli ioni negativi da accelerare verso il terminale positivo nel primo tubo acceleratore: due del tipo "a sputtering" e una di tipo "duoplasmatron". Nelle prime, gli ioni vengono estratti da atomi di praticamente qualunque materiale in forma solida; nell'ultima invece gli ioni vengono estratti da materiale gassoso, in genere idrogeno o elio, che consente di produrre rispettivamente fasci di protoni o particelle alfa. Attualmente sono installati 5 canali di misura per misure di Ion Beam Analysis, ognuno fornito di un set-up di fondo canale ottimizzato per l'applicazione prevista:

- camera "multipurpose" in vuoto;
- fascio esterno per misure su beni culturali;
- fascio esterno per misure sul particolato atmosferico;
- microfascio esterno, prodotto tramite foccheggiamento forte, con dimensioni sul bersaglio riducibili a una decina di micron;
- fascio pulsato, utilizzato soprattutto per test di rivelatori, per applicazioni di scienza dei materiali

e per impiantazioni;



Schema dell'acceleratore Tandatron da 3MV del nodo CHNet-Fi

LINEE DI RICERCA

CHNet-Fi

- Studio di materiali nei beni culturali (pigmenti, ceramiche, vetri, metalli...) attraverso collaborazioni con enti esterni.
- Sviluppo di strumentazione per Ion beam Analysis trasportabile (MACHINA, vedi ultimo riferimento bibliografico nella sezione "Ulteriori informazioni")

ULTERIORI INFORMAZIONI

- M. Chiari, "External Beam IBA Measurements for Cultural Heritage", Appl. Sci. 2023, 13(5), 3366; <https://doi.org/10.3390/app13053366>;
- M. Chiari, S. Barone, A. Bombini, et al., LABEC, the INFN ion beam laboratory of nuclear techniques for environment and cultural heritage, Eur. Phys. J. Plus (2021) 136:472, <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01411-1>;
- S. M. E. Mangani, A. Mazzinghi, P. A. Mandò, et al., "Characterisation of decoration and glazing materials of late 19th-early 20th century French porcelain and fine earthenware enamels: a preliminary non-invasive study", Eur. Phys. J. Plus 136, 1079 (2021), <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02055-x>;
- M. Romani, L. Pronti, C. Ruberto, et al., "Toward an assessment of cleaning treatments onto nineteenth–twentieth-century photographs by using a multi-analytic approach", Eur. Phys. J. Plus 137, 757 (2022). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02948-5>;

- M. Vadrucchi, A. Mazzinghi, A. Gorghinian, et al., “Analysis of Roman Imperial coins by combined PIXE, HE-PIXE and μ -XRF”, *Applied Radiation and Isotopes*, 143 (2019), 35-40, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.10.016>;
- M. Vadrucchi, A. Mazzinghi, B. Sorrentino, et al., Characterisation of ancient Roman wall-painting fragments using non-destructive IBA and MA-XRF techniques, *X-Ray Spectrom.* 2020; 49: 668–678. <https://doi.org/10.1002/xrs.3178>;
- M.E. Fedi, M. Chiari, L. Giuntini, et al., *The differential PIXE set-up at the Van de Graaff laboratory in Florence*, *Nucl. Instrum. & Meth. B* 189 (2002) 56–61, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00994-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00994-6);
- P.A. Mandò, M. E. Fedi, N. Grassi, et al., *Differential PIXE for investigating the layer structure of paintings*, *Nucl. Instrum. & Meth. B* 239 (2005) 71–76, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.181>;
- Ž. Šmit, M. Uršič, P. Pelicon, et al., *Concentration profiles in paint layers studied by differential PIXE*, *Nucl. Instrum. & Meth. B* 266 (2008) 2047–2059, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.191>;
- <http://pixe.physics.uoguelph.ca/qupix/main>;
- <http://www.nmp.csiro.au/GeoPIXE.html>;
- <http://www-nds.iaea.org/ibandl>;
- <http://www.simnra.com>;
- <http://www.genplot.com/doc/RUMP>;
- <https://uknibc.co.uk/WiNDF>;
- C. Yang, N.P.-O. Larsson, E. Swietlicki, et al., *Imaging with ionoluminescence (IL) in a nuclear microprobe*, *Nucl. Instrum. & Meth. B* 77 (1993) 188, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95543-E](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95543-E);
- E. Vittone, A. Lo Giudice, C. Manfredotti, et al., *Light detection with spectral analysis at the Legnaro nuclear microprobe: Applications in material and earth sciences*, *Nucl. Instrum. & Meth. B* 181 (2001) 134, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00359-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00359-7);
- H. Calvo del Castillo, J. L. Ruvalcaba, T. Calderòn, *Some new trends in the ionoluminescence of minerals*, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 869, <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0798-2>;
- K.G. Malmqvist, *Accelerator-based ion beam analysis - An overview and future prospects*, *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004) 817–827 <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.131>;
- F. Taccetti, L. Castelli, M. Chiari, “MACHINA, the Movable Accelerator for Cultural Heritage In-situ Non-destructive Analysis: project overview”, *Rendiconti Lincei. Scienze fisiche e naturali*, 2023, <https://doi.org/10.1007/s12210-022-01120-6>.