

La Fisica Applicata ai Beni Culturali: l'effetto fotoelettrico per l'analisi non distruttiva di campioni di interesse storico-artistico



Giovanni BUCCOLIERI

e-mail: giovanni.buccolieri@unisalento.it

Università del SALENTO

L'effetto fotoelettrico (Einstein -1905)

Un raggio di luce consiste di piccoli pacchetti di energia chiamati **quanti di luce** o ***fotoni***. L'energia di un fotone è proporzionale alla sua frequenza ν secondo la relazione:

$$E=h\nu$$

h costante di **Planck** ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Quando un fotone interagisce con la materia può trasferire la sua energia ad un elettrone: parte di tale energia, indicata con ϕ , viene utilizzata dall'elettrone per vincere le forze che lo tengono legato e la rimanente costituisce l'energia cinetica dell'elettrone rimosso.

$$\text{Energia del fotone} = h\nu = \phi + \frac{1}{2} m_e v^2$$

Questo significa che il processo può avvenire a patto che:

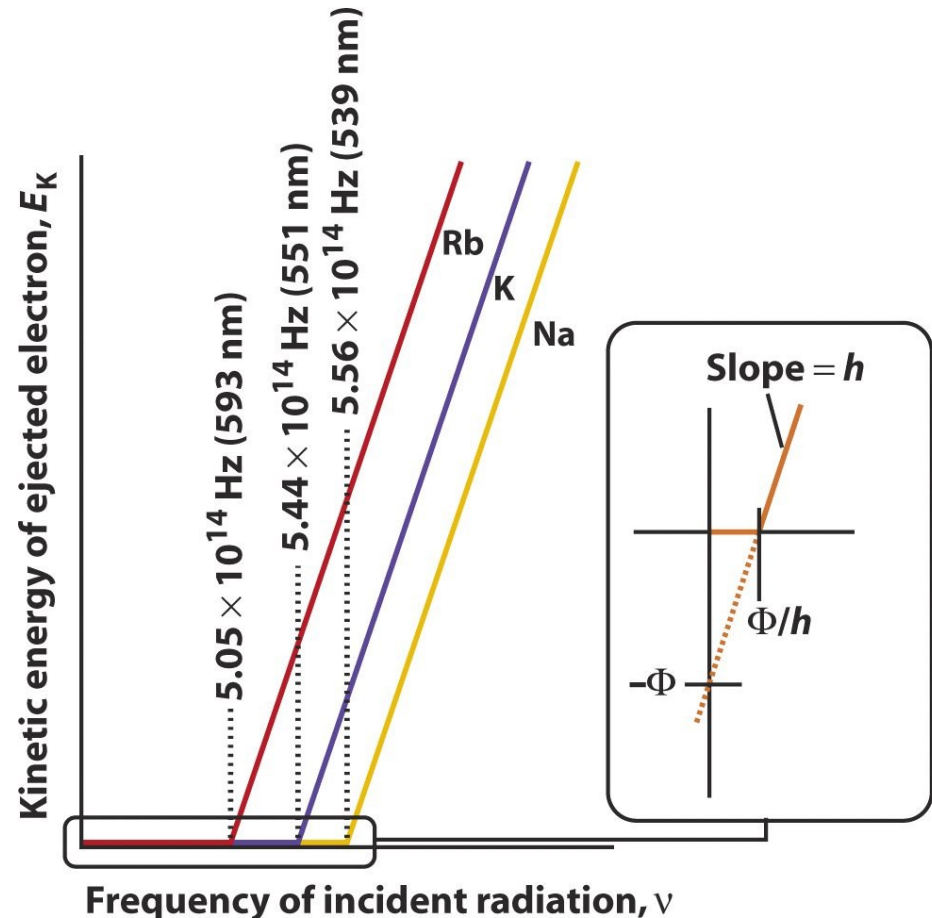
$$h\nu > \phi$$

Effetto fotoelettrico

Se $h\nu > \phi$, aumentando la frequenza della luce gli elettroni che vengono emessi hanno energie cinetiche maggiori:

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \phi = h\nu - h\nu_0 = h (\nu - \nu_0)$$

L'energia cinetica degli elettroni espulsi varia linearmente con la frequenza della radiazione incidente. I metalli che cedono più facilmente elettroni sono i *metalli alcalini* (I° gruppo). La luce rossa, avendo elevata lunghezza d'onda (bassa frequenza) produce effetto fotoelettrico nel rubidio (**Rb**) ma non nel sodio (**Na**).

