Unione Europea

Mistero dell'Istruzione,
dell'Università e della Ricerca

Università degli Studi
di Palermo

TESI DI DOTTORATO

DOSIMETRIA RETROSPETTIVA ACCIDENTALE TRAMITE INDAGINI EPR E TL SU VETRO DA OROLOGI

Tutor:
Prof.ssa Maria Brai

Dottoranda:
Anna Longo

Co-Tutor:
Dott. Maurizio Marrale

Coordinatore:
Prof. Bernardo Spagnolo

SSD: FIS/07

Università degli Studi di Palermo
Dipartimento di Fisica

Corso di DOTTORATO DI RICERCA INTERNAZIONALE
in FISICA APPLICATA - XXIII Ciclo

A mia madre

Indice

Introduzione **4**

1 Meccanismi di interazione radiazione ionizzante-materia **7**

1.1 Radiazioni direttamente ionizzanti 8

1.1.1 Particelle cariche pesanti 10

1.1.2 Particelle cariche leggere 16

1.2 Radiazione indirettamente ionizzante 19

1.2.1 Fotoni 19

1.2.2 Neutroni 27

2 Dosimetria accidentale **32**

2.1 Elementi di dosimetria 32

2.1.1 Grandezze radiometriche 32

2.1.2 Grandezze dosimetriche 33

2.2 Dosimetria accidentale individuale 35

2.3 Metodologie per la ricostruzione retrospettiva della dose individuale 37

2.3.1 Tecniche di dosimetria biologica 37

2.3.2 Tecniche di dosimetria fisica 41

2.4 Il vetro come dosimetro fortuito 46

3 Tecniche sperimentali utilizzate **49**

3.1 Risonanza paramagnetica elettronica 49

3.1.1 Principi Fisici della risonanza paramagnetica elettronica 50

3.1.2 Spettrometro EPR 58

3.2 Termoluminescenza (TL) 66

3.2.1 Principi fisici della termoluminescenza 66

3.2.2 Lettore TL 77

4 Materiali e metodi **81**
4.1 Materiale considerato e sua caratterizzazione 81
4.2 Preparazione dei campioni 83
4.3 Irraggiamenti 84
4.3.1 Protoni 84
4.3.2 Fotoni 85
4.3.3 Elettroni 85
4.3.4 Neutroni 85
4.4 Misure EPR 86
4.5 Misure TL 87

5 Risultati sperimentali **88**
5.1 Misure di risonanza paramagnetica elettronica 88
5.1.1 Segnale EPR di vetri non irradiati 88
5.1.2 Prove per la scelta dei parametri di acquisizione ottimali 89
5.1.3 Segnale EPR indotto dai protoni 91
5.1.4 Segnale EPR indotto dai fotoni 100
5.1.5 Segnale EPR indotto dagli elettroni 104
5.1.6 Segnale EPR indotto dai neutroni 108
5.1.7 Segnale EPR indotto dalla luce solare 111
5.2 Misure di termoluminescenza 114
5.2.1 Segnale TL indotto dai fotoni 114
5.2.2 Ricostruzione della dose da fotoni con tecnica SAR . . . 119
5.2.3 Segnale TL indotto dai protoni 122
5.2.4 Segnale TL indotto dagli elettroni 123
5.2.5 Ricostruzione della dose da elettroni con tecnica SAR . . 125
5.2.6 Segnale TL indotto dai neutroni 127
5.2.7 Segnale TL indotto dalla luce solare (SLI) 128

6 Conclusioni **139**
6.1 Risonanza di spin elettronico 139
6.2 Termoluminescenza 141

Bibliografia **144**

Pubblicazioni **148**

Introduzione

Negli ultimi anni è cresciuto il rischio di esposizioni radiologiche non controllate della popolazione, sia a causa di incidenti associati ad applicazioni industriali e mediche delle radiazioni ionizzanti sia in seguito ad incidenti legati all'abbandono o alla dismissione di sorgenti ma anche ad un uso criminale di materiale radioattivo [1–3]. Gli effetti biologici prodotti dalle radiazioni ionizzanti dipendono fortemente dalla quantità di energia impartita per unità di massa (dose assorbita) [4]. Pertanto, nell'ambito di un incidente radiologico, disporre di procedure di ricostruzione della dose assorbita da un individuo può contribuire oltre che ad identificare i membri della popolazione eventualmente coinvolti anche a stimare la gravità del danno subito. Inoltre per prevedere i possibili effetti a lungo termine e programmare un corretto trattamento terapeutico può essere altresì importante conoscere la distribuzione di dose al corpo [5, 6].

Poiché la popolazione comune non indossa dosimetri individuali specifici, diviene indispensabile la ricerca di dosimetri di emergenza tra i materiali facilmente reperibili sulla persona esposta o sul luogo dell'evento. I dosimetri fortuiti devono essere di facile acquisizione, semplici da preparare per le misure ed è auspicabile che l'intera procedura per la ricostruzione della dose in condizioni di emergenza sia rapida e non invasiva. É importante, inoltre, che la loro lettura sia sufficientemente sensibile da permettere la misura di dosi clinicamente significative (sicuramente inferiori ai 10 Gy) e la differenziazione tra valori di dose appartenenti ai diversi intervalli di dose di interesse per la dosimetria in caso di emergenza radiologica [7, 8]. L'insieme delle misure finalizzate alla ricostruzione della dose ricevuta in un passato recente o lontano vengono descritte collettivamente come dosimetria retrospettiva [6]. Si parla di dosimetria retrospettiva accidentale qualora le valutazioni siano mirate a ricostruire dosi ricevute in seno ad incidenti ai quali è associata emissione di radiazioni ionizzanti. Spesso le esposizioni accidentali dei membri della popolazione sono localizzate o comunque molto eterogenee. In tal caso, può essere utile adottare come dosimetri accidentali oggetti prossimi a diverse parti del

corpo così da poter ricostruire la distribuzione di dose al corpo stesso. Per tale motivo vari tipi di materiali organici ed inorganici, prelevabili direttamente dagli individui o da oggetti in loro stretta prossimità, sono stati sottoposti ad esperimenti, anche con più tecniche sperimentali, per studiarne le potenzialità come dosimetri individuali fortuiti. Sono state prese in considerazione tecniche di dosimetria biologica e di dosimetria fisica. Queste ultime, in particolare, consentono una misura indiretta della dose tramite valutazione degli effetti fisici indotti dalle radiazioni ionizzanti. Tra le varie tecniche di dosimetria fisica, la spettroscopia di risonanza di spin elettronico (ESR) permette la valutazione quantitativa della concentrazione delle specie paramagnetiche radioindotte che è strettamente legata alla dose assorbita. Invece, la termoluminescenza (TL) fornisce informazioni sulla dose di irraggiamento tramite la misura della concentrazione di elettroni indotti dalla radiazione ionizzante nelle trappole della struttura di materiali isolanti o semiconduttori.

L'attività di ricerca svolta nel corso dei tre anni di dottorato e descritta in questa Tesi, si è articolata in una serie di esperimenti eseguiti tramite spettroscopia EPR e tecnica TL su campioni di vetro minerale, quale quello presente sui quadranti degli orologi da polso, irradiati con fasci di radiazione di diverso potere ionizzante. L'analisi sperimentale effettuata si è posta come obiettivo lo studio sistematico e dettagliato delle proprietà dosimetriche di questo materiale e la definizione di una procedura di ricostruzione della dose eventualmente assorbita nel contesto di un incidente radiologico.

Gli eperimenti effettuati sono stati finanziati dal Gruppo V dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare nell'ambito del Progetto di Ricerca DOSSIER (DOSimetria in SItuazioni di Emergenza Radiologica)

La presente Tesi di Dottorato è strutturata in 6 capitoli.

Capitolo 1. Vengono riassunti i principali meccanismi di interazione tra la materia e le radiazioni ionizzanti considerate in questo lavoro di ricerca.

Capitolo 2. Vengono definite le grandezze dosimetriche a cui si farà riferimento nello sviluppo della tesi e viene illustrata la problematica associata alle valutazioni dosimetriche nel contesto degli incidenti radiologici, con una panoramica sintetica sulle principali metodologie di ricostruzione retrospetiva della dose individuale; infine, sono riportati i risultati di maggiore interesse, rintracciabili in letteratura, circa l'adottabilità del vetro come dosimetro d'emergenza.

Capitolo 3. Sono descritti i principi fisici della Risonanza di Spin Elettroni-

co e della Termoluminescenza e vengono illustrati il principio di funzionamento e le principali caratteristiche della strumentazione utilizzata, spettrometro EPR e lettore TL.

Capitolo 4. Vengono indicate le caratteristiche dei campioni oggetto degli esperimenti realizzati e le tipologie di irraggiamento prese in considerazione. Vengono inoltre specificati i set-up sperimentali adottati per le misure EPR e TL.

Capitolo 5. Sono descritti ed esaminati i risultati sperimentali dell'analisi dei segnali ESR e TL dei campioni esposti alle varie tipologie di irraggiamento. Vengono inoltre riportati i risultati relativi all'applicazione della tecnica TL *Single Aliquot Regeneration* di ricostruzione della dose su campioni irradiati con fotoni e con elettroni.

Capitolo 6. Vengono riassunte le conclusioni raggiunte nel presente lavoro di tesi.

Capitolo 1

Meccanismi di interazione radiazione ionizzante-materia

Si definisce radiazione ionizzante qualunque tipo di radiazione che, nell'attraversare un mezzo, sia in grado di dare luogo a ionizzazione degli atomi o delle molecole che lo costituiscono.

È possibile raggruppare i principali tipi di radiazione ionizzante, in base alle loro possibili modalità di interazione con la materia, nelle seguenti quattro categorie [9]:

- Particelle cariche pesanti, quali i protoni o le particelle alfa;
- particelle cariche leggere, quali gli elettroni e i positroni;
- particelle neutre, come i neutroni;
- radiazione elettromagnetica, come raggi gamma e raggi X.

I fasci di particelle cariche interagiscono con i costituenti carichi del mezzo attraversato producendo ionizzazione come risultato diretto della loro interazione Colombiana, per tale ragione ad essi si fa riferimento con l'appellativo di radiazione direttamente ionizzante. Diversamente, le particelle neutre e la radiazione elettromagnetica possono sì dare luogo a ionizzazione, ma come effetto secondario della loro interazione: si ha infatti la produzione diretta di particelle cariche (primarie) che a loro volta possono cedere la loro energia attraverso processi di ionizzazione. In questo caso si parla di radiazione indirettamente ionizzante. Come verrà descritto con maggiore dettaglio nei paragrafi successivi, a seconda della natura e dell'energia della radiazione ionizzante i meccanismi di interazione con la materia sono differenti.

1.1 Radiazioni direttamente ionizzanti

Il passaggio di particelle cariche attraverso la materia può essere accompagnato in generale da tre tipi di fenomeni [10]:

- collisioni con gli elettroni atomici del materiale;
- diffusione da parte dei nuclei;
- emissione di fotoni (Bremsstrahlung), essenzialmente per interazione con i nuclei;

tutti e tre associati alla forza di Coulomb tra la carica della particella incidente e quella negativa degli elettroni atomici o positiva dei nuclei.

Ciascuno di questi tre processi ha come effetto la perdita di energia da parte della particella carica, che può subire anche una deflessione della traiettoria rispetto alla sua direzione di incidenza. In particolare nel processo di urto con gli elettroni atomici, la particella carica può trasferire energia agli elettroni dando luogo a ionizzazione o ad eccitazione degli atomi che compongono il materiale attraversato. In un processo di eccitazione l'elettrone acquista energia sufficiente perché l'atomo compia una transizione dal livello fondamentale ad un livello eccitato. L'atomo successivamente si riporterà al livello fondamentale attraverso l'emissione di fotoni di frequenza pari alla differenza di energia (in unità di $\hbar$) tra i livelli coinvolti, oppure tramite l'emissione dei cosiddetti elettroni Auger. Si tratta di elettroni appartenenti alle shell dell'atomo più esterne, i quali per effetto fotoelettrico interno (si veda ğ 1.3.1) assorbono il fotone emesso nella transizione di ritorno allo stato fondamentale, acquistando così energia sufficiente a superare la forza di attrazione elettrostatica da parte del nucleo.

Se la particella carica interagisce con un elettrone atomico fornendogli un'energia maggiore della sua energia di legame, allora l'elettrone sfugge alla forza che lo lega all'atomo (o alla molecola) e si allontana con un'energia cinetica pari alla differenza tra l'energia cedutagli dalla particella carica e la sua energia di legame. Avviene così un processo di ionizzazione in seguito al quale si ha la formazione di una coppia di ioni, uno negativo, l'elettrone strappato all'atomo (molecola), e uno positivo, l'atomo (o molecola) ionizzato. Se gli elettroni strappati agli atomi sono sufficientemente energetici da produrre a loro volta ionizzazione, questa viene chiamata ionizzazione secondaria e gli elettroni che ne sono responsabili sono detti elettroni secondari. La traiettoria di una particella ionizzante nel suo cammino attraverso la materia viene chiamata *traccia*.

Gli elettroni secondari le cui tracce sono sufficientemente lunghe da potersi distinguere dalla traccia della particella primaria vengono chiamati *raggi delta*.

In termini di perdita di energia la diffusione colombiana con i nuclei dà luogo ad effetti trascurabili rispetto a quelli prodotti dalle collisioni con gli elettroni atomici [10, 11], per tale ragione in quel che segue tali effetti non verranno considerati.

In fine, quando una particella carica, nell'attraversare un mezzo, si trova in presenza del campo elettrico generato dal nucleo di un atomo, essa subisce una deflessione della sua traiettoria a causa della forza elettrostatica di interazione con il nucleo, risentendo così di un'accelerazione cui corrisponde, secondo le leggi dell'elettrodinamica, l'emissione di radiazione elettromagnetica (*radiazione di frenamanto* o *di Bremsstrahlung*). Tali perdite radiative sono rilevanti soprattutto per particelle cariche leggere e per materiali ad alto numero atomico, Z, dato che l'energia irradiata per unità di tempo è proporzionale a $\frac{z^2Z^2}{m^2}$, con ze ed m che indicano rispettivamente carica e massa della particella carica incidente. In particolare l'energia ceduta sotto tale forma è trascurabile per le particelle cariche pesanti fino ad energie dell'ordine dei 1000 MeV, mentre per gli elettroni veloci (E»$m_e c^2$=511eV) costituiscono una delle cause principali di rallentamento [9].

Nella trattazione delle interazioni della radiazione direttamente ionizzante con la materia è utile definire alcune grandezze che consentono di descriverne quantitativamente gli effetti.

Quando una particella carica attraversa la materia subisce una perdita media di energia, E, per unità di cammino effettuato, x, che può essere espressa in termini del cosiddetto potere frenante, S,

$$S = -\frac{dE}{dx} \tag{1.1}$$

Il potere frenante, in linea generale, dipende dalla carica, dalla massa e dall'energia cinetica della particella ionizzante ma anche dalle caratteristiche specifiche del mezzo assorbitore. Spesso si preferisce fare riferimento al potere frenante di massa, S/ρ, che si ottiene dividendo il potere frenante, S, per la densità del mezzo, ρ, in tal modo si può considerare un parametro che dipende poco dallo stato fisico e dalla densità dell'assorbitore [9].

Quando si vuole prendere in considerazione il rilascio di energia in una regione ben definita intorno alla traccia della particella ionizzante allora si fa riferimento al cosiddetto *trasferimento lineare di energia* (LET), L_Δ, definito

dalla relazione

$$L_\Delta = -\frac{dE_\Delta}{dx} \tag{1.2}$$

dove indica la quantità di energia ceduta da una particella carica, lungo un elemento di traccia dx, a causa di quelle collisioni elettroniche che liberano elettroni secondari ciascuno con energia cinetica minore di Δ [12]. Questi ultimi dissipano la loro energia in un certo intorno della traccia della particella primaria. La distanza percorsa dall'elettrone secondario è tanto più piccola quanto più piccolo è Δ. Abitualmente il LET si esprime in keVÂů μm^{-1}. Se per il calcolo dell'energia trasferita, dEΔ, si considerano tutte le collisioni senza limiti nell'energia cinetica degli elettroni secondari, allora il LET coincide numericamente con il potere frenante e in questo caso viene indicato con il simbolo L_∞. Solitamente, prendendo come riferimento il L_∞, viene fatta una distinzione tra particelle cariche ad alto LET (particelle cariche pesanti) e particelle cariche a basso LET (in genere particelle cariche leggere).

In conclusione, la radiazione direttamente ionizzante interagisce con la materia trasferendole energia in maniera "continua"; ciò comporta un progressivo rallentamento delle particelle incidenti che dipende dal tipo di radiazione, dall'energia trasportata e dalle caratteristiche del materiale attraversato. Ne deriva una diversa capacità di penetrazione dei differenti tipi di radiazione nei vari mezzi attraversati. A tale proposito, dato un fascio di particelle cariche monoenergetiche, è significativo introdurre il range, una grandezza che rappresenta il cammino totale medio percorso da una particella carica all'interno del mezzo prima di arrestarsi [13]. Si vedrà in seguito che non è possibile una definizione operativa unica del range per tutte le particelle cariche. In ogni caso il range dipende principalmente dall'energia iniziale della particella ionizzante e dalla densità dell'assorbitore.

1.1.1 Particelle cariche pesanti

Il principale meccanismo di trasferimento di energia alla materia, da parte delle particelle cariche pesanti, è costituito dalla loro interazione con gli elettroni atomici per via della forza di Coulomb tra le loro cariche.

L'interazione coulombiana tra particella carica incidente ed elettrone atomico può essere descritta come collisione tra due particelle, nella quale la particella incidente di carica Ze possiede massa M molto più grande della massa m della particella bersaglio (elettrone). Nella descrizione assumiamo che l'elettrone sia libero, il che è ragionevole se la sua energia di legame è molto più

piccola dell'energia della particella carica pesante. Una semplice trattazione classica [10, 13], nell'ipotesi in cui l'elettrone si possa considerare inizialmente fermo, conduce al seguente risultato:

l'elettrone guadagna energia cinetica a spese della particella carica, la quale in effetti, ad ogni urto, subisce una deflessione trascurabile e perde solo una piccola frazione della sua energia cinetica iniziale; il massimo trasferimento percentuale di energia all'elettrone, infatti, è dato da $4\frac{m}{M}$, cioè è proporzionale al rapporto tra la massa dell'elettrone e la massa della particella incidente.

Osserviamo però che, anche se in una singola collisione la particella carica pesante perde solo una piccola frazione della sua energia cinetica, tuttavia bisogna considerare la densità del mezzo attraversato e il gran numero di collisioni che avvengono per unità di cammino percorso; questi fattori comportano una scarsa capacità di penetrazione della particella carica pesante. Descrivendo l'interazione di cui sopra come impulsiva, si ricava che all'elettrone viene trasmesso un impulso e quindi un'energia dipendente dalla minima distanza raggiunta tra le due particelle (*parametro di collisione*). Tale impulso può essere sufficiente ad eccitare l'atomo, fornendo all'elettrone l'energia necessaria per passare ad un livello energetico più alto, o a ionizzare l'atomo, consentendo all'elettrone di superare la sua energia di legame.

Poiché il meccanismo principale di perdita di energia per le particelle cariche pesanti è costituito dalle collisioni con gli elettroni atomici, queste danno il contributo maggiore al potere frenante. Attraverso una trattazione quanto-relativistica Bethe ha ricavato un'espressione teorica per tale potere frenante data dalla formula [14]

$$S = S_{col} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} = \frac{4\pi z^2 e^4 N}{m_e v^2} \; Z \left[ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right) - ln(1 - \frac{v^2}{c^2}) - \frac{v^2}{c^2}\right] \quad (1.3)$$

dove ze e v indicano rispettivamente la carica e la velocità della particella carica incidente, m_e è la massa dell'elettrone, Z ed N rappresentano il numero atomico medio e la densità del mezzo attraversato, I è un'opportuna media delle energie di eccitazione e di ionizzazione degli atomi del mezzo assorbitore [11, 14]. Tale valore di I tiene conto del fatto che ci sono elettroni in molti diversi livelli energetici negli atomi del materiale che possono essere espulsi per interazione con la particella carica pesante [13]. Sebbene Bloch abbia trovato che I risulta, in maniera approssimata, proporzionale a Z e nonostante esistano varie formule semiempiriche per la determinazione di I, tuttavia non può in genere essere calcolato esattamente e viene piuttosto ricavato sperimentalmente [11, 14, 15].

Nel limite di particelle cariche non relativistiche ($v << c$) gli ultimi due termini dentro la parentesi quadra possono essere trascurati.

L'espressione ricavata da Bethe per il potere frenante, nel caso appena discusso, conduce ad alcune considerazioni: tale potere frenante non dipende dal particolare valore della massa della particella carica pesante, ma è funzione della sua velocità iniziale e della sua carica, in modo tale che, a parità di velocità iniziale, particelle incidenti con una carica maggiore daranno luogo ad un maggiore trasferimento di energia per unità di cammino. Il potere frenante dipende anche dalle proprietà del mezzo attraversato, in particolare ad un materiale più denso oppure caratterizzato da un più alto numero atomico compete un maggiore potere frenante. Osserviamo inoltre che l'espressione tra parentesi quadre, nella 1.3, essendo una debole funzione dell'energia cinetica della particella, può essere considerata come un fattore moltiplicativo, ragion per cui per particelle non relativistiche il potere frenante diminuisce come $\frac{1}{v^2}$. Tale risultato è coerente con il fatto che la particella che si muove più lentamente trascorrerà più tempo in prossimità dell'elettrone al quale, quindi, trasmetterà un maggiore impulso e di conseguenza una maggiore quantità di energia.

L'andamento descritto dalla formula di Bethe-Bloch 1.3 al variare dell'energia cinetica iniziale della particella carica pesante è illustrato in figura 1.1.

Al crescere della velocità della particella si raggiunge un minimo nel potere frenante per poi risalire ma solo logaritmicamente (risalita relativistica).

La formula di Bethe-Bloch 1.3 costituisce una descrizione adeguata del potere frenante nel caso di particelle cariche pesanti che attraversano un materiale non troppo denso; in caso contrario fornisce una sovrastima delle perdite di energia. Infatti nella trattazione che conduce a tale formula si trascura, di fatto, la polarizzazione del mezzo: cioè si assume che le interazioni abbiano luogo nello spazio libero e tale ipotesi è valida solo per interazioni che non si estendano per molti diametri atomici. Se tale condizione non si realizza si procede in maniera diversa, in particolare le interazioni caratterizzate da un grande parametro di collisione vengono trattate come aventi luogo in un mezzo con un certo indice di rifrazione (*effetto densità*) [13, 16]. L'effetto risultante è una perdita specifica di energia più piccola di quella prevista dalla formula di Bethe-Bloch.

Quando particelle cariche pesanti, come i protoni, attraversano la materia il risultato complessivo è una riduzione graduale della loro energia e quindi

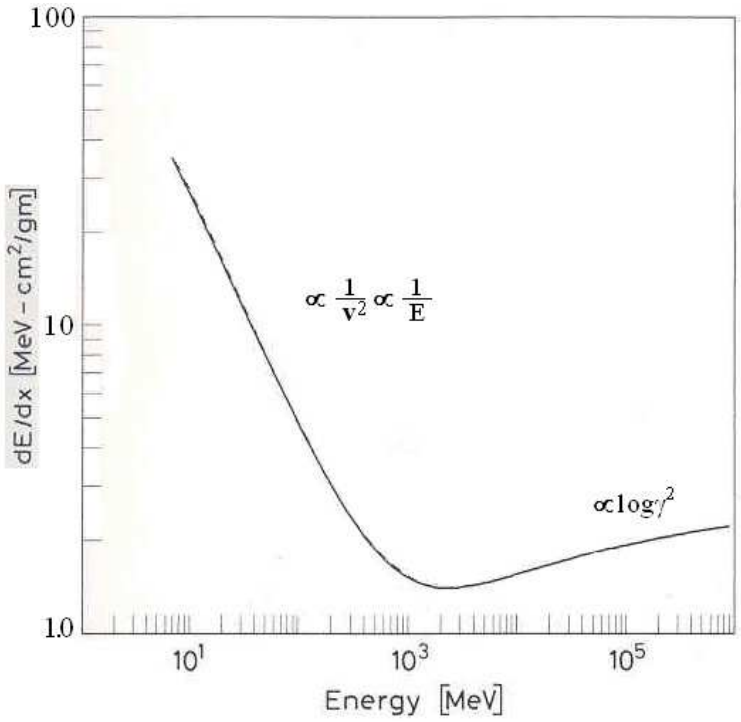

Figura 1.1: Andamento del potere frenante al variare dell'energia della particella incidente. Adattata da Ref. [16]

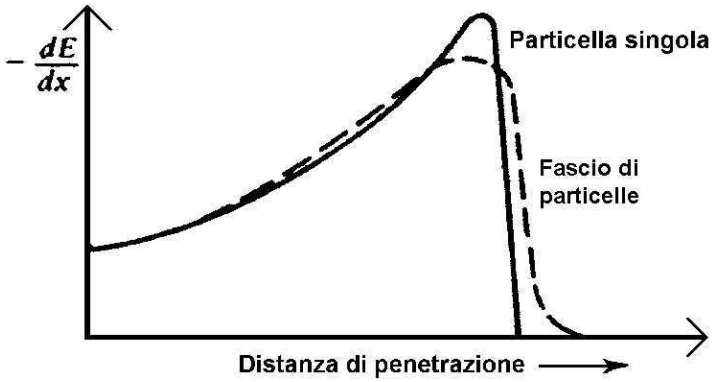

Figura 1.2: Curve di Bragg relative alla singola particella carica pesante (curva continua) e al fascio di particelle (curva tratteggiata). Adattata da Ref. [11].

un graduale rallentamento sino a raggiungere velocità basse, confrontabili con quelle degli elettroni atomici incontrati. A quel punto le particelle incidenti tendono a catturare gli elettroni con una conseguente riduzione progressiva della loro carica netta. Ciò porta ad una rapida diminuzione della ionizzazione e quindi del potere frenante a fine percorso. In tale intervallo di energie cinetiche l'espressione 1.3 non è più applicabile.

In conclusione, se è vero che al diminuire della velocità delle particelle incidenti, come già spiegato, si ha inizialmente una crescente ionizzazione per unità di cammino (*ionizzazione specifica*), dato che $S \infty \frac{1}{v^2}$, è pur vero, per il fenomeno appena descritto, che ciò vale finché non si raggiungono velocità tali da far entrare in gioco fluttuazioni della carica netta delle suddette particelle incidenti. La graduale neutralizzazione della loro carica è accompagnata da una capacità di ionizzazione sempre più bassa e quindi da una ionizzazione specifica sempre più bassa.

Quanto appena descritto può essere visualizzato tramite la curva di Bragg (figura 1.2), che rappresenta l'andamento della perdita specifica di energia, ovvero della ionizzazione specifica ad essa legata, in funzione della distanza percorsa nel mezzo.

Le due curve di Bragg della figura 1.2, per singola particella e per fascio di particelle, differiscono a causa delle fluttuazioni statistiche nei processi di interazione delle particelle del fascio con il mezzo.

Nel caso di fasci di particelle cariche pesanti è possibile mettere in relazione,

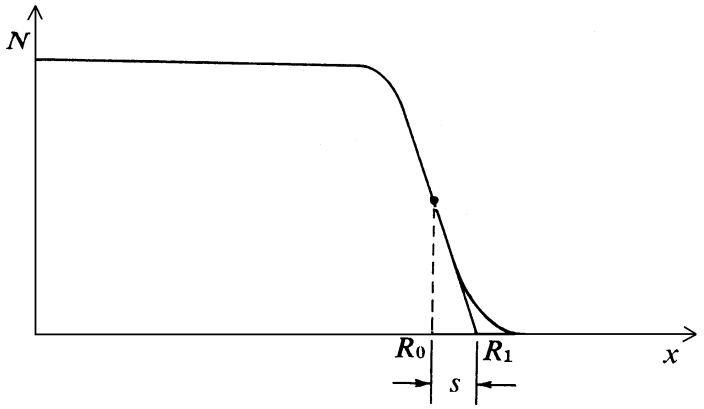

Figura 1.3: Frazione delle particelle cariche pesanti di un fascio monoenergetico che riescono ad attraversare uno spessore x di un dato materiale. R_0 ed R_1 indicano rispettivamente il range medio e il range estrapolato. Adattata da Ref. [11].

il range, R, con il potere frenante, S, tramite l'espressione [17]:

$$R = \int_0^R dx = \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)} \tag{1.4}$$

dove E_0 indica l'energia cinetica iniziale della particella ionizzante.

Sebbene questa espressione metta in evidenza solo la dipendenza da E0 il range dipende anche dalla densità della materia attraversata.

Operativamente si può risalire al range caratteristico di un fascio collimato di particelle cariche pesanti, monoenergetiche, facendogli attraversare spessori diversi di uno stesso materiale. Graficando come varia il rapporto tra il numero di particelle trasmesse, N, e il numero di particelle incidenti, N_0, in funzione dello spessore attraversato, x, si ottiene un andamento del tipo descritto in figura [11]

Facendo riferimento a tale curva, come stima del range delle particelle del fascio si può assumere il *range medio*, R_0, cioè la distanza di dimezzamento dell'intensità del fascio; a volte, tuttavia, viene scelto il cosiddetto *range estrapolato*, R_1, ossia l'ascissa dell'intersezione tra l'asse degli spessori e la tangente alla curva nel punto di massima pendenza [14].

In linea di principio particelle identiche, con la stessa energia cinetica iniziale, che attraversano il medesimo mezzo, dovrebbero essere caratterizzate dallo stesso range. Tuttavia bisogna tener conto della natura statistica del processo di perdita di energia per ionizzazione, in virtù della quale ogni particella incidente è coinvolta in un numero di collisioni, con gli elettroni atomici, che in genere non sarà lo stesso per tutte. Ciò vuol dire che la perdita complessiva di

energia non sarà la stessa per tutte e quindi che ci sarà una variabilità del range corrispondente. Per la casualità ed indipendenza delle collisioni, considerato un fascio di particelle di data energia cinetica si può ritenere che il relativo range sia distribuito in maniera approssimativamente gaussiana intorno al valore del range medio. Tale fenomeno è noto come *straggling* e la larghezza della distribuzione, *range straggling*, si può stimare come differenza tra il range medio e quello estrapolato [10, 11].

1.1.2 Particelle cariche leggere

Dal punto di vista del trasferimento di energia, i meccanismi fondamentali di interazione tra particelle cariche leggere e materia sono costituiti dalle collisioni con gli elettroni atomici e dall'emissione di radiazione elettromagnetica associata all'accelerazione della particella carica nel campo elettrico di un nucleo o degli elettroni atomici (*radiazione di frenamento* o *di Bremsstrahlung*) [10]. Per tale ragione non ci preoccuperemo di descrivere altri processi, come l'effetto Cherenkov o lo scattering con i nuclei, nei quali effettivamente le particelle possono essere coinvolte ma che danno un contributo poco rilevante alla loro perdita di energia.

Le considerazioni relative ai processi di urto con gli elettroni atomici, cui vanno incontro le particelle cariche pesanti, non sono più applicabili alle particelle cariche leggere: in questo caso, particella incidente e particella bersaglio hanno la stessa massa, per cui ad ogni urto la particella ionizzante incidente viene deflessa di una quantità non più trascurabile e la frazione di energia persa in una singola collisione è molto più alta; in particolare nel caso di urto frontale si ha cessione totale di energia. In più nella trattazione quantistica del problema si deve considerare che le particelle interagenti sono identiche. L'effetto complessivo può essere descritto attraverso la seguente espressione per la perdita di energia per ionizzazione ed eccitazione per unità di cammino [9]

$$S = S_{col} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} = \frac{4\pi e^4 N}{m_e v^2}\, ZB \tag{1.5}$$

con

$$B = ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right) - \frac{3}{2} ln\left[(1 - \frac{v^2}{c^2})^{\frac{1}{2}}\right] - \frac{1}{2} ln(8) + \frac{1}{16} \tag{1.6}$$

dove v indica la velocità della particella carica incidente, mentre Z ed N rappresentano il numero atomico medio e la densità del mezzo attraversato. Si osservi che per $v << c$ questa formula, a meno di fattori, ha andamento analogo

a quella di Bethe-Bloch per le particelle cariche pesanti. Per via della piccola massa elettronica ($m_e c^2$=511keV), è necessaria una trattazione relativistica anche per elettroni con energia di qualche centinaio di keV.

Nonostante la frazione di energia perduta in una singola collisione da un elettrone incidente sia maggiore di quella perduta da una particella carica pesante, se si considerano un elettrone e ad esempio un protone con la stessa energia cinetica iniziale, la perdita specifica di energia, ossia l'energia perduta per unità di cammino, è maggiore per il protone [10]. Di conseguenza la particella carica pesante perde tutta la sua energia in spessori più piccoli del mezzo attraversato. Questo è vero almeno per velocità delle particelle incidenti non relativistiche. La ragione fisica di ciò è che un protone della stessa energia cinetica di un elettrone si muove più lentamente accanto agli elettroni atomici per cui trasferirà loro un maggiore impulso e quindi una maggiore energia.

Alle perdite per collisione si sommano quelle radiative da Bremsstrahlung. Si tratta, come già spiegato, dell'emissione di radiazione elettromagnetica legata all'accelerazione di una particella carica interagente con il campo colombiano del nucleo o degli elettroni atomici del mezzo attraversato. Se un elettrone ha inizialmente energia cinetica E_0 allora può emettere fotoni in un intervallo continuo di energia tra 0 ed E_0. Se indichiamo con $\alpha = \dfrac{e^2}{\hbar c}$ la costante di struttura fine, nell'ipotesi in cui $E_0 >> \dfrac{m_e c^2}{\alpha Z^{1/3}}$, la perdita specifica di energia per irraggiamento da parte degli elettroni incidenti può essere descritta dalla seguente formula

$$S = S_{rad} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad} = \frac{4\alpha Z^2 e^4 N E_0}{m_e^2 c^4}\, ln\left(\frac{183}{Z^{1/3}}\right) \tag{1.7}$$

Osserviamo che le perdite per Bremsstrahlung sono importanti per alte energie degli elettroni (dell'ordine delle decine di MeV) e per interazioni con elementi pesanti.

Il potere frenante complessivo è dato dalla somma dei due contributi collisionale e radiativo. Confrontando le espressioni ricavate per i due poteri frenanti, S_{coll} e S_{rad}, si nota che al crescere del numero atomico del materiale attraversato o dell'energia dell'elettrone incidente, le perdite radiative crescono più rapidamente di quelle collisionali (le prime come $Z^2 E_0$, le seconde come $Z\ ln(E0)$). Il rapporto tra i due poteri frenanti può essere espresso come segue [14]:

$$\frac{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad}}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}} \cong \frac{E_0 Z}{800} \tag{1.8}$$

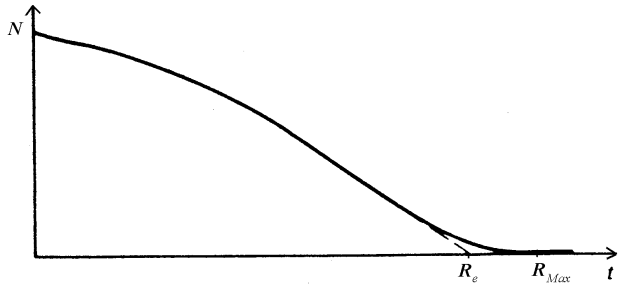

Figura 1.4: Frazione delle particelle cariche leggere di un fascio monoenergetico che riescono ad attraversare uno spessore x di un dato materiale. Re ed Rmax indicano rispettivamente il range estrapolato e il range massimo. Adattata da Ref. [11]

Al potere frenante totale contribuisce principalmente quello collisionale a basse energie ($E_0 << mc^2$) e quello radiativo ad alte energie ($E_0 >> mc^2$).

Mentre le particelle cariche pesanti dopo ogni collisione continuano lungo la loro traiettoria senza subire deflessioni apprezzabili, ciò non è più vero per gli elettroni, le cui tracce invece sono caratterizzate da continue deviazioni a causa dei successivi urti con gli elettroni atomici ma anche a causa della diffusione nel campo elettrico nucleare. A causa delle multiple deflessioni della loro linea di volo, il cammino percorso dagli elettroni tra due punti nel mezzo differisce sensibilmente dalla loro distanza in linea retta. Quindi non è più possibile definire con precisione un range inteso come il valore medio dello spessore attraversato entro il quale la particella conclude il suo moto; inoltre si hanno maggiori fluttuazioni nel $\frac{dE}{dx}$ e quindi uno straggling maggiore [10].

Se un fascio di particelle cariche leggere monoenergetiche passa attraverso spessori differenti di uno stesso materiale, questa volta si ottiene una diminuzione graduale del rapporto tra particelle trasmesse e particelle incidenti [11], come descritto dalla figura 1.4:

In conclusione anche da un punto di vista operativo non ha senso definire il range come nel caso di particelle cariche pesanti. Piuttosto si può adottare, come stima del range di un fascio di particelle cariche leggere, il range estrapolato R_e. Per fini radioprotezionistici è significativo prendere in considerazione il *rangemassimo*, R_{max} definito come lo spessore di una sostanza necessario a bloccare tutte le particelle leggere su di esso incidenti.

1.2 Radiazione indirettamente ionizzante

L'elemento che caratterizza l'interazione tra radiazione indirettamente ionizzante e materia è il modo in cui avviene il trasferimento di energia. Le particelle cariche rilasciano energia in maniera "continua", nell'attraversare il mezzo, per effetto dell'interazione Colombiana con i costituenti carichi della materia. I processi di interazione di fotoni o di neutroni con la materia, invece, hanno carattere "discontinuo", comportando un improvviso cambiamento nell'evoluzione del fotone o del neutrone.

Di conseguenza, per la radiazione indirettamente ionizzante non ha senso parlare di LET del fascio nel senso inteso per le radiazioni direttamente ionizzanti. Piuttosto si fa riferimento al cosiddetto LET efficace, definito come il LET medio delle particelle cariche secondarie prodotte.

Per quanto concerne l'interazione con la radiazione indirettamente ionizzante, gli esperimenti da noi condotti sono relativi a campioni irradiati a raggi γ e a neutroni, pertanto la trattazione che segue riguarderà solo i meccanismi di interazione di questi due tipi di radiazione con la materia.

1.2.1 Fotoni

Le modalità di interazione dei fotoni gamma con la materia sono totalmente diverse da quelle seguite dalle particelle cariche. Queste ultime rallentano gradualmente, in maniera continua, per via di simultanee interazioni con gli atomi del mezzo. L'interazione dei raggi gamma, invece, ha carattere probabilistico e non comporta la riduzione dell'energia di tali raggi ma ne attenua l'intensità, riducendo il numero di fotoni del fascio.

L'attenuazione di un fascio di fotoni γ, per effetto del passaggio attraverso un sottile strato di materia, ha andamento esponenziale. Tale proprietà può essere ricavata sulla base della teoria elementare dei processi di collisione e tenendo conto del carattere probabilistico del processo di attenuazione [13, 14]. Si consideri un fascio collimato di fotoni monoenergetici e di intensità I_0, che incide su un materiale bersaglio caratterizzato da una densità n di nuclei per cm^3; semplici considerazioni permettono di ricavare per l'intensità del fascio, ad una profondità x, l'espressione

$$I(x) = I_0 e^{-N\sigma x} \tag{1.9}$$

Il parametro σ, che compare ad esponente e che ha le dimensioni di un'area, viene chiamato *sezione d'urto* del mezzo attraversato relativa ai fotoni (per un'interpretazione di σ si veda il §1.2.2). Al prodotto Nσ viene dato il nome di *coefficiente di attenuazione*, μ, mentre il suo reciproco (Nσ)-1 viene chiamato *cammino libero medio*, *l*. Il coefficiente di attenuazione è legato alla probabilità di interazione dei fotoni con i costituenti del mezzo assorbitore. Spesso si fa riferimento al *coefficiente di attenuazione massico* o *di massa*, $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$, con ρ che indica la densità di massa del mezzo. In termini di μm la formula (1.8) si può riscrivere

$$I(x) = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)\varrho x}. \tag{1.10}$$

Il prodotto ρx viene chiamato spessore di massa.

Nell'ambito dello studio dell'attenuazione dei raggi gamma non ha senso la definizione di un range come inteso per le particelle cariche pesanti o per gli elettroni. Invece è significativa la definizione dello *spessore emivalente* (*HVL*), parametro che rappresenta lo spessore di un dato materiale in grado di dimezzare l'intensità di un fascio di fotoni di data energia. Tale definizione si basa anch'essa sulla natura probabilistica dell'attenuazione del fascio. Lo spessore emivalente è legato al coefficiente di attenuazione di massa, μm, dalla relazione

$$HVL = 0.693/\mu m \tag{1.11}$$

L'assorbimento totale o parziale di energia da un fotone γ si realizza principalmente attraverso tre tipi di processo [14]:

- assorbimento fotoelettrico;

- diffusione Compton da parte degli elettroni incontrati nel mezzo;

- produzione di coppie elettrone-positrone come effetto dell'interazione tra fotoni gamma e campo elettrico del nucleo atomico.

- Assorbimento fotoelettrico

L'assorbimento fotoelettrico consiste nel trasferimento totale dell'energia di un fotone γ incidente ad un elettrone atomico delle shell più interne.

Quando un fotone γ trasporta un'energia hν maggiore del potenziale di ionizzazione I dell'elettrone atomico col quale si trova ad interagire, allora, purchè l'elettrone sia fortemente legato al nucleo, il fotone può essere completamente assorbito. L'elettrone, avendo acquistato un'energia sufficiente a vincere

l'attrazione elettrostatica del nucleo, si allontanerà dall'atomo con un'energia cinetica T=hν-I. L'elettrone liberato (fotoelettrone), solitamente, ha energia sufficiente per dare luogo a ionizzazione secondaria degli altri atomi del mezzo [10].

La probabilità di assorbimento fotoelettrico è maggiore per un elettrone più fortemente legato all'atomo, poiché questo è l'unico modo in cui si possa avere assorbimento completo del fotone nel rispetto sia della conservazione dell'energia che della conservazione della quantità di moto; per cui nel processo saranno coinvolti soprattutto gli elettroni della shell K, la più interna [10].

L'emissione del fotoelettrone causa una vacanza in una shell che è solitamente completa. L'atomo, allora, tenderà a rilassare verso uno stato stabile tramite un riassestamento dei suoi elettroni e la vacanza in questione verrà occupata da un elettrone di una shell più esterna. Tale transizione è accompagnata dall'emissione di energia, pari alla differenza tra le energie dei livelli coinvolti, in forma di un fotone X di fluorescenza o dall'emissione di un elettrone cosiddetto Auger (*effetto Auger*). Si tratta di un elettrone periferico che, qualora l'energia emessa nel riordinamento degli elettroni sia maggiore della sua energia di legame, una volta assorbita tale energia, viene conseguentemente espulso dall'atomo.

Se la materia attraversata è caratterizzata da un elevato numero atomico, Z, prevale l'emissione di X di fluorescenza, nel caso di elementi più leggeri domina invece l'effetto Auger [9].

Dalla descrizione fatta è chiaro che l'effetto fotoelettrico è un particolare tipo di processo a soglia e coerentemente con ciò l'andamento del coefficiente di attenuazione di massa è caratterizzato da discontinuità (bordi di assorbimento), rapide discese o salite, in corrispondenza delle energie di legame delle varie orbite degli atomi assorbitori. Le discontinuità sono più accentuate e più numerose nel caso in cui il fascio di raggi gamma attraversi materiali di elevato numero atomico.

Se si è interessati alla probabilità di assorbimento fotoelettrico su un ampio intervallo di energie non si può fare riferimento ad un'unica espressione analitica. La ragione di ciò è che la teoria è complessa e nei vari intervalli di energia si fa appello a diverse assunzioni ed approssimazioni al fine di superare le difficoltà matematiche. In quel che segue vengono presi in considerazione due casi limite.

Se l'energia del fotone, $E\gamma$, è molto più grande dell'energia di legame relati-

va alla shell K, ma sufficientemente piccola da poter trascurare gli effetti relativistici ($E_K << E\gamma << m_e c^2$), il coefficiente di attenuazione per assorbimento fotoelettrico può essere descritto dalla seguente espressione [10]

$$\tau(E_\gamma) = \varrho \frac{N_{Av}}{A} \frac{32\sqrt{2}\pi}{3} \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \alpha^4 Z^5 \left(\frac{m_e c^2}{E_\gamma} \right)^{7/2} . \tag{1.12}$$

dove ρ è la densità di massa del mezzo assorbitore N_{Av} è il numero di Avogadro e A è il numero di massa atomico.

Se l'energia del fotone incidente supera l'energia a riposo dell'elettrone si può fare invece riferimento alla seguente relazione

$$\tau(E_\gamma) = 4\pi\varrho \frac{N_{Av}}{A} \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \alpha^4 Z^5 \left(\frac{m_e c^2}{E_\gamma} \right) . \tag{1.13}$$

Sottolineiamo che entrambe le espressioni mettono in evidenza una dipendenza dal numero atomico come Z^5 e che a parità di numero atomico l'importanza dell'effetto fotoelettrico è inversamente proporzionale ad $(h\nu)^{7/2}$ o ad $h\nu$, a seconda dell'energia del fotone.

In conclusione l'assorbimento fotoelettrico è più importante per fotoni di bassa energia (infatti è il processo dominante per $E\gamma$ <0.5MeV) in mezzi ad alto numero atomico.

- Effetto Compton

L'effetto Compton consiste nella diffusione di un fotone incidente ad opera di un elettrone atomico nell'ipotesi che l'energia del fotone, $E\gamma$, sia molto più grande dell'energia a riposo dell'elettrone ($m_e c^2$). Posto che l'energia del fotone sia sufficientemente più grande anche dell'energia di legame dell'elettrone così da poterlo considerare libero, la loro interazione può essere descritta come un semplice urto elastico. Come effetto della collisione il fotone cede all'elettrone una quantità di energia che dipende dall'angolo di diffusione e l'elettrone si mette in moto in virtù dell'energia cinetica guadagnata.

Alla luce delle leggi di conservazione dell'energia e della quantità di moto applicate al sistema fotone-elettrone è possibile ricavare un'espressione che lega le lunghezze d'onda del fotone incidente, λ_0, e del fotone diffuso, λ', ovvero il quanto di energia incidente, $h\nu_0$, e quello diffuso ad un angolo θ, $h\nu'$.