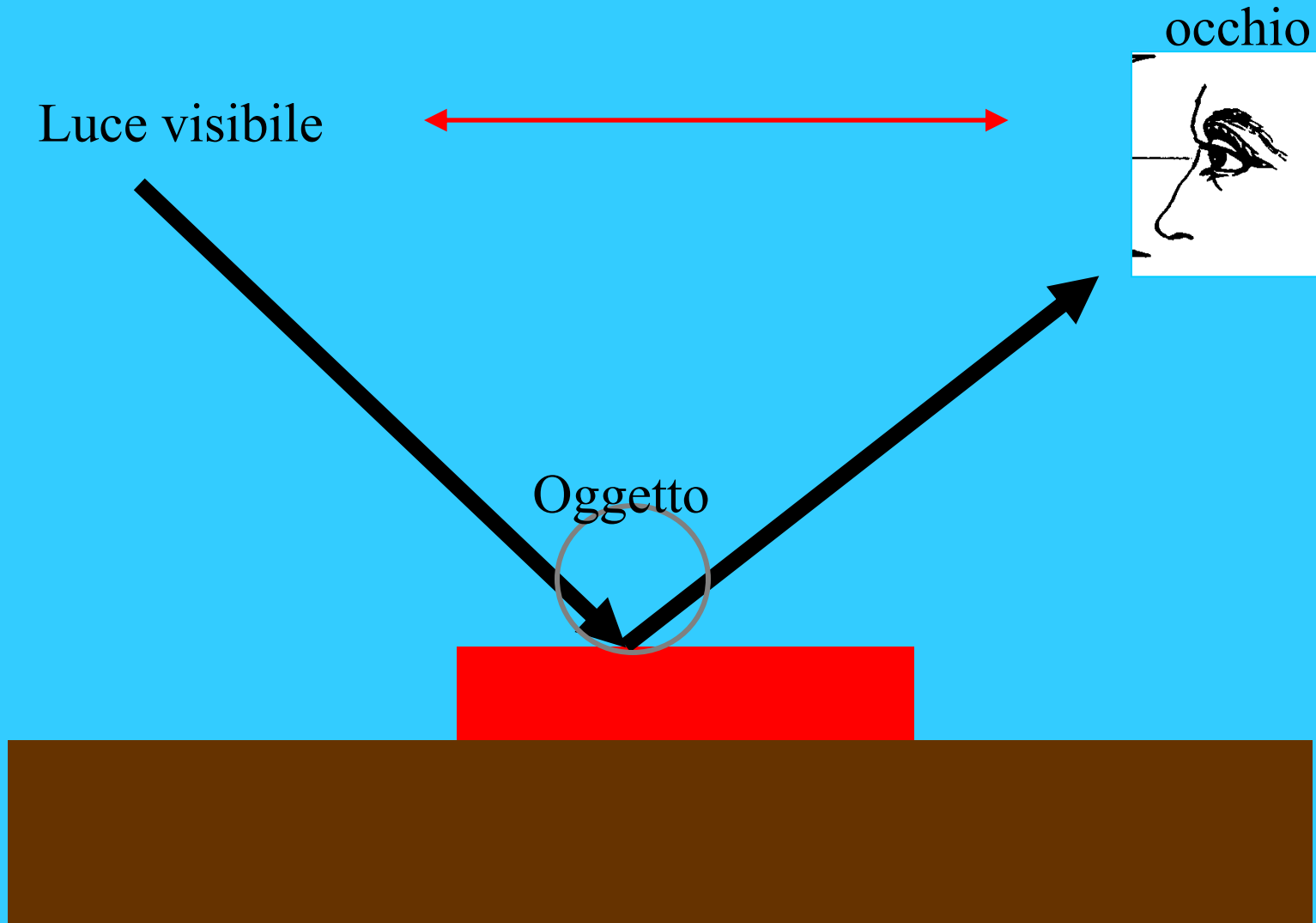


Effetto fotoelettrico

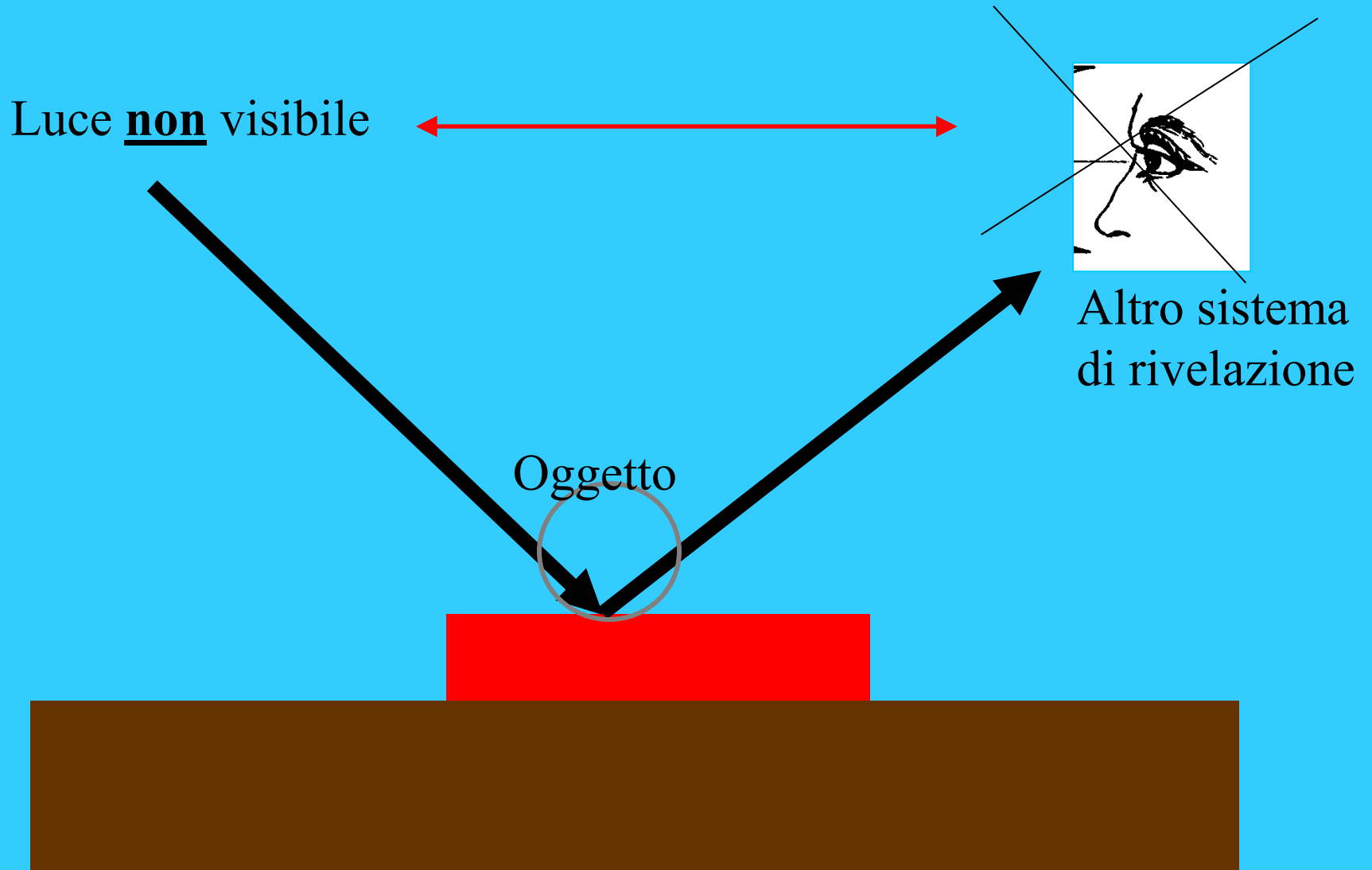
Aumentando l'energia della luce con cui illumino il campione è possibile rimuovere elettroni con energia di legame maggiore!