Se indichiamo con p_e il vettore quantità di moto dell'elettrone dopo l'interazione, la conservazione dell'energia in termini relativistici si scrive

$$h\nu_0 + m_e c^2 = h\nu' + \left(\vec{p_e}^{\,2} c^2 + m_e^2 c^4 . \right)^{1/2} \tag{1.14}$$

Se con p_0 indichiamo il momento lineare del fotone incidente e con p' il momento lineare del fotone diffuso, la conservazione della quantità di moto del sistema richiede che

$$\vec{p_0} = \vec{p'} + \vec{p_e}. \tag{1.15}$$

Utilizzando le due equazioni di conservazione, 1.14 e 1.15, e tenendo presente la relazione di De Broglie che lega la lunghezza d'onda al momento lineare, si riesce ad esprimere la differenza di lunghezza d'onda tra fotone diffuso e fotone incidente in funzione dell'angolo di diffusione θ:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c}\,(1 - cos\theta)\,. \tag{1.16}$$

L'espressione ricavata è coerente con il fatto che a seguito dell'interazione Compton si ha una diminuzione di energia del fotone e quindi un aumento della lunghezza d'onda ($\lambda' > \lambda_0$); tale crescita non dipende dalla lunghezza d'onda incidente né da proprietà del mezzo in cui l'interazione ha luogo; piuttosto nella (1.14) compare una costante fondamentale $\frac{h}{m_e c}$, la *lunghezza d'onda Compton.*

Dalla 1.16 è immediato ricavare l'energia del fotone diffuso, $h\nu'$âĂš,

$$h\nu' = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{m_e c^2}\,(1 - cos\theta)}, \tag{1.17}$$

e, di conseguenza, l'energia ceduta dal fotone incidente, cioè l'energia cinetica, T_e, acquistata dall'elettrone a seguito dell'interazione Compton

$$E_e = h(\nu_0 - \nu') = h\nu_0 \frac{\frac{h\nu_0}{m_e c^2}\,(1 - cos\theta)}{1 + \frac{h\nu_0}{m_e c^2}\,(1 - cos\theta)}. \tag{1.18}$$

Osserviamo che l'energia trasferita all'elettrone è minima, prossima a zero, nel caso in cui il fotone, dopo l'interazione, prosegua lungo la direzione di incidenza senza subire deflessione; invece si ha massimo trasferimento di energia nel caso in cui il fotone venga diffuso indietro lungo la direzione di incidenza e in tal caso l'elettrone guadagna un'energia cinetica, $T_{e,max}$, data da

$$T_{e,max} = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{2m_e c^2}}. \tag{1.19}$$

Il coefficiente di attenuazione lineare relativo allo scattering Compton, μ_c, è stato ricavato da Klein e Nishina sulla base della meccanica quantistica e,

posto $\alpha = E\gamma/m_e c^2$, la sua forma è descritta dalla seguente espressione [10]:

$$\mu_C(E_\gamma) = 2\pi\varrho\frac{N_{Av}Z}{A}\left(\frac{e^4}{m_e^2c^4}\right)\left(\frac{1+a}{a^2}\right)\left[\frac{2(1+a)}{1+2a} - \frac{1}{a}ln(1+2a)\right] + \\ + 2\pi\varrho\frac{N_{Av}Z}{A}\left(\frac{e^4}{m_e^2c^4}\right)\left[\frac{1}{2a}ln(1+2a) - \frac{1+3a}{(1+2a)^2}\right] \quad (1.20)$$

Nel limite in cui $\alpha \gg 1$, si può riscrivere

$$\mu_C(E_\gamma) \cong \pi\varrho\frac{N_{Av}Z}{A}\left(\frac{e^4}{m_e^2c^4}\right)\left[\frac{1+2ln(2a)}{2a}\right]. \quad (1.21)$$

Concludiamo che l'effetto della diffusione Compton cresce linearmente con il numero atomico Z del mezzo assorbitore. A parità di numero atomico la materia è più trasparente ai fotoni di più alta energia, in particolare sino ad energie del fotone incidente $h\nu_0$ confrontabili con $m_e c^2$ la probabilità di interazione Compton diminuisce piuttosto lentamente e per $h\nu_0 \gg m_e c^2$ si può considerare con buona approssimazione inversamente proporzionale a $h\nu_0$. Un semplice confronto tra gli andamenti delle probabilità di interazione nel caso di diffusione Compton e nel caso di assorbimento fotoelettrico permette di concludere che per fotoni incidenti di energia crescente l'importanza della diffusione Compton diminuisce più lentamente. Coerentemente con tale considerazione si trova che l'effetto Compton è dominante nell'intervallo di energia tra 0.5 MeV e 5 MeV.

- Produzione di coppie

In un processo di produzione di coppie l'energia di un fotone gamma incidente viene totalmente assorbita per dare luogo alla formazione di una coppia elettrone-positrone; ciò avviene nel campo colombiano di un nucleo o un elettrone del mezzo attraversato, così da garantire la conservazione sia dell'energia che della quantità di moto [10]. Affinché il processo sia energeticamente possibile è necessario che il quanto di energia elettromagnetica assorbito sia maggiore dell'energia a riposo di elettrone e positrone, $2\,m_e c^2$ (1.02 MeV) e le due particelle prodotte avranno quindi un'energia cinetica totale pari alla differenza tra l'energia del fotone gamma incidente e la loro energia a riposo:

$$T_{e^+} + T_{e^-} = h\nu_0 - 2m_e c^2 \quad (1.22)$$

con T_{e^-} e T_{e^+} che indicano rispettivamente l'energia cinetica dell'elettrone e del positrone. L'energia del fotone, a meno dell'energia a riposo della coppia,

non viene ripartita esattamente a metà tra le due particelle: infatti a causa della repulsione con il nucleo, il positrone tende ad acquistarne di più. Di conseguenza anche se i valori di T_{e^-} e T_{e^+} sono vicini non sono coincidenti. Questa differenza si riduce al crescere dell'energia del fotone [10].

Una spiegazione del processo di produzione di coppie può essere fornita alla luce dell'equazione d'onda relativistica di Dirac per l'elettrone. Le soluzioni di tale equazione prevedono che gli elettroni possano trovarsi sia in stati di energia positiva che in stati cui compete energia negativa. La formula relativistica che mette in relazione energia, E, e quantità di moto, p, di una particella, avente massa a riposo m, si scrive

$$E^2 = \vec{p}^2c^2 + m^2c^4 \tag{1.23}$$

per cui

$$E = \pm\sqrt{\vec{p}^2c^2 + m^2c^4}. \tag{1.24}$$

Se teniamo conto della mancanza di significato fisico di un momento p immaginario, dalle precedenti espressioni segue immediatamente che all'elettrone sono permessi solo stati di energia compresa tra $-\infty$ e $-mc^2$ e tra mc^2 e $+\infty$. Dirac intese gli stati di energia negativa come stati reali ma, in assenza di un campo esterno, solitamente tutti occupati. Sebbene classicamente gli stati di energia negativa non siano ammissibili in quanto privi di significato fisico, tuttavia la trattazione quantistica prevede che un campo esterno possa indurre transizioni a tali stati che quindi devono essere presi in considerazione (tale ragionamento è giustificato dalle numerose conferme sperimentali dei risultati teorici basati sull'ammissione di transizioni a stati di energia negativa).

Tutti gli elettroni ordinari, quelli cioè che si osservano sperimentalmente occupano stati cui compete energia positiva. Nel caso in cui un elettrone venga rimosso da uno stato di energia negativa per effetto di un campo esterno, rimane una vacanza. L'assenza di una particella di carica negativa -(-e) ed energia negativa -(-E), secondo l'interpretazione di Dirac, si manifesta come una particella carica positivamente e con energia positiva, dato che il sistema acquisterà un'energia -(-E) ed una carica -(-e). La scoperta sperimentale di tale particella, cui in seguito è stato attribuito il nome di positrone, avvenne poi nel 1933. Per quanto detto sopra in merito ai livelli di energia accessibili, un fotone di energia maggiore di $2m_ec^2$ può far transitare un elettrone da uno stato di energia negativa ad uno di energia positiva. La vacanza o "Dirac

hole" nello stato di energia negativa equivale alla comparsa di un positrone e la transizione dell'elettrone ad uno stato di energia positiva comporta la comparsa di un elettrone ordinario.

Nel range di energie intermedie,$1 \ll \frac{h\nu_0}{m_e c^2} \ll \frac{Z^{1/3}}{\alpha}$, la teoria quantistica relativistica conduce ad un'espressione per il coefficiente di attenuazione lineare per la produzione di coppie, $\kappa(E\gamma)$, della forma

$$\kappa(E_\gamma) = \varrho\alpha\frac{Z^2 N_{Av}}{A}\left(\frac{e^4}{m_e^2 c^4}\right)\left[\frac{28}{9}ln\left(\frac{2h\nu_0}{m_e c^2}\right) - \frac{218}{27}\right]. \tag{1.25}$$

Se l'energia del fotone è tale per cui $\frac{h\nu_0}{m_e c^2} \gg \frac{Z^{1/3}}{\alpha}$, si ha invece

$$\kappa(E_\gamma) = \varrho\alpha\frac{Z^2 N_{Av}}{A}\left(\frac{e^4}{m_e^2 c^4}\right)\left[\frac{28}{9}ln\left(\frac{183}{Z^{1/3}}\right) - \frac{2}{27}\right]. \tag{1.26}$$

Entrambe le espressioni mettono in evidenza una crescita dell'importanza del processo di produzione di coppie proporzionale al quadrato del numero atomico. Rispetto all'energia, la probabilità di interazione cresce lentamente (con andamento logaritmico) per poi tendere ad un valore pressoché costante. In conclusione la produzione di coppie come meccanismo di interazione è rilevante ad alte energie e per nuclei pesanti e diviene il processo dominante per fotoni di energia superiore a 5 MeV.

Il positrone creato nel processo di produzione di coppie dissipa la sua energia cinetica attraverso successive collisioni con i costituenti della materia, sino a raggiungere un'energia confrontabile con quella termica degli elettroni del mezzo. A questo punto il positrone si combina con uno di questi elettroni attraverso un processo di annichilazione, nel quale la coppia positrone-elettrone scompare e viene emessa radiazione elettromagnetica (radiazione di annichilazione) sotto forma di due fotoni gamma, ciascuno di energia $m_e c^2$ e aventi direzione opposta, in modo da soddisfare le leggi di conservazione. In termini della teoria di Dirac, l'elettrone, che si trova in un livello di energia positiva (quello più basso se consideriamo le particelle in questione quasi ferme), va ad occupare lo stato di energia negativa vacante, che corrisponde al positrone. Ciò comporta la scomparsa delle due particelle coinvolte e l'emissione dei due fotoni di annichilazione.

1.2.2 Neutroni

I neutroni, essendo elettricamente privi di carica, non sono soggetti ad interazione coulombiana con i costituenti carichi della materia; essi, piuttosto, interagiscono con i nuclei del mezzo attraversato tramite processi di diffusione e di assorbimento o cattura. Date le dimensioni tipiche di un nucleo âĂŞ è circa 10000 volte più piccolo della nube elettronica che lo circonda - la probabilità che un neutrone interagisca con un nucleo è tanto bassa da consentirgli un cammino libero medio piuttosto lungo. Questo rende i neutroni delle particelle molto penetranti.

I meccanismi di interazione dei neutroni con la materia sono vari e, come per la radiazione direttamente ionizzante e per i raggi gamma, dipendono notevolmente dall'energia dei neutroni e dagli elementi con i quali si trovano ad interagire.

In termini dell'energia posseduta, i neutroni possono essere classificati come segue [18]:

- neutroni veloci, superiore ai 10 keV
- neutroni intermedi, la cui energia è compresa tra 0.5 keV e 10 keV;
- neutroni termici, quelli cioè in equilibrio termico con i nuclei del materiale attraversato e di energia E_{th} inferiore ai 0.5 eV (in particolare ad una temperatura di 20 °C si ha $E_{th} \sim 0.025$ eV).

Nella descrizione dei processi di interazione dei neutroni con la materia, così come per i fotoni, è utile introdurre dei parametri in termini dei quali si possa esprimere la probabilità di occorrenza di una dato processo. In particolare, nel caso dei neutroni, solitamente si fa riferimento alla sezione d'urto nucleare relativa ad un particolare tipo di interazione, σ_{int}. Se schematizziamo la generica interazione tra neutrone e nucleo come collisione tra una particella puntiforme incidente (neutrone) e una sfera bersaglio rigida (nucleo), al nucleo bersaglio si può associare una superficie efficace, ortogonale alla direzione di incidenza del neutrone e dipendente dal particolare processo: la sezione d'urto nucleare, σ, può essere visualizzata come l'area di tale superficie efficace.

È possibile esprimere la sezione d'urto attraverso grandezze che rappresentano le condizioni sperimentali [13]. A tale scopo, si consideri un fascio collimato di neutroni monoenergetici che incide su uno strato sottile di materia, avente superficie normale al fascio di area S e contenente N nuclei. Supponiamo che tale strato bersaglio abbia uno spessore, d, sufficientemente piccolo da

poter trascurare l'eventuale sovrapposizione dei dischi bersaglio nucleari, ciascuno di area σ. Ciascun neutrone, allora, avrà una probabilità di collidere con un nucleo pari a $\frac{N\sigma}{S}$, cioè data dal rapporto tra l'area di interazione efficace complessiva, $N\sigma$, e l'area totale S.

Se il fascio in questione è caratterizzato da n neutroni per unità di volume che viaggiano a velocità v, si ha un flusso di particelle (cioè un numero di particelle per unità di superficie e per unità di tempo) pari a nv. Il numero di collisioni per unità di superficie e per unità di tempo, N_{coll} sarà dato da

$$N_{coll} = nv\frac{N\sigma}{S} \tag{1.27}$$

tale risultato permette di ricavare per la sezione d'urto di collisione la seguente espressione

$$\sigma = \frac{N_{coll}}{nvN\sigma/S} \tag{1.28}$$

Il concetto di sezione d'urto può essere applicato a qualunque tipo di interazione con i nuclei. In genere è possibile che più tipi di interazione indipendenti abbiano luogo contemporaneamente, in tal caso si definisce una sezione d'urto totale, σ_{tot}, che è somma delle sezioni d'urto relative ai singoli tipi di processo ed esprime la probabilità che tutte le interazioni considerate abbiano luogo.

Riassumiamo, in quel che segue, i meccanismi di interazione neutroni-materia di maggiore interesse per il presente lavoro di tesi.

- Diffusione elastica

In un processo di diffusione elastica l'energia cinetica totale di neutrone e nucleo rimane invariata: il neutrone trasferisce parte della propria energia al nucleo (di numero di massa A) senza però eccitarlo. A seguito dell'interazione si ha, quindi, un neutrone diffuso meno energetico di quello incidente ed un nucleo di rinculo che viaggia attraverso la materia e può cedere la propria energia in processi di eccitazione e ionizzazione.

Lo scattering elastico è il principale meccanismo di interazione nel caso di neutroni veloci e nuclei leggeri ($1 < A < 25$). Per neutroni di energia pari a diversi MeV si può utilizzare una trattazione classica [40] in cui si consideri la collisione tra un neutrone di energia iniziale E_0 e massa m e un nucleo inizialmente in quiete e di massa M. Applicando le leggi di conservazione dell'energia e della quantità di moto è possibile ricavare un'espressione per il rapporto tra l'energia posseduta dal neutrone dopo un urto, E, e l'energia del

neutrone incidente, E_0 [17] :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{M^2 + 2mM\cos\theta_{cm} + m^2}{(M+m)^2} \tag{1.29}$$

dove θ_{cm} indica l'angolo di scattering del neutrone nel sistema di riferimento del centro di massa.

Osserviamo che, poiché la massa di un neutrone è prossima ad un'unità di massa atomica ($u.m.a.$) e la massa di un nucleo è prossima ad un numero intero di $u.m.a.$, il rapporto M/m può essere considerato come il numero di massa del nucleo, A. In termini di A l'equazione 1.29 può essere riscritta nella forma:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{A^2 + 2A\cos\theta_{cm} + 1^2}{(A+1)^2} \tag{1.30}$$

Tale relazione permette di concludere che il neutrone diffuso possiede un'energia di valore compreso nell'intervallo:

$$\alpha E_0 < E < E_0, \quad con\ \alpha = \frac{(A-1)^2}{(A+1)^2}. \tag{1.31}$$

L'energia media posseduta dal neutrone dopo la collisione sarà data dall'integrale [17]

$$\overline{E} = \int_{\alpha E_0}^{E_0} EP(E)dE, \tag{1.32}$$

dove $P(E)dE$ rappresenta la probabilità che un neutrone incidente di energia E_0 possieda, dopo una collisione, un'energia compresa tra E ed $E + dE$. Tale probabilità è espressa dal rapporto

$$PdE = \frac{dE}{E_0(1-\alpha)}, \tag{1.33}$$

dove $E_0(1-\alpha)$ è l'ampiezza dell'intervallo entro il quale può assumere valore l'energia del neutrone dopo una collisione. Le due equazioni (1.30) e (1.31) permettono di ottenere per l'energia media del neutrone diffuso

$$\overline{E} = \frac{E_0(1+\alpha)}{2} \tag{1.34}$$

È immediato verificare che, al crescere del numero di massa del nucleo bersaglio, il valore di tale energia media cresce, con una conseguente diminuzione dell'energia trasferita al nucleo.

La diffusione elastica costituisce il più importante processo di rallentamento

o moderazione dei neutroni.

- Diffusione anelastica

Se un neutrone possiede energia superiore ad alcuni MeV può collidere anelasticamente con un nucleo e lasciarlo, a seguito della collisione, in uno stato eccitato. Anche in questo caso si ha un neutrone diffuso meno energetico del neutrone incidente ma, a differenza della diffusione elastica, parte dell'energia cinetica iniziale del neutrone serve per condurre il nucleo in uno stato eccitato. Il nucleo eccitato ritornerà allo stato fondamentale per emissione di uno o più fotoni γ. Osserviamo che l'interazione appena descritta è un processo a soglia, poiché può avere luogo solo se l'energia del neutrone incidente è sufficiente ad eccitare il nucleo almeno sino al primo stato eccitato.

Il processo di diffusione anelastica diviene importante per neutroni veloci e per nuclei pesanti ($80 < A < 250$).

- Cattura radiativa

In un processo di cattura radiativa si verifica una collisione totalmente anelastica: il neutrone (n) viene catturato da un nucleo (di numero atomico Z e numero di massa A) che acquista, in tal modo, un costituente in più ed inoltre passa ad uno stato eccitato. Il nucleo eccitato ritorna allo stato fondamentale per emissione di uno o più fotoni γ; quindi la reazione è del tipo $n + (Z, A) \Rightarrow (Z, A+1)+\gamma$. Questo spiega la presenza di raggi γ che accompagnano un fascio di neutroni interagente con la materia. La sezione d'urto per cattura radiativa è inversamente proporzionale alla velocità del neutrone, per cui tale processo è più probabile per neutroni meno veloci. In particolare la cattura radiativa è il processo dominante per neutroni intermedi e termici e per nuclei leggeri.

Nell'ambito dell'interazione dei neutroni con il tessuto biologico, un ruolo di notevole importanza è rivestito dalla reazione di *cattura radiativa con l'idrogeno* ($^1\mathrm{H}(n_{th}, \gamma)^2\mathrm{D}$), che è uno dei costituenti del tessuto molle. Tale reazione, cui compete una sezione d'urto per neutroni termici di circa 0.33 barn, è accompagnata dall'emissione di un fotone γ di energia pari a 2.2 MeV [19]:

$$^1\mathrm{H} + n_{th} \Rightarrow^2 \mathrm{D} + \gamma(\sim 2.2MeV) \tag{1.35}$$

Il fotone emesso ha un cammino libero medio, nel tessuto biologico, di circa 20 cm.

- Reazioni nucleari con emissione di particelle cariche

Un neutrone può essere catturato da un nucleo in una reazione i cui prodotti sono un nucleo differente da quello di partenza e una o più particelle cariche,

oltre ad eventuale radiazione elettromagnetica. Si tratta di reazioni nucleari che diventano significative per neutroni veloci (con energia maggiore di circa 1MeV) e nuclei leggeri, anche se non sono trascurabili nel caso in cui coinvolgano neutroni termici ed elementi quali, tra gli altri, Litio, Boro, Gadolinio e Azoto.

Capitolo 2

Dosimetria accidentale

2.1 Elementi di dosimetria

2.1.1 Grandezze radiometriche

Una data regione dello spazio è *sede di un campo di radiazione* se in essa si propagano radiazioni di qualunque natura. Per caratterizzare un campo di radiazione in termini di alcune sue proprietà fisiche vengono introdotte le cosiddette grandezze radiometriche o grandezze di campo. Le definizioni riportate di seguito sono quelle indicate dall'ICRU (*International commission on radiation units and measurements*) nel Rapporto ICRU 60 [36].

Si definisce *fluenza di particelle* Φ in un dato punto del mezzo irradiato la quantità:

$$\Phi = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}a} \tag{2.1}$$

dove dN indica il numero delle particelle incidenti su una sfera centrata nel punto in questione ed avente sezione massima da. La scelta della sfera soddisfa la condizione che la sezione da che ciascuna particella attraversa sia indipendente dalla sua direzione di incidenza/ad una particella incidente, qualunque sia la sua direzione, sia offerta la stessa sezione elementare. L'unità di misura della fluenza nel SI è il m^{-2}.

L'*intensità di fluenza di particelle* o *densità di flusso di particelle* è definita come:

$$\dot{\Phi} = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}^2 N}{\mathrm{d}a\,\mathrm{d}t} \tag{2.2}$$

dove dΦ indica l'incremento di fluenza nell'intervallo di tempo dt. L'unità di misura dell'intensità di fluenza nel SI è il $\mathrm{m}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$. È utile definire anche la distribuzione di fluenza di particelle rispetto all'energia, Φ_E, data da

$$\Phi_E = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E} \tag{2.3}$$

con $\Phi_E\, dE$ che rappresenta la fluenza delle particelle con energia tra E ed E + dE.

2.1.2 Grandezze dosimetriche

La grandezza dosimetria fondamentale è la *dose assorbita*. Per la sua definizione è utile introdurre il concetto di *energia impartita*.

Dato un certo volume di un mezzo irradiato l'*energia media impartita* alla materia, $\bar{\epsilon}$ nel volume considerato corrisponde all'energia radiante di tutte le particelle cariche e neutre che entrano nel volume, R_{in}, meno l'energia radiante di tutte le particelle cariche e neutre che lasciano il volume, R_{out}, più la somma di tutte le variazioni, Q, di energia a riposo di nuclei e particelle elementari che si verificano nel volume (la definizione di Q assicura che Q >0 per una diminuzione di energia a riposo e Q <0 per un aumento di energia a riposo); quindi

$$\bar{\epsilon} = R_{in} - R_{out} + \sum Q. \tag{2.4}$$

Si definisce allora dose assorbita,D, in un volume di massa m la grandezza

$$D = \frac{\mathrm{d}\bar{\epsilon}}{\mathrm{d}m} \tag{2.5}$$

L'unità di misura della dose nel SI è il Gray (Gy); 1Gy=1 J kg^{-1}.

La dose assorbita per unità di tempo è rappresentata dalla cosiddetta *intensità di dose*, definita come

$$\dot{\mathrm{D}} = \frac{\mathrm{dD}}{\mathrm{d}t} \tag{2.6}$$

e la cui unità di misura è il Gy s^{-1}.

Il calcolo della dose assorbita all'interno di un certo volume, almeno da un punto di vista formale, può essere affrontato con la conoscenza del/si può fare riferimento al numero di processi di ionizzazione ed eccitazione, N, per unità di massa e il valore medio dell'energia depositata in ciascun processo, $\overline{\epsilon}_d$,

$$D = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}m}\overline{\epsilon}_d \tag{2.7}$$

Il numero di processi può essere ricavato dal prodotto della fluenza delle particelle per la probabilità di interazione per unità di lunghezza.

Nel caso di particelle cariche di un solo tipo, la dose assorbita può essere calcolata tramite la seguente formula

$$D_{charged} = \int \Phi_E \frac{S_{col}(E)}{\varrho} k_{col}(E)\mathrm{d}E, \tag{2.8}$$

dove $\frac{S_{col}(E)}{\varrho}$ rappresenta il potere frenante di massa del mezzo, relativo al particolare tipo di radiazione direttamente ionizzante in questione, e $k_{col}(E)$ è un fattore di correzione introdotto per tenere conto del fatto che non tutta l'energia ceduta da una particella carica entro il volume considerato viene necessariamente assorbita entro tale volume. Per il calcolo della dose assorbita da un mezzo esposto a radiazione indirettamente ionizzante, posto che valga la *condizione di equilibrio delle particelle secondarie cariche* [9], si può provare che la dose assorbita può espressa tramite la formula:

$$D_{uncharged} = \int \Phi_E \, E \, \frac{\mu_{en}(E)}{\varrho} \, \mathrm{d}E. \tag{2.9}$$

con $\frac{\mu_{en}(E)}{\varrho}$ che rappresenta il coefficiente di assorbimento di massa del mezzo per quel tipo di particelle neutre. Le due formule 2.8 e 2.9 presentano una proprietà comune a tutte le grandezze dosimetriche, ossia la possibilità di essere espresse come prodotto di una grandezza di campo per un coefficiente caratteristico del mezzo. Il concetto di dose assorbita appena descritto considera l'energia rilasciata dalle radiazioni ionizzanti per unità di massa, indipendentemente dagli effetti prodotti nella materia. Per tenere conto degli effetti biologici della radiazione ionizzante dovuti all'irraggiamento dellŠorganismo umano, viene definita un'altra quantità dosimetrica, la *dose efficace*, D_{eff}, che tiene conto dei differenti effetti delle diverse particelle ionizzanti e contemporaneamente dei differenti detrimenti prodotti in organi diversi. Per la determinazione del-

la dose efficace l'energia rilasciata per unità di massa dalla radiazione viene mediata su un organo o su un tessuto, T; questa dose assorbita media viene quindi pesata per la qualità della radiazione in termini del fattore di peso della radiazione w_R, che dipende dal tipo e dall'energia della radiazione incidente, R. La dose risultante viene chiamata dose equivalente all'organo o tessuto H_T:

$$H_T = \sum_R w_R D_{T,R} \tag{2.10}$$

dove $D_{T,R}$ è la dose assorbita mediata sul tessuto o organo T a causa della radiazione incidente R. La somma delle dosi equivalenti ponderate per i fattori di peso dell'organo w_T (stimati dall'ICRP, *International Commission on Radiological Protection*) è chiamata dose efficace, :

$$D_{eff} = \sum_T w_T H_T \tag{2.11}$$

L'unità di misura per la dose efficace è il Sievert (Sv).

2.2 Dosimetria accidentale individuale

Negli ultimi anni è cresciuto il rischio di esposizioni radiologiche non controllate della popolazione, sia a causa di incidenti associati ad applicazioni industriali e mediche delle radiazioni ionizzanti sia in seguito ad incidenti legati all'abbandono o alla dismissione di sorgenti ma anche ad un uso criminale di materiale radioattivo [1–3]. Nel periodo che va dal 1944 al 2000 sono stati contati 417 incidenti radiologici che hanno causato significative sovraesposizioni di almeno una persona. Ciò equivale a dire che la dose assorbita dal corpo intero ha superato 0,25 Gy, o 6 Gy per la pelle, o 0,75 Gy per qualsiasi altro organo [2]. Dal 2000 al 2011 si annoverano altri incidenti da esposizioni alle radiazioni ionizzanti per la maggior parte associati a pratiche mediche o ad atti criminali. Complessivamente dal 1944 nei successivi 60 anni è stato stimato che almeno 600 eventi hanno causato esposizioni significative alle radiazioni di circa 6000 individui [3]. A questi si aggiungono le decine di migliaia di individui coinvolti in esposizioni radiologiche esterne e\o interne per via della detonazione di armi nucleari su Hiroshima e Nagasaki, la popolazione residente nel bacino del fiume Techa nei pressi dell'impianto nucleare Mayak [1] per via degli scarichi di scorie

[1] L'impianto Mayak è il più importante sito produttivo di armi al plutonio in Unione Sovietica

radioattive; gli stessi lavoratori Mayak; o ancora i *liquidatori* (lavoratori di pulizia) e la popolazione locale nella zona di Chernobyl a seguito dell'incidente nucleare del 1986 [20]. Senza contare tutti gli individui coinvolti in maniera più o meno diretta nell'incidente più recente, presso la centrale nucleare di Fukushima.

Gli effetti biologici prodotti dalle radiazioni ionizzanti sono fortemente dipendenti dalla quantità di energia impartita per unità di massa (dose assorbita) [4]. Pertanto l'applicazione di procedure di ricostruzione della dose assorbita da un individuo può contribuire oltre che ad identificare i membri della popolazione eventualmente coinvolti in un incidente radiologico anche a stimare la gravità del danno subito in caso di esposizione accidentale. Inoltre per prevedere i possibili effetti a lungo termine e programmare un corretto trattamento terapeutico può essere altresì importante conoscere la distribuzione di dose al corpo, soprattutto nel caso di esposizioni localizzate o comunque non uniformi. Per fronteggiare un evento di emergenza radiologica è utile quindi sviluppare tecniche che consentano tali valutazioni di dose all'individuo [5, 6]. Poiché la popolazione comune non indossa dosimetri individuali specifici, per la ricostruzione della dose assorbita diviene indispensabile la ricerca di dosimetri di emergenza tra i materiali facilmente reperibili sulla persona esposta o sul luogo dell'evento. I dosimetri fortuiti devono essere di facile acquisizione, semplici da preparare per le misure ed è auspicabile che l'intera procedura per la ricostruzione della dose in condizioni di emergenza sia rapida e non invasiva. É importante, inoltre, che la loro lettura sia sufficientemente sensibile da permettere la misura di dosi clinicamente significative e la differenziazione negli intervalli di dose di interesse per la dosimetria in caso di emergenza radiologica [7, 8].

é opportuno aggiungere che per quanto si possa migliorare la precisione delle valutazioni tramite questi dosimetri esiste una variazione intrinseca nella risposta di individui diversi alla stessa dose che contribuisce all'incertezza sui possibili effetti biologici conseguenti alla loro esposizione.

L'insieme delle misure finalizzate alla ricostruzione della dose vengono descritte collettivamente come dosimetria retrospettiva [6], anche definita come la valutazione di una dose di radiazione ricevuta di recente (nelle ultime settimane), storicamente (in passato) o cronicamente (per molti anni) [2, 6, 8]. Si parla di dosimetria accidentale qualora le valutazioni siano mirate a ricostruire dosi ricevute in seno ad incidenti ai quali è associata emissione di radiazioni

ionizzanti.

2.3 Metodologie per la ricostruzione retrospettiva della dose individuale

Durante l'esposizione a radiazioni ionizzanti la materia subisce variazioni strutturali microscopiche; queste comportano cambiamenti delle proprietà fisiche, chimiche o biologiche che possono essere rivelate attraverso varie tecniche sperimentali. I danni radioindotti nella struttura molecolare della materia irradiata possono essere utilizzati come indicatori del livello di esposizione. Nell'ambito della dosimetria accidentale è ormai comprovata [8, 21] l'importanza di un approccio integrato che preveda l'uso congiunto di tecniche di dosimetria sia fisica che biologica. La dosimetria biologica consente stime di dosi individuali basate sull'analisi degli effetti biologici radioindotti nell'organismo umano.

Recenti articoli di review [1, 8] presentano descrizioni dei vari metodi dosimetrici, specificando le diverse circostanze di applicabilità e sensibilità e discutendo come alcune tecniche, in base allo scenario dell'evento di esposizione, possano completarsi a vicenda. Sottolineamo che un incidente radiologico può essere dovuto ad esposizione accidentale sia esterna che interna. La dosimetria fisica, a differenza di quella biologica, permette solo valutazioni relative ad irraggiamento esterno [22]. Di seguito si fornisce una descrizione sintetica di varie tecniche (fisiche e biologiche), tra le più accreditate internazionalmente, utilizzate per dosimetria accidentale. La Figura 2.1 riporta le loro principali caratteristiche e prestazioni.

I paragrafi relativi alle tecniche di risonanza paramagnetica elettronica e termoluminescenza verranno sviluppati con maggiore dettaglio trattandosi delle due tecniche utilizzate per gli esperimenti descritti nella presente tesi di dottorato.

2.3.1 Tecniche di dosimetria biologica

Un primo test per ottenere informazioni preliminari su un'eventuale dose di irraggiamento è sicuramente quello ematologico costituito dalla conta delle cellule del sangue. É stato osservato che l'esposizione del corpo intero a dosi maggiori o uguali a 1 Gy comporta una rapida riduzione dei globuli bianchi

	Time since exposure			Exposure			Time (h) from sample receipt to dose estimate	Agent specificity	Dose range (Gy) for photon equivalent acute whole-body exposure 24 h ago	Triage use	Automated analysis	Dose uncertainty analysis available	Standardisation
	Days	Months	Years	Acute	Protracted	Partial body							
Dicentrics, full	✓	✓	—	✓	✓	✓	55	IR	0.1–5	—	✓	✓	ISO 19238[128]
Dicentrics, triage	✓	✓	—	✓	✓	—	52	IR	0.5–5	✓	✓	✓	ISO 21243[6]
PCC fragments	✓	—	—	✓	—	✓	2[a]	IR	0.2–20	✓	Underway	—	—
PCC rings	✓	✓	—	✓	✓	—	40[b]	IR	1 to >20	✓	Underway	—	—
Micronuclei	✓	✓	—	✓	✓	—	75	Genotoxins	0.2–4	✓	✓	✓	ISO pending; scoring criteria[11]
FISH	✓	✓	✓	✓	✓	—	120	IR	0.25–4	—	Underway	✓	—
GPA	—	✓	✓	✓	—	—	3	Mutagens	>1	—	✓	—	—
HPRT	✓	✓	—	✓	—	—	400	Mutagens	>1	—	—	—	—
Gene expression	✓	—	—	✓	—	—	4/36[c]	Genotoxins	>0.1	✓	✓	—	—
EPR (teeth/bone)	✓	✓	✓	✓	✓	—	1–48	IR	>0.1	—	—	✓	ISO in preparation
EPR (p.b.)	✓	—	—	✓	—	✓	1–48	IR	>2	✓	—	—	—
TL/OSL (bricks)	✓	✓	✓	✓	✓	—	<24	IR	>0.03	—	✓	✓	—
TL/OSL (p.b.)	✓	✓	—	✓		—	<1	IR	>0.01	✓	✓	—	—
Activation	✓	✓	✓	✓	✓	—	<24	Neutrons	>0.0001	✓	✓	—	—
Haematology	✓	—	—	✓	—	—	<1	Wide range	>1	✓	✓	—	Routine diagnostics
γ-H2AX	✓	—	—	✓	—	✓	3	Genotoxins	0.5 to >8	✓	✓	—	—
CRP	✓	—	—	✓	—	—	1	Wide range	>1	✓	✓	—	Routine diagnostics
SA	✓	—	—	✓	—	—	1	Wide range	>1	✓	✓	—	Routine diagnostics
Computational	✓	✓	✓	✓	✓	✓	<1	IR	0 to ∞	✓	✓	✓	—

p.b., personal belongings.
[a]PCC fusion method.
[b]PCC chemically induced.
[c]PCR/array analysis.

Figura 2.1: Caratteristiche delle principali tecniche di dosimetria retrospettiva [8].

dopo una settimana [23]. Si tratta di un test rapido e di facile fruizione essendo uno strumento di diagnostica standard [8].

L'interazione della radiazione ionizzante con la materia biologica comporta però anche lesioni di varia natura a carico del DNA. Le cellule possono attivare meccanismi di recupero totale o parziale del danno subito. Qualorale lesioni non vengano riparate o se il recupero comenque non è tale da permettere il ripristino delle condizioni di normalità si inducono aberrazioni cromosomiche di vario tipo [24]. Le principali e più diffusamente accettate tecniche di dosimetria biologica si basano sull'analisi dei danni cromosomici indotti dalla radiazione ionizzante: in particolare si studiano gli effetti sui cromosomi dei linfociti del sangue periferico. L'applicabilità dei vari tipi di test dipende dalla stabilità del danno cromosomico che possono valutare [8, 25] e poichè questo si riduce di intensità con il ricambio dei linfociti è opportuno utilizzare questi test per valutare dosi da esposizioni recenti. I cromosomi vengono visualizzati tramite tecniche di colorazione e marcatura con sonde specifiche che possono mettere in evidenza vari tipi di aberrazioni cromosomiche strutturali. La visualizzazione di alcune aberrazioni cromosomiche può avvenire anche grazie ad un'altra procedura chiamata Condensazione Cromosomica Prematura (PCC) indotta tramite opportuni agenti chimici [26].

Test dei cromosomi dicentrici (Dicentric Assay, DA)

Si tratta di una tecnica di dosimetria citogenetica internazionalmente riconosciuta [2] e che adotta come biomarcatore delle radio-esposizioni la presenza, nei linfociti periferici, di cromosomi *dicentrici*, cioè cromosomi che presentano due centromeri[3], e di cromosomi ad anello [28, 29]. Le valutazioni vengono fatte riferendosi a curve di calibrazione prodotte con esposizioni su cellule in vitro: sono state trovate curve dose-effetto, per esposizione acuta a fotoni, con andamento tipicamente lineare quadratico[4] fino a 5 Gy. Come ogni tecnica presenta vantaggi ma anche limitazioni. Il test dei dicentrici è caratterizzato da una buona sensibilità poichè i cromosomi dicentrici sono quasi esclusivamente indotti dalla radiazione ionizzante e quindi si ha un fondo piuttosto basso (1 a 1000) e si possono rivelare dosi al corpo intero di 0.1 Gy.

Il test dei dicentrici può fornire stime di dose solo nel caso di irraggiamento al corpo intero e nel caso di esposizioni recenti, poichè questo tipo di aberrazioni strutturali ha un tempo di vita breve legato alla vita (tra 6 mesi e 3 anni) delle cellule che le contengono [8].

Ibridizzazione In Situ in Fluorescenza (FISH)

La tecnica FISH è basata sull'uso di sonde fluorescenti marcate, specifiche per cromosomi o parte di essi. Queste permettono di effettuare una colorazione selettiva di interi cromosomi ed analizzare più nel dettaglio le aberrazioni cromosomiche che coinvolgono 2 o più cromosomi. Ci sono numerose varianti della FISH che permettono di mettere in evidenza i diversi tipi di aberrazioni inter- e intra-cromosomiche [31]. La FISH permette di rivelare, ad esempio, le cosiddette traslocazioni simmetriche, un tipo di aberrazione più persistente dei dicentrici e che non viene attenuata durante la divisione cellulare. Questa caratteristica ne fa una tecnica in grado di valutare esposizioni avvenute anche anni o decenni prima. A differenza del test dei dicentrici, nel caso del test FISH il fondo aumenta significativamente con l'età e varia tra individui della

[2] Nel 2004, l'Organizzazione Internazionale per le Standardizzazioni (ISO) ha riconosciuto il test DA come standard internazionale ed ha pubblicato una lineaguida [27] per i laboratori che effettuano il servizio di dosimetria biologica delle radiazioni tramite tecniche citogenetiche.

[3] Il centromero è quella regione di un cromosoma in cui quest'ultimo risulta più sottle come per effetto di una strozzatura, per tale ragione storicamente è definito come costrizione primaria del cromosoma.

[4] Il modello lineare quadratico viene utilizzato per descrivere l'andamento di effetti E prodotti da esposizione ad una certa dose D di radiazione ionizzante attraverso l'uso della funzione E=$\alpha D + \beta D^2$, con α e β costanti che dipendono dal tipo di effetto considerato [30].

stessa età in base a fattori legati allo stile di vita, primo fra tutti il fumo. La tecnica FISH permette un limite di rivelazione minimo di circa 0.5 Gy di dose individuale cumulativa [8].

Test dei MicroNuclei (MN)

Il test dei micronuclei è una tecnica di dosimetria biologica basata sullo studio dei micronuclei, particelle extracellulari di cromatina costituite da frammenti o interi cromosomi che non sono stati inglobati nel nucleo della cellula figlia durante la divisione cellulare. Si tratta di aberrazioni cromosomiche instabili per cui il test si può applicare solo nel caso di esposizioni recenti.

Questa tecnica biodosimetrica permette di monitorare un gran numero di persone, però, come nel caso della tecnica FISH, il fondo non è molto basso poichè la formazione dei micronuclei non è attribuibile esclusivamente all'esposizione a radiazione ionizzante, ma anche al fumo o ad alcuni agenti chimici e comunque la presenza di questo tipo di aberrazioni cresce con l'età. Con il test dei micronuclei è stato ottenuto un limite minimo di rivelazione di 0.2-0.3 Gy. Il test dei micronuclei permette valutazioni di dose solo nel caso di irraggiamento del corpo intero [8].

Test di Condensazione cromosomica prematura (PCC)

La risposta delle cellule all'esposizione ad alte dosi (> 5Gy) può comportare un ritardo o un'interruzione del loro ciclo vitale con conseguente sottostima del danno radioindotto rilevabile con tecniche citogenetiche. Questo inconveniente può essere superato grazie ad una procedura chiamata Condensazione Cromosomica Prematura (PCC) indotta tramite opportuni agenti chimici [26] e che permette la visualizzazione di eventuali aberrazioni cromosomiche strutturali. É stato osservato che il test PCC permette di misurare la percentuale di cellule esposte e quindi può essere molto utile nel caso di esposizioni parziali o localizzate [32].

Altre tecniche di dosimetria biologica

Sono state testate altre tecniche biologiche per fini dosimetrici con risultati non sempre altrettanto brillanti. Tecniche di biodosimetria genetica, che sfuttano particolari tipi di mutazioni, sono state applicate in seno ad incidenti radiologici di vario tipo [8]. Gli studi effettuati però hanno messo in evidenza numerosi

svantaggi: si tratta di test che o possono essere applicati solo mesi dopo l'esposizione o che comunque richiedono molto tempo per la loro esecuzione e in ogni caso i risultati sono affetti da grande variabilità. Alcune mutazioni risultano instabili nel tempo e in generale la loro frequenza dipende da molteplici fattori come l'età e lo stile di vita. In ogni caso sono ancora da valutare numerosi aspetti circa l'adottabilità di questo tipo di biomarcatori dosimetrici. Tra gli effetti biologici conseguenti all'esposizione a radiazioni ionizzanti ci sono anche cambiamenti a carico di proteine e aminoacidi osservabili nel sangue o nelle urine attraverso un'ampia gamma di procedure. Questo ha indirizzato recentemente l'attezione di alcuni laboratori verso la possibilità di utilizzare indicatori biologici di tipo proteico. Si tratta di esami più rapidi anche se la loro applicabilità ha diverse limitazioni. Attualmente non possono essere considerati test standard [8]. Sono in corso esperimenti per testarne le performance.

2.3.2 Tecniche di dosimetria fisica

La dosimetria fisica viene così chiamata poichè le valutazioni di dose vengono effettuate misurando l'effetto fisico radioindotto nella materia organica o non organica. Nel caso di esposizione parziale o localizzata di un individuo, se il materiale esaminato è prelevato da un oggetto che si trova fuori dal campo di radiazione non è possibile osservare alcun effetto tramite dosimetria fisica. D'altra parte se si possono effettuare valutazioni sulla dose assorbita da materiali prelevati da oggetti a contatto con diverse parti del corpo si può sperare di ricostruire la distribuzione di dose all'individuo.

Varie tecniche fisiche sono state utilizzate per studiare l'adottabilità di molti tipi di materiali come dosimetri d'emergenza. Sono stati valutati diversi aspetti: la non invasività del campionamento, la presenza di un segnale radiosensibile, la linearità della curva segnale *vs* dose, la stabilità del segnale radioindotto, la presenza di un segnale di fondo, il limite di rivelazione minimo e per alcuni dei materiali considerati sono stati proposti dei protocolli per la ricostruzione retrospettiva della dose. Di seguito riportiamo una visione sintetica del panorama attuale.

Attivazione neutronica

L'interazione dei neutroni con i nuclei di alcuni elementi presenti in vari materiali anche biologici può dare luogo alla formazione di radioisotopi, per tale ragione misure di attivazione neutronica, ossia dell'attività dei nuclei radioattivi

prodotti, consentono di rivelare eventuale esposizione a neutroni (in particolare a neutroni termici). Nell'ambito di un incidente di criticità [5], ad esempio, misure di attivazione del sodio (Na) nell'uomo possono costituire un utile strumento di individuazione e classificazione degli individui eventualmente esposti: in un primo stadio si possono utilizzare misure di rivelazione dei fotoni gamma del ^{24}Na tramite un rivelatore di gamma posizionato sull'addome dei soggetti eventualmente esposti e successivamente dopo una prima selezione si può procedere ad una più accurata stima dell'attività tramite un contatore a corpo intero o spettrometria gamma di campioni di sangue. L'uso del contatore permette limiti di rivelazione di dose da neutroni termici dell'ordine dei μGy. Misure di zolfo (S) attivato in peli e unghia possono inoltre fornire utili informazioni circa la distribuzione di dose al corpo essendo, i primi soprattutto, prelevabili da parti diverse del corpo; il limite di rivelazione di tali misure è stato stimato intorno a 0.05 Gy per 1 mg di peli [8].

Risonanza paramagnetica elettronica (EPR)

L'interazione della radiazione ionizzante con la materia può dare luogo alla formazione di centri paramagnetici in seno al materiale radioesposto: si tratta di dipoli magnetici, associati allo spin di elettroni spaiati, che si allineano con un campo magnetico eventualmente applicato.

I centri paramagnetici possono essere radicali [6] o più in generale difetti di struttura [7], in ogni caso la loro presenza, essendo caratterizzata da un momento di dipolo magnetico netto associato agli spin degli elettroni spaiati, è rivelabile attraverso la tecnica fisica di Risonanza Paramagnetica Elettronica (EPR). Lo studio dei centri paramagnetici stabili prodotti dalla radiazione nei solidi si è rivelato estremamente utile ai fini dosimetrici [5]. La misura consiste nella rivelazione dell'energia elettromagnetica assorbita dagli elettroni spaiati in un processo risonante in cui invertono i loro momenti magnetici in un campo magnetico intenso [35]. In genere la radiazione elettromagnetica con cui viene eccitato il sistema è alla frequenza delle microonde (tipicamente 10 Ghz). La durata della misura va da qualche minuto a poche ore [8]. Maggiori dettagli

[5] Un incidente di criticità ha luogo qualora si raggiunga una quantità di materiale fissile, detta *massa critica*, tale da indurre una reazione nucleare a catena in grado di autosostenersi, con conseguente emissione di radiazioni ionizzanti.

[6] Per radicale libero si intende una molecola o parte di essa in cui il legame chimico normale è stato modificato così da determinare la presenza di un elettrone spaiato che conferisce carattere paramagnetico al radicale [33]

[7] I difetti di struttura sono imperfezioni localizzate nel reticolo cristallino del solido, quali impurità chimiche, vacanze reticolari o atomi interstiziali [34]

circa il principio fisico alla base della Risonanza Paramagnetica Elettronica e sul funzionamento di uno spettrometro EPR si trovano nel Capitolo 4. La spettroscopia EPR è una metodica molto potente per l'analisi e la caratterizzazione delle varie specie paramagnetiche e permette la valutazione quantitativa della concentrazione dei difetti radioindotti che costituisce una misura della dose assorbita. Per ottenere stime di dosi è necessario avere a disposizione o costruire curve di calibrazione dell'intensità del segnale EPR in funzione della dose assorbita. Un materiale non irradiato, in generale, può comunque avere un segnale EPR di fondo dovuto a fattori quali le operazioni meccaniche di raccolta e preparazione del campione, inpurezze createsi nel processo di manifattura o l'esposizione agli uv. L'analisi del segnale di fondo e dei vari contributi a tale segnale fa parte dello studio delle proprietà dosimetriche di un dato materiale. La dosimetria EPR è stata applicata in vari ambiti: nel monitoraggio di processi di irraggiamento tramite misura dei radicali prodotti nell'alanina [36] ma anche per la datazione attraverso misura dei radicali in quarzi e carbonati [37]. In letteratura sono rintracciabili numerosi studi, condotti con tecnica EPR, su diverse tipologie di materiali organici e non organici circa la loro applicabilità come dosimetri. Tra i materiale più vicini a soggetti eventualmente radioesposti ci sono ovviamente quelli direttamente prelevabili dal loro corpo. I limiti di rivelazione più bassi sono stati raggiunti con lo smalto dei denti in un range di dose di 20-200 mGy in base alla tecnica di misura. La dosimetria EPR su smalto dentale è stata utilizzata per ricostruire le dosi individuali ai sopravvissuti della bomba atomica su Hiroshima e Nagasaki [38], alla popolazione potenzialmente radioesposta per via dell'incidente di Chernobyl [39], ai lavoratori degli impianti nucleari nel Sud degli Urali [40] e ai residenti nei pressi del fiume Techa [41]. Per le misure in vitro il prezzo da pagare è una procedura invasiva, poichè è richiesta l'estrazione di denti e per avere accurate stime di dosi è necessario usare una sufficiente quantità di smalto. Per ovviare al problema dell'invasività del campionamento sono state pensate due possibili procedure di misura alternative: una prevede l'impiego di microonde a frequenza più bassa (1GHz), che permette la misura del dente intero in vivo, senza estrazione, a spese però della sensibilità della misura che subisce una netta riduzione; l'altra via è caratterizzata dall'uso di frequenze a microonde più alte (banda L) e permette biopsie di smalto dentale poichè la maggiore sensibilità dovuta alle frequenze più alte compensa il ridotto volume dei campioni da misurare [8]. Si tratta comunque di procedure ancora in via di sviluppo. La

dosimetria EPR è stata applicata anche alle unghia. Romanyukha et al. [42] hanno trovato un limite di rivelazione di pochi Gy. Inoltre Trompier *et* al. [43] hanno sviluppato un protocollo di dosimetria EPR d'emergenza testato sulle unghia irradiate con raggi gamma, ottenendo stime di dose con un'incertezza minore del 30%; l'unico inconveniente rimane il fading del segnale radiosensibile che ne permette l'utilizzo solo entro poche ore dall'esposizione radiologica. Meno promettenti sono i risultati ottenuti con i capelli: i segnali EPR sono piuttosto complessi, il segnale di fondo dipende fortemente dal contenuto di melanina e dall'esposizione ai raggi UV ed è stata osservata sotto i 50 Gy una scarsa stabilità temporale a temperatura ambiente [22]. Tra i materiali non biologici, quelli che soddisfano meglio la proprietà di elevata diffusione tra i membri della popolazione sono la plastica e il vetro poichè è facile trovarli in vari dispositivi portatili ed effetti personali. Il segnale EPR della plastica però è caratterizzato da un forte fading che ne riduce notevolmente l'intensità in tempi dell'ordine di pochi giorni e la risposta alla dose è molto sensibile al tipo di plastica. Nel caso del vetro in genere è stato osservato un fading più tenue ed una variabilità della risposta EPR meno marcata. Attualmente sono oggetto di studio anche le proprietà dosimetriche di tessuti da abbigliamento come cotone e lana [22]. La stabilità dei segnali EPR dei diversi materiali varia notevolmente da 5 a 7 giorni per la plastica [44] fino a 106 anni per lo smalto dentale [45]. Comunque la conservazione a bassa temperatura rallenta la ricombinazione dei centri paramagnetici É importante sottolineare che la dosimetria EPR offre il vantaggio non indifferente di conservare l'informazione dopo l'operazione di misura; ciò permette la lettura degli stessi dosimetri più volte anche da parte di altri laboratori rendendo possibile interconfronti finalizzati alla verifica dell'attendibilità del sistema dosimetrico sotto esame.