Cosa accade se uso luce ad energia ben più elevata di quella visibile?

Osservare un oggetto



Osservare un oggetto



Osservare con raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con energia comprese tra alcuni eV (eV=elettronvolt) e circa 100 keV. L'elettronvolt rappresenta l'unità di misura dell'energia (lavoro) più usata in fisica delle radiazioni.

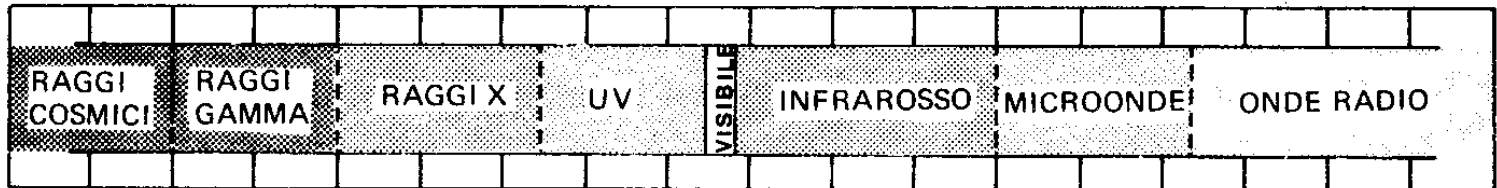
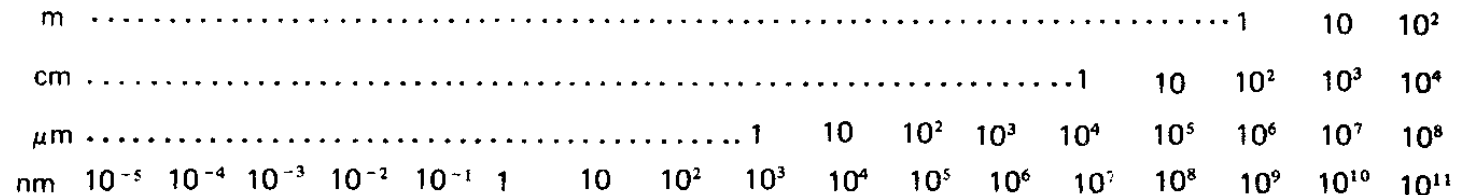
Un eV è uguale al lavoro compiuto su una particella di carica e (carica dell'elettrone $1.6 \cdot 10^{-19}$ C) quando viene spostata tra due punti la cui differenza di potenziale è pari ad 1 Volt.

$$1\text{eV}=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

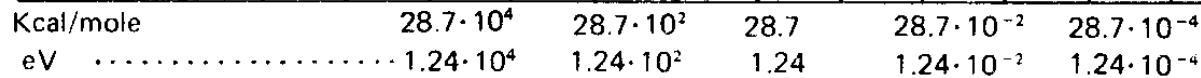
I raggi X sono prodotti dall'interazione con la materia di elettroni (o particelle cariche in generale) o fotoni (luce).