Luminescenza

Il principio su cui si basano le tecniche di luminescenza è l'emissione di luce da parte di materiali isolanti o semiconduttori, precedentemente esposti a radiazione ionizzante, qualora vengano opportunamente stimolati. La caratteristica che conferisce proprietà luminescenti a questi materiali è la naturale presenza di particolari difetti nella loro struttura. Tali difetti fungono da trappole per gli elettroni che l'assorbimento di energia della radiazione ionizzante rende liberi. Se vengono stimolati con sufficiente energia, gli elettroni riescono a fuggire dalle trappole con conseguente emissione di luce. Il numero di elettroni intrap-

polati e quindi la luce emessa dal materiale, la cui intensità è ad esso legata, risulta proporzionale all'energia assorbita dalla radiazione. Di conseguenza, la luminescenza può fornire informazioni sulla dose di irraggiamento tramite la misura della concentrazione di elettroni indotti dalla radiazione ionizzante nelle trappole della matrice cristallina del materiale. Se la stimolazione viene effettuata tramite riscaldamento, l'emissione di luce viene chiamata termoluminescenza (TL), se avviene per esposizione alla luce si parla di luminescenza otticamente stimolata (OSL o IRSL se la luce è infrarossa). Le letture TL e OSL sono molto simili. In particolare nel caso della termoluminescenza la misura viene effettuata aumentando linearmente la temperatura del campione e registrando la cosiddetta glow curve, ossia l'emissione TL, rivelata tramite un fotomoltiplicatore, in funzione della temperatura. Maggiori dettagli circa la teoria a bande dei materiali, il principio fisico della termoluminescenza e il funzionamento di un lettore TL si possono trovare nel Capitolo 4. Fino a qualche anno fa le tecniche di luminescenza venivano impiegate prevalentemente per valutazioni di dosimetria retrospettiva in caso di esposizioni storiche ossia avvenute nel passato o comunque per stime di dosi ambientali [46] e non individuali. é più recente l'applicazione di tecniche di luminescenza per dosimetria accidentale individuale. I materiali da costruzione (mattoni, tegole, ceramica, marmo, etc.) si sono dimostrati particolarmente adatti alla ricostruzione della dose ambientale per via del contenuto di quarzi e feldspati che conferiscono loro spiccate proprietà luminescenti. Sono state applicate tecniche di luminescenza per la valutazione del livello di esposizione esterna nei pressi di Chernobyl, ai mattoni nelle aree intorno ai siti dei test nucleari del Nevada e Semipalatinsk, nelle zone del Sud degli Urali nei pressi dell'impianto nucleare Mayak [8]. Nelle valutazioni di dose attraverso i materiali da costruzione si deve tenere conto della dose di fondo dovuta ai radionuclidi naturali presenti in questa tipologia di oggetti e che chiaramente deve essere sottratta. Misure effettuate su mattoni hanno permesso di raggiungere valori di minima dose rivelabile, dell'ordine di 25 mGy [47]. I tempi di lettura di un campione con tecnica di luminescenza sono brevi dell'ordine dei minuti, può invece richiedere più tempo, fino a qualche ora o a dei giorni, la preparazione dei campioni, come nel caso in cui si vogliano misurare i singoli grani di quarzo: la procedura di estrazione di tali grani è piuttosto dispendiosa in termini di tempo. Per valutazioni sull'esposizione esterna a radiazioni ionizzanti sono stati presi in considerazione anche sostanze di uso comune nelle abitazioni come il sale o il detersivo in polvere.

Si tratta di materiali di rapida preparazione, utili come dosimetri complementari ai vari materiali da costruzione. Misure OSL hanno permesso di ricavare valori di minima dose rivelabile che vanno da 1 mGy per il sale a 100 mGy per il detersivo in polvere e a seconda del materiale è stato registrato un fading del segnale radioindotto più o meno intenso. D'altra parte queste tipologie di oggetti non possono costituire un dosimetro d'emergenza individuale e risalire alla dose all'individuo noti i valori di dose misurati su di essi richiede una procedura molto complessa oltre che la conoscenza dei dettagli relativi allo scenario dell'eventuale esposizione non controllata. Tali considerazioni hanno spinto l'interesse di vari laboratori di ricerca verso materiali luminescenti prelevabili da oggetti di ampia diffusione tra la popolazione e soprattutto che, con buona probabilità, si trovino a stretto contatto con l'individuo o con una parte specifica del suo corpo. Nell'ultima decade diversi esperimenti hanno messo in evidenza le potenzialità dosimetriche di alcuni tipi di chip di carte di credito o di tessere sanitarie: Goksu [48], ad esempio, è riuscita a misurare dosi dell'ordine di 250 mGy sfruttando la luminescenza stimolata con infrarosso su chip prelevati da carte personali. Sono state studiate anche alcune componenti di dispositivi elettronici portatili con risultati interessanti: misure OSL su resistori hanno riportato una minima dose rivelabile di decine di mGy con un fading del segnale radioindotto del 50 % in 10 giorni; capacitori e circuiti integrati invece hanno permesso una LDD di frazioni di Gy, però con un fading del 50% dopo nemmeno un giorno [49–51]. Risultati meno entusiasmanti sono stati ottenuti usando tecniche di luminescenza su smalto dentale e ceramiche dentali soprattutto per via dell'intenso e rapido fading del segnale radioindotto [47]. Esperimenti di termoluminescenza sono stati intrapresi e sono ancora in atto per testare le caratteristiche dosimetriche del vetro dei display di cellulari e di orologi da polso.

2.4 Il vetro come dosimetro fortuito

Il vetro è un materiale solido non cristallino ma amorfo, costituito da una miscela di ossidi formatori e modificatori della struttura vetrosa. La sua composizione è caratterizzata in genere dalla presenza di silice (SiO_2) e di anidride borica (B_2O_3) che sono i principali costituenti vetrificanti, anche se altri ossidi ad esempio di fosforo o di germanio possono svolgere questa funzione. Nella composizione del vetro si possono poi trovare vari ossidi di altri elementi, ag-

giunti durante la manifattura in percentuali tali da raggiungere le desiderate performance del materiale [22]. Le proprietà fisiche e chimiche di un materiale vetroso dipenderanno in genere dalla relativa composizione elementale e dalla storia termica che ha condotto alla sua fabbricazione.

La diffusione del vetro è indubbia, essendo questo presente in una grande varietà di oggetti di uso comune come finestre e pannelli divisori ma anche orologi e display di dispositivi elettronici di varia funzione. La possibilità di utilizzo di differenti tipi di vetro come materiale dosimetrico è stata oggetto di molti studi attraverso varie tecniche sperimentali (ESR, TL, OSL) [52–55]. Infatti, l'adozione di un campione di vetro come dosimetro presenta numerosi vantaggi, quali l'inerzia chimica, la rigidità, il facile maneggiamento e la preparazione anche in campioni di piccole dimensioni. Sono stati descritti numerosi esperimenti su vetro per applicazioni alle alte dosi: misure EPR hanno indagato alcune proprità dosimetriche del vetro di finestre [53], del vetro commerciale [54] e di vetri da laboratorio o di parabrezza [52]. In tutti i casi studiati è stato osservato un segnale EPR radioindotto specifico la cui origine è stata attribuita, in genere, ad un centro di lacuna dell'ossigeno derivante da una rottura del legame Si-O [53, 54]. Le letture EPR dei campioni di vetro non irradiato mettono in evidenza la presenza di un segnale di fondo probabilmente dovuto in parte ad impurità incluse nel materiale durante la manifattura ma anche ad eventuale esposizione ai raggi UV [22]. Nello stesso range di alte dosi misure di termoluminescenza hanno evidenziato l'idoneità dei vetri commerciali e dei vetri da orologio come dosimetri ad alte dosi nei processi di irraggiamento [56–58]. In un range di dose più basso è stata studiata la risposta EPR del quarzo iperpuro esposto ad elettroni [55]: l'analisi dei campioni in pezzi e in polvere ha mostrato un comportamento EPR quasi lineare tra 2 Gy e 60 Gy, mentre per dosi sotto i 2 Gy il trend lineare non viene seguito.

Tra i vari tipi di vetro l'indagine dei vetri da orologio da polso ha suscitato grande interesse per la sua diffusione tra la popolazione. Per di più il vetro da orologio ha la prerogativa di essere molto vicino alla persona eventualmente esposta che lo indossi: tale caratteristica ne fa un potenziale dosimetro individuale fortuito. Wu *et* al. [59] hanno studiato per la prima volta la risposta dosimetrica di vetri da orologio esposti a fotoni gamma, nel contesto della dosimetria retrospettiva, ricavando una minima dose rivelabile di circa 2 Gy. Inoltre i vetri da orologio sono stati ritenuti potenziali dosimetri retrospettivi per raggi gamma tramite lettura TL. In particolare nel range di dose sotto i

25 Gy la linearità della risposta TL come funzione della dose di irraggiamento è stata osservata da Bassinet *et* al. [60] e da Narayan *et* al. [61]. Questi ultimi hanno trovato una minima dose rilevabile di 1 Gy e hanno testato la procedura *Multiple Aliquot Additive Dose (MAAD)* per ricostruire una dose assorbita di 3 Gy. É stato osservato che l'operazione di taglio del vetro non induce ulteriore segnale di fondo (EPR o TL) a differenza del processo di polverizzazione [50].

Gli esperimenti descritti in letteratura hanno mostrato in genere una riduzione nel tempo del segnale radioindotto, che dipende dalla temperatura di immagazzinamento dei campioni (più lento a temperature più basse) e dalla tipologia di vetro [22, 47].

Capitolo 3

Tecniche sperimentali utilizzate

3.1 Risonanza paramagnetica elettronica

La risonanza paramagnetica elettronica (EPR, o risonanza di spin elettronico ESR) è un utile strumento per l'indagine delle proprietà microscopiche strutturali dei sistemi studiati.

Per poter essere analizzati tramite la tecnica EPR i sistemi devono presentare un momento di dipolo magnetico elettronico netto. La risonanza paramagnetica elettronica non è quindi applicabile a molecole stabili le quali solitamente non presentano un momento di dipolo magnetico elettronico netto, ma viene sfruttata per lo studio di determinati sistemi quali:

1. *Radicali liberi*, sia nella fase solida che nella fase liquida e gassosa, sia stabili che instabili con breve vita media;
2. *Sistemi con elettroni di conduzione* quali metalli e semiconduttori;
3. *Difetti di punto* nei solidi cioè imperfezioni localizzate nel reticolo, quali impurità chimiche, vacanze reticolari, atomi interstiziali, etc.;
4. *Ioni dei metalli di transizione e delle terre rare* nei cristalli;
5. *Sistemi biologici quali emoglobina*, acidi nucleici ed enzimi.

La risonanza paramagnetica elettronica comporta l'assorbimento di radiazione elettromagnetica a microonde da parte di sostanze paramagnetiche. Bisogna utilizzare due campi magnetici contemporaneamente per osservare il fenomeno della risonanza magnetica:

1. un campo magnetico statico, $\vec{\boldsymbol{H}}$, che produce una separazione energetica (0 œ 1 cm_{-1} [62, 63]) tra due o più livelli energetici altrimenti degeneri (o quasi degeneri) 2. un campo magnetico, $\vec{\boldsymbol{H}}_1$, ortogonale ad $\vec{\boldsymbol{H}}$ e oscillante alle microonde, che induce transizioni elettromagnetiche tra i suddetti livelli.

Per comprendere accuratamente il fenomeno EPR un'analisi quantistica hamiltoniana, che descrive il sistema dei livelli energetici e fornisce informazioni sulle transizioni permesse, è richiesta

3.1.1 Principi Fisici della risonanza paramagnetica elettronica

Atomo o ione libero

Si supponga di introdurre un atomo o uno ione libero in un campo magnetico $\vec{\boldsymbol{H}}$. I momenti di dipolo magnetico legati al momento angolare orbitale $\vec{\boldsymbol{L}}$ ed al momento angolare di spin $\vec{\boldsymbol{S}}$ (entrambi in unità di $\hbar$) interagiranno con il campo magnetico. Tale interazione può essere descritta tramite la seguente Hamiltoniana denominata Hamiltoniana Zeeman [34]

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = \mu_B(\vec{\boldsymbol{L}} + g_e\vec{\boldsymbol{S}}) \cdot \vec{\boldsymbol{H}} \tag{3.1}$$

dove $\mu_B = e\hbar/2mc$ = 9.27408 Œ10-28 J/G è il magnetone di Bohr e g_e è il fattore di splitting spettroscopico di spin elettronico il cui valore è circa 2.00232. Per accoppiamento L-S e con campi magnetici dell'ordine di 10_3 Gauss (quali quelli solitamente utilizzati in un esperimento EPR), l'Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}$ può essere riscritta nella seguente forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -\vec{\boldsymbol{\mu}}_J \cdot \vec{\boldsymbol{H}} = \mu_B g_J \vec{\boldsymbol{J}} \cdot \vec{\boldsymbol{H}} \tag{3.2}$$

dove $\vec{\boldsymbol{J}}$=$\vec{\boldsymbol{L}}$+$\vec{\boldsymbol{S}}$ rappresenta il momento angolare totale in unità di $\hbar$, $\vec{\boldsymbol{\mu}}_J$ rappresenta l'operatore di momento magnetico totale e g_J è il fattore di Landè la cui espressione è la seguente:

$$g_J = \frac{(1+g_e)J(J+1) + (1-g_e)[L(L+1) - S(S+1)]}{2J(J+1)}. \tag{3.3}$$

Se indichiamo con z la direzione del campo magnetico statico $\vec{\boldsymbol{H}}$ e con m l'autovalore della componente $\hat{J}_z$ del momento angolare (che può assumere valori interi tra -J e J), l'interazione con il campo magnetico comporta una

correzione all'energia pari a

$$E_m = \mu_B g_J H m. \tag{3.4}$$

Di conseguenza, tramite l'applicazione del campo magnetico statico è possibile rimuovere la degenerazione che compete ad ogni livello con numero quantico J fissato [34]. I livelli energetici finali risultano equispaziati in energia . Una volta che i livelli energetici sono stati separati dal campo magnetico statico $\vec{\boldsymbol{H}}$, l'applicazione di un ulteriore un campo magnetico $\vec{\boldsymbol{H}}_{\mathbf{1}}$ oscillante e perpendicolare al campo statico (con la condizione che $|\vec{\boldsymbol{H}}_{\mathbf{1}}| \ll |\vec{\boldsymbol{H}}|$) induce transizioni tra questi livelli. In particolare, queste transizioni si verificano se è rispettata la condizione di risonanza per cui la frequenza di oscillazione ω di $\vec{\boldsymbol{H}}_{\mathbf{1}}$ sia uguale a $\mu_B g_J H/\hbar$ e se è soddisfatta la regola di selezione Δm=1.

Centro paramagnetico in un cristallo

Poiché in questo lavoro di tesi analizzeremo il segnale ESR di centri paramagnetici prodotti nel vetro dall'esposizione vari tipi di radiazione, segue una breve trattazione del modo in cui viene descritta l'interazione di un centro paramagnetico in un cristallo. Un centro paramagnetico all'interno della matrice di un cristallo, a differenza di un atomo libero (non legato), interagisce con gli elementi che lo circondano. A causa della presenza di una distribuzione simmetrica di atomi (o ioni) attorno al centro paramagnetico viene fortemente modificata la struttura dei livelli energetici del sistema. Per l'analisi completa del sistema bisogna includere nell' Hamiltoniana del sistema le proprietà di simmetria del sito del centro paramagnetico e le varie interazioni con i leganti.

Hamiltoniana di spin effettivo: interazione Zeeman e interazione spin-orbita

L'*Hamiltoniana di spin effettivo* è un'opportuna Hamiltoniana che descrive il sistema in esame e che viene solitamente introdotta per un'immediata interpretazione dello spettro. I termini principali di tale Hamiltoniana vengono riportati di seguito. L'interazione Zeeman elettronica e l'accoppiamento spin-orbita nel caso di accoppiamento L-S (di Russell-Saunders), vengono descritti dalla seguente Hamiltoniana

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B(\vec{\boldsymbol{L}} + g_e\vec{\boldsymbol{S}}) \cdot \vec{\boldsymbol{H}} + \lambda \vec{\boldsymbol{L}} \cdot \vec{\boldsymbol{S}} \tag{3.5}$$

dove λè un'opportuna costante, $\vec{\boldsymbol{S}} = \sum_i \vec{\boldsymbol{s}}_i$ è l'operatore di momento angolare

di spin totale e $\vec{\boldsymbol{L}} = \sum_i \vec{\boldsymbol{l}}_i$ è l'operatore di momento angolare orbitale totale. L'energia di interazione Zeeman elettronica, come si può dedurre dall'equazione 3.5, dipende dall'intensità del campo magnetico statico e per campi dell'ordine di 10^3 Gauss assume valori nell'intervallo $0 \div 1$ cm^{-1}. L'energia relativa all'interazione spin-orbita è, invece, dell'ordine di 10^2 cm^{-1} [62,63]. Se l'Hamiltoniana descritta dalla precedente equazione è trattata perturbativamente per uno stato fondamentale non degenere, questa può essere riscritta nella seguente forma e viene solitamente chiamata *Hamiltoniana di Spin Effettivo*

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \mu_B \vec{\boldsymbol{H}}^{\boldsymbol{T}} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \vec{\boldsymbol{S}} + \vec{\boldsymbol{S}}^{\boldsymbol{T}} \cdot \boldsymbol{D} \cdot \vec{\boldsymbol{S}} \tag{3.6}$$

dove i due tensori $\boldsymbol{g}$ e $\boldsymbol{D}$ hanno componenti

$$\boldsymbol{g} = g_e \mathbf{1} + 2\lambda \boldsymbol{\Lambda} \tag{3.7}$$

dove $\mathbf{1}$ è la matrice unità, e

$$\boldsymbol{D} = \lambda^2 \boldsymbol{\Lambda} \tag{3.8}$$

dove $\boldsymbol{\Lambda}$ è una matrice simmetrica 3×3 in cui sono contenute le proprietà di simmetria del sito in cui si trova il centro paramagnetico. A differenza che nell'espressione 3.5 in questa Hamiltoniana $\hat{\mathcal{H}}_s$ figurano solamente operatori di spin e parametri dipendenti dal campo magnetico esterno e dalle proprietà di simmetria del campo cristallino. L'operatore $\vec{\boldsymbol{S}}$ presente nell'equazione 3.6 viene chiamato spin effettivo del livello fondamentale e rappresenta quell'operatore momento angolare fittizio scelto in modo tale che la degenerazione del livello fondamentale sia pari a $2\,S + 1$.

Hamiltoniana di spin effettivo:interazione iperfine e interazione Zeeman nucleare

All'Hamiltoniana di spin effettivo sopra descritta bisogna aggiungere due termini necessari per interpretare con maggiore accuratezza lo spettro EPR: l'interazione iperfine dovuta all'accoppiamento del momento di dipolo magnetico elettronico con il momento di dipolo magnetico del nucleo o dei nuclei prossimi all'elettrone stesso e l'interazione Zeeman nucleare. L'interazione iperfine viene descritta tramite il seguente termine aggiunto all'Hamiltoniana di spin effettivo

$$\hat{\mathcal{H}}_{hyperfine} = \vec{\boldsymbol{S}}^{\boldsymbol{T}} \cdot \boldsymbol{A} \cdot \vec{\boldsymbol{I}}. \tag{3.9}$$

dove $\boldsymbol{A}$ è denominato *tensore di accoppiamento iperfine* e $\vec{\boldsymbol{I}}$ è l'operatore momento angolare di spin nucleare. Si può scomporre la matrice $\boldsymbol{A}$ di interazione

iperfine in due parti: una parte isotropa e una anisotropa

$$\boldsymbol{A} = A_0\mathbf{1} + \boldsymbol{T}. \tag{3.10}$$

Il termine isotropo A_0 viene calcolato considerando l'interazione di contatto di Fermi ed è non nullo solo per elettroni negli orbitali s, poiché solo in quegli orbitali gli elettroni hanno una probabilità non nulla di essere trovati in prossimità del nucleo. La parte anisotropa $\boldsymbol{T}$ dell'interazione iperfine nasce dall'interazione di dipolo-dipolo tra i momenti di dipolo magnetici elettronico e nucleare. L'Hamiltoniana che descrive l'interazione dipolo-dipolo per due dipoli momenti può essere scritta nella seguente forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{dipolar} = g_e\mu_B g_N\mu_N \left(\frac{3(\vec{\boldsymbol{S}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}})(\vec{\boldsymbol{I}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}})}{r^5} - \frac{\vec{\boldsymbol{S}}\cdot\vec{\boldsymbol{I}}}{r^3} \right) \equiv \vec{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{T}\cdot\vec{\boldsymbol{I}} \tag{3.11}$$

dove $\vec{\boldsymbol{r}}$ è la distanza tra i due dipoli. La capacità di risolvere le strutture derivanti dall'interazione dell'elettrone con i nuclei vicini fornisce preziose informazioni sulle specie paramagnetiche. Analogamente all'interazione Zeeman elettronica, l'interazione Zeeman nucleare è l'interazione del momento di dipolo magnetico del nucleo in presenza del campo magnetico esterno $\vec{\boldsymbol{H}}$. Nell'Hamiltoniana di spin effettivo tale interazione viene tenuta in considerazione aggiungendo un termine analogo a quello del momento magnetico di spin dell'elettrone in presenza del campo magnetico

$$\hat{\mathcal{H}}_N = -\vec{\boldsymbol{\mu}}_N\cdot\vec{\boldsymbol{H}} = -\mu_N g_N\vec{\boldsymbol{I}}. \tag{3.12}$$

Solitamente si trascura il contributo di questo termine poiché il fattore g_N è dell'ordine dell'unità e poiché μ_N, essendo inversamente proporzionale alla massa del protone, è circa 2000 volte più piccolo di μ_B, che invece è inversamente proporzionale alla massa dell'elettrone. Per campi dell'ordine di 10^3 Gauss l'energia di interazione Zeeman nucleare è dell'ordine di $0 \div 10^{-3}$ cm^{-1} [62,63].

Equazioni fenomenologiche di Bloch

Il fenomeno della risonanza paramagnetica elettronica per un sistema di centri paramagnetici può essere spiegato, in maniera semplice, anche in termini delle cosiddette equazioni fenomenologiche di Bloch. Si tratta di un sistema di tre equazioni scalari classiche, una per ogni componente della magnetizzazione, introdotte inizialmente da Bloch per spiegare i fenomeni di risonanza magnetica nucleare, ma che valgono ugualmente per i momenti magnetici elettronici. Le equazioni fenomenologiche di Bloch consentono di descrivere l'evoluzione temporale della magnetizzazione di un sistema paramagnetico tenendo conto degli effetti di un campo magnetico esterno, eventualmente oscillante, ma anche delle interazioni tra i singoli centri paramagnetici e delle interazioni tra questi ultimi e il reticolo.

Al fine di introdurre le equazioni di Bloch analizziamo brevemente il comportamento di un singolo momento di dipolo magnetico in presenza di un campo magnetico totale $\vec{\boldsymbol{H}}_T$, per poi estendere il risultato alla magnetizzazione totale del sistema.

Dato un centro paramagnetico di momento angolare totale $\hbar\vec{\boldsymbol{J}}$ e momento di dipolo magnetico $\vec{\boldsymbol{\mu}}_i$, l'applicazione di un campo magnetico $\vec{\boldsymbol{H}}_T$ (diretto lungo l'asse z del sistema di riferimento di laboratorio) fa sì che su $\vec{\boldsymbol{\mu}}_i$ agisca un momento meccanico $\vec{\boldsymbol{\tau}}$ (entrambi in unità di $\hbar$) tale che

$$\vec{\boldsymbol{\tau}} = \hbar\frac{d\vec{\boldsymbol{J}}}{dt} = \vec{\boldsymbol{\mu}}_i \wedge \vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}}. \tag{3.13}$$

D'altra parte, il momento angolare e il momento di dipolo magnetico sono proporzionali come espresso dalla formula

$$\vec{\boldsymbol{\mu}}_i = \mu_B g_J \vec{\boldsymbol{J}} = -\gamma\hbar\vec{\boldsymbol{J}}, \tag{3.14}$$

dove γ è una costante chiamata rapporto giromagnetico, il cui valore dipende dal sistema fisico in esame, e il segno meno indica che stiamo considerando momenti magnetici negativi o associati a particelle cariche negativamente [64]. Servendosi delle due relazioni 3.13 e 3.14 si ricava l'equazione del moto di $\vec{\boldsymbol{\mu}}_i$ in presenza del campo magnetico $\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}}$:

$$\frac{d\vec{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{i}}}{dt} = \gamma\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}} \wedge \vec{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{i}}. \tag{3.15}$$

L'equazione 3.15, nel caso in cui $\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}}$ sia un campo statico, descrive una pre-

cessione del momento $\vec{\boldsymbol{\mu}}_{\boldsymbol{i}}$ intorno alla direzione di $\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}}$, con velocità angolare $\gamma|\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}}|$ (freqi precessione di Larmor) [64].

Si consideri a questo punto, un sistema di magnetizzazione $\vec{\boldsymbol{M}}$, definita dall'espressione

$$\vec{\boldsymbol{M}} = \frac{1}{V}\sum_i \vec{\boldsymbol{\mu}}_i \tag{3.16}$$

con $\vec{\boldsymbol{\mu}}_i$ che rappresenta il momento di dipolo magnetico del singolo centro paramagnetico e V il volume del sistema in esame. In analogia con quanto ricavato per il singolo momento di dipolo magnetico, per la magnetizzazione si può scrivere

$$\frac{d\vec{\boldsymbol{M}}}{dt} = \gamma\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}} \wedge \vec{\boldsymbol{M}} \tag{3.17}$$

Nel caso in cui $\vec{\boldsymbol{H}}_T$ sia un campo magnetico statico, l'equazione ricavata descrive una precessione del vettore di magnetizzazione intorno alla direzione di $\vec{\boldsymbol{H}}_T$, con una velocità angolare pari a $\gamma|\vec{\boldsymbol{H}}_T|$. L'evoluzione temporale della magnetizzazione è più complessa se il campo magnetico $\vec{\boldsymbol{H}}_T$ dipende in qualche modo dal tempo. Sperimentalmente, comunque, si osserva che, posto un campione paramagnetico in un campo magnetico statico $\vec{\boldsymbol{H}}_T = \vec{\boldsymbol{H}}$, diretto lungo l'asse z del sistema di riferimento di laboratorio, il vettore magnetizzazione di tale campione, all'equilibrio termico a temperatura T, tende ad allinearsi al campo magnetico, cioè le sue componenti (riferite al sistema di laboratorio) assumono i valori:

$$M_x = 0, \quad M_y = 0, \quad M_z = M_0 = \chi_0 H \tag{3.18}$$

dove χ_0 è la suscettività magnetica.

Se il sistema in esame viene allontanato da tale condizione di equilibrio, cosa che si verifica sicuramente, ad esempio, in seguito all'applicazione di un campo oscillante su un piano ortogonale al campo statico, il sistema cercherà di riportarsi asintoticamente all'equilibrio e quindi allo stato descritto dalle equazioni 3.18.

L'ipotesi adottata da Bloch per descrivere questo comportamento consiste nell'assumere che la magnetizzazione del sistema tenda a rilassare verso la condizione di equilibrio con un andamento esponenziale, per effetto delle interazioni tra i centri paramagnetici e il reticolo e delle mutue interazioni tra i momenti magnetici dei singoli centri. Di questi due tipi di processo di rilassamento, il primo prevede scambio di energia con il reticolo ed è responsabile, quindi, delle variazioni della componente della magnetizzazione longitudinale

(rispetto al campo magnetico statico applicato), M_z. Quest'ultima tenderà esponenzialmente verso il valore di equilibrio M_0, con un tempo caratteristico T_1, detto tempo di rilassamento longitudinale [64]. L'equazione che descrive il rilassamento di M_z si può quindi scrivere

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{3.19}$$

T_1 viene anche chiamato *tempo di rilassamento spin-reticolo*.

Le due componenti trasversali M_x e M_y tenderanno a decadere esponenzialmente secondo le equazioni differenziali

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \tag{3.20}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}, \tag{3.21}$$

e con un tempo caratteristico di variazione T_2, chiamato *tempo di rilassamento trasversale* e legato principalmente [64] alla reciproca interazione tra i momenti magnetici, la quale non comporta scambio di energia con il reticolo. In effetti le variazioni delle componenti trasversali della magnetizzazione non influenzano l'energia del sistema di momenti magnetici.

T_2 viene anche chiamato tempo di rilassamento spin-spin.

Tenendo conto delle espressioni (3.19), (3.20), (3.21) le equazioni del moto per le tre componenti della magnetizzazione, nel sistema di riferimento di laboratorio, in presenza di un campo magnetico applicato si possono scrivere [64]:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}} \wedge \vec{\boldsymbol{M}})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{3.22}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}} \wedge \vec{\boldsymbol{M}})_x - \frac{M_x}{T_2} \tag{3.23}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}} \wedge \vec{\boldsymbol{M}})_y - \frac{M_y}{T_2} \tag{3.24}$$

Queste equazioni sono conosciute come *equazioni fenomenologiche di Bloch*.

Sotto le opportune condizioni [64], queste equazioni possono essere ritenute valide anche per descrivere il comportamento di un sistema di spin analizzato in un esperimento EPR. In questo caso il campo magnetico che si applica al sistema è la combinazione di un campo magnetico statico, $\vec{\boldsymbol{H}}$, e di un campo $\vec{\boldsymbol{H}}_1$ ortogonale ad $\vec{\boldsymbol{H}}$ ed oscillante a frequenza ω_1 in genere mantenuta fissa. Lo spettro di assorbimento del campione in esame viene acquisito al variare

dell'intensità del campo statico, da valori inferiori al campo di risonanza $H_r=\frac{\omega_1}{\gamma}$ sino a valori superiori a tale campo (*passaggio attraverso la risonanza*).

Sostituendo nelle equazioni di Bloch $\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{T}} = \vec{\boldsymbol{H}} + \vec{\boldsymbol{H}}_1$ è possibile ricavare un'espressione per ciascuna componente della magnetizzazione e, quindi, la potenza assorbita in funzione di H. Se, in particolare, si cercano soluzioni stazionarie delle equazioni di Bloch e se si pone $\vec{\boldsymbol{H}}=H\hat{\boldsymbol{z}}$ e $\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{1}}=2H_1\cos\omega t\ \hat{\boldsymbol{x}}$, una serie di passaggi permette di ottenere per le tre componenti di $\vec{\boldsymbol{H}}_1$ [64]:

$$M_x(H) = \gamma M_0 T_2 H_1 \frac{(\gamma H-\omega)T_2\cos\omega t + \sin\omega t}{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \tag{3.25}$$

$$M_y(H) = \gamma M_0 T_2 H_1 \frac{(\gamma H-\omega)T_2\sin\omega t - \cos\omega t}{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \tag{3.26}$$

$$M_z(H) = M_0 \frac{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2}{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2}. \tag{3.27}$$

Per comodità d'analisi in genere si pone $\vec{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{1}}=2\mathrm{H}_1\exp^{\imath\omega t}\hat{\boldsymbol{x}}$ e si definisce una magnetizzazione complessa $M_x=\hat{\mathcal{M}}_x=2\chi H_1\exp^{\imath\omega t}$ tale che $M_x=\mathrm{Re}\{\hat{\mathcal{M}}_x\}$, con $\chi=\chi'-\imath\chi''$. La parte reale χ', della suscettività complessa è legata alla dispersione, χ'' invece è proporzionale alla potenza assorbita. Con le posizioni fatte si ottiene

$$\chi'(H) = \frac{1}{2}\gamma M_0 T_2 \frac{(\gamma H-\omega)T_2}{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \tag{3.28}$$

$$\chi''(H) = \frac{1}{2}\gamma M_0 T_2 \frac{1}{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \tag{3.29}$$

L'espressione ricavata per $\chi''(H)$ ci consente di ottenere per la potenza assorbita la formula

$$P(H) = \frac{\gamma\omega M_0 T_2}{1+(\gamma H-\omega)^2T_2^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2}H_1^2. \tag{3.30}$$

Per valori di campo magnetico H_1 tali che $\gamma^2H_1^2T_1T_2 \ll 1$ il profilo di assorbimento ha forma Lorentziana con ampiezza proporzionale ad M_0 e larghezza pari ad $\frac{1}{\gamma T_2}$. Tale risultato è conseguenza diretta dell'ipotesi di rilassamento esponenziale delle componenti trasversali di $\vec{\boldsymbol{M}}$. Per valori di H_1 tali che $\gamma^2H_1^2T_1T_2 \ll 1$ la potenza assorbita tende ad un valore proporzionale alla magnetizzazione M_0 e inversamente proporzionale al tempo di rilassamento T_1, ma indipendente da H_1. Questo effetto è noto come saturazione del segnale di

risposta ESR e per gli scopi delle presenti pagine non si ritiene necessario un particolare approfondimento di tale fenomeno.

3.1.2 Spettrometro EPR

In un esperimento di risonanza di spin elettronico il campione da esaminare, caratterizzato dalla presenza di centri paramagnetici, viene sottoposto ad un campo magnetico statico $\vec{\boldsymbol{H}}$. Questo produce uno *splitting* tra i livelli energetici di spin dell'elettrone spaiato, detto *splitting Zeeman*, proporzionale all'intensità di $\vec{\boldsymbol{H}}$. L'applicazione di un campo magnetico $\vec{\boldsymbol{H}}_{\mathbf{1}}$ ortogonale ad $\vec{\boldsymbol{H}}$ e oscillante ad una frequenza ν_1 induce transizioni tra i livelli Zeeman se la differenza di energia tra questi livelli è pari, in unità di h (costante di Planck), alla frequenza ν_1. Ad una transizione dal livello ad energia inferiore al livello ad energia superiore corrisponde l'assorbimento di un fotone di frequenza ν_1. Per la rivelazione dei segnali di risonanza paramagnetica elettronica è stato utilizzato lo spettrometro EPR Bruker ECS 106 del quale si riporta uno schema che illustra gli elementi fondamentali che lo costituiscono.

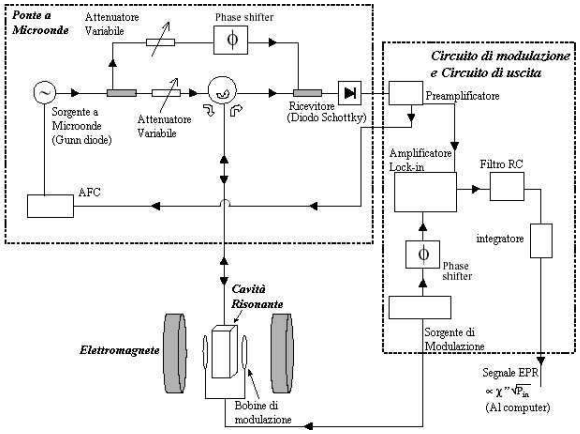

Figura 3.1: Rappresentazione schematica dello spettrometro EPR utilizzato.

Il campo magnetico statico $\vec{\boldsymbol{H}}$, essenziale per lo splitting Zeeman dei livelli, è fornito da un **elettromagnete**. Un'opportuna unità di controllo consente di variare linearmente nel tempo il valore del campo magnetico generato, entro l'intervallo desiderato, regolando la corrente che scorre nelle bobine dell'elettromagnete. Tale unità permette, inoltre, di modificare la rapidità della spazzata di campo magnetico, agendo sul tempo di acquisizione dei singoli passi discreti in cui viene suddivisa la spazzata. La possibilità di regolare il campo magnetico si realizza anche grazie ad una sonda Hall posta tra le espansioni dell'elettromagnete. Per effetto Hall tale sonda fornisce una tensione legata al campo magnetico ad essa ortogonale. Il controllo del campo generato avviene

attraverso un circuito di feedback. La tensione prodotta dalla sonda Hall viene confrontata con quella che corrisponde al valore del campo magnetico impostato e, se i due valori differiscono, l'alimentatore del magnete viene sollecitato da una tensione di errore a modificare opportunamente la corrente che scorre attraverso le bobine, così da raggiungere il valore di campo magnetico richiesto.

Il campo magnetico generato deve soddisfare determinati requisiti di stabilità, indispensabile per la riproducibilità delle misure, e di omogeneità per garantire una buona risoluzione degli spettri acquisiti; perciò il campo magnetico generato deve essere uniforme per lo meno entro l'intero volume occupato dal campione.

Per acquisire il segnale EPR di un campione lo si introduce all'interno di una **cavità a microonde**. Si tratta di una scatola di metallo le cui pareti interne sono rivestite con strati ad alta conducibilità al fine di ridurre al minimo le perdite di energia alle pareti. All'interno della cavità è possibile sostenere oscillazioni e.m. stazionarie di lunghezza d'onda confrontabile con le dimensioni della stessa. Nel nostro caso è stata utilizzata una cavità rettangolare di dimensioni $\sim$3 cm, che risuona alla frequenza di circa 9.8 GHz (banda X).

La capacità di una cavità di immagazzinare la potenza a microonde ad essa inviata può essere espressa in termini del cosiddetto fattore di qualità Q definito dal rapporto [62, 63]:

$$Q_u = \frac{2\pi(Energia\ immagazzinata\ nella\ cavità)}{(Energia\ dissipata\ in\ un\ ciclo)}. \tag{3.31}$$

I fattori che determinano una dissipazione dell'energia racchiusa dalla cavità sono molteplici:

- perdite ohmiche dovute alle correnti che scorrono sulle pareti della cavità;
- perdite legate alle proprietà dielettriche del campione posto in cavità;
- perdite radiative attraverso l'iride (foro presente nella cavità per il passaggio delle onde elettromagnetiche).

Per tenere conto di questi tre cause di dissipazione si introducono i seguenti tre fattori di qualità [62, 63].

$$Q_u = \frac{2\pi(Energia\ immagazzinata\ nella\ cavità)}{(Energia\ dissipata\ dalle\ pareti\ della\ cavità\ in\ un\ ciclo)}. \tag{3.32}$$

$$Q_r = \frac{2\pi(Energia\ immagazzinata\ nella\ cavità)}{(Energia\ dissipata\ per\ accoppiamento\ con\ la\ guida\ in\ un\ ciclo)}. \tag{3.33}$$

$$Q_\varepsilon = \frac{2\pi(Energia\ immagazzinata\ nella\ cavità)}{(Energia\ assorbita\ dal\ campione\ per\ perdite\ dielettriche\ in\ un\ ciclo)}. \tag{3.34}$$

Il fattore di qualità complessivo Qtot è dato dalla relazione

$$\frac{1}{Q_{Tot}} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_\varepsilon} + \frac{1}{Q_r}. \tag{3.35}$$

Questo almeno fuori risonanza, poiché in prossimità della condizione di risonanza l'assorbimento da parte del campione comporta un peggioramento dell'efficienza con la quale la cavità immagazzina energia a microonde, il che si traduce in una diminuzione del suo Q_{tot}.

Se indichiamo con Q_χ il fattore di qualità relativo all'assorbimento paramagnetico del campione, in condizioni di risonanza il fattore di qualità totale Q^R_{tot} si può scrivere:

$$\frac{1}{Q^R_{Tot}} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_\varepsilon} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_\chi}. \tag{3.36}$$

Dalla definizione di Q_{tot} è chiaro che più grande è il valore di Qtot maggiore sarà la quantità di energia a microonde che la cavità può contenere senza disperderne, quindi più alto sarà e più alta sarà la sensibilità dello spettrometro EPR.

All'interno della cavità i campi elettrico e magnetico possono oscillare secondo varie configurazioni (distribuzioni spaziali delle loro ampiezze) cioè possono sussistere più modi di oscillazione. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il modo trasversale elettrico TE_{102}, descritto dalla Figura 4.2.

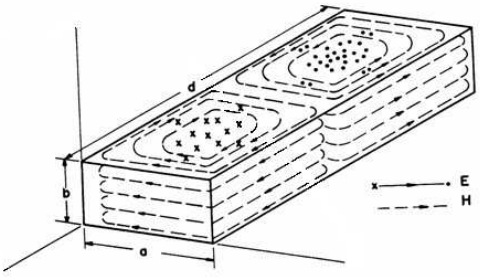

Figura 3.2: Rappresentazione dei campi magnetico ed elettrico nel modo normale trasversale elettrico TE_{102}. Adattato da [62, 63].

Una proprietà comune a tutti i modi di oscillazione all'interno di una cavità è che laddove l'ampiezza del campo magnetico è massima quella del campo elettrico è minima e viceversa. Questa caratteristica consente di accrescere la sensibilità delle misure. Infatti, posizionando il campione in un punto in cui sia massima l'ampiezza del campo magnetico e minima quella del campo elettrico si massimizza l'assorbimento magnetico (associato alle transizioni di dipolo magnetico) da parte del campione, e quindi il rapporto segnale-rumore e si minimizzano le perdite dielettriche del campione, le quali riducono il fattore Q della cavità e comportano quindi una riduzione della sensibilità.

La **sorgente di onde e.m. a microonde** è costituita essenzialmente da un diodo Gunn. Si tratta di un generatore a semiconduttore che, a seguito dell'applicazione di una tensione superiore ad un valore critico dell'ordine dei 10 V, genera radiazione a microonde [62,63]. La potenza a microonde generata dal diodo Gunn è compresa tra i 300 mW e i 400 mW; la presenza di un attenuatore, il *leveller*, fissa la potenza in uscita a 200 mW.

Durante l'acquisizione di ciascuno spettro, mentre il campo magnetico statico viene fatto variare linearmente col tempo, in prossimità della risonanza si può osservare una leggera variazione della frequenza a cui risuona la cavità a microonde.

Per evitare distorsioni dello spettro dovute a questa variazione della frequenza del risuonatore, ma anche per garantire la massima sensibilità possibile è necessario che durante l'esperimento la frequenza delle microonde generate dalla sorgente sia agganciata a quella di risonanza della cavità. Questa condizione, infatti, massimizza la potenza a microonde che la cavità riesce ad immagazzinare aumentando il rapporto segnale- rumore. Il compito di tenere agganciate ν_{Gunn} a $\nu_{cavità}$ è assolto da un controllo automatico della frequenza AFC. Si tratta di un dispositivo basato su un sistema di retroazione: la frequenza del Gunn viene confrontata con quella istantanea della cavità e quando queste differiscono un segnale di errore raggiunge la sorgente e la induce a correggere la frequenza generata.

Prima di raggiungere la cavità il campo a microonde passa attraverso un attenuatore variabile che permette di cambiare in modo controllato la potenza che incide sul campione. Questa è esprimibile in termini di dB di attenuazione rispetto alla potenza (200mW) che può generare la sorgente:

$$dB = -10 \log \left(\frac{potenza\ inviata\ al\ campione}{200\ mW} \right). \tag{3.37}$$

L'attenuatore variabile è seguito da un circolatore che indirizza le microonde della sorgente verso il campione, impedendo che una parte di queste raggiunga il rivelatore, e permette inoltre che le microonde dal campione siano dirette solo al rivelatore.

Le microonde provenienti dal circolatore vengono trasmesse alla cavità tramite una guida d'onda a sezione rettangolare. La radiazione entra all'interno della cavità attraverso un opportuno foro detto iride, le cui dimensioni regolano la quantità di potenza a microonde che lo possono attraversare. L'accoppiamento tra guida d'onda e cavità può essere modificato per mezzo di una vite posta davanti l'iride e che funge da adattatore di impedenza.

Lo spettrometro EPR utilizzato lavora in riflessione, ossia misura la variazione delle microonde riflesse indietro dalla cavità contenente il campione.

Per massimizzare la sensibilità di acquisizione degli spettri EPR ci si pone in condizione di accoppiamento critico tra cavità e guida d'onda. Tale condizione si realizza agendo sulla vite posta davanti all'iride, alzandola o abbassandola in modo da assicurare massimo trasferimento di potenza a microonde dalla guida d'onda al risuonatore. Quando si raggiunge l'accoppiamento critico non ci sono microonde riflesse indietro dalla cavità.

Poiché lo spettrometro EPR utilizzato lavora in riflessione, al circuito di rivelazione arriva la potenza a microonde riflessa indietro dalla cavità. In prossimità della risonanza l'assorbimento da parte del campione si traduce in un abbassamento del fattore Q della cavità che equivale ad un cambiamento dell'impedenza del risuonatore. Di conseguenza non sarà più soddisfatta la condizione di accoppiamento critico e ci saranno onde e.m. riflesse indietro verso il rivelatore, dando così luogo al segnale EPR. L'elemento sensibile del **circuito di rivelazione** è il diodo Schottky, il quale converte la potenza a microonde riflessa dalla cavità in corrente elettrica.

Il diodo Schottky è caratterizzato da una zona di funzionamento quadratico, cioè un intervallo di potenza a microonde, tra 0 e 1 mW, in cui il diodo risponde con una corrente proporzionale alla potenza stessa, cioè proporzionale a H_1^2, e una zona di funzionamento lineare, oltre 1 mW, in cui la corrente generata è proporzionale alla radice della potenza, cioè a H_1^2. La transizione tra le due zone è graduale. È auspicabile l'uso del diodo Schottky nella regione di funzionamento lineare, poiché è migliore la sensibilità. La condizione di funzionamento ideale è quella in cui ad una potenza a microonde, proveniente dalla cavità, prossima a zero, cioè in assenza di segnale, il diodo faccia corrispondere

una corrente di 200 mA. In tal modo il diodo lavora in piena zona lineare. Al fine di garantire questa condizione di funzionamento, al rivelatore è collegato un braccio di riferimento. Una piccola parte delle microonde generate dalla sorgente viene deviata verso il braccio di riferimento dove un secondo attenuatore variabile controlla il livello di potenza inviata al diodo. Il compito del braccio di riferimento è quindi quello di consentire al diodo rivelatore di lavorare intorno ai 200 mA fornendogli potenza a microonde che si somma a quella proveniente dalla cavità. Chiaramente le microonde del segnale riflesso dalla cavità e quelle fornite dal braccio di riferimento devono essere in fase quando si combinano nel diodo Schottky. Per soddisfare tale condizione all'interno del braccio di riferimento è presente un apposito *phase shifter*.

La tecnica di rivelazione del segnale EPR impiegata nel nostro spettrometro è la *phase sensitive detection* (PSD) [34,62,63]: si tratta di un tipo di rivelazione sensibile alla fase realizzata mediante l'applicazione di un ulteriore campo magnetico detto *campo di modulazione* e attraverso l'uso di un amplificatore *lock-in*. In pratica, al campo magnetico statico $\vec{\boldsymbol{H}}$, in cui si trova immerso il campione, viene sommato un campo magnetico oscillante di ampiezza H_m e frequenza ν_m (intorno a 100 kHz), generato da bobine ai lati della cavità.

Questo si traduce in una modulazione del campo magnetico statico sentito dal campione. Come conseguenza, in prossimità della risonanza, le microonde riflesse dalla cavità vengono modulate in ampiezza alla frequenza del campo di modulazione. L'amplificatore *lock-in* confronta il segnale proveniente dal diodo Schottky (precedentemente amplificato) con un segnale di riferimento che, essendo generato dallo stesso oscillatore che produce il campo di modulazione, avrà la stessa frequenza e la stessa fase della modulazione del campo. La rivelazione *lock-in* consente di selezionare solo quei segnali con una frequenza multipla di ν_m (armoniche del segnale di modulazione) ed una fase rispetto alla modulazione che può essere scelta tra 0° e 360°, a passi di 1°; vengono così eliminati tutti i segnali random che variano casualmente nel tempo sia in frequenza che in fase. Per piccoli valori di H_m tali che la curva di assorbimento ESR sia lineare entro un intervallo di campo ampio H_m, l'ampiezza della componente in prima armonica in fase è proporzionale alla derivata del profilo di assorbimento (Figura 3.3).

L'amplificatore *lock-in* è seguito da un filtro RC passa basso caratterizzato da una costante di tempo τ_{RC} che taglia tutte le frequenze superiori a $1/\tau_{RC}$.

È chiaro che per evitare la distorsione del segnale la frequenza di taglio

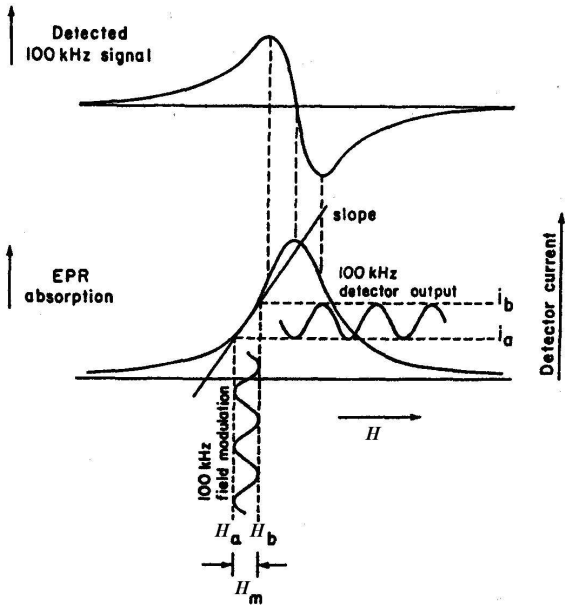

Figura 3.3: Generazione del segnale in prima armonica a 0° rispetto al segnale di modulazione. Adattato da [34].

del filtro deve essere maggiore della rapidità di spazzata del campo magnetico. Infatti aumentare la τ_{RC} implica ridurre il rumore ma anche rendere lo spettrometro non in grado di seguire rapide variazioni temporali del segnale durante la scansione del campo magnetico di H.

Infine, il segnale in uscita dal circuito di rivelazione *lock-in*, oltrepassato il filtro passa-basso, viene integrato per un tempo chiamato *conversion time* che viene regolato dall'operatore. Il segnale viene successivamente convertito tramite un convertitore analogico-digitale e viene inviato ad un calcolatore per la visualizzazione sullo schermo e la successiva analisi.

Parametri di acquisizione EPR

Poiché nell'acquisizione di uno spettro EPR non è possibile massimizzare sia la sensibilità di rivelazione che la risoluzione dello spettro è necessario raggiungere un compromesso tra queste due condizioni impostando opportunamente i parametri di registrazione del segnale EPR.

Per la scelta dei parametri di acquisizione di uno spettro EPR è necessario tenere conto delle seguenti considerazioni.

Potenza a microonde inviata alla cavità. Come sopra descritto, la potenza prodotta dal diodo Gunn (∼200 mW) può essere variata, attraverso un attenuatore, su un range di 60 dB, con un passo minimo di 1 dB. L'intensità del campo magnetico a microonde inviato al campione governa il fenomeno della saturazione del segnale di risposta ESR.

Ampiezza del campo di modulazione H_m. La scelta dell'ampiezza del campo di modulazione H_m è strettamente legata alla volontà di massimizzare la risoluzione o la sensibilità nell'acquisizione degli spettri. Per ottimizzare la risoluzione del segnale è necessario adottare un'ampiezza di modulazione sufficientemente più piccola della larghezza della riga di assorbimento di interesse. Nel caso in cui è necessario aumentare l'intensità del segnale e quindi la sensibilità si possono scegliere anche valori di ampiezza di modulazione maggiori sebbene questo comporti una deformazione dello spettro acquisito.

Frequenza del campo di modulazione ν_m. L'applicazione del campo magnetico di modulazione comporta la formazione di righe parassite ai lati della riga di interesse con una separazione in termini di campo magnetico data da $\frac{\hbar\omega_m}{g\beta}$ con $\omega_m = 2\pi\nu_m$. E' necessario quindi che la frequenza del campo di modulazione soddisfi la seguente condizione $\frac{g\beta\Delta H_{pp}}{\hbar}$ con ΔH_{pp} la larghezza picco-picco dello spettro in prima armonica in fase. Nello spettrometro utilizzato non è possibile modificare la frequenza di modulazione che è pari a ν_m= 50 kHz; la distanza tra le righe parassite in questa condizione è 1.8×10^{-1} G.

Guadagno del ricevitore. Per amplificare il segnale da rivelare è possibile variare il guadagno del ricevitore fino al valore di 4×10^6. Il valore di questo parametro deve essere scelto in modo da evitare la saturazione del ricevitore.

Ampiezza di scansione dell'intensità del campo $\vec{\boldsymbol{H}}$ (ΔH_{sweep}). Questa rappresenta il range di spazzata del campo magnetico per l'acquisizione dello spettro ESR e deve essere sufficientemente grande da contenere lo spettro di interesse.

Tempo di conversione (T_{conv}) e **tempo di scansione** (T_{sweep}): Il segnale proveniente dal sistema di acquisizione viene integrato per un tempo pari al tempo di conversione. La durata totale della scansione T_{sweep} (o tempo di scansione) è pari al prodotto tra il numero di parti in cui è suddiviso ΔH_{sweep} (nei nostri esperimenti 1024 parti) e il tempo di conversione, i.e. $T_{sweep} = 1024 \times T_{conv}$. Nello spettrometro utilizzato il tempo di conversione può essere variato tra 0.32 ms e 2.62 s.

Costante di tempo τRC: La costante di tempo τRC del filtro passa-basso del circuito di uscita dello spettrometro deve essere accuratamente impostata per migliorare il rapporto segnale-rumore. E' noto infatti che il rapporto segnale-rumore aumenta in modo proporzionale a $\sqrt{\tau RC}$ [34]. Un aumento della costante τRC comporta un aumento del tempo di risposta dello spettrometro che potrebbe distorcere il segnale, in particolare nel caso di piccoli tempi

di scansione e grandi ampiezze di spazzata di campo magnetico. La scelta di una costante di tempo tale che

$$\tau_{RC} \leq 0.1 \frac{\Delta H_{pp}}{\Delta H_{sweep}} T_{sweep} \tag{3.38}$$

permette di evitare deformazioni dello spettro. Perciò la scelta di grandi costanti di tempo deve comportare la scelta di grandi tempi di spazzata. Comunque al crescere del tempo di spazzata possono insorgere ulteriori deformazioni dello spettro dovute ad instabilità strumentali quali, ad esempio, lo spostamento nel tempo della **baseline** (linea di fondo registrata anche in assenza di campione), le variazioni della frequenza e della potenza della radiazione emessa dalla sorgente. Nello spettrometro utilizzato la costante di tempo può essere variata tra 0.01 ms e 5.24 s.

Un miglioramento del rapporto segnale-rumore può essere ottenuto acquisendo un certo numero n di spettri ripetuti (tutti acquisiti con gli stessi parametri) ed effettuandone la media. Infatti il rapporto segnale-rumore aumenta in modo proporzionale a $\sqrt{n}$ poiché il segnale cresce proporzionalmente a n e il rumore, per la sua natura statistica, proporzionalmente a $\sqrt{n}$.

3.2 Termoluminescenza (TL)

3.2.1 Principi fisici della termoluminescenza

Luminescenza nei solidi

Una sostanza che assorbe energia, qualunque sia la sua natura, può riemettere una frazione dell'energia assorbita sotto forma di radiazione elettromagnetica nella regione visibile dello spettro o vicino ad essa. Questo fenomeno chiamato *luminescenza* non deve essere confuso con l'emissione della radiazione da corpo nero, che segue le leggi di Kirchhoff e Wien. Affinché si verifichi il fenomeno della luminescenza sono necessarie almeno due fasi: l'eccitazione del sistema elettronico del solido e la succesiva emissione di fotoni, che possono essere accompagnate da altri processi intermedi.

A seconda del tipo di eccitazione energetica usata per stimolare l'emissione si osservano vari fenomeni di luminescenza quali la fotoluminescenza, la catodoluminescenza, la radioluminescenza, la sonoluminescenza, la bioluminescenza, ecc.).

Quando l'eccitazione avviene per riscaldamento si parla di termoluminescenza (TL). Tale processo fisico [65] è caratterizzato da due fasi fondamentali: 1) la perturbazione del sistema da uno stato d'equilibrio verso uno stato metastabile; 2) il ritorno del sistema nello stato d'equilibrio in seguito allo stimolo termico. Con la tecnica TL viene studiata la variazione della luminescenza (indotta termicamente) del campione in seguito ad un precedente assorbimento di energia da una sorgente esterna (radiazione ionizzante o luce UV). In particolare, in un campione esposto a radiazione ionizzante o UV viene indotto, attraverso stimolazione termica, il rilascio dell'energia assorbita e viene misurata l'intensità della luce emessa (IR, visibile o UV); si può determinare così una misura quantitativa di dose attraverso una calibrazione che permette di associare a un certo segnale TL una ben determinata dose.

Concetti base di Termoluminescenza

Un cristallo ideale è caratterizzato da un potenziale periodico a cui è associato un sistema di livelli energetici permessi disposti in bande di valenza e di conduzione separate da un range di energie proibite che costituiscono la cosiddetta *gap* o *banda proibita*.

Nei cristalli reali sono sempre presenti, però, difetti strutturali, o impurità all'interno del reticolo, che determinano un'interruzione nella periodicità della struttura cristallina e che comportano la presenza di livelli energetici accessibili anche all'interno della gap proibita. Gli elettroni pertanto possono avere energie che sarebbero proibite in un cristallo perfetto. Se impurezze vengono introdotte all'interno del materiale si può modificare il reticolo dando luogo a difetti di punto estrinseci. I difetti, quindi, introducono livelli energetici localizzati, che possono essere discreti o distribuiti, a seconda dalla natura del difetto stesso e dal reticolo.

I processi luminescenti sono associati alla variazione dello stato di occupazione dei livelli energetici localizzati. Queste alterazioni della popolazione sono associate a transizioni elettroniche da uno stato energetico ad un altro. Diverse transizioni sono possibili, ed alcune sono mostrate in Figura 3.4.

La transizione (a) associata all'assorbimento di energia corrisponde al processo di ionizzazione in cui vengono create coppie elettrone-lacuna caratterizzate da un elettrone libero nella banda di conduzione (BC) e una lacuna che si muove nella banda di valenza (BV). Gli elettroni e le lacune spostandosi attraverso il cristallo potrebbero essere catturati da livelli *trappola*, transizioni

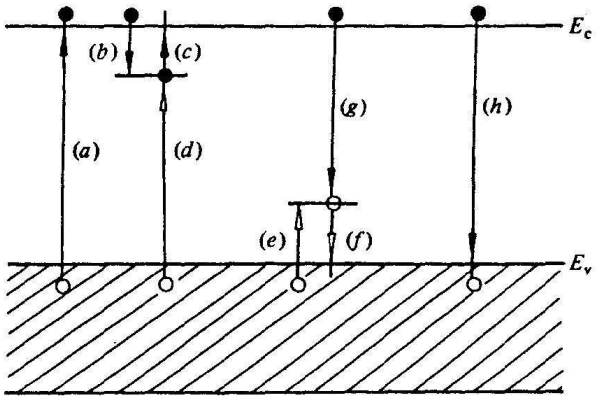

Figura 3.4: Transizioni elettroniche in un cristallo semiconduttore o isolante: (a) ionizzazione; (b) ed (e) rispettivamente trappola per elettroni e buche; (c) ed (f) rilascio di elettroni e buche; (d) e (g) ricombinazioni indirette; (h) ricombinazioni dirette [66].

(b) ed (e). Eventuali eccitazioni di tipo ottico o termico possono indurre transizioni degli elettroni o delle buche dai livelli *trappola* verso le corrispondenti bande (banda di conduzione per gli elettroni e banda di velenza per le lacune) ritornando a muoversi liberamente attraverso il cristallo, transizioni (c) ed (f). Può anche accadere che gli elettroni e le buche si ricombinino con un portatore di carica di segno opposto, in modo diretto, transizione (h), o indiretto, attraverso la ricombinazione con un portatore di carica precedentemente intrappolato, transizioni (d) e (g). Quindi, livelli energetici localizzati possono agire sia come trappole che come centri di ricombinazione. Per distinguere un centro di ricombinazione da una trappola bisogna considerare la differente probabilità di ricombinazione ed eccitazione termica. In Figura 3.4 un centro viene classificato come una trappola nel caso in cui per un elettrone nel livello vicino alla banda di conduzione la transizione in banda di conduzione (c) è più probabile rispetto alla transizione (d). Al contrario, se la transizione (d) è più probabile rispetto alla transizione (c), allora il corrispondente livello energetico corrisponde a un centro di ricombinazione. Analogamente per la buca nelle transizioni (f) e (g).

In base alla teoria di Arrhenius la probabilità per unità di tempo di un portatore di carica di essere rilasciato termicamente dalla sua trappola dipende esponenzialmente dalla temperatura:

$$p = s \exp(-E/kT) \tag{3.39}$$

dove E è la *profondità di trappola*, ossia la differenza di energia tra la trappola e l'estremità del corrispondente livello delocalizzato, ed s una costante avente

le dimensioni del reciproco di un tempo. Quindi, per una data temperatura la probabilità di essere trappola per un centro con un piccolo valore di E è maggiore di quella dei centri con un grande valore di E. Per questa ragione, i centri di ricombinazione sono localizzati nel mezzo della banda proibita, mentre le trappole verso le estremità.

Dalla fig.3.4 tre distinti tipi di ricombinazioni sono possibili: banda→banda, (transizione (h)), banda→centro, (transizione (d),(g)), centro→centro, (transizioni (i),(k)). Le transizioni banda→banda sono definite transizioni *dirette*, mentre quelle che interessano livelli localizzati, sono definite *indirette*. A causa della presenza di difetti reticolari di impurità si osserva l'emissione luminescente di lunghezza d'onda maggiore di quella aspettata. Caratteristica fondamentale, nei processi di ricombinazione indiretta è che il portatore di carica eccitato si ricombina con un portatore di segno opposto, precedentemente intrappolato.

In una transizione diretta il portatore eccitato con scarsa probabilità dissiperà la sua energia solo ed esclusivamente attraverso interazioni con fononi (transizione non radiativa) perché una transizione con molti fononi risulterebbe poco probabile. In una transizione indiretta l'energia rilasciata essendo inferiore all'energia della gap potrebbe essere dissipata radiativamente (attraverso fotoni) o non radiativamente (attraverso fononi). Misure sperimentali hanno evidenziato che i processi di ricombinazione diretti sono meno favoriti rispetto a quelli indiretti. La luminescenza mostrata da un materiale, dipende dalle probabilità relative delle transizioni radiative e non radiative. In generale, indicando la probabilità di una transizione radiativa con p_r e la probabilità di una transizione non radiativa con p_{nr} si può scrivere l'efficenza luminescente η attraverso la seguente relazione:

$$\eta = \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} \tag{3.40}$$

Si è osservato sperimentalmente che l'efficienza η dipende fortemente dalla temperatura in un dato range. L'efficenza rimane pressocché costante intorno ad una temperatura critica, superata la quale decresce rapidamente.

Modello a due livelli per la termoluminescenza

Un semplice modello per la termoluminescenza ampiamente discusso da molti autori [67] è mostrato in Figura 3.5.

In questo schema a bande energetiche ci sono due livelli localizzati, un livello trappola, T, e un livello ricombinazione, R.

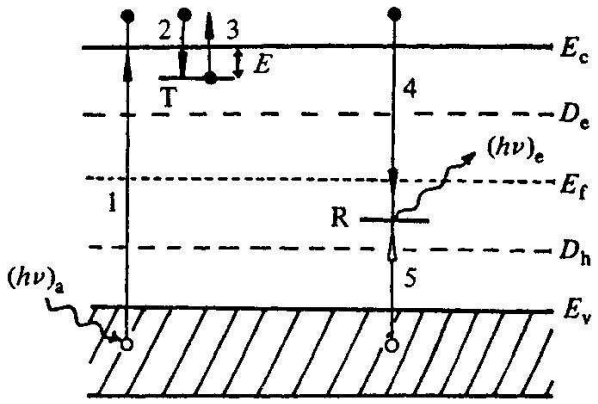

Figura 3.5: Semplice modello a due livelli per la termoluminescenza.Transizioni permesse: (1) ionizzazione; (2) e (5) intrappolamento; (3) rilascio termico; (4) ricombinazione radiativa ed emissione di luce. Analoga situzione per le buche [66].

Se un elettrone di valenza assorbe radiazione con energia $(h\nu)_a > E_c - E_v$ si verifica la ionizzazione che produce elettroni liberi nella banda di conduzione e lacune nella banda di valenza (transizione 1). I portatori di carica liberi potrebbero ricombinarsi, essere intrappolati, o rimanere liberi nelle loro rispettive bande delocalizzate. Quest'ultima possibilità è da escludersi poichè dovrebbero corrispondervi variazioni di conducibilità di cui però non si ha evidenza sperimentale. Affinché si verifichi una ricombinazione una buca deve essere intrappolata in un centro (R) (transizione 5) e si deve annichilare con un elettrone libero (transizione 4); in questo modo se il processo è radiativo, verrà liberato un fotone. Se un elettrone libero invece viene intrappolato al livello T (transizione 2) la ricombinazione si verifica se l'elettrone assorbe abbastanza energia da essere riportato nella banda di conduzione da cui la ricombinazione è possibile; in questo caso l'emissione è ritardata di una quantità τ –tempo medio che l'elettrone spende nella trappola– data dall'equazione di Arrhenius :

$$\tau = \frac{1}{p} = \frac{1}{s}\exp(E/kT)$$

Se la profondità di trappola E, è tale che alla temperatura dell'irradiazione T_0, $E \gg \mathrm{kT}_0$, allora è molto poco probabile che l'elettrone fuoriesca dalla trappola e pertanto l'elettrone rimarrà intrappolato per un lungo periodo di tempo. Poiché gli elettroni e le lacune vengono creati ed annichilati in coppia, esisterà un'uguale popolazione di buche intrappolate al livello R.

Quando sono presenti queste popolazioni di elettroni e buche intrappolate il sistema non si trova nello stato di minima energia. Se si aumenta la temperatura del campione al di sopra di T_0, in modo tale che $E \leq kT$ il sistema ritorna allo stato di minima energia con una velocità maggiore. Questo farà aumentare la probabilita di rilascio e condurrà l'elettrone dalla trappola alla banda di conduzione. La termoluminescenza si verifica in seguito alla ricombinazione di elettroni liberi con buche intrappolate. L'intensità dell'emissione termoluminescente $I(t)$ ad ogni istante di tempo –durante il riscaldamento– è proporzionale alla velocita di ricombinazione buca-elettrone, al livello R (fig.3.6).

Se n_h è la concentrazione di buche intrappolate, si osseverà:

$$I(t) = -\eta\frac{dn_h}{dt} \tag{3.41}$$

dove n_h è il numero di buche intrappolate nei centri di ricombinazione e η è l'efficenza luminescente. Questa costante η tiene conto dell'efficenza dei processi

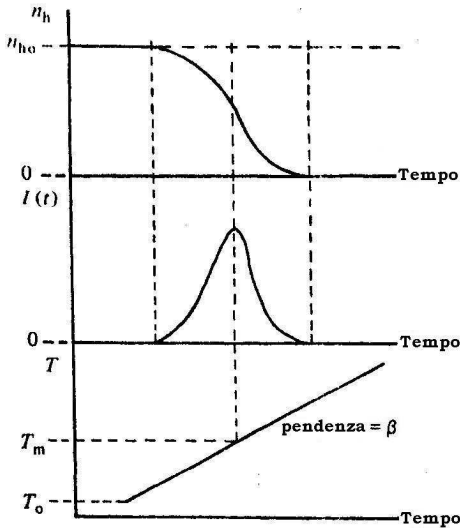

Figura 3.6: Relazione tra l'intensità TL e il numero di buche intrappolate n_h nei centri di ricombinazione [66].

di ricombinazione e della geometria del dispositivo in cui viene letto il campione (spettrometro TL) e dell'efficenza del dispositivo sensibile alla luce (fotomoltiplicatore). Nell'ipotesi che tutti gli eventi di ricombinazione producano fotoni e che tutti i fotoni siano rivelati $\eta = 1$. Di solito, la temperatura viene aumentata linearmente nel tempo secondo una funzione del tipo, $T = T_0 + \beta t$, dove $\beta = dT/dt$ è una costante rappresenta la variazione di temperatura nell'unità di tempo.

In base a quanto detto sopra, la combinazione di E, T ed s influenza la probabilità di rilascio di un elettrone dalla trappola. Per un dato valore di s, più grande è il valore di E, maggiore è la temperatura T_m a cui il picco si manifesta. In questo modo un esperimento di Termoluminescenza fornisce informazioni sulla distribuzione di stati trappola in un cristallo. Per ottenere informazioni –in termini di energia– dei centri di ricombinazione è necessario riferirsi a misure di spettro della luce emessa.

Analisi del modello e cinetiche

Le informazioni che si possono estrarre da un esperimento di Termoluminescenza in particolare dall'analisi delle glow curve sono legate ai parametri associati al processo di trasferimento di carica. Tali parametri possono essere l'energia di attivazione, il fattore di frequenza, la sezione d'urto di cattura e la densità dei centri trappola e di ricombinazione. Per arrivare ad una soluzione analitica delle equazioni che descrivono il processo TL durante la stimolazione termica, è necessario ricorrere a qualche approssimazione.

In particolare, assumendo che la concentrazione di portatori di carica nella BC sia inferiore rispetto alla concentrazione di portatori intrappolati e che la concentrazione di elettroni nella banda di conduzione sia quasi stazionaria, il tempo di vita dei portatori di carica liberi è inferiore a quello dei portatori intrappolati, ossia nessun elettrone si accumula nella banda di conduzione durante la stimolazione termica. Le equazioni che descrivono il processo sono:

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} = -\frac{dn}{dt} = \frac{pnA_r n_h}{[A_r n_h + A_t(N-n)]} = \frac{pn^2}{n + R(N-n)} \tag{3.42}$$

dove n è la concentrazione (cm^{-3}) di elettroni intrappolati, A_r è il coefficente di transizione ($cm^3 s^{-1}$) per ricombinazione di elettroni in BC con lacune nei centri (transizione 4 in Figura 3.5), A_t è il coefficente di transizione ($cm^3 s^{-1}$) per elettroni che dalla BC vengono intrappolati (transizione 2 in fig 3.5), N è

la concentrazione (cm^{-3}) di trappole disponibili per elettroni (profonde E al di sotto la banda di conduzione) e $R = A_t/A_r$.

Se la probabilità di reintrappolamento è trascurabile rispetto alla probabilità di ricombinazione, possiamo scrivere:

$$A_r n_h \gg A_t(N-n) \quad \Rightarrow \quad R \ll \frac{n}{N-n} \tag{3.43}$$

applicando la condizione 3.43 all'equazione 3.42 avremo:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn = ns\exp(-E/kT) \tag{3.44}$$

Integrando la 3.44 e assumendo $T = T_0 + \beta t$, si ottiene:

$$I(T) = n_0 s \exp\{-E/kT\} \exp\left[-(s/\beta)\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT)dT\right] \tag{3.45}$$

che rappresenta l'espressione di Randall e Wilkins per una cinetica del primo ordine (monomolecolare).La curva dell'emissione TL in funzione della temperatura (I(T)) viene chiamata glow curve.

In applicazioni dosimetriche n_0 è il parametro di fondamentale importanza, poiché risulta proporzionale alla dose assorbita. È facile dimostrare che l'area sotto la glow curve è uguale a n_0:

$$\int_0^\infty I(t)dt = -\int_0^\infty \frac{dn}{dt}dt = -\int_0^\infty dn = n_0 - n_\infty$$

dove $n_\infty = 0$ per $t \to \infty$.

Se nel processo TL domina la fase di reintrappolamento, avremo :

$$A_r n_h \ll A_t(N-n) \quad \Rightarrow \quad R \gg \frac{n}{N-n} \tag{3.46}$$

considerando $n \ll N$ nell'equazione 3.42, si ha:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 s}{RN}\exp(-E/kT) \tag{3.47}$$

La relazione 3.47 viene generalmente espressa, ponendo $s' = s/RN$, nel seguente modo:

$$I(t) = n^2 s' \exp(-E/kT) \tag{3.48}$$

In questo caso la soluzione per per $I(T)$, diventa :

$$I(T) = n_0^2 s' \exp(-E/kT) \left[1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT) dT\right]^{-2} \tag{3.49}$$

che rappresenta l'espressione di Garlick e Gibson per una cinetica del secondo ordine (bimolecolare) con $R = 1$. In Figura 3.7 sono state messe a confronto

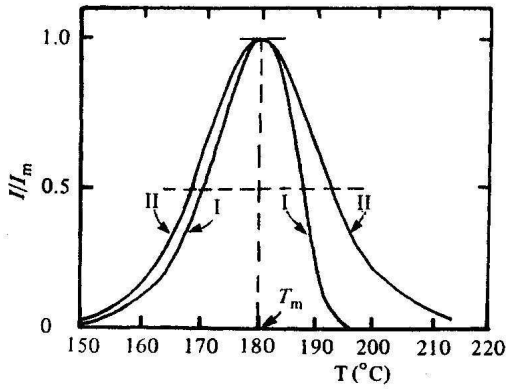

Figura 3.7: Picchi TL del I° e del II° ordine, con $E = 0.42\ eV$, $s = 10^{10}\ s^{-1}$ [66].

2 picchi TL relativi ad una cinetica del I° e del II° ordine. Entrambe le curve sono state normalizzate per fornire la stessa altezza del picco. Un confronto fra le espressioni 3.45 e 3.49 mostra che la parte sinistra del picco è governata in entrambi i casi da un termine della forma $\exp(-E/kT)$, mentre si differenziano nella parte discendente; questo conferisce al picco del ° ordine la sua caratteristica asimmetria. La posizione del picco T_m dipende non solo da E ma anche da s. Si può dimostrare che al variare di n un picco del primo ordine rimane nella stessa posizione, mentre un picco del secondo ordine si sposta verso le alte temperature al diminuire di n. In molti casi la forma di un dato picco non segue l'andamento mostrato dalle due cinetiche, questo suggerì [68] May e Partridge il ricorso ad una cinetica di ordine generico; in questo caso possiamo scrivere:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp(-E/kT) \tag{3.50}$$

dove il parametro b rappresenta l'ordine delle cinetiche, mentre s' prende il nome di fattore pre-esponenziale. Sviluppando questa equazione empirica per $b \neq 1$ e ponendo $s'' = s' n_0^{b-1} = s(n_0/N)^{b-1}$, si arriva alle seguente espressione :

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{(b-1)s''}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}} \tag{3.51}$$

Una cinetica di ordine generico si applica nel caso in cui le diseguaglianze 3.43

e 3.46 non possono essere applicate; esiste infatti un'intero range di valori di R, n, N che non produce glow curve di primo e secondo ordine [69].

Per la decomposizione degli spettri acquisiti in questa tesi si è scelto di adottare picchi tutti della stessa cinetica di ordine generale.

Per calcolare numericamente l'espressione 3.51 è necessario valutare la seguente quantità :

$$F(T,E) = \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \tag{3.52}$$

Questo integrale non può essere risolto analiticamente, comunque attraverso successive integrazioni per parti si trova :

$$F(T,E) = T\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{kT}{E}\right)^{n}(-1)^{n-1}n! \tag{3.53}$$

Nella nostra analisi abbiamo utilizzato i primi due termini dell'espressione 3.53, approsimando quindi l'integrale 3.52 con la quantità :

$$F(T,E) = \frac{kT^2}{E}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left(1-\frac{2kT}{E}\right) \tag{3.54}$$

Usando l'approssimazione 3.54 nell'equazione 3.51 si ottiene :

$$I(T) = s''n_0\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[\frac{(b-1)s''kT^2}{\beta E}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left(1-\frac{2kT}{E}\right)+1\right]^{-\frac{b}{b-1}} \tag{3.55}$$

manipolando ulteriormente l'espressione 3.55, si arriva alla funzione finale che abbiamo utilizzato per i fit [70–72]:

$$I(T)_{fit} = I_m b^{\frac{b}{b-1}}\exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)\left[(b-1)(1-\Delta)\frac{T^2}{T_m^2}\exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)+Z_m\right]^{-\frac{b}{b-1}} \tag{3.56}$$

dove

$$I_m = n_0\frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{Z_m}\left(\frac{b}{Z_m}\right)^{-\frac{b}{b-1}}, \quad \Delta = \frac{2kT}{E}, \quad \Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \quad Z_m = 1+(b-1)\Delta_m$$

T_m rappresenta la temperatura in cui il picco TL raggiunge la massima intensità.

Il valore di $I(T_m)$=I_m è stato calcolato eguagliando a zero la derivata dell'equazione 3.51, utilizzando per $F(T,E)$ l'espressione 3.54 e sostituendo la

condizione per il massimo così ottenuta nell'espressione 3.55.

Dalla relazione per il massimo è possibile risalire al valore di s'' :

$$\left[\frac{dI(T)}{dT}\right]_{T=T_m} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad s'' = \frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{Z_m}\exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

I parametri di best fit per ogni picco sono E, T_m, b, β ed n_0.

5In questa sezione verranno brevemente descritte le principali

3.2.2 Lettore TL

Le misure del segnale TL presentate in questa Tesi di Dottorato sono state effettuate con uno spettrometro TL della Harswaw System 3500 [73, 74]. In Figura 3.8 è riportato lo schema a blocchi dello spettrometro TL da noi utilizzato in cui sono evidenziati i principali componenti.

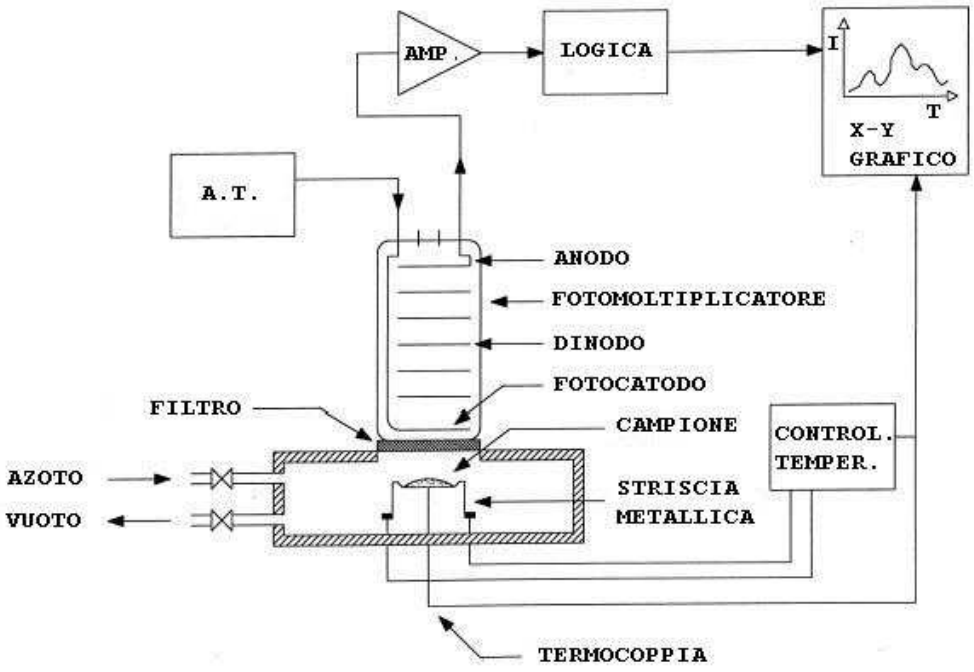

Figura 3.8: Schema a blocchi dello spettrometro TL.

La strumentazione per lo studio e la quantificazione del segnale TL è costituita fondamentalmente da tre parti:

- unità di riscaldamento del campione;
- unità di raccolta della luce;
- unità per la misura della luce (fotomoltiplicatore).

Riscaldamento del campione

Due sono le parti principali costituenti il sistema di riscaldamento nello spettrometro TL utilizzato: una fornisce calore al campione e l'altra controlla la temperatura. Il campione viene riscaldato ponendolo a contatto termico con una striscia metallica (0.025 x 2 x 5 cm) di nichel-cromo, di basso volore ohmico ($\sim$1mΩ) che viene riscaldata per effetto Joule, facendo passare una corrente alternata, ottenuta connettendo la striscia all'avvolgimento secondario di un trasformatore di bassa tensione. La corrente utilizzata per generare un *rate* di riscaldamento dell'ordine di 10 °C/sec è spesso di molti Ampere. Il sistema considerato permette di variare il *rate* di riscaldamento modificando l'intensità della corrente (attraverso la variazione della tensione al circuito primario del trasformatore), mentre la temperatura massima può essere regolata variando il tempo di durata dell'applicazione della corrente alternata. Questo sistema non produce un riscaldamento lineare nel tempo ma presenta un andamento temporale a forma di sigmoide. L'unità di controllo della temperatura ha lo scopo di garantire un ciclo termico riproducibile. Il controllo della temperatura viene effettuato –sfruttando l'effetto seebeck– attraverso una sottile termocoppia (cromo-alluminio) saldata nella parte inferiore della striscia metallica, direttamente sotto la posizione del campione. Il sistema di controllo della temperatura (fig.3.9) si basa su un continuo confronto tra il segnale termico della termocoppia e una rampa di riferimento; si varia quindi la corrente di riscaldamento considerando in modo da ridurre il più possibile la differenza tra il segnale della termocoppia e la rampa di riscaldamento.

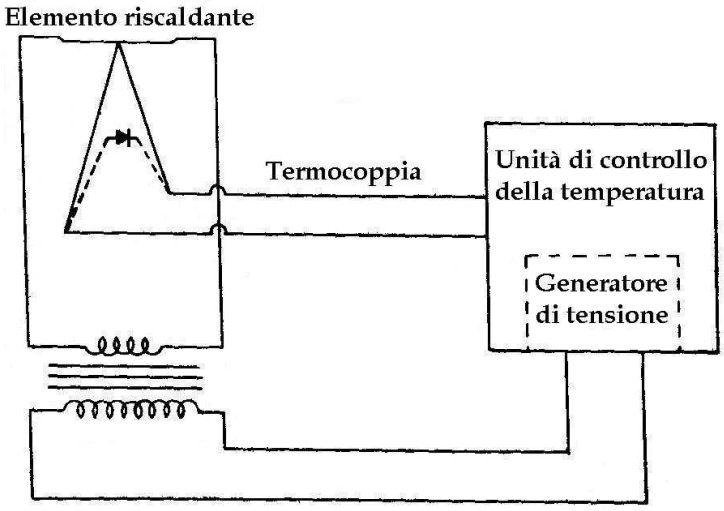

Figura 3.9: Schema a blocchi del sistema di riscaldamento ohmico con la retroazione in temperatura.

Uno svantaggio del riscaldamento ohmico è l'eventuale radiazione di corpo nero dei costituenti il sistema che può contribuire significativamente al rumore a basse misure di dose. In una glow curve l'emissione di corpo nero si presenta come una coda alle alte temperature. Spesso per risolvere i problemi legati all' emissione di corpo nero si scelgono filtri che elimina le frequenze indesiderate.

Raccolta della luce

L'unità di raccolta della luce nello spettrometro utilizzato è costituita da tre parti: una camera di lettura in cui viene generato il segnale TL in seguito al riscaldamento, una finestra ottica, e un sistema a guida ottica che collega la camera di lettura con il fotomoltiplicatore. La finestra ottica, generalmente un filtro ottico serve a isolare termicamente l'elemento ohmico dal fotomoltiplicatore. Tale isolamento è necessario data l'alta sensibilità del fotocatodo, alle variazioni di temperatura.

Camera di lettura

Lo spettrometro utilizzato è stato ideato per lo studio di piccoli campioni e la camera di lettura fa uso di una lente parabolica, collocata al di sopra dell'elemento ohmico [75, 76]. Per raccogliere tutta la luce emessa dal campione e farla convergere sulla lente, il campione viene alloggiato in un vano circondato da pareti in grado di riflettere tutta la luce emessa durante il riscaldamento. Bisogna considerare inoltre che i campioni hanno una estensione finita e, in generale, non sono completamente trasparente alla sua propria luce; pertanto si verifica l'attenuazione di parte della luce emessa e di quella riflessa dall'elemento ohmico.

Filtro ottico

Per isolare termicamente il fotomoltiplicatore dalla camera di lettura si utilizza un filtro. L'isolamento è ottenuto per prevenire la convezione del calore al fotomoltiplicatore e per assorbire l'eventuale radiazione indesiderata quale ad esempio quella costituita da fotoni nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso.

Guida ottica

Per aumentare l'efficenza di raccolta della luce si utilizza una guida di luce che collega il filtro ottico al fotomoltiplicatore. La guida è costituita da un tubo di perspex rivestito d'argento al suo interno. L'estremità della guida di luce è collocata ad una distanza di 6 mm dal fotocatodo.

Rivelazione della luce

La strumentazione per la misura della luce in uno spettrometro TL è costituita da un rivelatore fotoelettrico, da un amplificatore per il trattamento del segnale elettrico e da un'unità per la registrazione del segnale che quantifica e immagazzina l'impulso elettrico.

Capitolo 4

Materiali e metodi

4.1 Materiale considerato e sua caratterizzazione

Gli esperimenti presentati sono stati effettuati su vetro da orologi commerciale fornito dalla ditta Ghignone U. e Co. (Milano, Italia). Si tratta di vetri da orologio di forma circolare, del diametro di 3 cm e spessi 0.2 cm. Il materiale in questione è stato sottoposto a caratterizzazione tramite la tecnica di fluorescenza a raggi X (XRF) [77].

Caratterizzazione XRF del materiale studiato

Per determinare la composizione dei vetri da orologio utilizzati nei nostri esperimenti si è proceduto ad una caratterizzazione di tali vetri tramite misure di fluorescenza a raggi X (XRF), effettuate con uno spettrometro portatile (ArtTAX200). La Figura 4.1 riporta gli spettri a raggi X caratteristici di due campioni di vetro da orologio del tipo considerato nella nostra ricerca.

Le analisi XRF, i cui risultati sono sintetizzati in Tabella 4.1, sono state realizzate utilizzando curve di calibrazione costruite con materiali vetrosi certificati e indicano che il materiale in esame è classificabile come vetro soda-lime [1]. Sono state rilevate ampie fluttuazioni nelle percentuali in peso degli ossidi di sodio e potassio. NaO_2 varia tra il 10% e il 14%, mentre K_2O varia tra il 5% e l'1.2%. Il contenuto complessivo di questi due ossidi comunque rimane

[1] Un vetro soda lime è composto da 71-75% di SiO_2, 12-16% di ossido di NaO_2, 5-15% di CaO, bassa percentuale di altri ossidi [NIST]

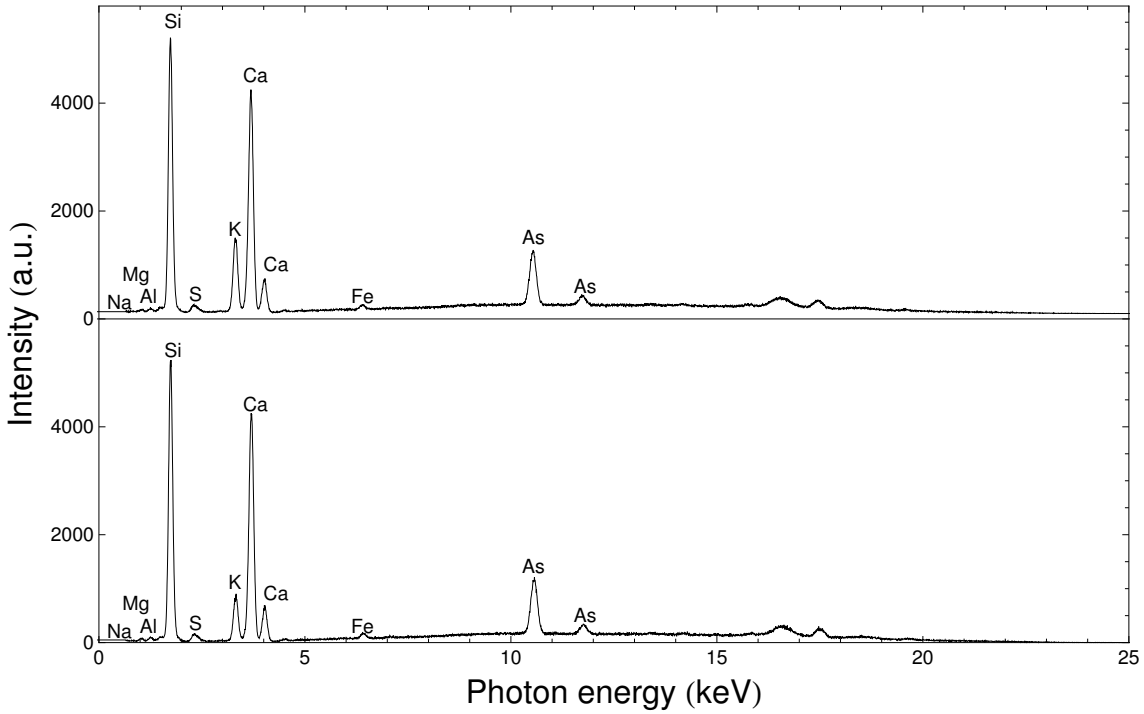

Figura 4.1: Spettri di fluorescenza a raggi X di due campioni di vetro da orologio registrati con lo spettrometro portatile ArtTAX200.

sempre costante. Le percentuali in peso di Al_2O_3 e MgO sono state ottenute con valori alti di deviazione standard relativa (RSD) percentuale pari all'8%. I principali ossidi di elementi leggeri presenti, come SiO_2 o CaO o ancora Fe_2O_3, sono stati rivelati invece con una RSD compresa tra l'1% e il 2%.

Ossidi	Percentuali in peso
SiO_2	72.5%
Na_2O	12.7%
MgO	6.0%
CaO	5.0%
K_2O	2.5%
Al_2O_3	1.6%

Tabella 4.1: Percentuali in peso dei principali ossidi presenti nei vetri da orologio ricavate da misure XRF con spettrometro portatile ArtTAX200.

Abbiamo inviato alcuni dei nostri campioni alla "Stazione sperimentale del vetro" a Murano (Venezia) per avere la possibilità di un confronto dei nostri risultati, ricavati con una strumentazione portatile, con quelli ottenibili con una strumentazione da laboratorio. Le conclusioni dell'analisi da loro svolta sono sintetizzate in Tabella 4.2. La strumentazione a loro disposizione permette una maggiore precisione dei valori di percentuali in peso e anche la rivelazione di ossidi di altri elementi (la cui percentuale in peso è inferiore allo 0.5%).

Ossidi	Percentuali in peso
SiO_2	72.2%
Na_2O	14.1%
CaO	6.48%
MgO	4.29%
Al_2O_3	1.30%
K_2O	1.05%
other	0.58%

Tabella 4.2: Percentuali in peso dei principali ossidi presenti nei vetri da orologio misurate dalla "Stazione sperimentale del vetro".

Le loro misure sono caratterizzate da fluttuazioni più piccole per due ragioni: in primo luogo si tratta di misure eseguite su campioni ottenuti ciascuno dal miscelamento di nove campioni del tipo da noi studiato, il che comporta maggiore omogeneità dei campioni; in secondo luogo sono state effettuate tramite strumentazione da laboratorio che permette misure più precise dell'apparecchiatura portatile a nostra disposizione. In ogni caso le misure da noi effettuate sui campioni così preparati dalla "Stazione Sperimentale del vetro" forniscono risultati in pieno accordo con quelli da loro ottenuti con la strumentazione da laboratorio.

4.2 Preparazione dei campioni

La maggior parte dei vetri da orologio esaminati sono stati prima esposti ad irraggiamento e poi tagliati, in modo da riprodurre le condizioni in cui ci si può trovare qualora si dovessero esaminare oggetti di questo tipo dopo un'esposizione radiologica accidentale. Solo in alcuni casi, ad esempio nel caso di applicazione della procedura SAR di ricostruzione della dose, sono stati necessari irraggiamenti di campioni di vetro già tagliati. I vetri da orologio irradiati e non irradiati sono stati tagliati con un tagliavetro semi-professionale:

- in forma di strisce di dimensioni $15x4x2$ mm^3, con una massa media di circa 350 mg, adatti per l'inserimento in cavità EPR tramite tubo di quarzo;
- in forma di quadratini o chip di dimensioni caratteristiche $3x3x2$ mm^3, con una massa media nel range (30-150) mg, così da poter essere disposti sulla planchet del lettore TL.

Dopo il processo di irraggiamento i vetri da orologio sono stati conservati a temperatura ambiente e al buio in modo da prevenire un eventuale bleaching ottico.

4.3 Irraggiamenti

I campioni utilizzati negli esperimenti presentati sono stati esposti a fasci di radiazione ionizzante di vario LET, quali protoni, fotoni, elettroni, neutroni; alcuni dei campioni sottoposti a misura sono stati precedentemente esposti alla luce naturale del sole per periodi variabili di tempo. Tutti gli irraggiamenti sono stati effettuati a temperatura ambiente. La maggior parte degli irraggiamenti sono stati effettuati sui dischi di vetro da orologio interi. Alcuni degli esperimenti eseguiti (ad esempio l'applicazione della procedura SAR), però, hanno richiesto l'irraggiamento di campioni di vetro già tagliati.

4.3.1 Protoni

Gli irraggiamenti con protoni, di energia nominale pari a 62 MeV, sono stati effettuati presso i Laboratori Nazionali del Sud-INFN [19] a Catania per mezzo di un ciclotrone utilizzato anche per scopi di radioterapia. Per l'esposizione ai protoni è stato utilizzato il seguente set-up di irraggiamento:

ogni disco di vetro è stato collocato all'interno di un contenitore di perspex posizionato in modo che l'asse del disco di vetro risulti parallelo alla direzione del fascio. Il fascio di protoni ha attraversato uno strato di perspex spesso 4 mm prima di raggiungere il vetro da orologio. Questo ha garantito il mantenimento della condizione di equilibrio elettronico all'interno del campione durante il processo di irraggiamento. La sezione trasversale efficace del fascio è circolare con un diametro di circa 3 cm sulla superficie del fantoccio. Gli irraggiamenti sono stati effettuati a valori di dose tra 1 Gy e 105 Gy, misurati con una camera a ionizzazione Markus [20]. Per ricavare informazioni sul LET dei protoni all'interno dei vetri è stata effettuata una simulazione numerica tenendo conto del contenuto elementale e dello spessore dei vetri e degli strati di perspex. Il calcolo computazionale è stato realizzato tramite il software SRIM [21]. È stato possibile stimare un'energia del fascio di protoni alla superficie dei vetri di 55 MeV. Il LET efficace medio all'interno dei vetri è stato stimato, tramite una simulazione Monte Carlo, pari a circa 4 keV/micron.

4.3.2 Fotoni

Gli irraggiamenti con fotoni sono stati realizzati presso l'Unità di Radioterapia M. Ascoli di Palermo per mezzo dell'acceleratore lineare LINAC (Linear Accelerator Siemens Primus Low) a 6 MV. I dischi di vetro sono stati irradiati dopo essere stati inseriti in un fantoccio di perspex ad una profondità di 5 cm; la sezione del fascio utilizzato è stata di $10x10$ cm^2 alla superficie del fantoccio, in modo da assicurare l'omogeneità di dose impartita ai campioni irradiati. I valori delle dosi impartite, comprese nell'intervallo 0.2 Gy-20 Gy, sono stati calcolati utilizzando il valore di dose/rate ricavato con una camera a ionizzazione e i valori dei tempi di irraggiamento, con un'indeterminazione complessiva del 3% su ciascun valore di dose.

4.3.3 Elettroni

Il fascio di elettroni da 10 MeV a cui sono stati esposti alcuni dei campioni esaminati è stato prodotto per mezzo dell'acceleratore lineare LINAC presso l'Unità di Radioterapia M. Ascoli di Palermo. I campioni di vetro sono stati collocati dentro un fantoccio di perspex e irradiati a valori di dose nell'intervallo tra 0.5 Gy e 20 Gy. Come nel caso dei fotoni i valori di dose sono stati ricavati dalla conoscenza del dose/rate ottenuta tramite camera a ionizzazione e con un'incertezza complessiva del 3%.

4.3.4 Neutroni

Gli irraggiamenti con neutroni sono stati realizzati presso il Dipartimento Energia dell'Università di Palermo tramite irradiatore modulare con sorgenti di ^{241}Am-Be. La distribuzione energetica dei neutroni provenienti da una sorgente di ^{241}Am-Be è riportata in ISO 8529 [78] con uno spettro energetico da 0.025 eV a 12 MeV. La *facility* in questione è in grado di fornire un'emissione neutronica con varie condizioni di irraggiamento e con la possibilità di modificare le componenti del flusso neutronico rendendo prevalente quella termica o epitermica o veloce. L'irradiatore è costituito da un modulo di ricovero, in cui sono alloggiate 4 sorgenti di ^{241}Am-Be e da un modulo di irraggiamento in cui vengono inseriti i campioni da irradiare. Il vano di irraggiamento si trova al centro di un cubo di polietilene ed è composto da quattro strati fissi di polietilene spessi 5 cm, per l'emissione di un flusso di neutroni veloci; l'utilizzo di tre ulteriori strati di polietilene rimovibili permette di ottenere un flusso

neutronico termico. All'interno del vano di irraggiamento si ha un flusso di neutroni pressochè uniforme [78].

I nostri campioni sono stati sottoposti ad un flusso neutronico medio di circa 33000 $cm^2 s^{-1}$ e per tempi tali da consentirci di ottenere quattro valori di fluenza neutronica: 4.1 10^{10} $cm^2 s^{-1}$, 15.1 10^{10} $cm^2 s^{-1}$, 25.0 10^{10} $cm^2 s^{-1}$, 33.9 10^{10} $cm^2 s^{-1}$

4.4 Misure EPR

Le misure di risonanza paramagnetica elettronica sono state realizzate a temperatura ambiente tramite uno spettrometro EPR Bruker ECS106, equipaggiato con una cavità rettangolare TE $_{102}$. I campioni di vetro sono stati inseriti in un tubo di quarzo e posizionati in cavità nella posizione di segnale massimo.

Per gli esperimenti con tecnica EPR sono stati utilizzati due set di valori per i parametri di acquisizione. In una prima fase dell'indagine sperimentale abbiamo scelto valori alti di potenza a microonde (100 mW) e ampiezza di modulazione (1.5 mT) per garantirci un alto rapporto segnale/rumore; in questo caso abbiamo registrato 4 scansioni per il singolo spettro ed abbiamo fissato una costante di tempo di 164 ms, un tempo di spazzata del campo magnetico di 84 s e un'ampiezza di spazzata del campo magnetico di 50 mT. Gli alti valori di potenza a microonde e ampiezza di modulazione cusano una certa perdita di dettagli degli, però consentono di effettuare acquisizioni degli spettri relativamente rapide.

In una seconda fase, a seguito dei risultati sperimentali ottenuti (valori di minima dose rivelabile troppo alti) e al fine di rimuovere con maggiore precisione il segnale di zero dose (dei campioni non irradiati) da quello radioindotto, abbiamo ridotto i valori della potenza a microonde (da 100 mW a 40 mW) e dell'ampiezza di modulazione del campo magnetico (da 1.5 mT a 0.5 mT). Le scelte effettuate sono state basate sui risultati di un'indagine (riportata nel Capitolo 5) sulla dipendenza del segnale EPR al variare di questi ultimi due parametri sperimentali: da 0.04 mW sino a 159 mW, per la potenza a microonde, e da 0.1 mT a 1.5 mT, per l'ampiezza di modulazione. Al fine di mantenere un rapporto segnale rumore sufficientemente alto abbiamo aumentato il numero di scansioni accumulate (da 4 a 8). Inoltre abbiamo ridotto l'ampiezza di spazzata del campo magnetico (da 50 mT a 10 mT) per non rendere l'acquisizione del singolo spettro troppo lenta.

Per ciscun campione di vetro in genere sono stati acquisiti quattro spettri, corrispondenti a quattro diverse orientazioni del campione in cavità, ottenute ruotando di volta in volta di 90ř il tubo di quarzo contenente il campione. In questo modo si è voluto tenere conto della dipendenza del segnale EPR dall'orientazione del campione di vetro in cavità.

4.5 Misure TL

Tutte le glow curve (emissione di termoluminescenza in funzione della temperatura) sono state registrate con un lettore TL Harshaw 3500. I parametri strumentali sono stati fissati come segue: voltaggio pari a 500 V; preriscaldamento del campione a 60 řC per 10 s; rate di riscaldamento di 5řC/s; temperatura finale pari a 360 řC. È stato, inoltre, utilizzato un opportuno filtro che riduce almeno parzialmente la radiazione di corpo nero.

Capitolo 5

Risultati sperimentali

5.1 Misure di risonanza paramagnetica elettronica

Le indagini sperimentali condotte con tecnica EPR sono state finalizzate alla verifica delle proprietà dosimetriche del vetro da orologio e dell'adottabilità di quest'ultimo come dosimetro EPR fortuito in caso di emergenza radiologica. Sono stati valutati il segnale EPR di campioni non irradiati (segnale di zero dose), la presenza di un segnale radioindotto da diverse tipologie di irraggiamento (protoni, fotoni, elettroni, neutroni) e la stabilità temporale di questo segnale. Ne è stata quindi studiata la risposta alla dose, stimando la minima dose rivelabile. In fine si è cercato di analizzare l'effetto dell'esposizione alla luce naturale del sole sullo spettro EPR.

5.1.1 Segnale EPR di vetri non irradiati

Misure EPR di campioni di vetro da orologio non irradiati hanno mostrato un segnale di fondo del tipo mostato in Figura 5.1: lo spettro ottenuto presenta un intenso segnale per un valore del fattore spettroscopico $g \approx 4.25$, di larghezza picco-picco pari a 3.3 mT e che può essere correlato alla presenza di ioni Fe^{3+} [22]. Per $g \approx 2.0$ compare un segnale di fondo di intensità pari a circa un decimo di quella del primo. In letteratura si attribuisce il segnale di fondo ad impurezze o metalli inclusi nel materiale durante il processo di manifattura [22].

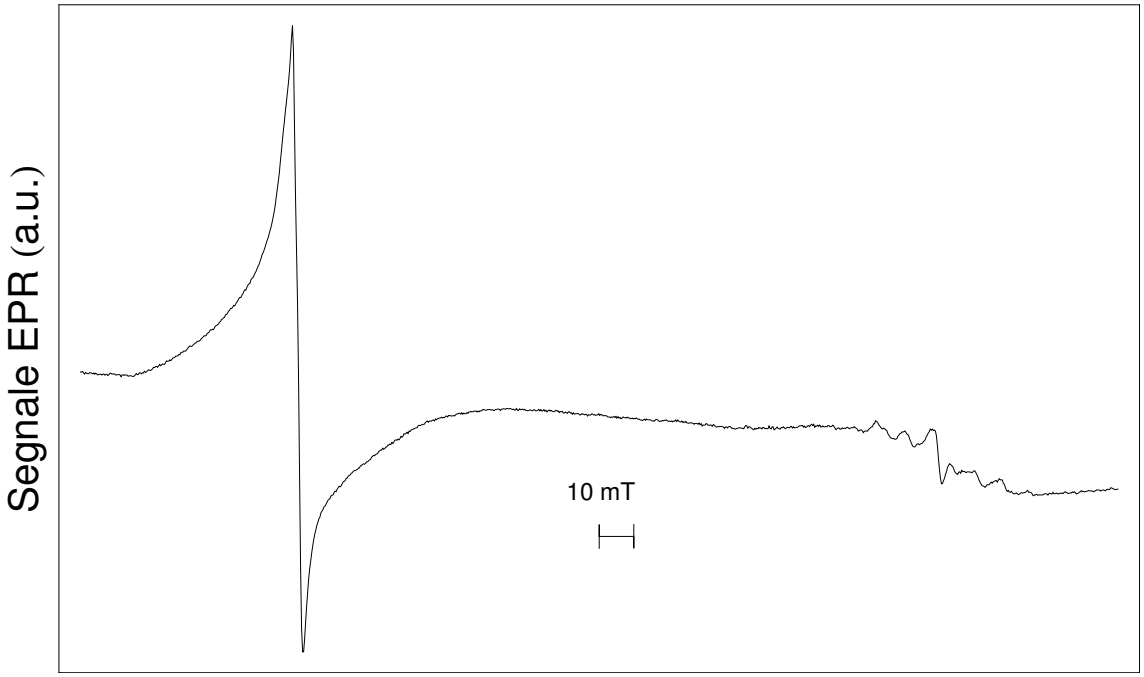

Figura 5.1: Spettro EPR di un campione di vetro da orologio non irradiato acquisito su un intervallo di campo magnetico ampio 300 mT.

5.1.2 Prove per la scelta dei parametri di acquisizione ottimali

La Figura 5.2 mostra, come esempio, il confronto tra lo spettro EPR di un campione non irradiato (b) e quello di un campione irradiato con protoni a 105 Gy, acquisiti su un intervallo di campo magnetico ampio 300 mT.

Per tutte le tipologie di irraggiamento considerate, i campioni irradiati mostrano a $g \approx 4.25$ la stessa riga di quelli non irradiati e l'intensità di tale riga non cambia al crescere della dose. Invece, per $g \approx 2.0$ si osserva un segnale radioindotto la cui intensità è funzione crescente della dose. Di conseguenza, su questo segnale sono state concentrate tutte le prove sperimentali EPR successive e da qui in poi, salvo diversa indicazione, per segnale EPR intenderemo sempre quello relativo a $g \approx 2.0$. In particolare è stata utilizzata l'ampiezza picco-picco del segnale EPR come possibile indicatore della dose di irraggiamento.

La riga a $g \approx 2.0$ ha una larghezza picco-picco di 1.52 mT; in letteratura è suggerita la possibile attribuzione di questo tipo di segnale, osservato in molte tipologie di vetro, ad un centro di lacuna dell'ossigeno derivante da una rottura del legame Si-O [22].

Al fine di ottimizzare le condizioni di acquisizione dello spettro EPR abbia-

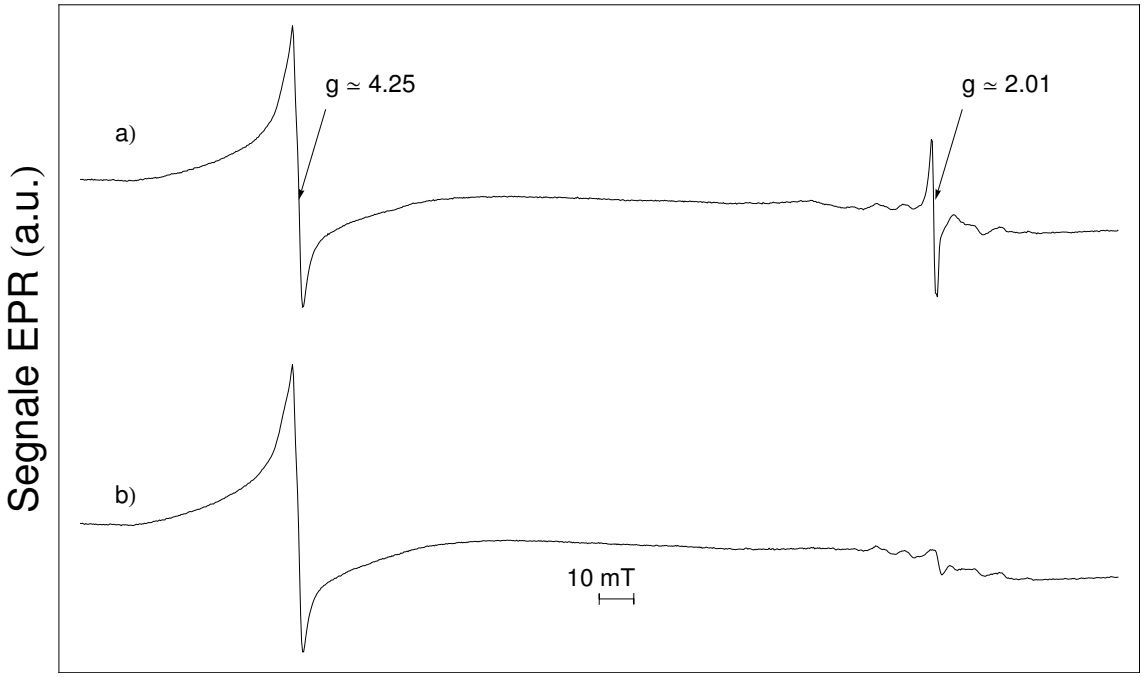

Figura 5.2: Spettri EPR di due campioni di vetro da orologio a) irradiato con protoni da 62 MeV a 105 Gy e b) non irradiato. I due spettri sono stati registarati in un intervallo di campo magnetico ampio 300 mT.

mo effettuato un'analisi del segnale EPR radioindotto in funzione della potenza a microonde (P) e dell'ampiezza del campo di modulazione (H_m). In particolare è stata analizzata la dipendenza dell'ampiezza picco-picco del segnale EPR da P nel range tra 0.04 mW e 159 mW; ciascuno di questi andamenti è stato acquisito per vari valori di H_m da 0.1 mT fino a 1.5 mT.

La Figura 5.3) mostra, come esempio, i risultati ottenuti per campioni irradiati a protoni ad una dose di 105 Gy. Tutte le curve mostrano che, sebbene per alti valori di P l'andamento del segnale EPR *vs* la radice della potenza a microonde devii dalla linearità, tuttavia nel range investigato non si raggiunge la saturazione. Inoltre l'ampiezza picco-picco cresce al crescere dell'ampiezza di modulazione per tutti i valori di potenza considerati.

Sulla base dei risultati ottenuti da queste prove, nel corso dei nostri esperimenti, sono stati utilizzati due set di parametri di acquisizione. Il primo set è caratterizzato da un valore di potenza a microonde poco oltre la regione lineare, pari a 100 mW e un valore di ampiezza di modulazione di 1.5 mT, che deforma leggermente il profilo dello spettro ma amplifica notevolmente il segnale EPR. Per ogni spettro sono state registrate 4 scansioni, acquisite fissando una costante di tempo di 164 ms, un tempo di spazzata di 84 s e un'ampiezza di spazzata del campo magnetico di 50 mT. Questo set permette una rapida

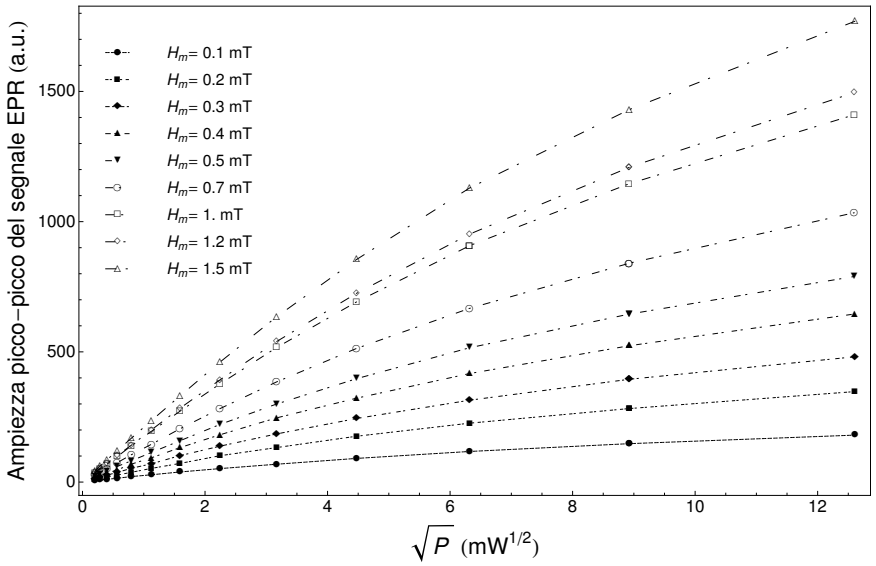

Figura 5.3: Andamenti di saturazione del segnale EPR a $g \approx 2.0$ acquisiti per i vari valori di ampiezza di modulazione, H_m, indicati. Le barre d'errore rappresentano una deviazione standard. Le linee tratteggiate interpolano i punti sperimentali.

acquisizione dello spettro EPR con una notevole amplificazione del rapporto segnale/rumore (S/R) a spese, tuttavia, della risoluzione spettrale che ne risulta ridotta (Figura 5.4a).

Il secondo set di parametri di acquisizione è caratterizzato da valori più bassi di potenza a microonde e ampiezza di modulazione, rispettivamente 40 mW e 0.5 mT. Per mantenere sufficientemente alto il rapporto S/R il numero di scansioni per spettro viene aumentato, da 4 a 8, e per non rendere troppo lenta l'acquisizione di uno spettro si riduce l'ampiezza di spazzata, da 50 mT a 10 mT. Questo set di parametri permette una minore amplificazione del rapporto S/R ma garantisce una maggiore risoluzione spettrale (Figura 5.4b).

5.1.3 Segnale EPR indotto dai protoni

Segnale EPR radioindotto

Campioni di vetro da orologio sono stati irradiati con fasci di protoni da 62 MeV, presso i Laboratori Nazionali del Sud-INFN (Catania), per valori di dose tra 1 Gy e 105 Gy. Misure EPR su questi campioni hanno permesso di registrare spettri come quello mostrato in Figura 5.5 a), relativo ad un campione irradiato a protoni ad una dose di 8 Gy. In Figura 5.5 compare per confronto anche lo spettro di un campione non irradiato, b), acquisito nello stesso intervallo di campo magnetico.

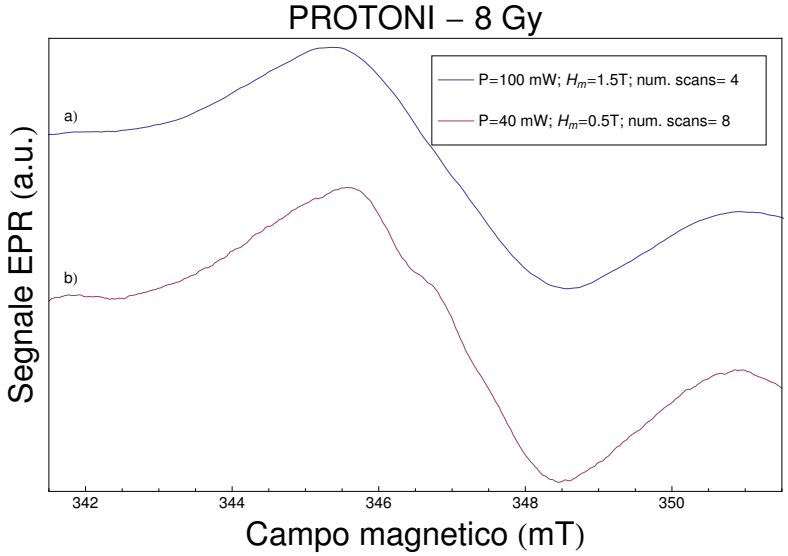

Figura 5.4: Spettri EPR relativi allo stesso campione irradiato con protoni da 62 MeV a 8 Gy ma acquisiti con i due diversi set di parametri di misura indicati. I due spettri sono riportati in un intervallo di campo magnetico di 10 mT.

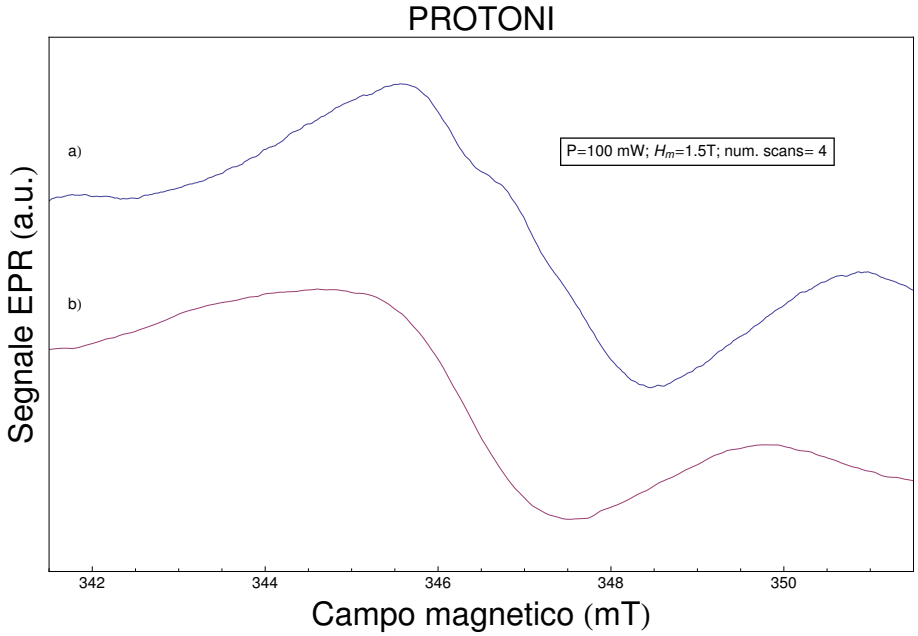

Figura 5.5: a) Spettro EPR di un campione di vetro da orologio irradiato con protoni da 62 MeV a 8 Gy; b) Spettro EPR di un campione non irradiato (spettro di zero dose). I due spettri sono stati acquisiti con il primo set di parametri di acquisizione indicato in figura e vengono riportati in un intervallo di campo magnetico di 10 mT.

Analisi di stabilità del segnale EPR radioindotto

Per studiare la stabilità del segnale EPR radiosensibile dopo l'irraggiamento è stata monitorata l'ampiezza picco-picco del segnale di un campione irradiato

a 105 Gy durante un periodo di 25 giorni (Figura 5.6). I segnali acquisiti sono stati registrati con il primo set di parametri di misura (si veda paragrafo precedente). Ciascun punto sperimentale è il risultato della media di quattro misure relative a quattro diverse orientazioni del campione in cavità. Le barre d'errore corrispondono ad una deviazione standard.

La prima lettura EPR è stata effettuata circa 22 h dopo l'irraggiamento del campione, effettuato a Catania. La Figura 5.6 mostra una riduzione graduale del segnale, che rimane pressoché costante dopo circa 300 h. Si osserva una diminuzione complessiva del 20%.

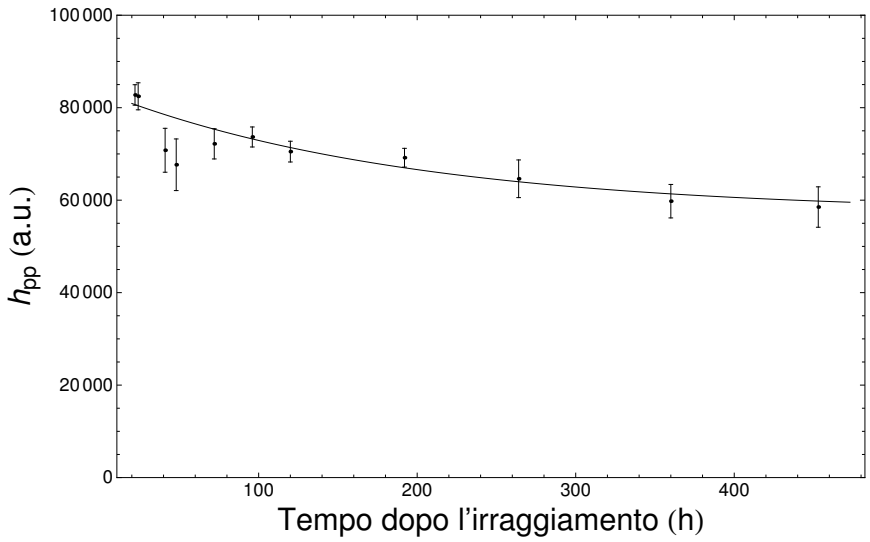

Figura 5.6: Valori dell'ampiezza picco-picco del segnale EPR al crescere del tempo trascorso dall'irraggiamento per un campione di vetro da orologio irradiato con protoni da 62 MeV a 105 Gy. Le barre d'errore corrispondono ad 1 S.D.

I dati sperimentali sono stati sottoposti a fit con la curva esponenziale a tre parametri:

$$h_{pp} = p_1 + p_2 \mathrm{e}^{-t/p_3}.$$

Con p_1, p_2 e p_3 parametri del fit. Osserviamo che p_3 ŕappresenta il tempo caratteristico di decrescita del segnale dopo l'irraggiamento.

La procedura di fitting pesato ha prodotto i seguenti valori per i parametri della curva:

$p_1 = (57 \pm 7) \times 10^3$ a.u.

$p_2 = (26 \pm 6) \times 10^3$ a.u.

$p_3 = (1.9 \pm 1.1) \times 10^2$ h.

La curva di best fit è riportata in Figura 5.6.

La presenza del fading può essere uno svantaggio nell'uso del materiale in esame come dosimetro d'emergenza nel contesto della dosimetria accidentale. La conoscenza dell'andamento del segnale EPR dopo l'irraggiamento permette la correzione dei risultati delle misure EPR per il fading, ma in una circostanza d'emergenza non è detto che si possa disporre in tempi brevi di queste informazioni e assumere che tutti i vetri da orologio abbiano esattamente lo stesso comportamento nel tempo sarebbe azzardato. In ogni caso, però, se la valutazione della dose avviene dopo circa 300 h si può aggirare il problema del fading, che sarà ormai trascurabile. Tutte le misure utilizzate per studiare la risposta alla dose del segnale EPR radioindotto sono state registrate più di 300 h dopo l'irraggiamento.

Studio della risposta alla dose

Il comportamento del segnale EPR di strisce di vetro irradiato a protoni da 62 MeV in risposta alla dose di irraggiamento è stato studiato nel range 1-20 Gy.

In una prima fase degli esperimenti eseguiti con spettroscopia EPR, gli spettri sono stati registrati puntando sull'amplificazione del rapporto segnale/rumore e quindi adottando il primo set di parametri di acquisizione, indicato in Figura 5.7. Quest'ultima mostra gli spettri EPR di un campione irradiato a protoni a 8 Gy a), e di un campione non irradiato b).

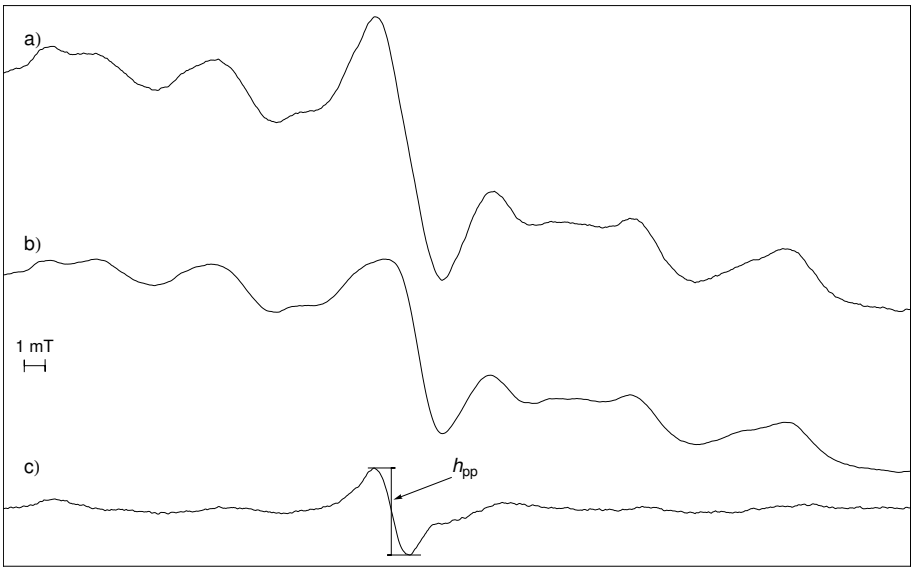

Figura 5.7: a) Spettro EPR di un campione di vetro da orologio irradiato con protoni da 62 MeV a 8 Gy; b) Spettro EPR di un campione non irradiato (spettro di zero dose); c) Spettro differenza tra lo spettro a) e lo spettro di 0 dose opportunamente modellizzato. Per maggiori dettagli sulla costruzione di quest'ultimo si rimanda al testo. I tre spettri sono riportati in un intervallo di 50 mT.

Al fine di eliminare il contributo del segnale di fondo dal segnale dei campioni irradiati, è stata sviluppata una procedura di analisi che comporta:

1. la modellizzazione del segnale di fondo di un campione non irradiato, ottenuta attraverso la media di 8 spettri acquisiti per 8 orientazioni del campione non irradiato all'interno della cavità, in modo da tenere conto della dipendenza del segnale EPR da questa orientazione ;

2. la sottrazione di questo modello di "spettro di zero dose" dagli spettri dei campioni irradiati.

Lo spettro "differenza" così ottenuto (Figura 5.7c) si può attribuire all'irraggiamento e la sua ampiezza picco-picco può essere utilizzata per ricavare informazioni sulla dose di irraggiamento.

Per ciascun campione irradiato sono stati acquisiti 4 spettri per 4 distinte orientazioni del campione in cavità (differenti di 90° l'una dall'altra) e lo spettro "differenza" (Figura 5.7c), sopra definito, è stato quindi ricavato per ciascuna delle 4 orientazioni. Il valore medio, h_{pp}, delle ampiezze picco-picco di questi 4 spettri differenza è stato poi normalizzato alla massa del corrispondente campione irradiato per tenere conto delle diverse masse dei vari campioni: $h_r = h_{pp}/m$. I valori ottenuti per h_r e le relative deviazioni standard sono stati utilizzati per le successive valutazioni dosimetriche e da qui in avanti come ampiezza del segnale radioindotto si intenderà proprio il valore di h_r.

La Figura 5.8 mostra la curva di calibrazione costruita come valore di h_r in funzione della dose di irraggiamento nel range 1-20 Gy. Le barre di errore corrispondono ad una deviazione standard.

Osserviamo che l'ampiezza del segnale radioindotto cresce quadraticamente con la dose, come conferma l'elaborazione dei dati tramite fit con la curva quadratica di equazione:

$$h_r = a + b\,D + c\,D^2 \tag{5.1}$$

dove D indica la dose e a, b e c sono i parametri del fit. In Figura 5.8 è riportata la curva di best fit; in Tabella 5.1 il valore del coefficiente di correlazione indica che la curva ottenuta descrive bene l'andamento sperimentale.

I valori dei parametri ottenuti dal fit sono stati utilizzati per stimare i limiti di rivelazione raggiungibili tramite l'uso di questa curva di taratura. Si è proceduto alla valutazione della minima dose rivelabile (Lowest Detectable Dose, LDD) ricavata come quel valore di dose di irraggiamento che dà luogo ad un segnale EPR uguale al valore medio del segnale EPR di campioni non

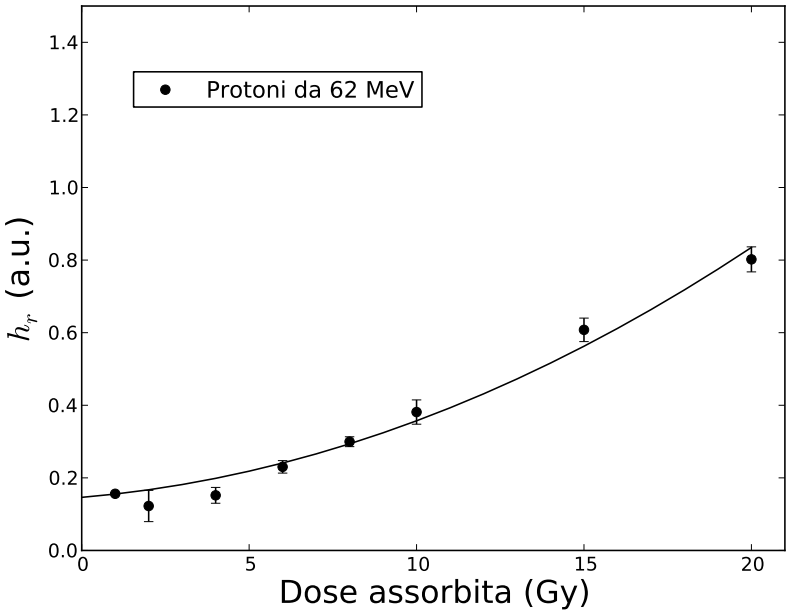

Figura 5.8: Andamento dell'ampiezza del segnale EPR radioindotto, h_r, in funzione della dose di irraggiamento a protoni da 62 MeV, nel range 1-20 Gy. Le misure riportate sono state ricavate utilizzando il primo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Primo	$h_r = a + b\,D + c\,D^2$	$a = (0.102 \pm 0.004)$ $b = (5.4 \pm 2.8) \times 10^{-3}$ $c = (9.3 \pm 1.8) \times 10^{-4}$	$R^2 = 0.99785$

Tabella 5.1: Risultati del fit quadratico effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.8.

irradiati maggiorato di tre deviazioni standard [79, 80]. A tale scopo sono stati misurati i segnali EPR di tre campioni non irradiati ed è stato loro sottratto il segnale di zero dose modellizzato. Il valore della LDD è stato ricavato dalla risoluzione dell'equazione di secondo grado 5.1, dove i valori di a, b e c sono quelli ottenuti dal fit e come valore di h_r si è considerato il valore medio degli h_r ottenuti per i tre campioni non irradiati più tre volte la relativa deviazione standard. Nel caso di vetri da orologio irradiati a protoni da 62 MeV è stata stimata una LDD di circa 5.6 Gy. Un tale valore di minima dose rivelabile costituisce una limitazione alle applicazioni del materiale in esame per valutazioni di dosimetria accidentale. Si è allora cercato di individuare un modo per ridurre la LDD variando la procedura di acquisizione e analisi del segnale EPR.

In particolare è stata riconsiderata la dipendenza dello spettro EPR dai parametri sperimentali di ampiezza di modulazione e potenza a microonde. Il primo set di parametri di acquisizione adottato soddisfa la richiesta di un alto rapporto segnale/rumore però comporta una certa perdita di dettagli nella forma degli spettri (si veda Figura 5.4) e non permette di apprezzare in pieno le variazioni negli spettri EPR al variare della dose, soprattutto per bassi valori di dose. Di conseguenza la discriminazione del segnale radioindotto da quello di fondo risulta meno accurata, questa è la ragione per cui la curva di risposta alla dose (Figura 5.8) è quasi costante sotto i 6 Gy. Non potendo apprezzare variazioni del segnale al di sotto di tale soglia, la minima dose rivelabile non può essere inferiore ai 5-6 Gy, coerentemente con il valore di LDD ottenuto.

Per superare questo limite abbiamo riacquisito gli spettri EPR cercando di assicurarci, questa volta, una maggiore accuratezza nella sottrazione del contributo del segnale di fondo dal segnale dei campioni irradiati. Per tale motivo si è scelto di adottare il secondo set di parametri di acquisizione (indicato in Figura 5.9) che, essendo caratterizzato da valori più bassi di potenza e ampiezza di modulazione, permette una maggiore risoluzione spettrale.

La Figura 5.9 mostra la curva di calibrazione ottenuta con questi nuovi parametri di acquisizione nel range 1-20 Gy. Si osserva ancora una risposta alla dose quadratica nell'intervallo di dose considerato; la Tabella 5.2 riporta i risultati del fit quadratico con la funzione di equazione 5.1.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,D + c\,D^2$	$a = (0.024 \pm 0.015)$ $b = (0.037 \pm 0.006)$ $c = (-6 \pm 3) \times 10^{-4}$	$R^2 = 0.98742$

Tabella 5.2: Risultati del fit quadratico effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.9.

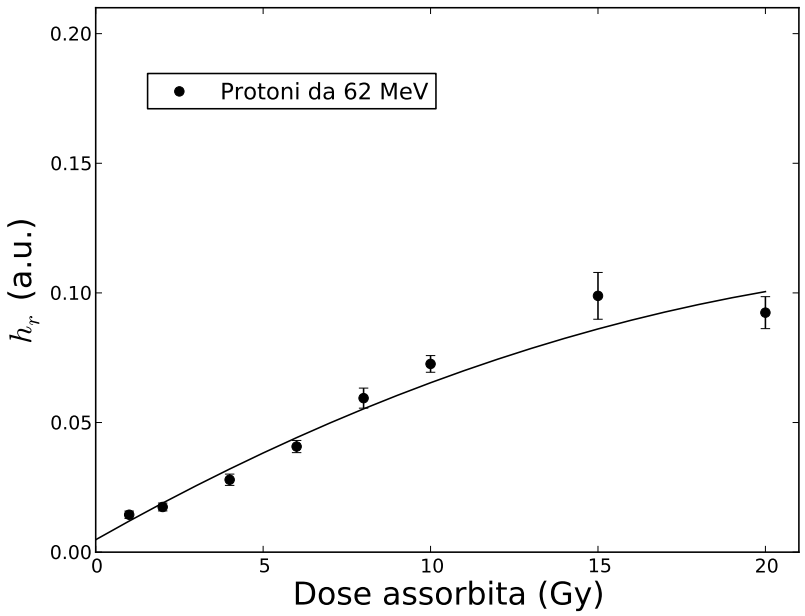

Figura 5.9: Andamento dell'ampiezza del segnale EPR radioindotto, h_r, in funzione della dose di irraggiamento a protoni da 62 MeV, nel range 1-20 Gy. Le misure riportate sono state ricavate utilizzando il secondo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

Se si riduce l'intervallo di osservazione a 1-10 Gy, di particolare interesse per la risposta in caso di emergenza radiologica, i dati sperimentali seguono chiaramente un andamento lineare (Figura 5.10); inoltre la retta di best fit tende a 0 quando la dose tende a zero (Tabella 5.3).

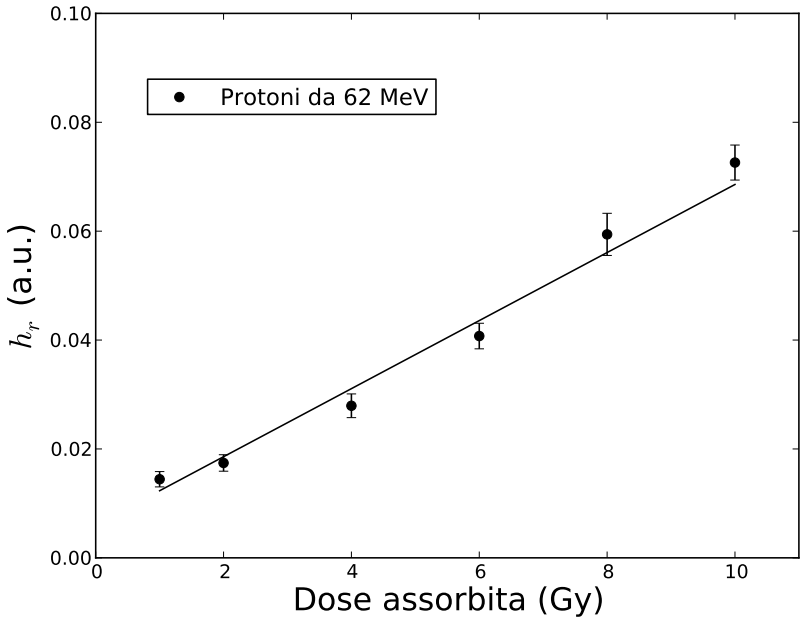

Figura 5.10: Andamento dell'ampiezza del segnale EPR radioindotto in funzione della dose di irraggiamento a protoni da 62 MeV, nell'intervallo ridotto 1-10 Gy. Le misure riportate sono relative a spettri registrati con il secondo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la retta di best fit.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,D$	$a = (0.030 \pm 0.009)$ $b = (0.031 \pm 0.002)$	$R^2 = 0.98688$

Tabella 5.3: Risultati del fit lineare effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.10.

Utilizzando, come nella precedente valutazione, i valori dei parametri del fit riportati in Tabella 5.3 questa volta si ricava un valore di minima dose rivelabile di circa 1 Gy.

5.1.4 Segnale EPR indotto dai fotoni

Segnale EPR radioindotto

Campioni di vetro da orologio sono stati esposti a fotoni prodotti da acceleratore lineare a 6MV, nell'intervallo di dose 1-20 Gy. In Figura 5.11 sono riportati gli spettri EPR di due campioni di vetro d'orologio: a) irradiato con fotoni da 6MV a 8 Gy e b) non irradiato. Il segnale radioindotto dai fotoni si trova anch'esso nella ragione spettroscopica $g \approx 2$ ed ha forma analoga a quello osservato nel caso di irraggiamento a protoni. Anche in questo caso, gli spettri sono stati inizialmente registrati utilizzando il primo set di parametri di acquisizione, specificato in Figura 5.11, per amplificare il rapporto S/R.

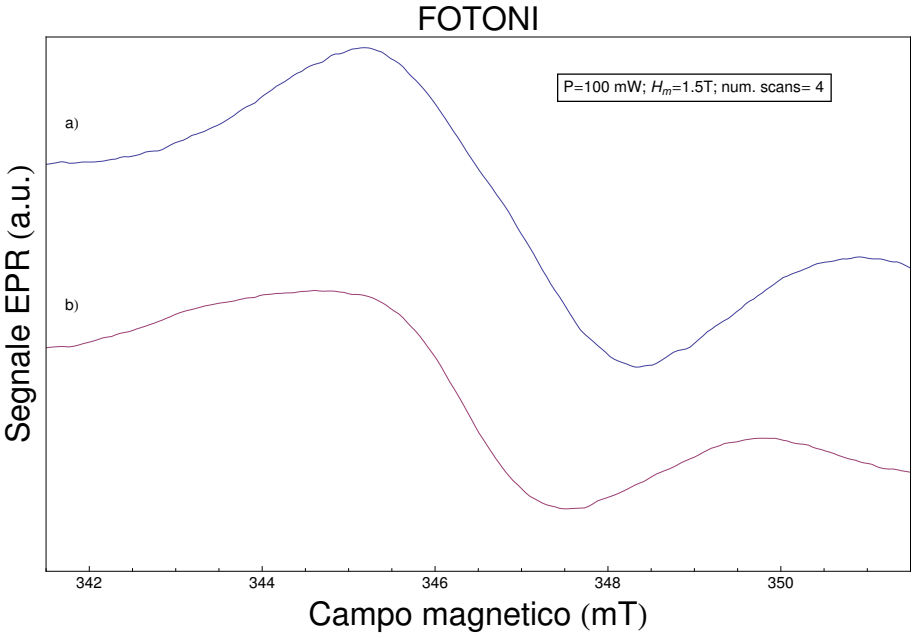

Figura 5.11: a) Spettro EPR di un campione di vetro da orologio irradiato con fotoni a 8 Gy; b) Spettro EPR di un campione non irradiato (spettro di 0 dose). I due spettri sono riportati in un intervallo di campo magnetico di 10 mT.

Analisi di stabilità del segnale EPR radioindotto

È stata analizzata la stabilità del segnale EPR radiosensibile monitorando le variazioni nel tempo della sua ampiezza picco-picco nel corso di una settimana dopo l'irraggiamento. La Figura 5.12 mostra i dati ottenuti per un campione di vetro irradiato con fotoni a 20 Gy. Ogni punto sperimentale è la media delle ampiezze picco-picco degli spettri di 3 campioni, ciascuno letto quattro volte per quattro diverse orientazioni del campione in cavità. Nelle prime ore

dopo l'esposizione il segnale comincia a diminuire. Dopo circa 200 h continua a ridursi ma molto più lentamente. Nel corso di una settimana si registra una perdita complessiva di circa il 15%.

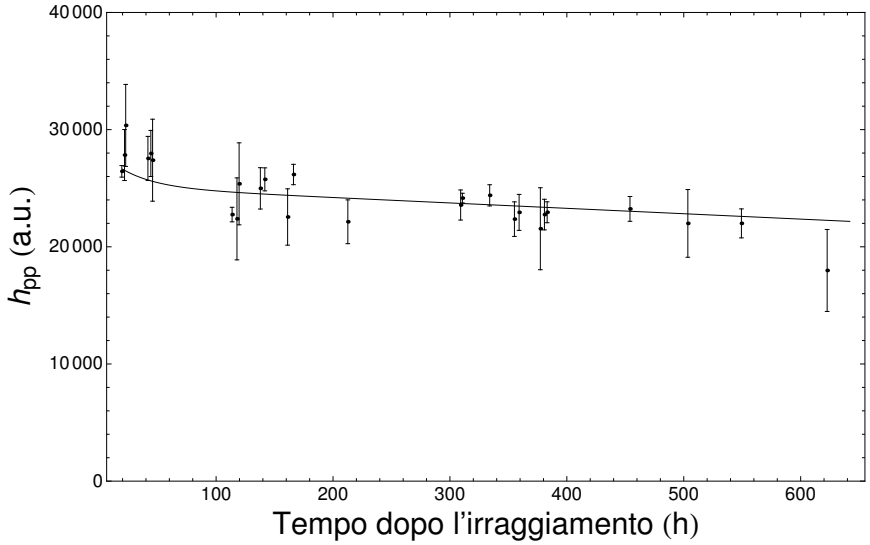

Figura 5.12: Andamento dell'ampiezza picco-picco del segnale EPR radioindotto in funzione del tempo dopo l'irraggiamento, per campioni esposti a fotoni alla dose di 20 Gy. Ciascun punto sperimentale è la media dei risultati ottenuti per tre campioni, ciascuno dei quali è stato letto quattro volte, per quattro diverse orientazioni del campione in cavità.

I dati sperimentali sono stati elaborati con una procedura di fit pesato utilizzando la curva di equazione:

$$Ampiezza\ picco-picco\ del\ segnale\ EPR = a + bt + c\mathrm{e}^{-t/d}.$$

La procedura di fitting pesato ha prodotto i seguenti valori per i parametri della curva di best fit che compare in Figura 5.12:

$a = (2.51 \pm 0.10) \times 10^4$ a.u.

$b = (-5 \pm 3)$ a.u.

$c = (3 \pm 5) \times 10^3$.

$d = (3 \pm 8) \times 10$ h.

Anche in questo caso, per effettuare valutazioni di dose assorbita è preferibile fare misure 200 h dopo l'esposizione. Tutte le misure eseguite per lo studio della risposta alla dose sono state realizzate 200 h dopo l'irraggiamento.

Studio della risposta alla dose

Gli spettri EPR di vetri da orologio irradiati con fotoni da 6MV nell'intervallo di dose tra 1 Gy e 20 Gy sono stati registrati per studiare la risposta in funzione della dose. Per eliminare il contributo allo spettro dovuto al segnale di fondo abbiamo applicato la procedura di sottrazione del segnale di zero dose come descritto nel caso di vetri irradiati a protoni (si veda paragrafo precedente). Le nostre valutazioni dosimetriche sono quindi state effettuate sugli spettri differenza. In particolare, come parametro spettrale dipendente dalla dose è stata considerata per ogni campione irradiato la media delle l'ampiezze picco-picco, h_r, degli spettri differenza ricavati per 4 orientazioni del campione in cavità e normalizzati alla massa del relativo campione irradiato. La Figura 5.13 mostra i valori di h_r, così ricavati, in funzione della dose di irraggiamento tra 1 Gy e 20 Gy. Le barre d'errore corrispondono ad una deviazione standard.

Anche in questo caso i dati sperimentali ottenuti con il primo set di parametri di acquisizione, sono poco dipendenti dalla dose per basse dosi ($<$ 6 Gy).

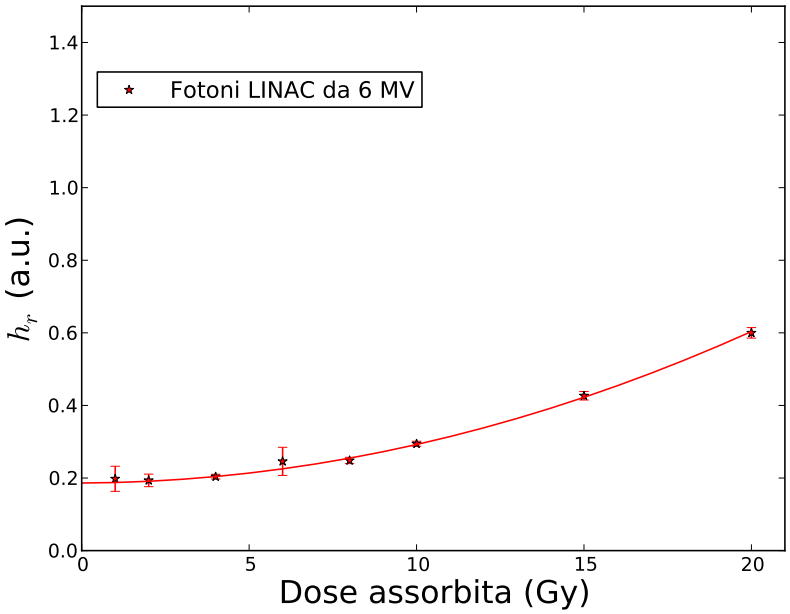

Figura 5.13: Andamento dell'ampiezza h_r del segnale EPR radioindotto, già corretto per la zero dose, in funzione della dose di irraggiamento a fotoni nel range 1-20 Gy. Le misure riportate sono state ricavate utilizzando il primo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

I dati raccolti sono stati sottoposti a fit quadratico. La curva di best fit

ottenuta costituisce una buona descrizione dell'andamento dei dati sperimentali, come mostrano la Figura 5.13 e il coefficiente di correlazione riportato in Tabella 5.4.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Primo	$h_r = a + b\,D + c\,D^2$	$a = (0.130 \pm 0.005)$ $b = (0.2 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ $c = (7.1 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$R^2 = 0.99855$

Tabella 5.4: Risultati del fit quadratico effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.13.

Il valore della minima dose rivelabile può essere ottenuto dall'equazione della curva di best fit utilizzando come h_r il valore di h_r medio per 3 campioni non irradiati maggiorato di tre volte la relativa deviazione standard. Questo calcolo ci restituisce un valore di LDD di 8.4 Gy. Come nel caso di irraggiamenti a protoni, per ridurre il valore di LDD, abbiamo riacquisito gli spettri dei campioni irradiati utilizzando il secondo set di parametri di acquisizione che permette una discriminazione più precisa del segnale radioindotto da quello di zero dose. La nuova curva di calibrazione, costruita sempre come h_r *vs* dose è riportata in Figura 5.14 e i risultati del fit con curva quadratica si trovano in Tabella 5.5.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,D + c\,D^2$	$a = (0.006 \pm 0.005)$ $b = (0.045 \pm 0.003)$ $c = (-8.7 \pm 1.7) \times 10^{-4}$	$R^2 = 0.99918$

Tabella 5.5: Risultati del fit quadratico effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.14.

Nell'intervallo ridotto 1-10 Gy (Figura 5.15) la risposta alla dose ha andamento lineare con intercetta compatibile con lo 0. La Tabella 5.6 riporta i risultati del fit lineare dei dati acquisiti nell'intervallo 1-10 Gy.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,D$	$a = (0.013 \pm 0.005)$ $b = (0.039 \pm 0.002)$	$R^2 = 0.99790$

Tabella 5.6: Risultati del fit lineare effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.15.

Utilizzando l'equazione della retta di best fit ottenuta si ricava nel caso di irraggiamento a fotoni un valore di minima dose rivelabile di 1.3 Gy.

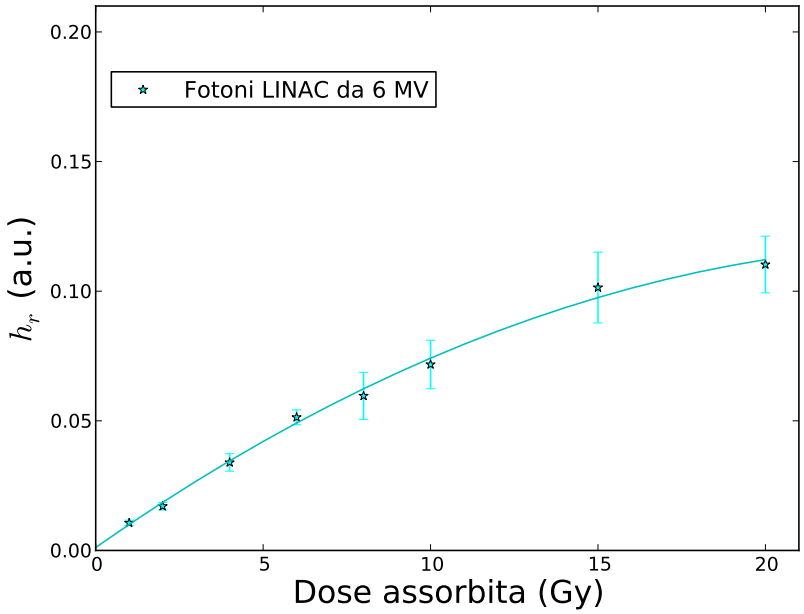

Figura 5.14: Andamento dell'ampiezza h_r del segnale EPR radioindotto, già corretto per la zero dose, in funzione della dose di irraggiamento a fotoni nel range 1-20 Gy. Le misure riportate sono relative a spettri registrati con il secondo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

Anche in questo caso i nuovi parametri di acquisizione, sebbene comportino tempi di acquisizione più lunghi, permettono di abbassare il limite di rivelazione.

5.1.5 Segnale EPR indotto dagli elettroni

Segnale EPR radioindotto

Vetri da orologio del tipo considerato nella presente indagine sperimentale sono stati esposti ad elettroni da 10 MeV nell'intervallo di dosi 1 Gy-20 Gy. Le letture EPR dei campioni così irradiati hanno evidenziato un segnale EPR radioindotto per $g \approx 2$ dello stesso tipo già osservato nel caso di esposizione a protoni e a fotoni. Tutti gli spettri sono stati inizialmente acquisiti con il primo set di parametri di misura specificato in Figura 5.16.

Studio della risposta alla dose

Anche nel caso di irraggiamento ad elettroni, per costruire la curva di risposta alla dose, ad ogni spettro di campione irradiato è stato sottratto quello di zero

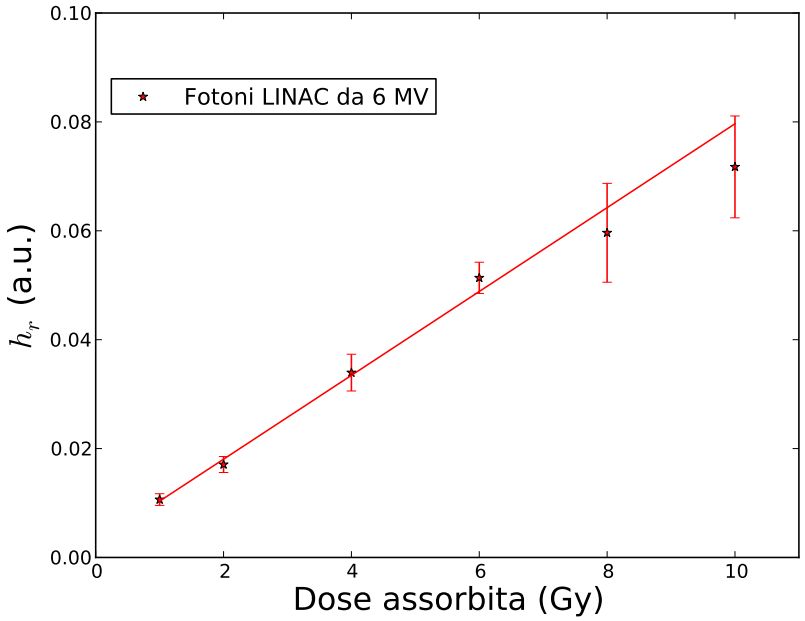

Figura 5.15: Andamento dell'ampiezza h_r del segnale EPR radioindotto, già corretto per la zero dose, in funzione della dose di irraggiamento a fotoni nell'intervallo ridotto 1-10 Gy. Le misure riportate sono relative a spettri registrati con il secondo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la retta di best fit.

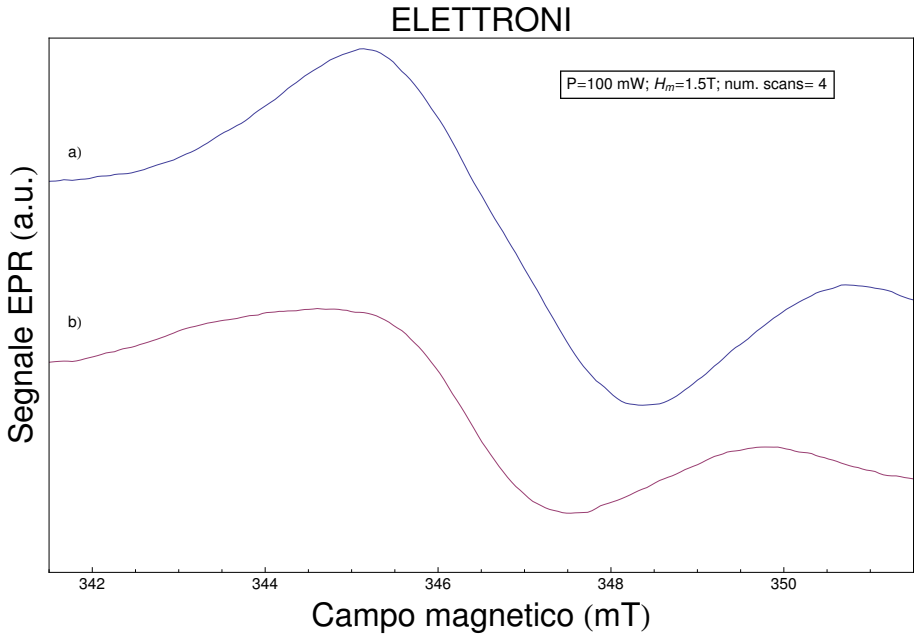

Figura 5.16: a) Spettro EPR di un campione di vetro da orologio irradiato con elettroni da 10 MeV a 8 Gy; b) Spettro EPR di un campione non irradiato (spettro di 0 dose). I due spettri sono riportati in un intervallo di campo magnetico di 10 mT.

dose opportunamente modellizzato (per maggiori dettagli si veda il paragrafo sulla risposta a protoni); come parametro spettrale dipendente dalla dose è stata utilizzata l'ampiezza picco-picco dello spettro differenza normalizzato alla massa del campione e mediato su quattro diverse orientazioni in cavità, h_r. In Figura 5.17 si può osservare l'andamento di h_r *vs* dose di irraggiamento.

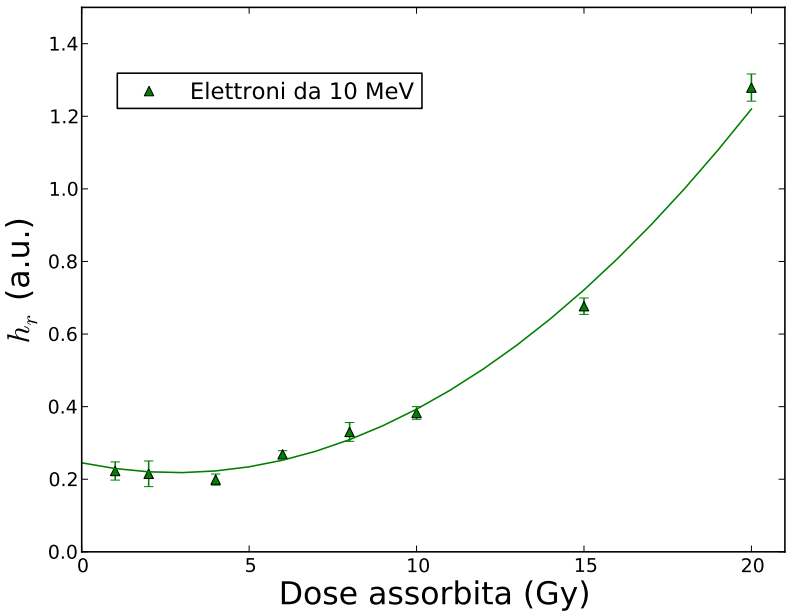

Figura 5.17: Andamento dell'ampiezza h_r del segnale EPR radioindotto, già corretto per la zero dose, in funzione della dose di irraggiamento ad elettroni da 10 MeV nell'intervallo 1-20 Gy. Le misure riportate sono state ricavate utilizzando il primo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

I punti sperimentali sono stati sottoposti a fit quadratico e i risultati del fit sono presentati in Tabella 5.7.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Primo	$h_r = a + b\,D + c\,D^2$	$a = (0.172 \pm 0.025)$ $b = (-13 \pm 6) \times 10^{-3}$ $c = (2.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$R^2 = 0.99052$

Tabella 5.7: Risultati del fit quadratico effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.17.

Procedendo come descritto nei precedenti paragrafi, le misure EPR effettuate con i valori dei parametri di acquisizione inizialmente fissati permettono di ottenere un valore di LDD relativamente alto, di circa 6.4 Gy. Tuttavia, anche in questo caso, l'adozione del secondo set di parametri di acquisizione per

la rilettura degli spettri EPR ha permesso una maggiore risoluzione spettrale e quindi un'aumento di accuratezza nella sottrazione del segnale di fondo con un conseguente abbassamento del limite di rivelazione. La Figura 5.18 mostra la curva di calibrazione h_r *vs* dose di irraggiamento costruita a partire dagli spettri riacquisiti e in Tabella 5.8 si trovano i risutati del fit quadratico dei punti sperimentali di Figura 5.18.

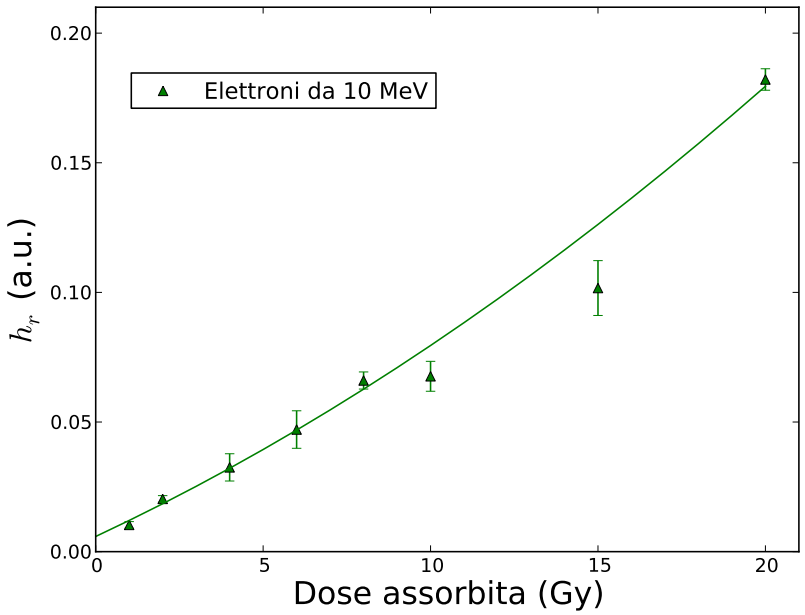

Figura 5.18: Andamento dell'ampiezza h_r del segnale EPR radioindotto, già corretto per la zero dose, in funzione della dose di irraggiamento ad elettroni da 10 MeV nel range 1-20 Gy. Le misure riportate sono relative a spettri registrati con il secondo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,D + c\,D^2$	$a = (0.029 \pm 0.013)$ $b = (0.030 \pm 0.006)$ $c = (7 \pm 3) \times 10^{-4}$	$R^2 = 0.99627$

Tabella 5.8: Risultati del fit quadratico effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.18.

Nell'intervallo di dose sotto i 10 Gy l'andamento sperimentale è lineare e tende a 0 al tendere della dose a 0 (si vedano la Figura 5.19 e la Tabella 5.9).

Utilizzando i valori dei parametri ottenuti dal fit lineare, l'equazione di best fit ci permette di ricavare un valore di minima dose rivelabile di circa 1 Gy.

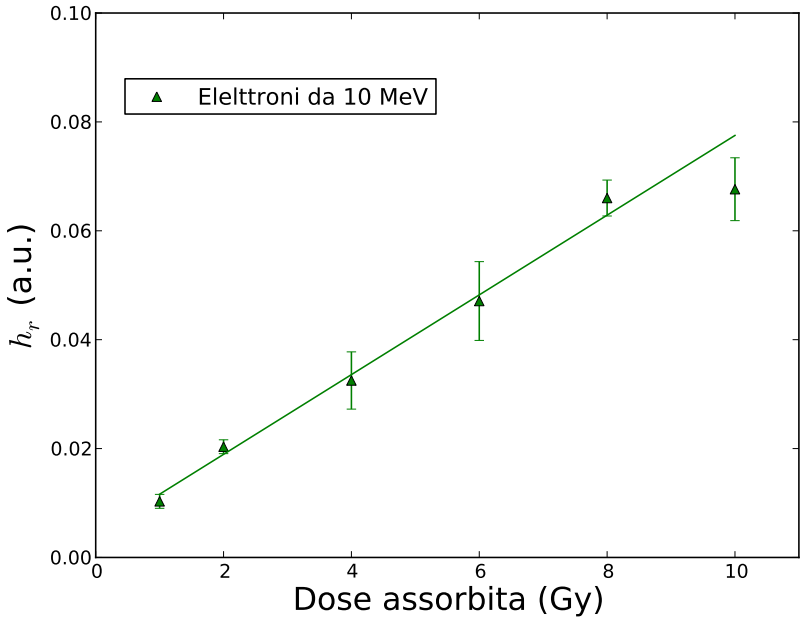

Figura 5.19: Andamento dell'intensità del segnale EPR radioindotto in funzione della dose di irraggiamento ad elettroni da 10 MeV nell'intervallo ridotto 1-10 Gy. I dati riportati sono relativi a spettri registrati con il secondo set di parametri di acquisizione. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la retta di best fit.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,D$	$a = (0.021 \pm 0.008)$ $b = (0.037 \pm 0.002)$	$R^2 = 0.99317$

Tabella 5.9: Risultati del fit lineare effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.19.

5.1.6 Segnale EPR indotto dai neutroni

Segnale EPR radioindotto

Tenuto conto dei risultati ottenuti nel caso di irraggiamenti a protoni, fotoni ed elettroni, gli spettri EPR dei campioni irradiati a neutroni sono stati registrati adottando direttamente il secondo set di parametri di acquisizione (specificato in Figura 5.20) che ha permesso nei casi già esaminati un'accurata sottrazione del segnale di zero dose dal segnale dei campioni irradiati.

L'irraggiamento a neutroni dà luogo ad un segnale EPR (Figura 5.20) nella regione spettroscopica $g \approx 2$ dello stesso tipo osservato con le altre tipologie di radiazioni ionizzanti.

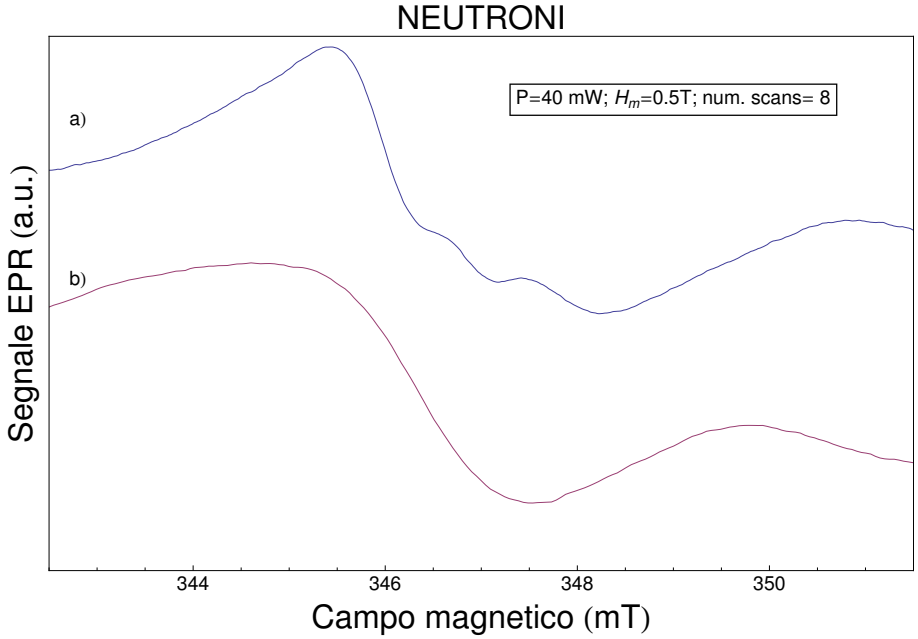

Figura 5.20: a) Spettro EPR di un campione di vetro da orologio irradiato con un fascio di neutroni di fluenza pari a 250 $cm^2 s^{-1}$; b) Spettro EPR di un campione non irradiato (spettro di zero dose). I due spettri sono riportati in un intervallo di campo magnetico di 9 mT

Analisi di stabilità del segnale EPR radioindotto

È stata analizzata la stabilità del segnale EPR radioindotto monitorando l'ampiezza picco-picco di quest'ultimo per un periodo di 3500 h (circa 5 mesi). Tale analisi ci ha permesso di osservare una diminuzione inizialmente più rapida del segnale (Figura 5.21) che ha raggiunto una certa stabilità dopo quasi 1000 h e si è ridotto di quasi il 30% in circa 5 mesi. Ciascuno dei punti sperimentali riportati in Figura 5.21 è la media dei risultati ottenuti per tre campioni di vetro da orologio. Per ognuno dei tre campioni sono stati acquisiti quattro spettri relativi ciascuno ad una diversa orientazione del campione in cavità. Le barre d'errore rappresentano una deviazione standard.

L'andamento dei dati sperimentali è stato sottoposto a fit con la curva esponenziale a tre parametri:

$$h_{pp} = p_1 + p_2 \mathrm{e}^{-t/p_3}.$$

La procedura di fitting pesato ha prodotto i seguenti valori per i parametri della curva:

$p_1 = (95 \pm 5)$ a.u.

$p_2 = (35 \pm 5)$ a.u.

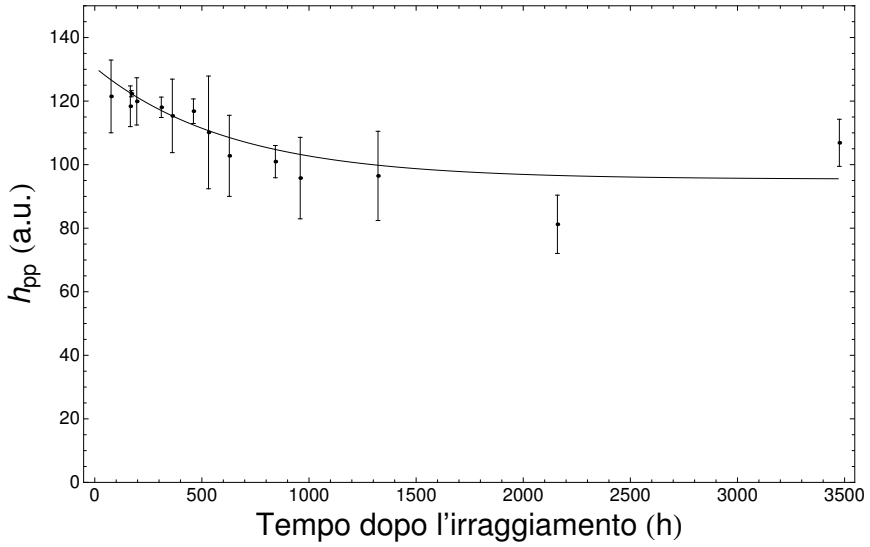

Figura 5.21: Andamento dell'ampiezza picco-picco del segnale EPR radioindotto dai neutroni in funzione del tempo dopo l'irraggiamento. Ciascun punto sperimentale è la media dei risultati ottenuti per tre campioni, ciascuno dei quali è stato letto quattro volte, per quattro diverse orientazioni del campione in cavità.

$p_3 = (6 \pm 2) \times 10^2$ h.

La curva di best fit è riportata in Figura 5.21.

Studio della risposta alla fluenza neutronica

Per valutare la sensibilità del materiale in esame ai neutroni è stata costruita la curva di calibrazione come ampiezza picco-picco (hr) del segnale radioindotto normalizzato alla massa e corretto per il segnale di zero dose *vs* la fluenza neutronica (Figura 5.22). L'andamento dei dati sperimentali è lineare nell'intervallo di fluenza investigato come confermano i risultati del fit lineare mostrati in Tabella 5.10.

Set di parametri di acquisizione	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
Secondo	$h_r = a + b\,fluenza$	$a = (0.09 \pm 0.10)$ $b = (0.043 \pm 0.005)$	$R^2 = 0.93493$

Tabella 5.10: Risultati del fit lineare effettuato sui punti sperimentali di Figura 5.22.

Utilizzando l'equazione della retta di best fit mostrata in Figura 5.22 abbiamo potuto stimare un valore di minima fluenza rivelabile di circa 5×10^{10} cm^2 s^{-1}. Un tale valore corrisponde ad una dose assorbita dal tessuto molle di circa 0.06 Gy.

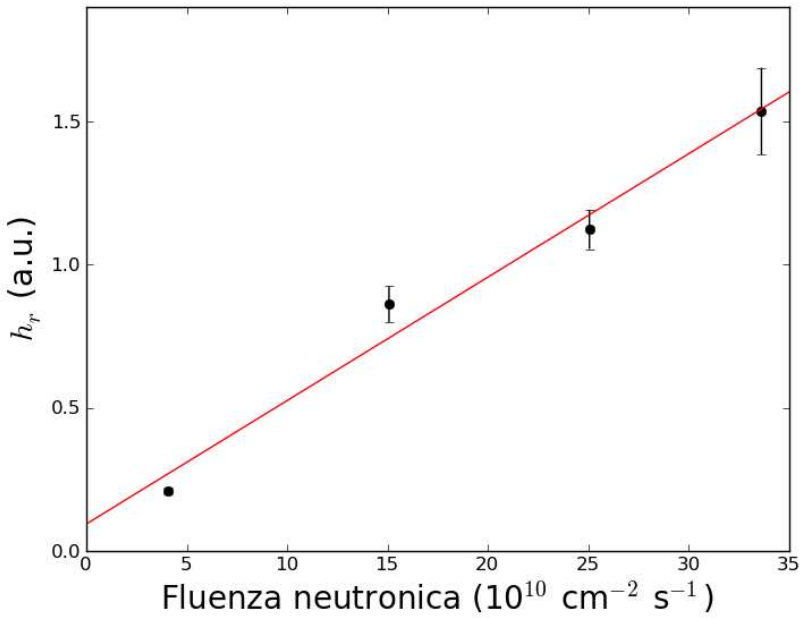

Figura 5.22: Andamento dell'intensità h_r del segnale EPR radioindotto, già corretto per la zero dose, in funzione della fluenza neutronica. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

5.1.7 Segnale EPR indotto dalla luce solare

Uno studio di adottabilità del vetro da orologi come materiale dosimetrico non può prescindere dalla valutazione di un eventuale effetto dell'esposizione alla luce solare. A tal fine abbiamo esposto dei campioni al sole per periodi variabili in modo da:

- verificare la presenza di un segnale EPR indotto dalla luce solare;
- studiarne l'andamento al crescere del tempo di esposizione

La Figura 5.23 permette un confronto tra lo spettro ESR di un campione di vetro non esposto ad alcun tipo di radiazione e quello di un campione esposto alla luce del sole per un periodo di 7 mesi: si può notare in quest'ultimo la comparsa di una nuova struttura *Sun Light Induced* (SLI).

Abbiamo misurato l'ampiezza picco picco di questo segnale, normalizzato sempre alla massa del campione, per campioni esposti alla luce solare per periodi crescenti di tempo (sino ad un massimo di 6 mesi) ed abbiamo ricavato la curva riportata in Figura 5.24. Ogni punto sperimentale è il risultato di una media su quattro campioni misurati, per ciascuno dei quali sono stati acquisiti quattro spettri per quattro orientazioni in cavità. Si può osservare una cresci-

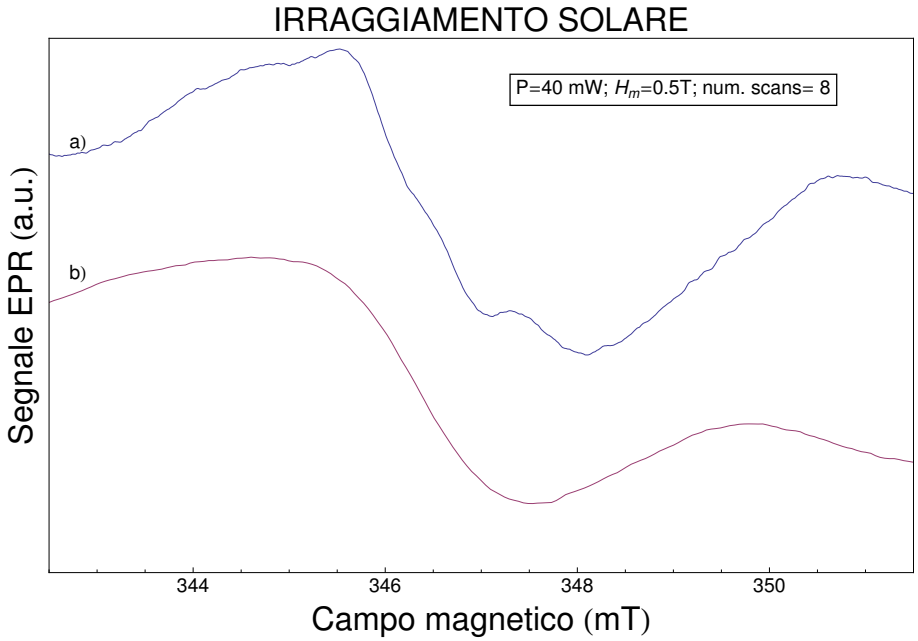

Figura 5.23: a) Spettro EPR di un campione di vetro da orologio esposto alla luce solare per 6 mesi; b) Spettro EPR di un campione non esposto ad alcun tipo di radiazione.

ta del segnale EPR SLI con una tendenza alla saturazione. Un fit pesato dei dati sperimentali permette di stimare l'inizio della saturazione dopo circa 18 settimane (si veda Tabella 5.11).

Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
$h_r = a \times (1 - \mathrm{e}^{-t/b})$	$a = (49 \pm 4) \times 10^{-3}$ $b = (9.0 \pm 1.5)$	$R^2 = 0.96577$

Tabella 5.11: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali della Figura 5.24.

Si noti che il segnale indotto dalla luce solare compare nella stessa regione spettroscopica di quelli indotti dalle radiazioni di vario potere ionizzante considerate. Tale circostanza da una parte fa sentire la necessità di trovare una tecnica di discriminazione tra i due tipi di segnali, dall'altra costituisce essa stessa un ostacolo alla suddetta discriminazione. Sono ancora in corso studi mirati ad isolare dai segnali EPR, registrati per campioni esposti sia a radiazione ionizzante che al sole, un parametro particolarmente sensibile alle dosi da radiazioni ionizzanti.

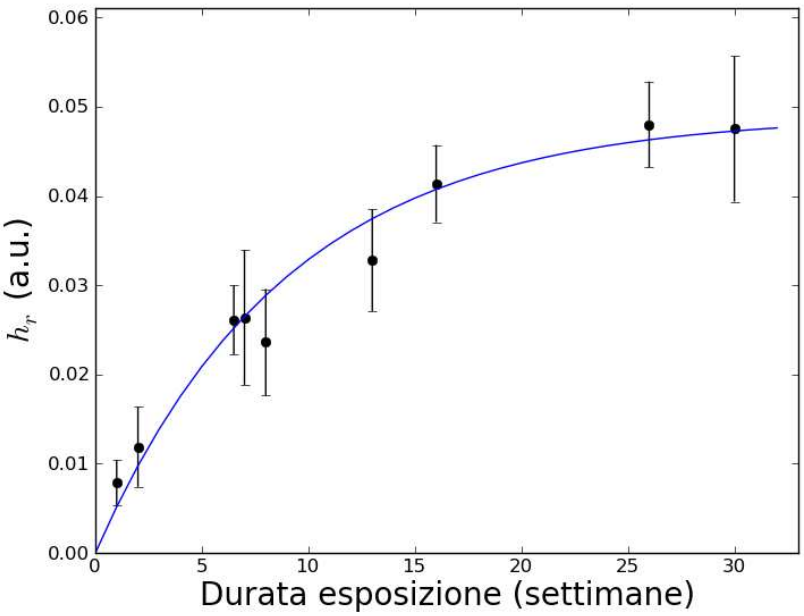

Figura 5.24: Andamento dell'ampiezza picco-picco del segnale EPR SLI normalizzato alla massa dei campioni, h_r, in funzione della durata dell'esposizione al sole. Le barre d'errore indicano una deviazione standard. La linea continua rappresenta la curva di best fit.

5.2 Misure di termoluminescenza

Parallelamente all'indagine EPR, è stato analizzato il segnale di termoluminescenza (TL) dei vetri da orologio irradiati con le suddette quattro tipologie di radiazione ionizzante (protoni, fotoni, elettroni, neutroni). Gli esperimenti eseguiti sono stati volti a far emergere le potenzialità dosimetriche del materiale in esame sfruttando le sue proprietà termoluminescenti.

Si è proceduto ad una valutazione delle glow curve (emissione TL in funzione della temperatura) dei campioni irradiati. Una volta individuato il segnale TL radioindotto ne è stato esaminato il fading e sono state costruite le curve di risposta alla dose di irraggiamento per i fasci considerati. È stata poi testata la procedura *Single Aliquot Regeneration* (SAR) su alcuni dei campioni irradiati per verificare la capacità di ricostruzione della dose assorbita tramite misure TL e per stimare i relativi limiti di rivelazione. In fine è stato studiato l'effetto dell'esposizione alla luce naturale del sole sulle glow curve dei vetri esposti.

5.2.1 Segnale TL indotto dai fotoni

Segnale TL radioindotto

Le glow curve dei vetri da orologio irradiati con fotoni LINAC da 6 MV, nell'intervallo 0.2 Gy-20 Gy, presentano un singolo picco centrato intorno a 230°C. In Figura 5.25 si possono osservare le glow curve di campioni di vetro da orologio irradiati a quattro valori di dose: 0.5 Gy, 1 Gy, 3 Gy, 5 Gy. Osserviamo come l'emissione TL cresce al crescere della dose di esposizione.

Poiché la lettura dell'emissione di termoluminescenza in funzione della temperatura è affetta da una certa quantità di rumore, si è pensato di ridurre l'effetto di tale rumore attraverso un'elaborazione dei dati registrati che prevede una media viaggiante di 21 punti per i 200 punti registrati. Questa procedura comporta in effetti una riduzione delle fluttuazioni del segnale, come si può vedere dalla Figura 5.26.

Per ogni glow curve registrata è stato calcolato il segnale TL (o risposta TL) come integrale della glow curve in una "Regione di Interesse" (*Region Of Interest*, ROI) centrata alla temperatura corrispondente al valore massimo della glow curve e larga 90 °C (60 canali). L'integrale è stato ricavato come somma dei conteggi registrati dal lettore TL nel range di temperatura 230°C ± 45°C. Il segnale integrato è stato normalizzato alla massa del campione. Come parametro dosimetrico per le successive considerazioni è stato adottato

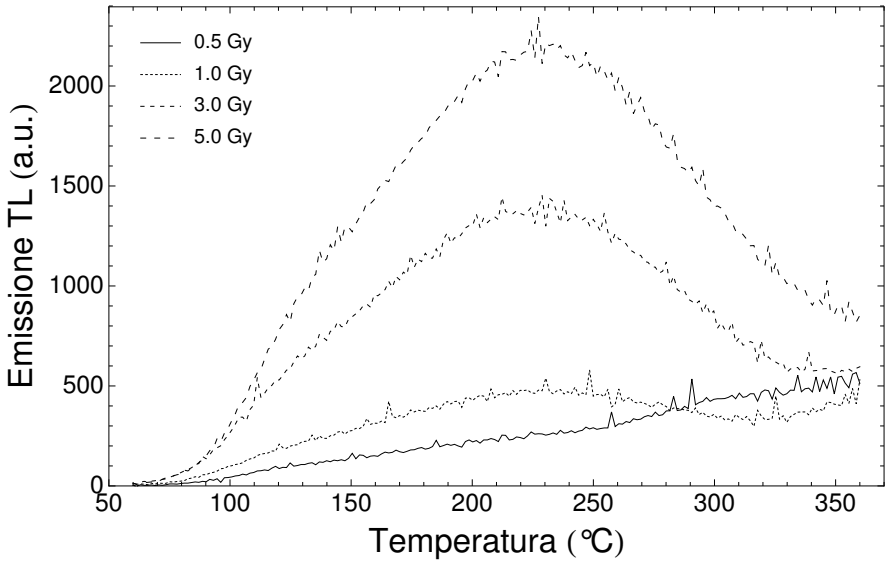

Figura 5.25: Glow curve di campioni di vetro irradiati con fotoni LINAC da 6 MV alle dosi di 0.5 Gy, 1.0 Gy, 3.0 Gy, 5.0 Gy.

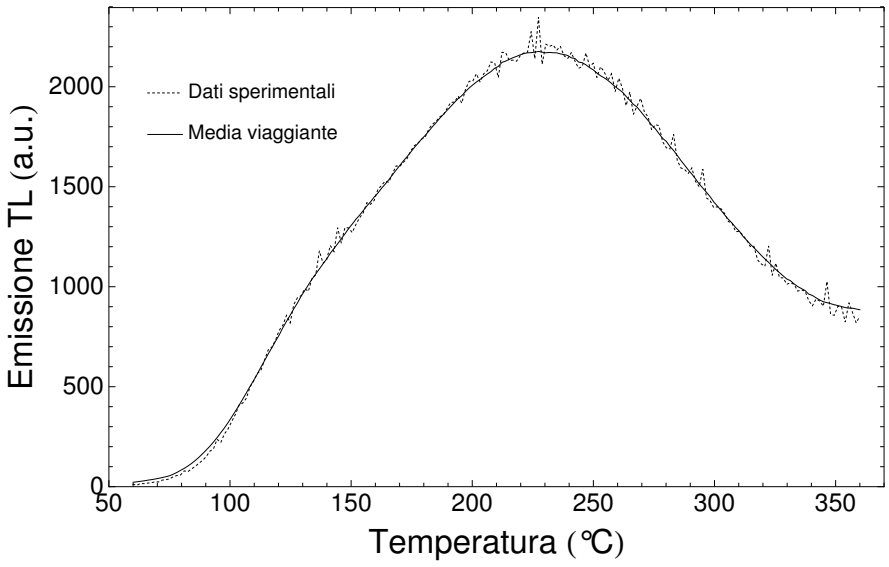

Figura 5.26: Glow curve di un campione di vetro da orologio irradiato con fotoni LINAC alla dose di 5 Gy. La linea tratteggiata è relativa ai dati sperimentali; la linea continua è ricavata da elaborazione dei dati sperimentali tramite la procedura di media viaggiante di 21 punti per i 200 acquisiti.

proprio questo segnale integrato e normalizzato alla massa del corrispondente campione.

Analisi di omogeneità

I campioni di vetro utilizzati per gli esperimenti condotti sono stati tagliati da dischi più grandi e differiscono tra loro in dimensione e massa. Per tale

ragione è stato effettuato un controllo sull'omogeneità della loro risposta TL, analizzando la dipendenza del segnale TL dalla massa dei campioni. Le Tabelle 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 mostrano alcuni dei risultati ottenuti con campioni tagliati a partire da dischi irradiati con un fascio di fotoni LINAC da 6 MV: nonostante una variazione in massa di circa un fattore 2, il segnale TL normalizzato alla massa è caratterizzato al più da un coefficiente di variazione dell'8% per dosi maggiori o uguali a 0.5 Gy. Risultati simili sono stati ottenuti per tutti i campioni irradiati, indipendentemente dalla dose. L'omogeneità osservata ci rassicura sull'adeguatezza della procedura di preparazione dei campioni adottata e sull'attendibilità dell'elaborazione dei segnali TL effettuata.

Campione	Massa (mg)	Segnale TL (a.u.)	Segnale TL/massa (a.u.)
A1	40.2	6524	162.289
A2	47.6	7965	167.332
A3	42.1	6477	153.848
A4	57.0	8226	144.316
A5	71.5	9942	139.049

Tabella 5.12: Risultati dell'analisi di omogeneità su campioni di vetro irradiati con fotoni a 0.5 Gy.

Campione	Massa (mg)	Segnale TL (a.u.)	Segnale TL/massa (a.u.)
A6	91.8	21898	238.54
A7	37.6	10438	277.606
A8	45.1	10932	242.395
A9	65.	15908	244.738
A10	63.2	16302	257.943

Tabella 5.13: Risultati dell'analisi di omogeneità su campioni di vetro irradiati con fotoni a 1 Gy.

Campione	Massa (mg)	Segnale TL (a.u.)	Segnale TL/massa (a.u.)
A15	95.7	97079	1014.41
A16	74.7	76055	1018.14
A17	68.8	70332	1022.27
A18	50.8	53347	1050.14

Tabella 5.14: Risultati dell'analisi di omogeneità su campioni di vetro irradiati con fotoni a 4 Gy.

Analisi di stabilità del segnale TL radioindotto

È stato studiato l'andamento temporale del segnale TL (integrale della glow curve nel range di temperatura 230°C ± 45°C), normalizzato alla massa, per

Campione	Massa (mg)	Segnale TL (a.u.)	Segnale TL/massa (a.u.)
A24	71.9	169828	2362.
A25	107.	251827	2353.52
A26	38.2	97065	2540.97
A27	56.6	132668	2343.96

Tabella 5.15: Risultati dell'analisi di omogeneità su campioni di vetro irradiati con fotoni a 10 Gy.

campioni irradiati con fotoni alle dosi di 2 Gy e 5 Gy. La principale riduzione del segnale è stata osservata nelle prime 25 h dopo l'irraggiamento e si aggira intorno al 25% del segnale iniziale. Per tempi successivi il segnale rimane pressochè costante anche dopo una settimana. Le Figure 5.27 e 5.28 mostrano come cambia in funzione del tempo di immagazzinamento il segnale TL medio di campioni irradiati rispettivamente a 2 Gy e a 5 Gy. Per ciascun valore di dose sono stati esaminati tre campioni. Oltre all'andamento sperimentale si può osservare la curva di best fit ottenuta tramite procedura di fit pesato utilizzando la funzione

$$Segnale\,TL \;=\; a + b\mathrm{e}^{-t/c}$$

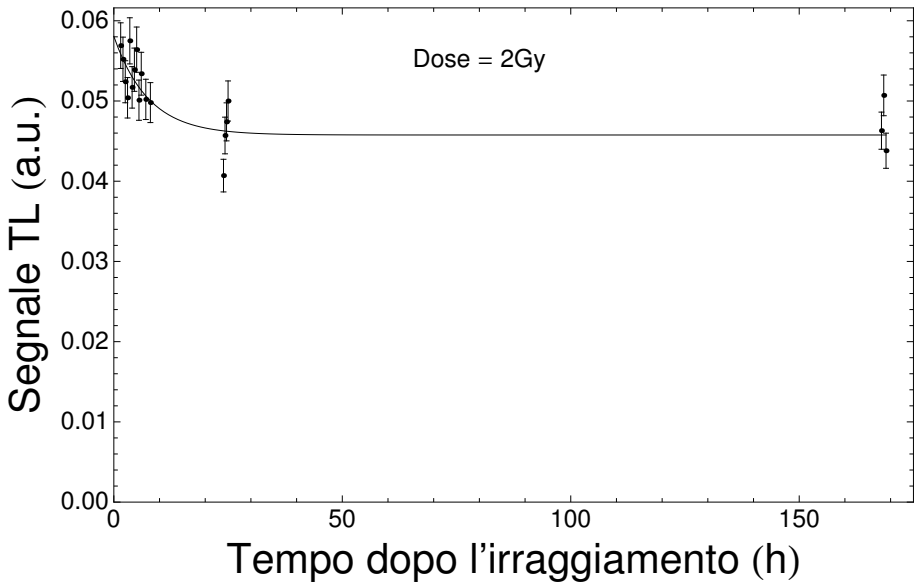

Figura 5.27: Andamento del segnale TL radioindotto in funzione del tempo dopo l'irraggiamento, per campioni esposti a fotoni alla dose di 2 Gy. Ciascun punto sperimentale è la media dei risultati ottenuti per tre campioni. Le barre d'errore corrispondono ad una deviazione standard.

La Tabella 5.16 riporta i valori dei parametri ricavati dal fit.

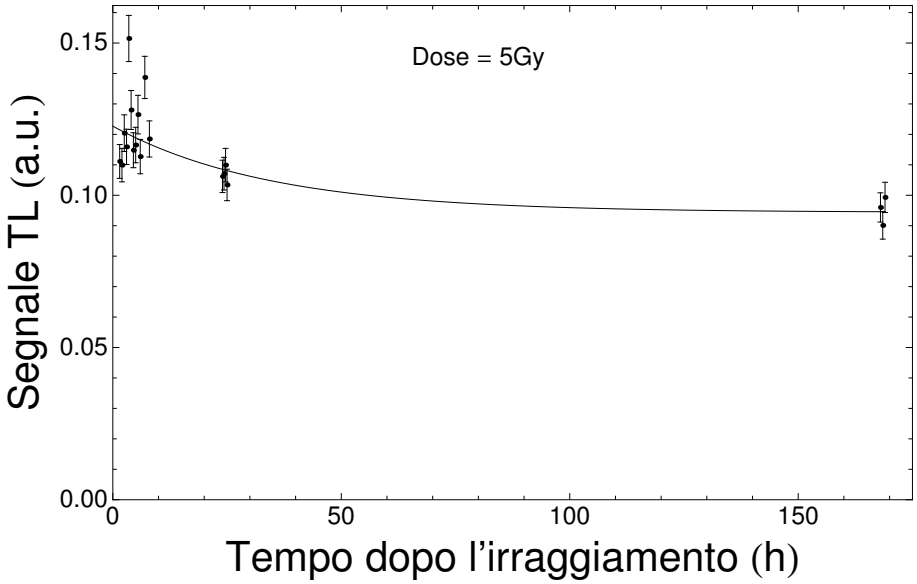

Figura 5.28: Andamento del segnale TL radioindotto in funzione del tempo dopo l'irraggiamento, per campioni esposti a fotoni alla dose di 5 Gy. Ciascun punto sperimentale è la media dei risultati ottenuti per tre campioni. Le barre d'errore corrispondono ad una deviazione standard.

Dose di irraggiamento a fotoni	Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit
2 Gy	Segnale TL= $a + b\mathrm{e}^{-t/c}$	$a = (0.0458 \pm 0.0012)$ $b = (0.012 \pm 0.003)$ $c = (8 \pm 5)$ h
5 Gy	Segnale TL= $a + b\mathrm{e}^{-t/c}$	$a = (0.094 \pm 0.004)$ $b = (0.028 \pm 0.006)$ $c = (3 \pm 2) \times 10$ h

Tabella 5.16: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali delle Figure 5.27 e 5.28.

Risposta alla dose

La risposta TL in funzione della dose di esposizione a fotoni ha mostrato una crescita lineare al crescere della dose nell'intervallo 0.2-20 Gy (Figura 5.29); lo confermano i risultati del fit lineare dei dati sperimentali e il valore del coefficiente di correlazione riportati in Tabella 5.17. Tutti i punti sperimentali presenti in Figura 5.29 sono ciascuno il risultato della media della risposta TL di tre campioni di vetro irradiati alla stessa dose. Le barre d'errore corrispondono ad una deviazione standard.

Anche per le misure di termoluminescenza è stata calcolata la minima dose rivelabile (LDD) dalla curva della risposta TL alla dose di irraggiamento. La LDD in questo caso è definita come quel valore di dose che produce nei campioni irradiati un segnale TL uguale al valore medio del segnale TL di campioni non

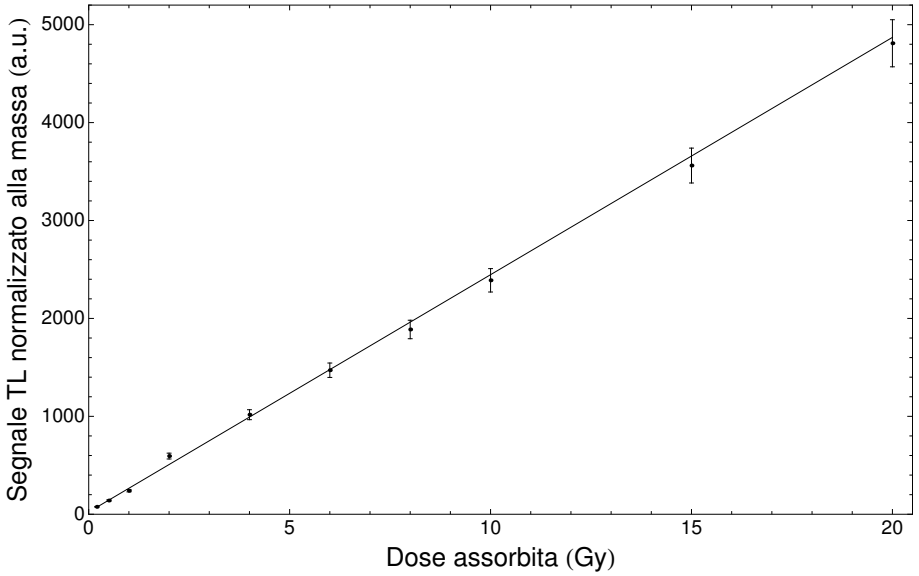

Figura 5.29: Risposta alla dose ricavata come segnale TL normalizzato alla massa dei campioni *vs* dose di irraggiamento a fotoni LINAC da 6 MV (dati sperimentali e retta di best fit).

Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
$Segnale\,TL = bD$	$b = (0.0458 \pm 0.0012)$	$R^2 = 0.99847$

Tabella 5.17: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali della Figura 5.29.

irradiati maggiorato di tre deviazioni standard. A tale scopo è stata utilizzata la media dei segnali TL di tre campioni di vetro non irradiati. Sostituendo nell'equazione della retta di calibrazione di best fit il valore così ricavato per il segnale TL medio di zero dose, maggiorato di tre deviazioni standard, si ottiene la LDD. In particolare, per i vetri esposti a fotoni con questa procedura si ricava un valore di LDD pari a circa 0.1 Gy.

5.2.2 Ricostruzione della dose da fotoni con tecnica SAR

Abbiamo provato a ricostruire la dose assorbita da alcuni campioni di vetro irradiati con fotoni LINAC da 6 MV, per mezzo della procedura *Single Aliquot Regeneration* (SAR). Si tratta di una procedura basata sulla costruzione e sull'uso della curva di calibrazione (segnale TL *vs* dose) relativa al campione del quale si vuole conoscere la dose iniziale di irraggiamento. I passi attraverso i quali la SAR è stata applicata sono i seguenti:

1. misura del segnale termoluminescente iniziale TL_x di un campione prelevato da un disco di vetro irradiato ad una dose D_x da ricostruire;

2. irraggiamento del medesimo campione alla prima *doserigenerativa* di 0.5 Gy e lettura del corrispondente segnale TL;

3. ripetizione della sequenza di irraggiamento e misura TL per le dosi 1.0, 3.0 e 5.0 Gy.

Una volta ricavata la curva di crescita di rigenerazione per il campione in esame, la dose D_x dell'irraggiamento iniziale viene stimata usando questa funzione di calibrazione di best fit e il valore del segnale TL_x iniziale (come mostrato in Figura 5.30).

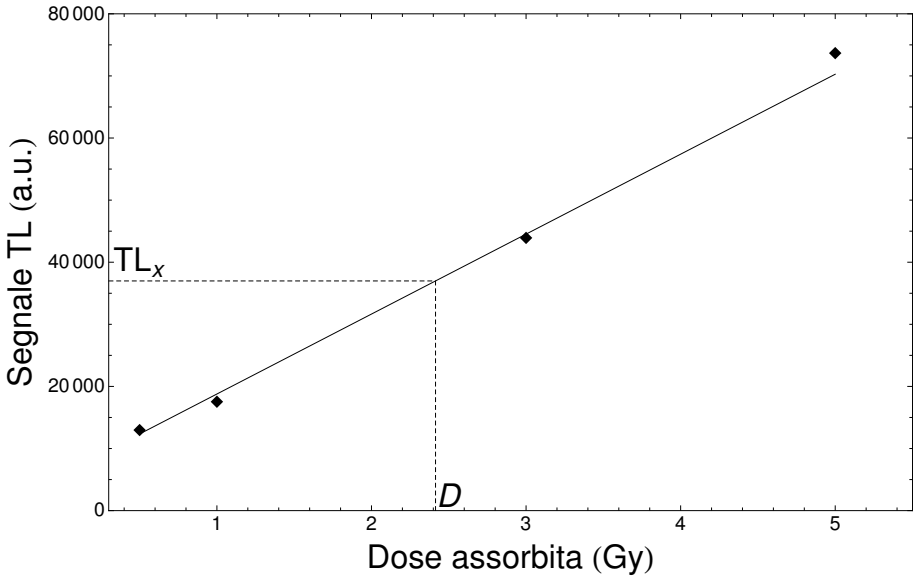

Figura 5.30: Curva di crescita rigenerativa costruita per un campione di vetro da orologio inizialmente irradiato alla dose D_x.

La tecnica SAR è stata applicata per ricostruire la dose impartita a campioni irradiati alle dosi: 0.5 Gy, 1 Gy, 2 Gy, 4 Gy e 5 Gy. La Figura 5.30, in particolare, mostra la curva di calibrazione costruita a partire da un campione irradiato ad una dose D_x pari a 2 Gy: in questo caso il valore della dose ricostruita, D, è stato di 2.4 Gy. In Tabella 5.18 figurano per tutti i casi esaminati: la dose di irraggiamento iniziale D_x, la dose ricostruita D (come media su tre campioni più o meno una deviazione standard) e la corrispondente deviazione percentuale, ossia la differenza $\frac{D_x - D}{D_x}$. Si osservi che anche per valori bassi (e.g. 0.5 Gy) si possono ricostruire dosi assorbite entro due deviazioni standard. Inoltre le deviazioni percentuali diminuiscono al crescere della dose di irraggiamento andando dal 40% nel caso di 0.5 Gy al 10% nel caso di 4 Gy e oltre.

Dose di irraggiamento (Gy)	Dose ricostruita media (Gy)	Deviazione (%)
0.5	0.30 ± 0.14	-40
1.0	0.81 ± 0.13	-19
2.0	2.44 ± 0.07	+22
4.0	4.45 ± 0.09	+11
5.0	5.6 ± 1.7	+12

Tabella 5.18: Valori di dose ricostruiti per mezzo della procedura SAR su campioni irradiati con fotoni LINAC da 6 MV.

Per valutare l'effetto della presenza del rumore delle glow curve sulla ricostruzione della dose, sono state ricavate le dosi ricostruite prima e dopo l'applicazione della procedura della media viaggiante alle glow curve. Sono state riscontrate differenze di pochi percento per 0.5 Gy e minori dell'1% per i valori di dose superiori. Si ritiene perciò accettabile l'analisi diretta dei dati sperimentali senza l'applicazione della media viaggiante.

Per esaminare, inoltre, l'effetto della scelta della ROI (intervallo di integrazione della glow curve) sulla ricostruzione della dose, abbiamo realizzato uno studio variando l'ampiezza della ROI (da 30 a 170 canali) centrata sulla posizione media del massimo della glow curve. I risultati di questa analisi sono mostrati in Figura 5.31.

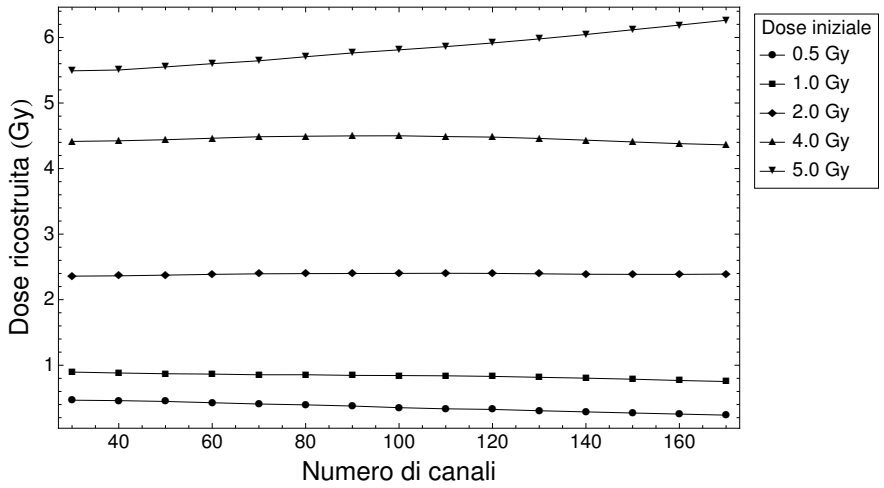

Figura 5.31: Valori delle dosi ricostruite per campioni irradiati con fotoni LINAC a diverse dosi iniziali, in funzione della larghezza della ROI utilizzata.

Si può notare che i valori delle dosi ricostruite sono quasi costanti per ampiezze della ROI inferiori ai 90 canali, mentre per ROI più ampie si ha una deviazione, probabilmente imputabile all'influenza crescente della radiazione di corpo nero della planchet che si trova principalmente ad alte temperatu-

re. Inoltre, considerare una ROI non troppo ampia ci permette di escludere dall'integrale i segnali a temperature basse, legati a trappole poco profonde e quindi poco stabili. L'analisi effettuata ci conferma l'adeguatezza della ROI da noi scelta e larga 60 canali.

5.2.3 Segnale TL indotto dai protoni

Segnale TL radioindotto

Le misure di termoluminescenza sui campioni irradiati con protoni da 62 MeV hanno prodotto delle glow curve caratterizzate dallo stesso picco già osservato nel caso di esposizione a fotoni e centrato a 230° C. La Figura 5.32 mostra le glow curve di campioni irradiati con protoni alle dosi di 2 Gy, 4 Gy, 6 Gy e 8 Gy. Anche in questo caso l'emissione TL cresce al crescere della dose di irraggiamento.

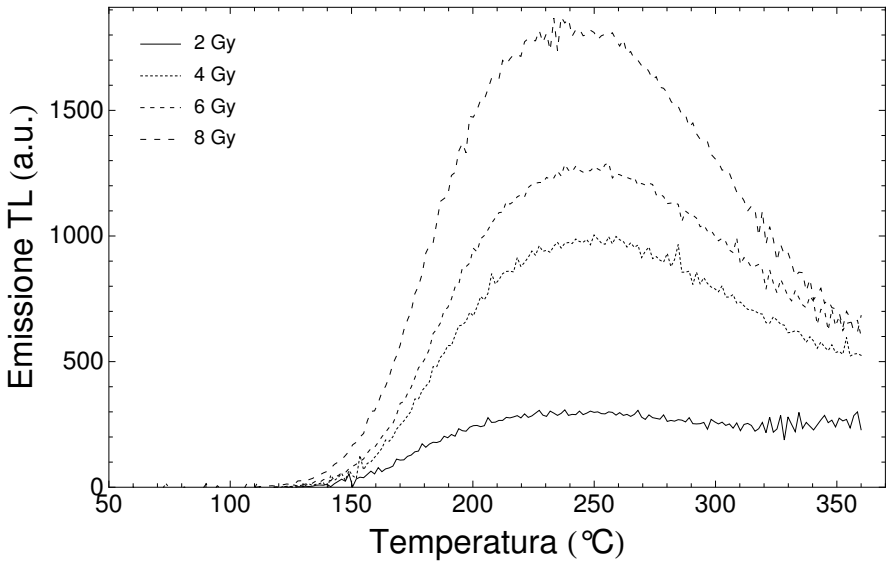

Figura 5.32: Glow curve di campioni di vetro irradiati con protoni da 62 MeV alle dosi di 2 Gy, 4 Gy, 6 Gy e 8 Gy.).

Risposta alla dose

Lo studio della dipendenza del segnale TL dalla dose di irraggiamento è stato realizzato su campioni di vetro esposti a protoni per dosi tra i 2 Gy e i 20 Gy. Per ogni valore di dose sono state registrate le glow curve di tre campioni e si è poi calcolato per ciscuna dose il valore del segnale TL medio dei tre campioni

e la relativa deviazione standard. La Figura 5.33 mostra l'andamento sperimentale ricavato e la corrispondente retta di calibrazione di best fit risultante dall'elaborazione dei punti sperimentali. Il coefficiente di correlazione calcolato, R^2, conferma la linearità della risposta alla dose e la Tabella 5.19 riporta i valori dei parametri ricavati dal fit lineare effettuato.

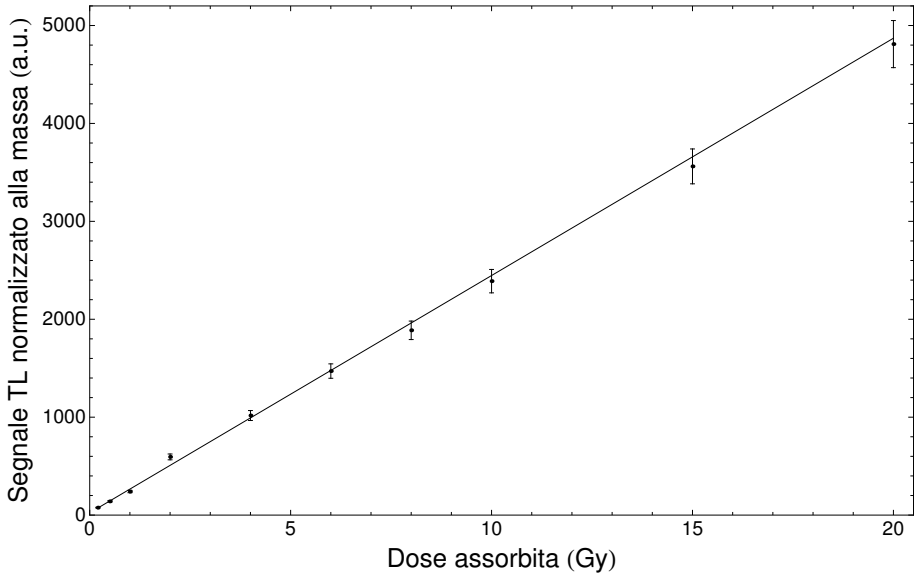

Figura 5.33: Risposta alla dose ricavata come segnale TL integrato e normalizzato alla massa dei campioni vs dose di irraggiamento a protoni da 62 MeV (dati sperimentali e retta di best fit).

Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
$Segnale\,TL = bD$	$b = (190 \pm 2)$	$R^2 = 0.99889$

Tabella 5.19: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali della Figura 5.33.

Utilizzando l'equazione della retta di best fit mostrata in Figura 5.33 abbiamo potuto stimare un valore di minima dose rivelabile di circa 0.1 Gy.

5.2.4 Segnale TL indotto dagli elettroni

Segnale TL radioindotto

L'emissione TL di campioni di vetro da orologio esposti ed elettroni da 10 MeV presenta lo stesso picco osservabile nelle glow curve dei campioni irradiati con protoni e con fotoni. La Figura 5.34 permette un confronto tra le glow curve di un campione di vetro non irradiato e di campioni irradiati con elettroni da 10 MeV alle dosi di 2 Gy, 4 Gy, 6 Gy.

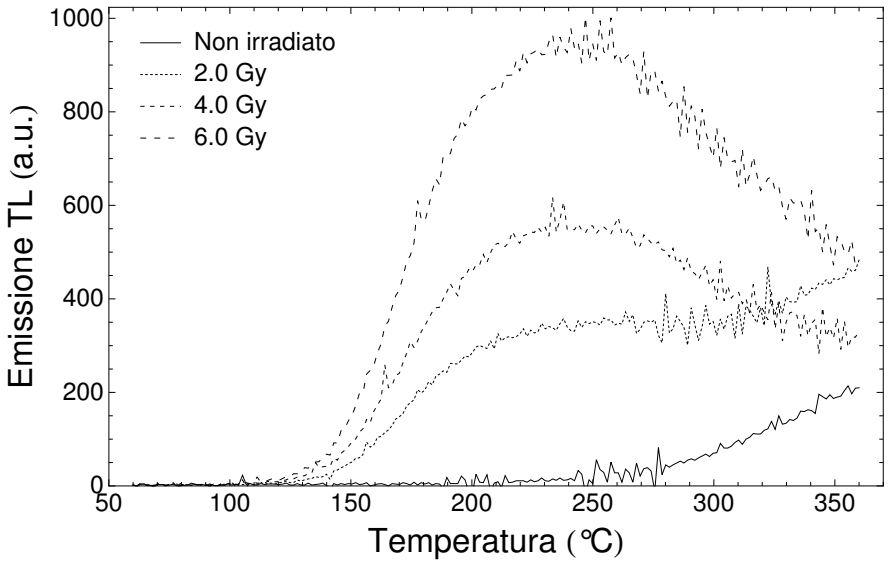

Figura 5.34: Glow curve di campioni di vetro non irradiato e irradiati con elettroni da 10 MeV alle dosi di 2 Gy, 4 Gy, 6 Gy.

Risposta alla dose

L'integrale delle glow curve nell'intervallo 230°C ± 45°C (segnale TL) è stato calcolato per campioni di vetro esposti ad elettroni per dosi tra 1 Gy e 20 Gy, in modo da poter descrivere la corrispondente risposta alla dose. I dati sperimentali presentati in Figura 5.35 sono ciascuno il risultato della media dei segnali TL normalizzati alla massa per tre campioni per dose. Le barre d'errore corrispondono ad una deviazione standard.

I dati sperimentali sono stati sottoposti a fit lineare: in Tabella 5.20 si trovano i risultati del fit e il valore del corrispondente coefficiente di correlazione lineare.

Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
$Segnale\,TL = bD$	$b = (184 \pm 3)$	$R^2 = 0.99795$

Tabella 5.20: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali della Figura 5.35.

Dalla retta di calibrazione mostrata in Figura 5.35 si ricava una minima dose rivelabile pari a circa 0.1 Gy.

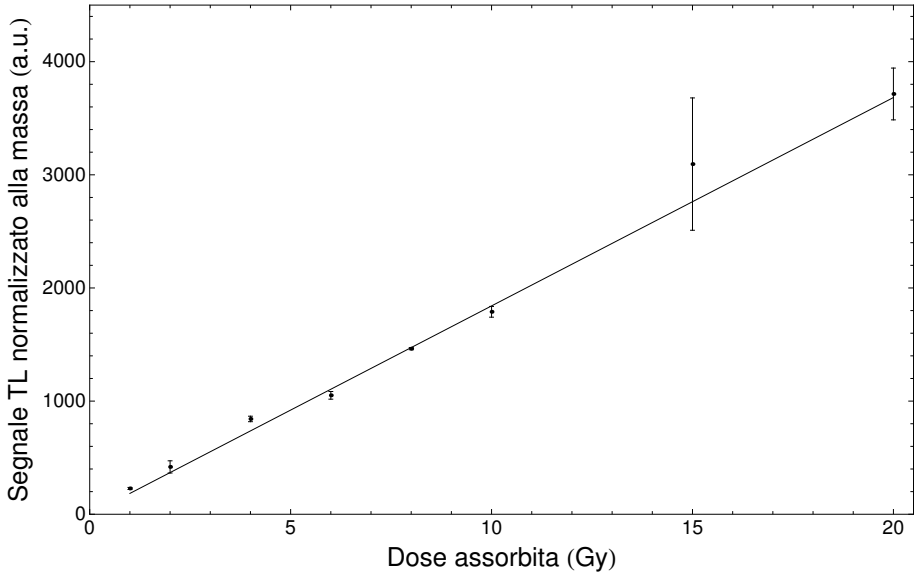

Figura 5.35: Risposta alla dose ricavata come segnale TL integrato e normalizzato alla massa dei campioni vs dose di irraggiamento ad elettroni da 10 MeV (dati sperimentali e retta di best fit).

5.2.5 Ricostruzione della dose da elettroni con tecnica SAR

È stata valutata l'efficacia della procedura SAR, di ricostruzione della dose, nel caso di campioni esposti ad elettroni da 10 MeV alle dosi di 0.6 Gy, 1.7 Gy, 3.0 Gy, 4.6 Gy, 5.8 Gy. Per la rigenerazione delle dosi di irraggiamento si è voluto, però, utilizzare una sorgente di fotoni, tenuto conto della facile reperibilità di questa tipologia di radiazione ionizzante. In questo caso la procedura SAR è stata applicata attraverso i seguenti passi:

1. misura del segnale termoluminescente iniziale TL_x di un campione prelevato da un disco di vetro irradiato con elettroni ad una dose D_x da ricostruire;

2. irraggiamento con fotoni LINAC del medesimo campione alla prima dose rigenerativa di 0.6 Gy e lettura del corrispondente segnale TL;

3. ripetizione della sequenza di irraggiamento e misura TL del medesimo campione per le dosi 1.2, 2.3, 4.6, 7.0 Gy da fotoni LINAC.

Una volta ricavata la curva di calibrazione dal fit dei dati TL raccolti, la dose D ricostruita viene calcolata usando il segnale TL_x iniziale e l'equazione di questa curva di calibrazione. La Figura 5.36) mostra la curva di rigenerazione

costruita a partire da un campione inizialmente irradiato con elettroni a D_x=3.0 Gy e per il quale si ricava una dose ricostruita D= 3.5 Gy.

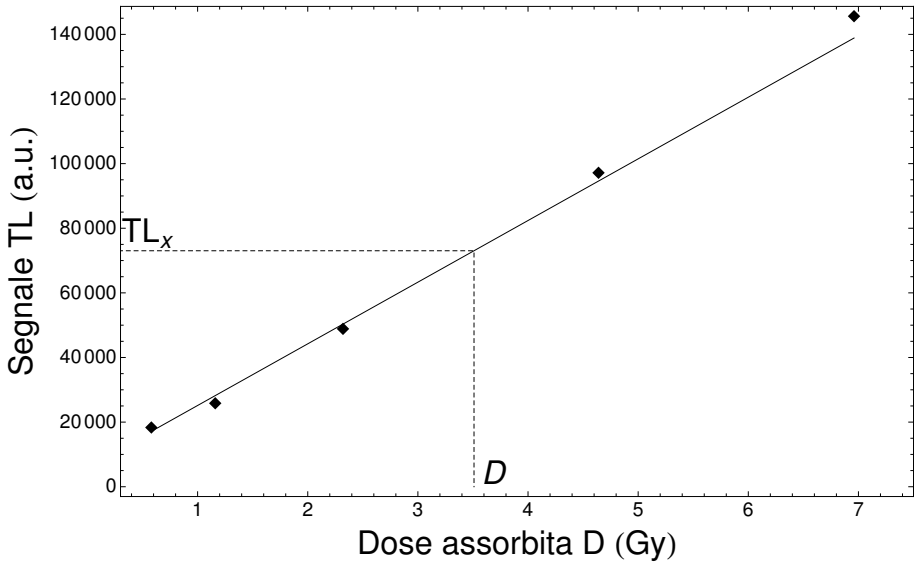

Figura 5.36: Curva di crescita rigenerativa costruita per un campione di vetro da orologio inizialmente irradiato alla dose D_x=3.0 Gy con un fascio di elettroni da 10 MeV.

In Tabella 5.21 sono riportati i risultati ottenuti per le varie dosi da ricostruire: per ciascuna di esse è riportata la dose ricostruita mediata su tre campioni più o meno una deviazione standard e la corrispondente deviazione percentuale ricavata come $\frac{D_x - D}{D_x}$.

Dose di irraggiamento (Gy)	Dose ricostruita media (Gy)	Deviazione (%)
0.6	0.91 ± 0.19	60
1.7	2.8 ± 0.3	60
3.0	4.1 ± 0.7	40
4.6	6.3 ± 0.4	30
5.8	8.2 ± 0.9	40

Tabella 5.21: Valori di dose ricostruiti per mezzo della procedura SAR applicata a campioni irradiati inizialmente con elettroni da 10 MeV e poi rigenerati con fotoni LINAC.

Osservamo che le deviazioni percentuali sono maggiori per i valori di dose più bassa. Rispetto al caso in cui anche l'irraggiamento iniziale era dovuto a fotoni LINAC,questa volta si ottengono valori di deviazione percentuale più grandi. Tale risultato è probabilmente dovuto al fatto che adesso il fascio di rigenerazione dei campioni non coincide con quello dell'irraggiamento iniziale e questo chiaramente aumenta l'incertezza sulla dose ricostruita.

5.2.6 Segnale TL indotto dai neutroni

Segnale TL radioindotto

Le misure di termoluminescenza su campioni di vetro da orologio irradiati con neutroni hanno prodotto delle glow curve caratterizzate da un singolo picco, centrato a circa 230° C (Figura 5.37)

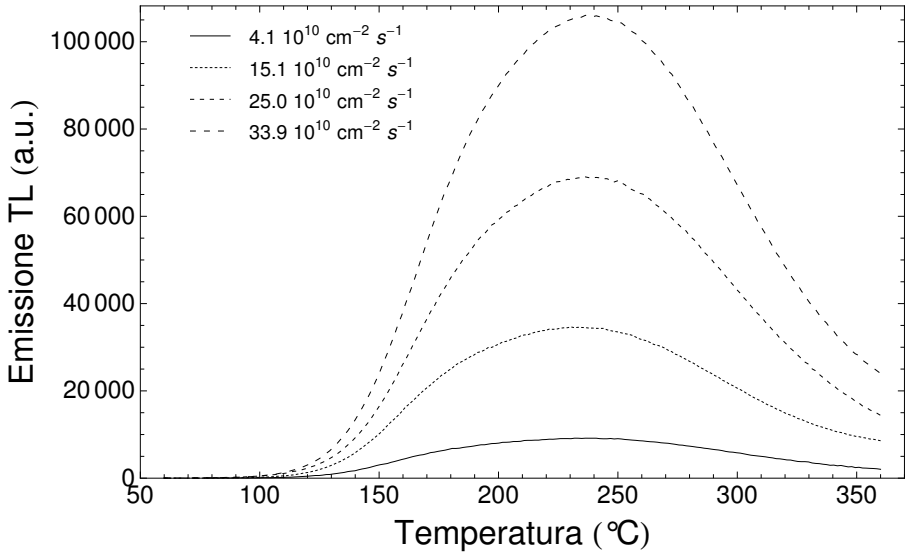

Figura 5.37: Glow curve di campioni di vetro irradiati con neutroni a varie fluenze.

Per le successive valutazioni di carattere dosimetrico abbiamo considerato ancora una volta l'integrale della glow curve (segnale TL) nell'intervallo ($230°\text{C} \pm 45°\text{C}$).

Risposta alla fluenza

La Figura 5.38 mostra il comportamento di risposta TL ai neutroni ricavato come segnale TL, normalizzato alla massa dei campioni di vetro, in funzione della fluenza neutronica alla quale sono stati esposti. Nell'intervallo di fluenza considerato, il segnale TL ha andamento lineare e dalla retta di calibrazione di best fit (Tabella 5.22) è possibile stimare un valore di minima fluenza rivelabile di 4.7×10^{10} cm^2 s^{-1} corrispondente ad una dose assorbita dal tessuto molle di circa 0.05 Gy.

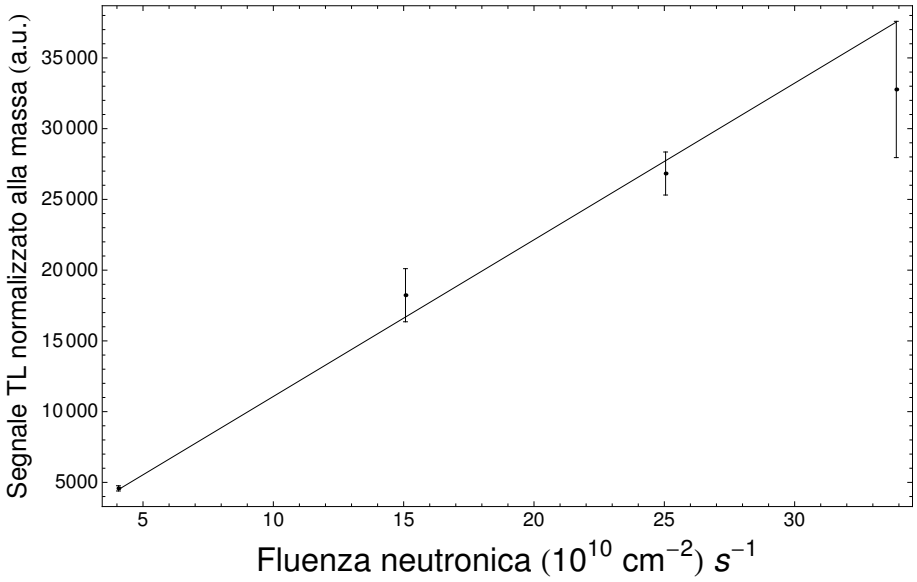

Figura 5.38: Risposta ai neutroni ricavata come segnale TL normalizzato alla massa dei campioni *vs* fluenza neutronica (dati sperimentali e retta di best fit).

Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
$Segnale\,TL = bD$	$b = (107 \pm 6) \times 10$	$R^2 = 0.99721$

Tabella 5.22: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali della Figura 5.38.

5.2.7 Segnale TL indotto dalla luce solare (SLI)

L'effetto dell'esposizione alla luce solare sui vetri esaminati è stato valutato anche con la tecnica di termoluminescenza (TL). Le glow curves dei vetri esposti al sole presentano un singolo picco centrato intorno a circa 200° C (Figura 5.39).

Così come per il segnale EPR, la risposta TL normalizzata alla massa dei campioni cresce al crescere del tempo di esposizione al sole tendendo però a saturare dopo circa 18 settimane (Figura 5.40). I corrispondenti dati sperimentali sono stati sottoposti ad un fit i cui risultati sono riportati in Tabella 5.23.

Funzione di fit utilizzata	Valori dei parametri ricavati dal fit	Coefficiente di correlazione
$Segnale\,TL = a \times (1 - \mathrm{e}^{-t/b})$	$a = (8.0 \pm 1.1) \times 10^3$ $b = (17 \pm 3) sett.$	$R^2 = 0.98703$

Tabella 5.23: Risultati del fit effettuato sui punti sperimentali della Figura 5.40.

La Figura 5.41 mostra le glow curve normalizzate di un campione esposto solamente a fotoni a 3 Gy e di un campione esposto alla sola luce solare per

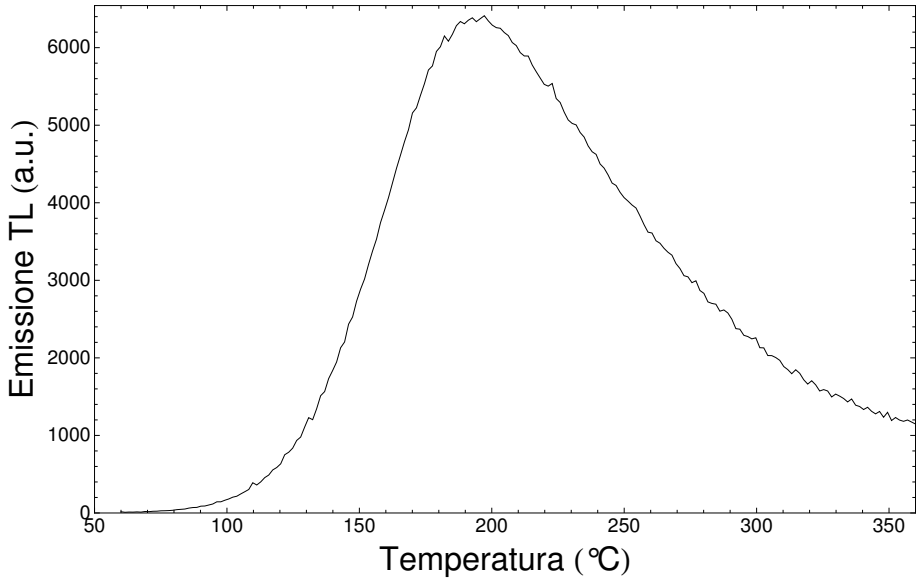

Figura 5.39: Glow curve di un campione di vetro da orologio esposto per 6 mesi alla luce naturale del sole.

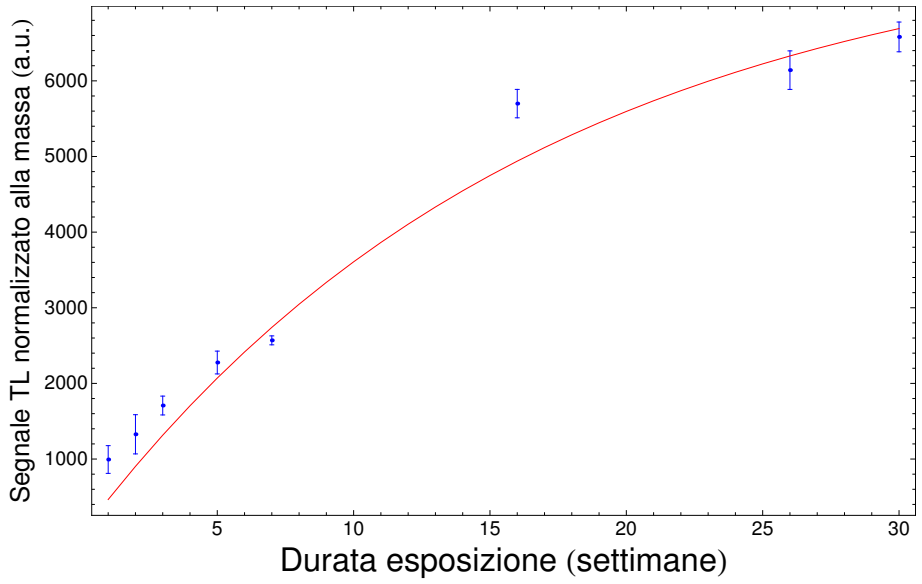

Figura 5.40: Andamento del segnale TL SLI normalizzato alla massa dei campioni *vs* durata dell'esposizione alla luce solare (dati sperimentali e curva di best fit).

un periodo di 6 mesi: si può notare che le due glow curve hanno forma diversa e che però si sovrappongono parzialmente (e questo è vero anche se in luogo della glow curve associata a fotoni se ne considera una associata ad un'altra delle radiazioni ionizzanti considerate).

Abbiamo allora ritenuto importante cercare un metodo per poter estrarre dalla glow curve di un campione di vetro da orologio esposto sia alla luce solare che a radiazione ionizzante (ad esempio a fotoni da acceleratore) un parametro

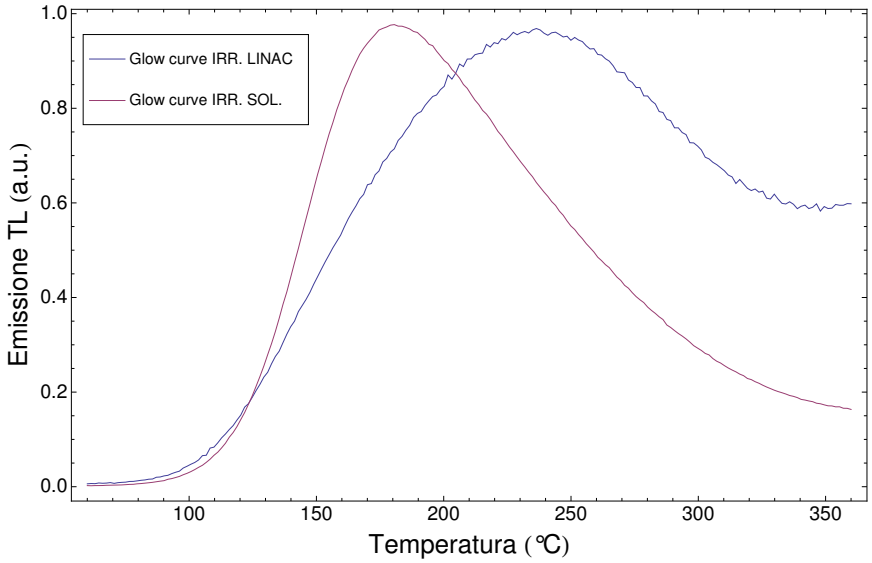

Figura 5.41: a) Glow curve, normalizzata al massimo, di un campione di vetro da orologio esposto per 6 mesi alla luce naturale del sole; b) Glow curve, normalizzata al massimo, di un campione di vetro da orologio irradiato con fotoni LINAC da 6 MV.

prettamente dipendente dalla dose da radiazione ionizzante. A tal fine abbiamo condotto un esperimento su campioni di vetro da orologio esposti prima alla luce solare per un periodo di 2 mesi e successivamente a fotoni LINAC per valori di dose nell'intervallo 0.5 Gy-10 Gy. Ci riferiremo alle corrispondenti glow curve come *glow curve totali*.

Per l'analisi delle glow curve dei campioni così irradiati abbiamo tenuto conto sia della diversa forma delle due glow curve associate ai due tipi di radiazione (solare e fotoni LINAC), che conosciamo, sia del diverso valore di temperatura per il quale ciascuna delle due raggiunge il massimo (la glow curve solare raggiunge il massimo per temperature minori). Sono state prese in considerazione due procedure di decomposizione delle glow curve totali.

Procedura 1

Come primo tentativo siamo partiti dall'assuzione di poter descrivere le glow curve totali come combinazione lineare di due glow curve, ciascuna dovuta ad una sola delle due tipologie di radiazione considerate e delle quali conosciamo la forma dai risultati degli esperimenti già descritti. I coefficienti di questa combinazione lineare sono stati ricavati attraverso opportuna procedura di best fit:

$$\text{Glow curve totale (2 mesi Sole + Fotoni LINAC)}=$$
$$C_1 \times \text{Glow curve 2 mesi Sole (sperimentale normalizzata)} +$$
$$C_2 \times \text{Glow curve Fotoni LINAC (sperimentale normalizzata)}$$

La Figura 5.42 mostra, come esempio, i risultati ottenuti da questo tipo di fit per un vetro esposto a 2 mesi di sole e a 4 Gy di fotoni LINAC. In particolare sono riportate la glow curve totale sperimentale e le due glow curve associate rispettivamente una all'esposizione al sole e l'altra ai fotoni LINAC e ricavate ciascuna come prodotto della glow curve sperimentale normalizzata ottenuta dai precedenti esperimenti per il corrispondente coefficiente C_i ottenuto dal fit. Inoltre è riportata anche la glow curve risultante dalla somma di queste ultime due (FIT), così da poterla confrontare con la glow curve totale sperimentale.

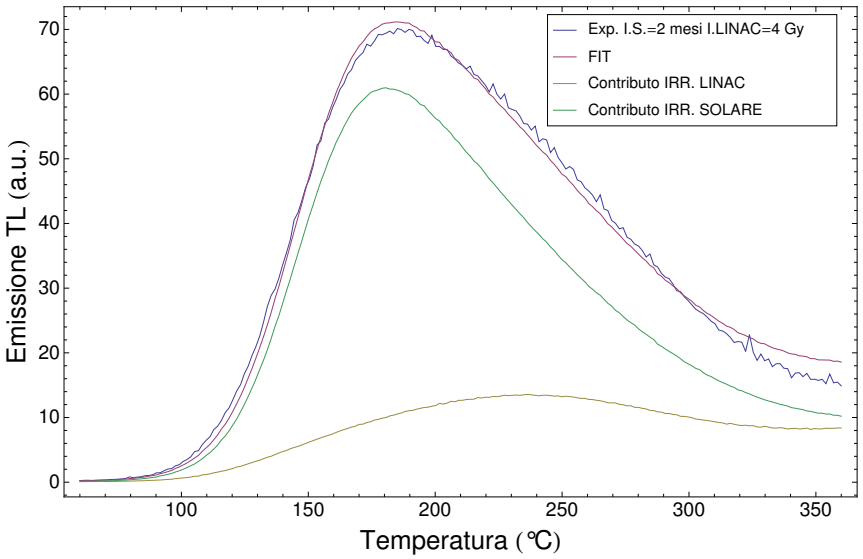

Figura 5.42: Risultati del fit, secondo la procedura 1, sulla glow curve totale di un campione esposto alla luce del sole per 2 mesi e a fotoni LINAC a 4 Gy. La glow curve totale sperimentale è stata normalizzata alla massa del campione.

Per verificare l'efficacia di questa procedura abbiamo esaminato ciascuno dei due coefficienti del fit, C_1 e C_2, al variare della dose da fotoni LINAC (Figure 5.43 e 5.44). Osserviamo che il contributo dovuto alla luce solare (rappresentato da C_1) rimane praticamente costante mentre quello dovuto ai fotoni LINAC (rappresentato da C_2) cresce al crescere della dose.

Questi risultati avvalorano l'idea che la procedura descritta sia in grado di fornire informazioni sulla dose da fotoni LINAC anche nel caso di campioni precedentemente esposti a luce solare e ci confortano circa la possibilità di poter isolare un parametro che sia particolarmente sensibile alla dose da radiazione ionizzante. Tuttavia quello appena descritto è un metodo che necessita di una conoscenza pregressa, quella relativa alla forma delle glow curve associate alle esposizioni alla sola luce solare e ai soli fotoni LINAC. Nell'ambito di una emergenza radiologica è poco probabile che si possa disporre (in tempi brevi)

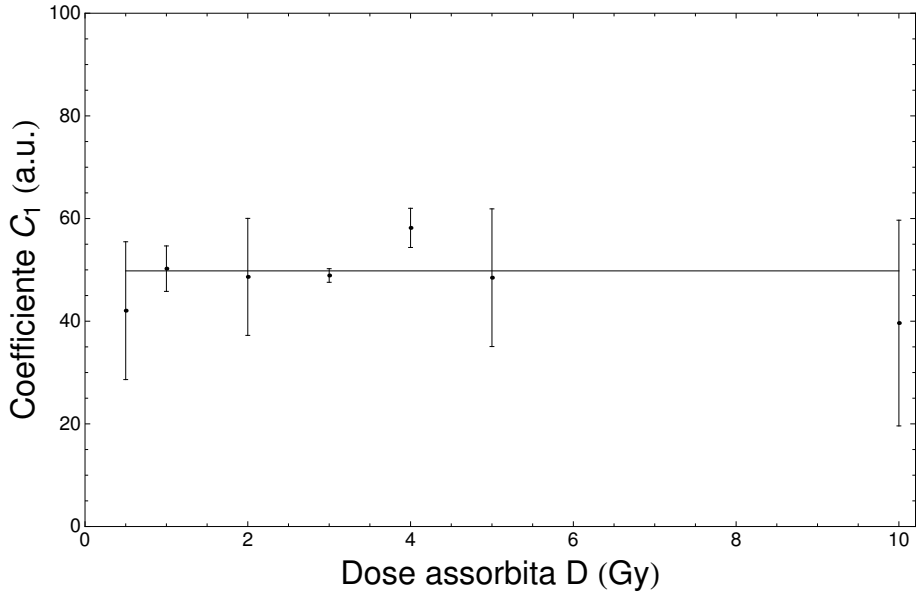

Figura 5.43: Andamento del coefficiente C_1, relativo al contributo solare alla glow curve di un vetro esposto al sole per due mesi e a fotoni LINAC a varie dosi.

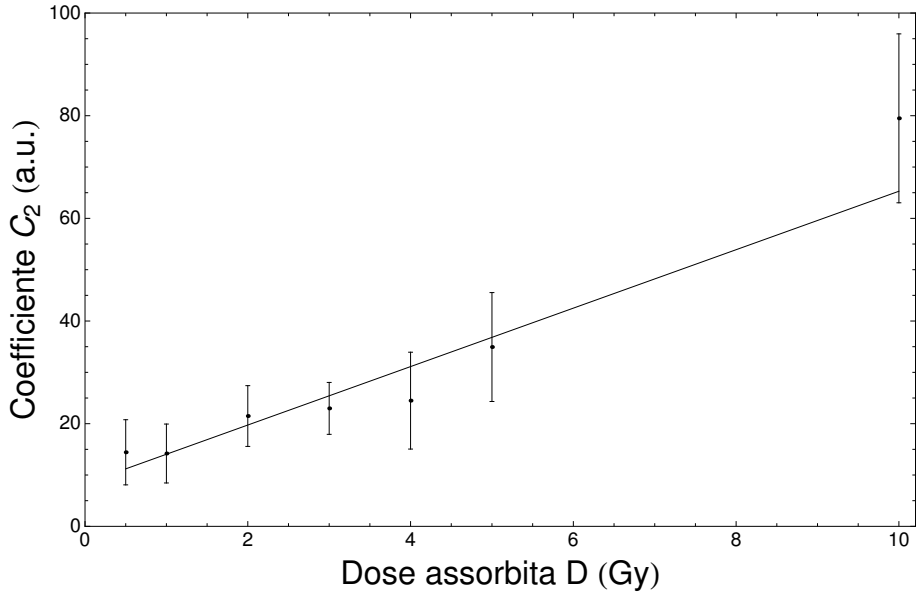

Figura 5.44: Andamento al variare della dose da fotoni LINAC del coefficiente C_2, relativo al contributo fotonico alla glow curve di un vetro esposto al sole per due mesi e a fotoni LINAC a varie dosi.

di tali informazioni. Si è allora cercato di partire da un'ipotesi di lavoro più generale con la Procedura 2 di seguito descritta.

Procedura 2

Questa volta siamo partiti dall'ipotesi di poter scomporre la glow curve totale come somma di due glow peak centrati su due valori di temperatura

differenti ma di uguale forma funzionale. Quest'ultima ci è fornita dal modello delle cinetiche di ordine generico per la termoluminescenza [68]

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1 + \frac{(b-1)s''}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dT\right]^{-\frac{b}{b-1}} \qquad (5.2)$$

,

in cui E è la profondità di trappola, n_0 è il numero di elettroni intrappolati, b indica l'ordine delle cinetiche, β descrive la variazione di temperatura nell'unità di tempo, s'' è un fattore avente le dimesioni dell'inverso di un tempo e dipendente dall'ordine della cinetica b e da n_0 (per maggiori dettagli si veda il paragrafo sulla termoluminescenza del Capitolo 3). Poichè l'integrale presente nella precedente espressione non può essere risolto analiticamente è stata utilizzata per il fit un'espressione ricavata dalla precedente attraverso opportune approssimazioni (si veda Capitolo 3):

$$I(T)_{fit} = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right)\left[(b-1)(1-\Delta)\frac{T^2}{T_m^2}\exp\left(\frac{E}{kT}\frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m\right]^{-\frac{b}{b-1}} \qquad (5.3)$$

dove

$$I_m = n_0\frac{\beta E}{kT_m^2}\frac{1}{Z_m}\left(\frac{b}{Z_m}\right)^{-\frac{b}{b-1}}, \quad \Delta = \frac{2kT}{E}, \quad \Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \quad Z_m = 1+(b-1)\Delta_m$$

T_m rappresenta la temperatura per cui il singolo glow peak raggiunge il massimo.

Le glow curve totali sperimentali sono quindi state sottoposte ad un fit del tipo:

$$\text{Glow curve totale (2 mesi Sole + Fotoni LINAC)=}$$
$$\text{I(T)}_{fit,1} + \text{I(T)}_{fit,2}$$

con $\text{I(T)}_{fit,1}$ che descrive il glow peak 1 e $\text{I(T)}_{fit,2}$ che descrive il glow peak 2.

Scelta dei parametri del fit

Dei cinque parametri che figurano nell'espressione 5.3 per il singolo picco, T_m, β , b, n_0, E, solo gli ultimi due sono stati lasciati liberi nel fit. Infatti, β rappresenta la rapidità di variazione della temperatura ed è fissata, oltre ad

essere chiaramente uguale per i due picchi e indipendente dalla dose; b, che indica l'ordine della cinetica del sistema termoluminescente è stato fissato pari a 1.5, quindi si è ipotizzata una cinetica intermedia tra quella di primo e quella di secondo ordine, per entrambi i picchi 1 e 2. Abbiamo effettuato, in una prima fase, i fit delle glow curve totali lasciando liberi T_{mi}, n_{0i} ed E_i. Il valore ricavato per il T_{mi} di ciscun picco cambia poco con la dose. Considerando la media dei risultati ottenuti alle varie dosi si trova $T_{m1} = 175°$ C e $T_{m2} = 232°$ C. Al fine di concentrare la dipendenza dalla dose del singolo picco su due soli parametri, abbiamo effettuato i fit alle varie dosi tenendo fissi anche T_{m1} e T_{m2}.

Al crescere della dose da fotoni, cresce l'emissione di termoluminescenza in particolar modo a temperature più alte. Pertanto, avendo trovato che il picco 1 è centrato a temperatura più bassa del picco 2, ci aspettiamo che siano i parametri di quest'ultimo picco a manifestare maggiore variabilità con la dose da fotoni LINAC. Inoltre, poichè il parametro n_{0i}, rende conto dell'intensità del singolo picco, ci aspettiamo che $n_{0,2}$ contenga l'informazione sulla variazione dell'intensità del glow peak 2 in funzione della dose.

La Figura 5.45 mostra, come esempio, i risultati ottenuti con questo tipo di fit per un vetro esposto al sole per 2 mesi e a 3 Gy di fotoni LINAC. In particolare sono mostrate la glow curve totale sperimentale, i due glow peak $\mathrm{I(T)}_{fit,1}$ e $\mathrm{I(T)}_{fit,2}$ e la glow curve risultante dalla somma di questi due.

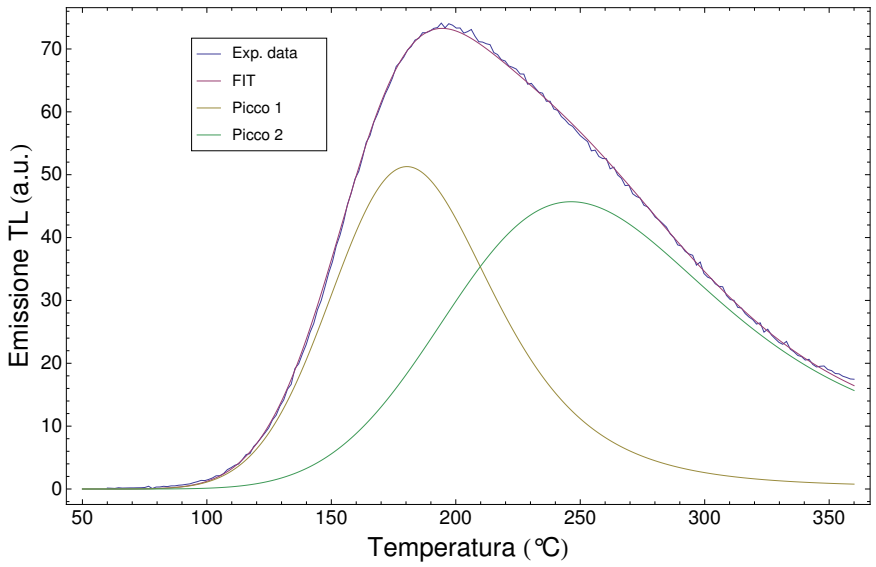

Figura 5.45: Risultati del fit, secondo la procedura 2, della glow curve totale di un campione esposto alla luce del sole per 2 mesi e a fotoni LINAC a 3 Gy. La glow curve è normalizzata alla massa del campione.

Per valutare la capacità di questa procedura di fit di individuare un con-

tributo alla glow curve totale marcatamente dipendente dalla dose di irraggiamento a fotoni LINAC sono stati analizzati i due parametri del suddetto fit E_i ed n_{0i} per i diversi valori di dose da fotoni. Le Figure 5.46 e 5.47 mostrano che gli E_i cambiano molto poco in funzione della dose. Per gli n_{0i} (Figure 5.48 e 5.49), che quantificano l'intensità dei picchi 1 e 2, si nota che l'intensità del picco 1 dipende debolmente dalla dose, mentre l'intensità del picco 2 cresce al crescere della dose da fotoni, costituendo così un potenziale indicatore della dose di irraggiamento a fotoni.

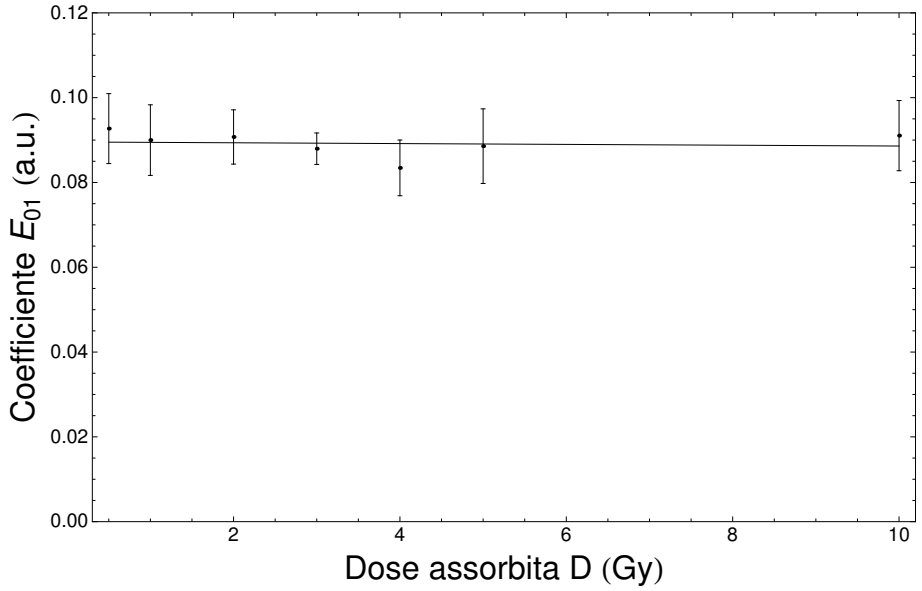

Figura 5.46: Risultati ottenuti alle varie dosi da fotoni LINAC per il coefficiente E_1 relativo al fit, secondo procedura 2, delle glow curve di vetri esposti al sole per due mesi e a fotoni LINAC.

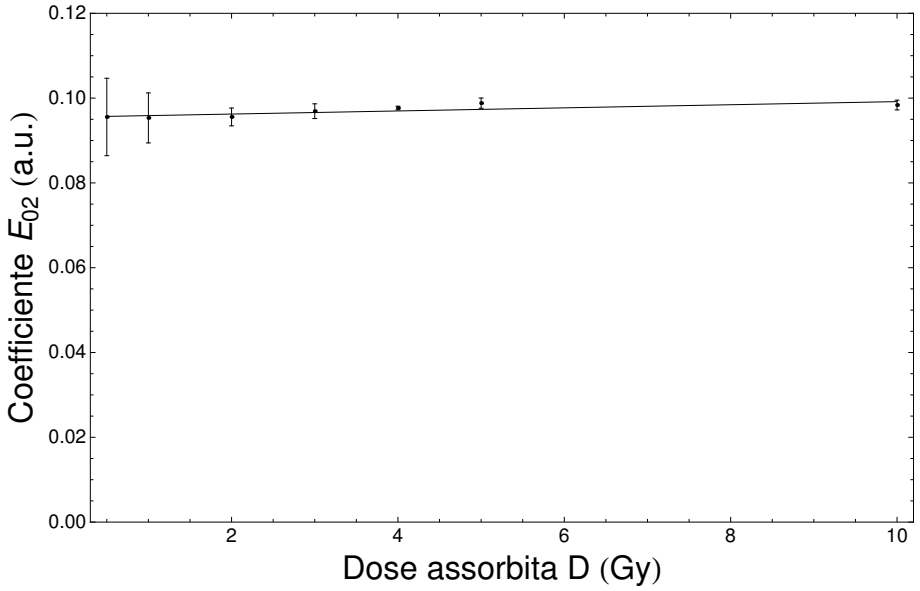

Figura 5.47: Risultati ottenuti alle varie dosi da fotoni LINAC per il coefficiente E_2 relativo al fit, secondo procedura 2, delle glow curve di vetri esposti al sole per due mesi e a fotoni LINAC

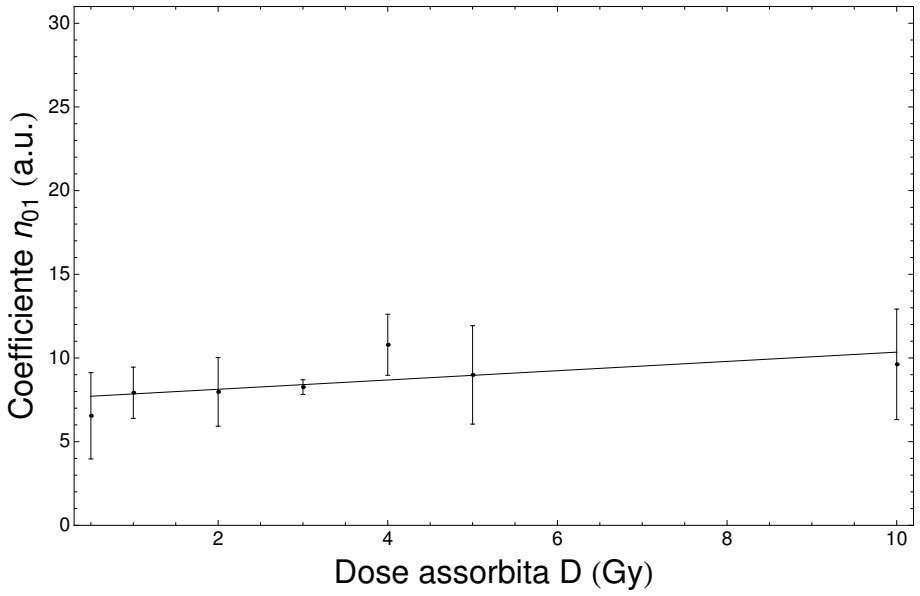

Figura 5.48: Risultati ottenuti alle varie dosi da fotoni LINAC per il coefficiente $n_{0,1}$ relativo al fit, secondo procedura 2, delle glow curve di vetri esposti al sole per due mesi e a fotoni LINAC.

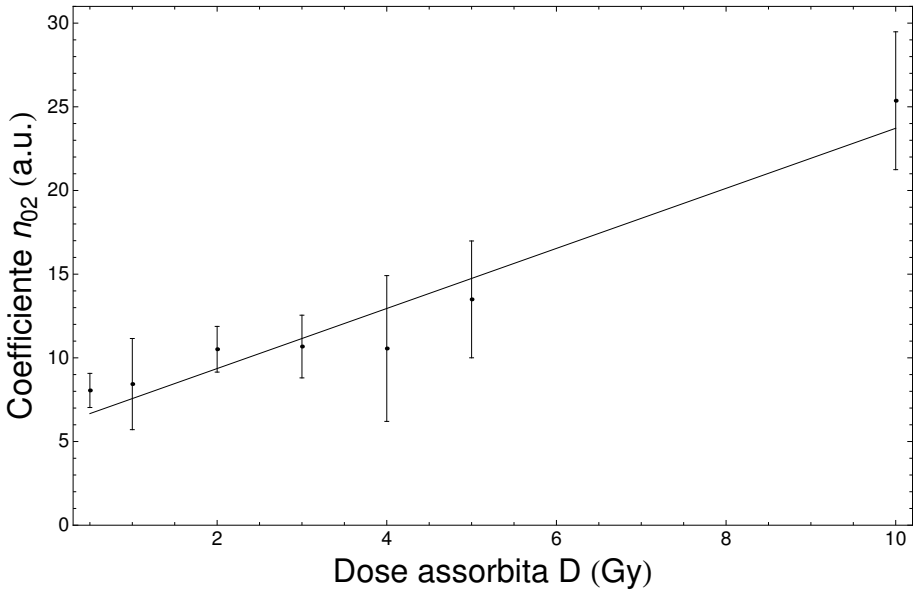

Figura 5.49: Risultati ottenuti alle varie dosi da fotoni LINAC per il coefficiente $n_{0,2}$ relativo al fit, secondo procedura 2, delle glow curve di vetri esposti al sole per due mesi e a fotoni LINAC.

Blind test

Per testare l'efficacia del coefficiente n_{02} come indicatore della dose di irraggiamento a fotoni abbiamo effettuato la seguente prova: abbiamo letto la glow curve di un campione di vetro esposto per due mesi alla luce del sole e poi a fotoni LINAC a 3.3 Gy. La relativa glow curve totale è stata sottoposta al fit di cui sopra ricavando un valore di n_{02} pari a (10.8 ± 1.2). Dal confronto con la retta di best fit di Figura 5.49, ricavata per n_{02}, si riesce a ricostruire una dose di (2.7 ± 0.7) Gy. Tale valore è consistente con quello atteso entro una deviazione standard.

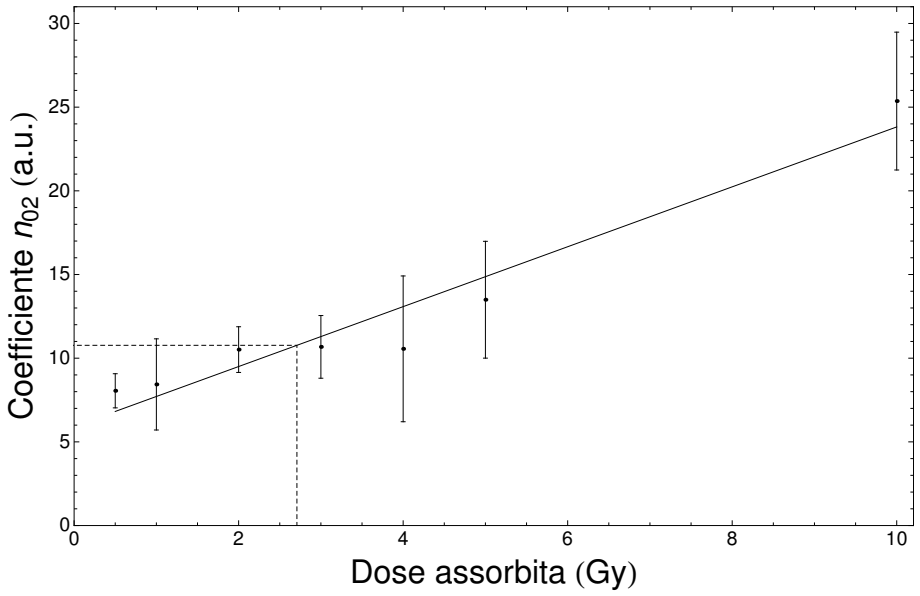

Figura 5.50: Ricostruzione del valore di dose da fotoni per un campione esposto a due mesi di sole e a 3.3 Gy di fotoni LINAC: dal confronto della retta di Figura 5.49 con il valore di $n_{0,2}$ ricavato dal fit secondo procedura 2 della glow curve totale del campione in esame si ricava una dose ricostruita di (2.7 ± 0.7) Gy.

Capitolo 6

Conclusioni

Nella presente Tesi di dottorato è stato descritto lo studio sperimentale delle proprietà dosimetriche di vetro minerale, quale quello presente nei quadranti di orologio, per applicazioni in dosimetria retrospettiva accidentale. L'indagine sperimentale è stata condotta principalmente attraverso la risonanza di spin elettronico (ESR) e la termoluminescenza (TL) ed è stata finanziata dal Gruppo V dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare nell'ambito del Progetto di Ricerca DOSSIER (DOSimetria in SItuazioni di Emergenza Radiologica). Sono stati esaminati campioni di vetro da orologio non irradiati e irradiati con fasci di protoni da 62 MeV, di fotoni LINAC da 6 MV e di elettroni LINAC da 10 MeV e con sorgenti neutroniche di ^{241}Am-Be. È stato inoltre valutato, con entrambe le tecniche sperimentali utilizzate, l'effetto dovuto ad esposizione dei vetri in questione alla luce solare. Di seguito sono riportati i principali risultati sperimentali ottenuti dall'analisi condotta e alcune riflessioni su possibili ulteriori indagini future.

6.1 Risonanza di spin elettronico

In una prima fase dell'indagine sperimentale condotta con tecnica EPR è stato analizzato lo spettro di campioni di vetro da orologio non irradiati (segnale di zero dose): in esso si possono individuare due righe, una nella regione spettroscopica $g \approx 4.25$, attribuita in letteratura a ioni Fe $^{3+}$, e una nella regione $g \approx 2.0$, attribuita in genere ad inclusioni di impurezze metalliche durante il processo di manifattura del vetro.

Misure EPR sui campioni irradiati, indipendentemente dal tipo di fascio, mostrano la presenza di un segnale radiosensibile per $g \approx 2.0$, già osservato anche in altri tipi di vetro e che viene in genere ascritto ad un centro di lacuna dell'ossigeno derivante da una rottura del legame Si-O. È stata sviluppata una procedura di analisi degli spettri nella regione $g \approx 2.0$ che permette la discriminazione del segnale radioindotto dal segnale di zero dose. Sono state costruite le curve di risposta alla dose come ampiezza picco-picco del segnale radioindotto corretto per il segnale di zero dose vs dose di irraggiamento (o fluenza nel caso dei neutroni). Per tutti i fasci di radiazione considerati è stata osservata una risposta lineare alla dose: in particolare per valori di dose inferiori a 10 Gy, nel caso di protoni, fotoni ed elettroni, e per fluenze inferiori a $3.4 \times 10^{11}\ cm^{-2}s^{-1}$, nel caso dei neutroni.

Utilizzando il segnale di campioni non irradiati e le curve di risposta alla dose, per ciascun fascio, sono stati stimati i limiti di rivelazione raggiungibili tramite l'uso delle suddette curve di calibrazione. In particolare è stata ricavata una stima della minima dose rivelabile pari a circa 1 Gy per fasci di protoni, fotoni ed elettroni e una stima della minima fluenza neutronica rivelabile di circa $5 \times 10^{10}\ cm^{-2}s^{-1}$, cui corrisponde una dose assorbita dal tessuto molle di circa 0.06 Gy.

Lo studio della stabilità del segnale radioindotto nel tempo ha evidenziato che il segnale decade nelle prime ore dopo l'irraggiamento di circa il 20-30%. Il segnale raggiunge una stabilità temporale dopo circa qualche centinaio di ore dal momento dell'irraggiamento.

Uno studio di adottabilità del vetro da orologi come dosimetro d'emergenza non può prescindere dalla valutazione di un eventuale effetto dell'esposizione alla luce solare. A tal fine abbiamo esposto dei campioni al sole per periodi variabili ed è stato misurato il segnale EPR di campioni esposti alla luce solare per intervalli di tempo crescenti (sino ad un massimo di 7 mesi): è stata osservata una crescita del segnale indotto dalla luce solare (SLI) con una tendenza alla saturazione dopo circa 18 settimane

Poichè il segnale SLI compare nella stessa regione spettroscopica di quelli indotti dalle radiazioni di vario potere ionizzante considerate è necessario trovare una tecnica di discriminazione tra i due tipi di segnali. Sono ancora in corso studi mirati ad isolare dai segnali EPR, registrati per campioni esposti sia a radiazione ionizzante che al sole, un parametro fortemente sensibile alle dosi da radiazioni ionizzanti. Il raggiungimento di tale obiettivo è però più

vicino tramite la dosimetria TL come illustrato nel seguente paragrafo.

È stata intrapresa un'attività di collaborazione con il Laboratory of Amorphous Material Physics dell'Università di Palermo per analizzare questi campioni anche con altre tecniche sperimentali quali la fluorescenza Visibile-Infrarosso.

6.2 Termoluminescenza

Parallelamente all'indagine EPR, è stato analizzato il segnale di termoluminescenza (TL) dei vetri da orologio irradiati con le suddette quattro tipologie di radiazione ionizzante (protoni, fotoni, elettroni, neutroni). Gli esperimenti eseguiti sono stati finalizzati a far emergere le potenzialità dosimetriche del materiale in esame sfruttando le sue proprietà termoluminescenti. Si è proceduto ad una valutazione delle glow curve (emissione TL in funzione della temperatura) dei campioni irradiati. Le misure di termoluminescenza su campioni di vetro da orologio esposti ai suddetti fasci hanno prodotto delle glow curve caratterizzate da un singolo picco, centrato a circa 230° C.

Per tutti i suddetti fasci di radiazione considerati è stato analizzato il comportamento di risposta TL alla dose come segnale TL normalizzato alla massa *vs* dose di irraggiamento (o fluenza neutronica). È stata osservata una risposta TL lineare: per dosi inferiori ai 20 Gy, nel caso di irraggiamento a protoni, fotoni o elettroni, e per fluenze inferiori a 3.4×10^{11} cm^2 s^{-1}, nel caso di esposizione a neutroni. I valori di minima dose rivelabile (LDD) ottenuti sono risultati più bassi di quelli ricavati tramite EPR; in particolare, per fasci di protoni, fotoni ed elettroni sono state valutate LDD dell'ordine di 0.1 Gy e come stima della minima fluenza neutronica rivelabile è stato ottenuto un valore di circa 10^9 cm^2 s^{-1}.

Lo studio della stabilità del segnale TL nel tempo ha evidenziato una riduzione nelle prime ore dopo l'irraggiamento di circa il 30-40%. Il segnale raggiunge una certa stabilità temporale dopo qualche centinaio di ore dal momento dell'irraggiamento.

Abbiamo provato a ricostruire la dose di irraggiamento di alcuni campioni di vetro per mezzo della procedura *Single Aliquot Regeneration* (SAR). Si tratta di una procedura basata sulla costruzione e sull'uso della curva di calibrazione (segnale TL *vs* dose) relativa al campione del quale si vuole conoscere la dose iniziale di irraggiamento. La SAR è stata applicata a campioni esposti

inizialmente a fotoni LINAC da 6 MV a dosi tra 0.5 Gy e 5 Gy e poi *rigenerati*, per la costruzione della curva di calibrazione, tramite esposizione allo stesso fascio dell'irraggiamento iniziale. La procedura SAR ha permesso di ricostruire dosi assorbite con una deviazione dal valore vero che va da dal 40% circa per i valori di dose più bassi (*e.g.* 0.5 Gy) al 10% per i valori più alti (*e.g.* 4 Gy). La tecnica SAR è stata applicata anche a campioni inizialmente irradiati con elettroni da 10 MeV, per dosi tra 0.6 e 6 Gy. In questo caso però le dosi rigenerative sono state fornite tramite esposizione ad un fascio diverso da quello iniziale. È stato scelto, infatti, un fascio di fotoni LINAC, considerata la facile reperibilità di sorgenti di fotoni. Questa volta i valori di dose ricostruita deviano maggiormente dai valori di dose realmente applicati (dal 40% al 60%).

L'effetto dell'esposizione alla luce solare è stato valutato anche con la tecnica di termoluminescenza (TL). Le glow curves dei vetri esposti al sole presentano un singolo picco, in questo caso centrato intorno a circa 200° C. Così come per il segnale EPR, la risposta TL normalizzata alla massa dei campioni cresce al crescere del tempo di esposizione al sole, tendendo però a saturare dopo circa 20 settimane.

Le glow curve di vetri esposti al sole hanno forma diversa da quelle dei vetri irradiati con le radiazioni ionizzanti considerate, però si sovrappongono parzialmente ad esse. Pertanto si è cercato di sviluppare metodologie atte ad individuare nella *glow curve totale* di un campione di vetro da orologio esposto sia alla luce solare che a radiazione ionizzante (ad esempio a fotoni da acceleratore) una componente fortemente dipendente dalla dose da radiazione ionizzante. In particolare, sono state sviluppate due procedure di decomposizione della glow curve totale. La prima procedura, attraverso opportuno fit, prevede la scomposizione della glow curve totale nella somma di due glow curve, una dovuta solo ad irraggiamento con fotoni e l'altra dovuta solo ad esposizione solare.

La seconda procedura comporta la scomposizione della glow curve totale come somma di due glow peak caratterizzati da cinetiche di ordine generale. Quest'ultima procedura risulta più utile della prima, in caso di valutazioni di dosimetria accidentale, in quanto non presuppone la conoscenza pregressa delle glow curve dovute ai due singoli irraggiamenti. Per testare l'efficacia di questa seconda procedura nella determinazione della dose di irraggiamento a fotoni abbiamo effettuato un blind test con un campione di vetro esposto per due mesi alla luce del sole e poi a fotoni LINAC a 3.3 Gy. Siamo riusciti a

ricostruire una dose di (2.7 ± 0.7) Gy, valore consistente con quello atteso entro una deviazione standard.

Dai risultati ottenuti la tecnica TL si configura come prezioso strumento per la ricostruzione della dose attraverso l'utilizzo di vetro minerale prelevato da orologi.

Ulteriori studi potrebbero essere effettuati per analizzare la risposta sia ESR che TL anche di altri tipi di vetro prelevabili ad esempio dagli schermi dei cellulari irradiati magari anche con altri fasci di radiazione, quali X di bassa energia o ioni più pesanti (quali carbonio, ossigeno, etc), per aumentare il numero di oggetti utilizzabili per la ricostruzione della dose individuale accidentale.

Bibliografia

[1] Alexander G.A., Swartz H. M., and Amundson S. A. *Radiat. Meas.*, 42:972–996, 2007.

[2] Turai I. and Veress K. *DEJOEM*, 7:3–14, 2001.

[3] Nenot J. C. *J. Radiol. Prot.*, 29:301–320, 2009.

[4] Hobbie R.K. and Roth B.J. *Intermediate Physics for Medicine and Biology*. Springer, New York, 2007.

[5] Regulla D. F. *Appl. Radiat. Isot.*, 62:117–127, 2005.

[6] International Commission on Radiation Units and measurements. Retrospective assessment of exposures to ionising radiation. Technical report, ICRU reports, 2002.

[7] Swartz H.M., Iwasaki A., Walczak T., Demidenko E., Salikhov I., Khan N., Lesniewski P., Thomas J.A., Romanyukha A., Schauer D.A., and Starewicz P. *Radiat. Prot. Dosim.*, 120:163–170, 2006.

[8] E. A. AINSBURY, E. BAKHANOVA, J. F. BARQUINERO, M. BRAI, V CHUMAK, V CORRECHER, F. DARROUDI, P. FATTIBENE, G. GRUEL, I. GUCLU, S. HORN, A. JAWORSKA, U. KULKA, C. LINDHOLM, D. LLOYD, A. LONGO, M. MARRALE, O. MONTEIRO GIL, U. OESTREICHER, J. PAJIC, B. RAKICand H. ROMM, F. TROMPIER, I. VERONESE, P. VOISIN, A. VRAL, C. A. WHITEHOUSE, A. WIESER, C. WODA, A. WOJCIK, and K. ROTHKAMM. *Radiat. Prot. Dosim.*, 147(4):573–592, 2011.

[9] Pelliccioni M. *Fondamenti fisici della radioprotezione*. Pitagora Editrice, Bologna, 1989.

[10] Burcham W.E. *Nuclear Physics*. Longmans, London, 1963.

[11] Knoll F.G. *Radiation detection and measurement*. John Wiley and Sons, Inc, 1978.

[12] International Commission on Radiation Units and measurements. Fundamental quantities and units for ionizing radiation. Technical report, ICRU reports, 1998.

[13] Longair M.S. *High energy astrophysics, vol. 1.* Cambridge University Press, Cambridge, 1996.

[14] Segrè E. *NUCLEI E PARTICELLE*. Zanichelli, Bologna, 1966.

[15] Davenas J. Ion beam modification of organic materials. In Dunlop A., Rullier-Albenque F., Jaouen C., Templier C., and Davenas J., editors, *Materials under irradiation*. Trans Tech Publications Ltd, 1993.

[16] Leo W.R. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments âĂŞ A How-to Approach*. Springer-Verlag, 19993.

[17] Kaplan I. *Nuclear Physics*. Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1963.

[18] International Commission on Radiation Units and measurements. Neutron dosimetry for biology and medicine. Technical report, ICRU reports, 1977.

[19] Marashi M. K. *Nucl. Instr. Meth. A*, 440:446–452, 2000.

[20] Pierce D. A., Shimizy Y., Preston D. L., Vaeth M., and Mabuchi K. *Radiat. Res.*, 146:1–27, 1996.

[21] Clairand I., Huet C., Trompier F., and Bottolier-Depois J. F. *Radiat. Meas.*, 43:698–703, 2008.

[22] Trompier F., Bassinet C., Wieser A., De Angelis C., Viscomi D., and Fattibene P. *Ann. Ist. Super. SanitÃă*, 45(3):287–296, 2009.

[23] Durante M. *Physica Medica*, 19:191–212, 2003.

[24] Bertucci A. Effetti citogenetici di radiazioni di diversa qualitÃă in vertebrati. tesi del dottorato in biologia avanzata. universitÃă degli studi di napoli 'federico ii', Anno accademico 2006-2007.

[25] Pierce D. A., Shimizy Y., Preston D. L., Vaeth M., and Mabuchi K. *Radiat. Res.*, 146:1–27, 1996.

[26] Gotoh E. and Durante M. *J. Cell. Physiol.*, 209:297–304, 2006.

[27] International Organisation for Standardisation. Radiation protectionâĂŤperformance criteria for service laboratories performing biological dosimetry by cytogenetics, iso 19238, 2004.

[28] Bender M. A., Awa A. A., Brooks A. L., Evans H. J., Groer P. G., Littlefield L.G., Pereire C., Preston R. J., and Wachholtz B. W. *Mutat. Res.*, 196:103–159, 1998.

[29] International Atomic Energy Agency. Cytogenetic analysis for radiation dose assessment. a manual. Technical report, Technical Report Series, No. 405, IAEA, Vienna, Austria, 2001.

[30] Biagini C. *Radiobiologia e radioprotezione*. Piccin Nuova Libreria S.p.A., Padova, 1999.

[31] JÃÿrkov Thomsen K. Optically stimulated luminescence techniques in retrospective dosimetry using single grains of quartz extracted from unheated materials. phd thesis, 2004.

[32] Darroudi F., Fomina J., Meijers M., and Natarajan A.T. *Mutat. Res.*, 404:55–65, 1998.

[33] Ingram D. J. E. *FREE RADICALS as Studied by Electron Spin Resonance*. Butterworths, London, 1958.

[34] Wertz J. E. and Bolton J.R. *ELECTRON SPIN RESONANCE Elementary Theory and Pratical Applications*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1973.

[35] Brady J. M., Aarestad N. O., and Swartz H. M. *Health Phys.*, 15:43–47, 1968.

[36] International Commission on Radiological Protection. Dosimetry systems for use in radiation processing. Technical report, ICRU reports, 2008.

[37] Ikeya M. *New application of electron spin resonance âĂŞ dating, dosimetry and microscopy*. Word Scientific, Singapore, 1993.

[38] Nakamura N., Miyazawa C., Akiyama M., Sawada S., and Awa A.A. *Int. J. Radiat. Biol.*, 73:619–627, 1998.

[39] Skvortsov V.G., Ivannikov A.I., Stepanenko V.F., Tsyb A.F., Khamidova L.G., Kondrashov A.E., and Tikunov D.D. *Appl. Radiat. Isot.*, 52:1275–1282, 2000.

[40] Wieser A., Vasilenko E., Fattibene P., Bayankin S., El-Faramawy N., Ivanov D., Jacob P., Knyazev V., Onori S., Pressello M.C., Romanyukha A., Smetanin M., and Ulanovsky A. *Radiat. Environ. Biophys.*, 44:279–288, 2006.

[41] Romanyukha A.A., Seltzer S.M., Desrosiers M., Ignatiev E.A., Ivanov D.V., Bayankin S., Degteva M.O., Eichmiller F.C., Wieser A., and Jacob P. *Health Phys.*, 81:554–566, 2001.

[42] Romanyukha A., Trompier F., LeBlanc B., Calas C., Clairand I., Mitchell C., Smirniotopoulos J. G., and Swartz H. *Radiat. Meas.*, 42:1110–1113, 2007.

[43] Trompier F., Kornak L., Calas C., Romanyukha A., LeBlanc B., Mitchell C. A., Swartz H. M., and Clairand I. *Radiat. Meas.*, 42 (6âĂŞ7):1085âĂŞ1088, 2007.

[44] Trompier F., Bassinet C., and Clairand I. *Health Phys.*, 98:388–394, 2010.

[45] Schwartz H. *Nucl.Tracks Radiat. Meas.*, 10:865–867, 1985.

[46] Goksu H.Y. and Bailiff I.K. *Radiat. Prot. Dos.*, 119:413–420, 2006.

[47] Woda C., Bassinet C., Trompier F., Bortolin E., Della Monaca S., and Fattibene P. *Ann. Ist. Super. SanitÃă*, 45(3):297–306, 2009.

[48] Goksu H.Y. *Radiat. Meas.*, 37:617–620, 2003.

[49] Inrig E.L., Godfrey-Smith D.I., and Khanna S. *Radiat. Meas.*, 43:726–730, 2008.

[50] Beerten K., Woda C., and Vanhavere F. *Radiat. Meas. (in press)*, 43:726–730, 2008.

[51] Bassinet C., Trompier F., and Clairand I. *Radiat. Meas. (in press)*, 43:726–730, 2008.

[52] Gancheva V., Yordanov N. D., and Karakirova Y. *Spectrochim. Acta A*, 63:875–878, 2006.

[53] Engin B., Aydas C., and Demirtas H. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 243:149–155, 2006.

[54] Teixeira M. I., Ferraz G. M., and Caldas L. V. E. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 62:365–370, 2005.

[55] Ranjbar A. H. and Randle K. *Applied Radiation and Isotopes*, 66:1240âĂŞ1244, 2008.

[56] Teixeira M. I., Da Costa Z. M., Da Costa C. R., Pontuschka W. M., and Caldas L. V. E. *Radiat. Meas.*, 43:480–482, 2008.

[57] Caldas L. V. E. and Teixeira M. I. *Radiat. Prot. Dosim.*, 111:13–15, 2004.

[58] Caldas L. V. E. and Teixeira M. I. *Radiat. Prot. Dosim.*, 101:149–152, 2002.

[59] Wu K., Sun C. P., and Shi Y. M. *Radiat. Prot. Dosim.*, 59 (3):223–225, 1995.

[60] Bassinet C., Trompier F., and Clairand I. *Health Phys.*, 98:400–405, 2010.

[61] Narayan P., Vaijapurkar S. G., Senwar K. R., Kumar D., and Bhatnagar P. K. *Radiat. Prot. Dosim.*, 130:319âĂŞ324, 2008.

[62] Poole C. P. Jr. *Electron spin resonance.* John Wiley and Sons, New York, 1967.

[63] Poole C.P.Jr. *Electron spin resonance.* John Wiley and Sons, New York, second edition, 1982.

[64] Pake G.E. and Estle T.L. *The physical principles of electron paramagnetic resonance.* W. A. Benjamin Inc., Reading, Massachussets, 1973.

[65] R. Chen and Y. Kirsh. *Analysis of Thermally Stimulated Process.* Pergamon Press, Oxford, 1981.

[66] S.W.S McKeever R. Chen. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific, Singapore, 1997.

[67] C. Furetta. Review models in thermoluminescence. *Journal of Materials Science, 39 2277-2294*, 2004.

[68] Partridge J.A. May, C.E. J. Chem. Phys., 40,1401, 1964.

[69] J. M. Gomez-Rost G. Kitis and J. W. N. Tuyn. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *J. Phys. D: Appl. Phys. ,31, 2636-2641*, 1998.

[70] Chen R and Winer. Glow curve deconvolution. *J. Appl. Phys. , 41, 5227*, 1970.

[71] R. Chen. On the computation of the integral appearing in glow curve theory. *J. Comput. Phys. , 4, 415*, 1969.

[72] R. Chen. On the remainder of truncated asymptotic series. *J. Comput. Phys. , 8, 156*, 1971.

[73] Saint-Gobain. *Model 3500 manual TLD Reader, Operator's Manual, Publication No. 3500-W-O-0602-004*. Saint-Gobain Crystals and Detectors Radiation Measurement Products, 2002.

[74] Thermo Electron Corporation. *Model 3500 Manual TLD Reader, Technical Service Manual, Publication No. 3500-W-S-1002-001*. Thermo Electron Corporation Radiation Measurement and Protection, 2002.

[75] Ashmore J. P. Grogan, D. and R. P. Bradeley. Centralized tld service and record keeping in canada. *IAEA Int. Symp. Adv. Radiat. Prot. Monitoring, SM-229/138, IAEA,Vienna*, 1978.

[76] Fowler J. F. Karzmark, C. J. and J. T. White. Problems of reader design and measurement. *Int. Conf. Luminescence Dosimetry, U.S. A.E.C. CONF-650637, 265.*, 1967.

[77] Longo A. *J. Chem. Phys.*, 36:2157–2163, 1962.

[78] Buffa P., Parlato A., Rizzo S., and Tomarchio E. *AIRP- Atti del convegno di Radioprotezione 'La radioprotezione in ambito sanitario'*, pages 249–259, Bolzano, 15-17 dicembre 2010.

[79] Brai M., Marrale M., Gennaro G., Bartolotta A., D'Oca M. C., and Rosi G. *Phys. Med. Biol.*, 52:5219–5230, 2007.

[80] Brai M., Gennaro G., Marrale M., Tranchina L., Bartolotta A., and D'Oca M.C. *Radiat. Meas.*, 42:225–231, 2007.

Ringraziamenti

Il lavoro di ricerca svolto nel corso dei tre anni di dottorato non può mai essere attribuito ad una sola persona, per questo non posso che essere più che grata a tutti coloro che in misura diversa ed in diversi modi mi hanno permesso ad ogni passo fatto di muovere il passo successivo. Il primo ringraziamento va alla mia tutor, la Prof.ssa Maria Brai, che è stata un punto di riferimento costante; mi ha indirizzata e accompagnata in questa mia esperienza di ricerca e mi ha insegnato più di quanto avrei potuto sperare, in particolare che nella ricerca, come nella vita, la tenacia premia sempre: la sua grinta è un esempio per tutti.

Al Prof. Salvatore Basile va il merito di aver mediato tra me e il latex, con il quale ho avuto alcuni *problemi di comunicazione*.

Sono riconoscente al Dott. Luigi Tranchina, per avermi svelato la *verità* composizionale dei vetri studiati, e al Prof. Bartolotta e alla Dott.ssa Cristina D'Oca, per le stimolanti discussioni scientifiche e per il supporto negli irraggiamenti di parte dei campioni esaminati. Ringrazio inoltre il Dott. Cirrone e il Dott. Francesco Romano dei Laboratori Nazionali del Sud-INFN Catania per gli irraggiamenti a protoni, il Prof. Elio Tomarchio del Dipartimento Energia (UNIPA) per gli irraggiamenti a neutroni e il Dott. Vittorio Caputo, direttore del Servizio di Fisica Sanitaria dell'Ospedale Civico (Palermo) per gli irraggiamenti a fotoni ed elettroni con acceleratore lineare.

Devo a Benedetto Schiavo, Francesca Alberghina e Rosita Barraco un pensiero carico di gratitudine: sono stati per me di grande stimolo in più di un momento e *tutti insieme* c'e l'abbiamo fatta!

Per Mauro e la sua famiglia non c'è ringraziamento che possa bastare.

Questa Tesi è dedicata a mia madre, che a me ha dedicato la sua vita.

Pubblicazioni

Articoli su riviste ISI

1. A. BARTOLOTTA, M. BRAI, M. C. D'OCA, **A. LONGO**, M. MARRALE, Application of thermoluminescence and single aliquot regeneration method for dose reconstruction in soda lime glass. Manuscript in preparation (2012)
2. **A. LONGO**, M. MARRALE, A. CARLINO, and M. BRAI, Discrimination of gamma and solar contributions in watch glass analyzed by means of thermoluminescence. Submitted to Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B (2012).
3. E. A. AINSBURY, E. BAKHANOVA, J. F. BARQUINERO, M. BRAI, V. CHUMAK, V. CORRECHER, F. DARROUDI, P. FATTIBENE, G. GRUEL, I. GUCLU, S. HORN, A. JAWORSKA, U. KULKA, C. LINDHOLM, D. LLOYD, **A. LONGO**, et al., Review of retrospective dosimetry techniques for external ionising radiation exposures, Radiat. Prot. Dosim. Doi: 10.1093/rpd/ncq499 (2011).
4. M. MARRALE, **A. LONGO**, M. SPANÒ, A. BARTOLOTTA, M.C. D'OCA, M. BRAI. Sensitivity of Alanine Dosimeters with Gadolinium Exposed to 6 MV Photons at Clinical Doses, Radiat. Res. Doi:10.1667/RR2256.1(2011a).
5. A. BARTOLOTTA, M. BRAI, V. CAPUTO, M. C. D'OCA, **A. LONGO**, M. MARRALE, Termoluminescence response of sodalime glass irradiated with photon and electron beams in the 1-20 Gy range, Radiat. Meas. 46 (9) , 975 (2011 b).
6. M. MARRALE, **A. LONGO**, M. BRAI, A. BARBON, M. BRUSTOLON, and P. FATTIBENE, Pulsed EPR analysis of tooth enamel samples exposed to UV and gamma radiations. Radiat. Meas. 46 (9), 789 (2011 b).
7. M. MARRALE, **A. LONGO**, M.C. D'OCA, A. BARTOLOTTA, and M. BRAI, Watch glasses exposed to 6 MV photons and 10 MeV electrons analysed by means of ESR technique: A preliminary study. Radiat. Meas. 46 (9), 822 (2011 c).
8. **A. LONGO**, S. BASILE, M. BRAI, M. MARRALE, and L.TRANCHINA, ESR response of watch glasses to proton beams, Nucl. Instr. Meth. B 268, 2712 (2010).
9. M. BRAI, **A. LONGO**, A. MACCOTTA, M. MARRALE, Electron paramagnetic resonance power saturation of wooden samples, J. Appl. Phys. 105, 094913 (2009).
10. M. MARRALE, S. BASILE, M. BRAI, and **A. LONGO**, Monte Carlo simulation of the response of ESR dosimeters added with gadolinium exposed to thermal, epithermal and fast neutrons., App. Radiat. Isot. 67, S186 (2009 a).

Proceedings

1. S. BASILE, M. BRAI, G. GENNARO, A. LONGO, and M. MARRALE, Monte Carlo simulations of the response of ESR dosimeters to neutron beams., NURT 2009 VI International Symposium on Nuclear and Related Techniques, Havana (Cuba) ISBN 978-959-7136-62-0 pp. OP21:1–9 (9-12, Febbraio 2009b).

2. M. MARRALE, M. BRAI, S. BASILE , G. GENNARO, A. LONGO, and A.BARTOLOTTA, The gadolinium as a powerful additive for enhancing the neutron sensitivity of ESR dosimeters. 13th International Congress on Neutron Capture Therapy, Firenze (Italia) ISBN 88-8286-167-8 pp.669-672 (2-7 Novembre 2008)

Capitoli su libri

1. M. MARRALE, M. BRAI, and A. LONGO, The use of gadolinium for ESR dosimetry (Novascience Publishers, 2010), chap. in Gadolinium: Compounds, Production and

Applications., pp. 265-299, ISBN:978-1-61668-991-9

Abstract di Presentazioni orali a Congressi Internazionali

1. M. MARRALE, **A. LONGO**, M. D'OCA, A. BARTOLOTTA, and M. BRAI, Watch glasses exposed to 6 MV photons and 10 MeV electrons analysed by means of ESR technique, EPRBiodose2010 Mandelieu (France) (2010).
2. M. MARRALE, **A. LONGO**, S.BASILE, G. GENNARO, G. CIRRONE, and M. BRAI, ESR study of proton irradiation response of watch glasses., ERRS2009 37th Annual Meeting of the European Radiation Research Society, Prague (Repubblica Ceca) (26-29 Agosto 2009).
3. M. MARRALE, **A. LONGO**, M. BRAI, and A. BARTOLOTTA, Study of the ESR signal of ammonium tartrate dosimeters exposed to various radiation beams., Xth EFOMP Congress-Pisa 2007 First European Conference on Medical Physics Castelvecchio Pascoli, Lucca (Italia) (20-22 Settembre 2007).

Poster presentati a Congressi Internazionali

1. M. MARRALE, **A. LONGO**, G. RUSSO, C. CASARINO, G. CANDIANO, and M. BRAI, Alanine/ESR Dosimetry for Electron Intra-Operative Therapy (ELIOT), ICRR 2011 Varsaw (Poland) (2011).
2. M. MARRALE, **A. LONGO**, M. D'OCA, A. BARTOLOTTA, S. BASILE, V.CAPUTO, and M. BRAI, TL dose reconstruction in watch glasses exposed to photon, electron and proton beams, EPRBiodose2010 Mandelieu (France) (2010a).
3. M. MARRALE, **A. LONGO**, M. BRAI, A. BARBON, M. BRUSTOLON, and P. FATTIBENE, Pulsed EPR analysis of tooth enamel samples exposed to UV and gamma radiations, EPRBiodose2010 Mandelieu (France) (2010b). Questo poster è stato insignito del premio per giovani ricercatori istituito dall' *Association de Resonance Paramagnetique Electronique* (ARPE).
4. M. MARRALE, M. BRAI, **A. LONGO**, L. TRANCHINA, and P. FATTIBENE, An EPR method for discriminating radiation beams in ammonium tartrate and tooth enamel., European Radiation Research 2008, Tours, (Francia) (1-4 Settembre 2008).

Abstract di Presentazioni orali a Congressi Nazionali

1. M. MARRALE, **A. LONGO**, and M. BRAI, Rivelazione ESR in seconda armonica in quadratura di fase per la discriminazione della qualità della radiazione, XCVII Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, L'Aquila (Italia) (2011).
2. M. BRAI, **A. LONGO**, M. MARRALE, G. RUSSO, C. CASARINO, G. CANDIANO, and A. CARLINO, Dosimetria ESR con Alanina per Acceleratori Lineari Mobili dedicati alla Radioterapia Intraoperatoria (IORT), VII Congresso Nazionale dell'Associazione Italiana di Fisica Medica (AIFM), Catanzaro (Italia) (2011).
3. M. MARRALE, S. BASILE, M. BRAI, **A. LONGO**, and P. FATTIBENE, Analisi della risposta ESR di vetri di orologi irradiati con vari fasci di radiazioni ionizzanti per dosimetria retrospettiva, X Congresso Nazionale del Gruppo Italiano di Risonanza di Spin Elettronico (GIRSE), Rimini (Italia) (2010).
4. M. MARRALE, A. BARTOLOTTA, S. BASILE, C. BONIGLIA, E. BORTOLIN, M. BRAI, A. BUTTAFAVA, M. COLONE, C. DE ANGELIS, S. DELLA MONACA, C. D'OCA, D. DONDI, P. FATTIBENE, A. FAUCITANO, R. GARGIULO, **A. LONGO**, A. MOLINARI, A. STRINGARO, L.TRANCHINA, D. VISCOMI DOSimetria in Situazioni di Emergenza Radiologica (DOSSIER), XCVI Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, Bologna (Italia) (2010 b).
5. **A. LONGO**, A. BARTOLOTTA, M. BRAI, and M. MARRALE, Studio della risposta di

vetro minerale per dosimetria in emergenza radiologica., XCV Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, Bari (Italia) (28 Settembre - 3 Ottobre, 2009).

Poster presentati a Congressi Nazionali

1. M. BRAI, **A. LONGO**, A. MACCOTTA, M. MARRALE, L. TRANCHINA, Caratterizzazione NMR ed EPR di mattoni del Teatro Antico di Taormina., VI Congresso Nazionale di Archeometria, Pavia 2010 (Italia) (15-18 Febbraio 2010).
2. M. MARRALE, **A. LONGO**, and M. BRAI, An EPR method applied to the recognition of radiation quality. , Congresso GIRSE2008, Giovinazzo, Bari (Italia) (27-30 Settembre 2008b).