Lo spettro elettromagnetico

LUNGHEZZA
D'ONDA



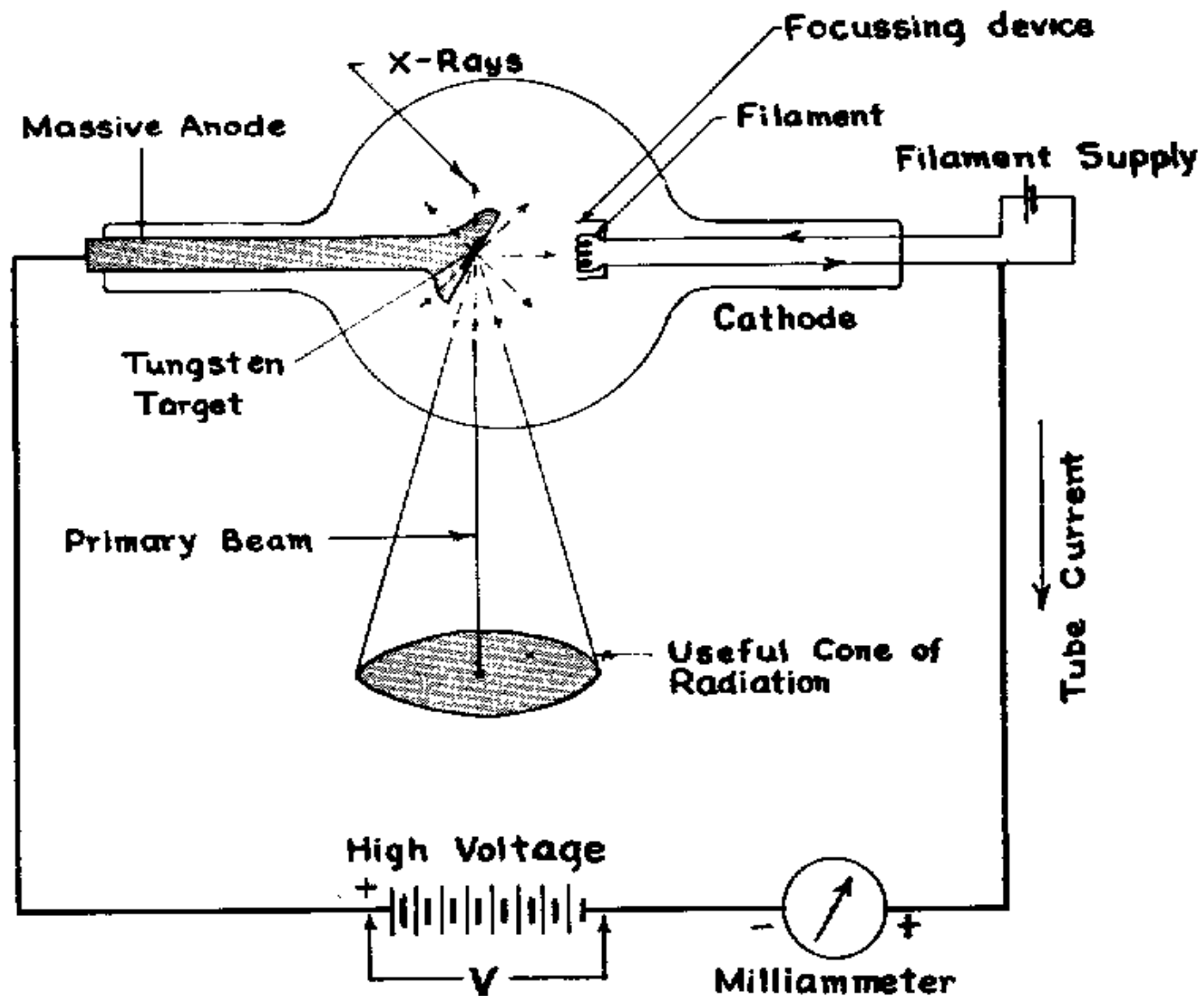
ENERGIA
DEL FOTONE



EFFETTO DELLA
INTERAZIONE CON
LA MATERIA

TRANSIZIONI NUCLEARI	TRANSIZIONI ELETTRONICHE		VIBRAZIONI MOLECOLARI	ROTAZIONI MOLECOLARI	ORIENTAZIONE DI SPIN NUCLEARI ED ELETTRONICI
	ELETTRONI INTERNI	ELETTRONI ESTERNI			

Tubo a raggi X



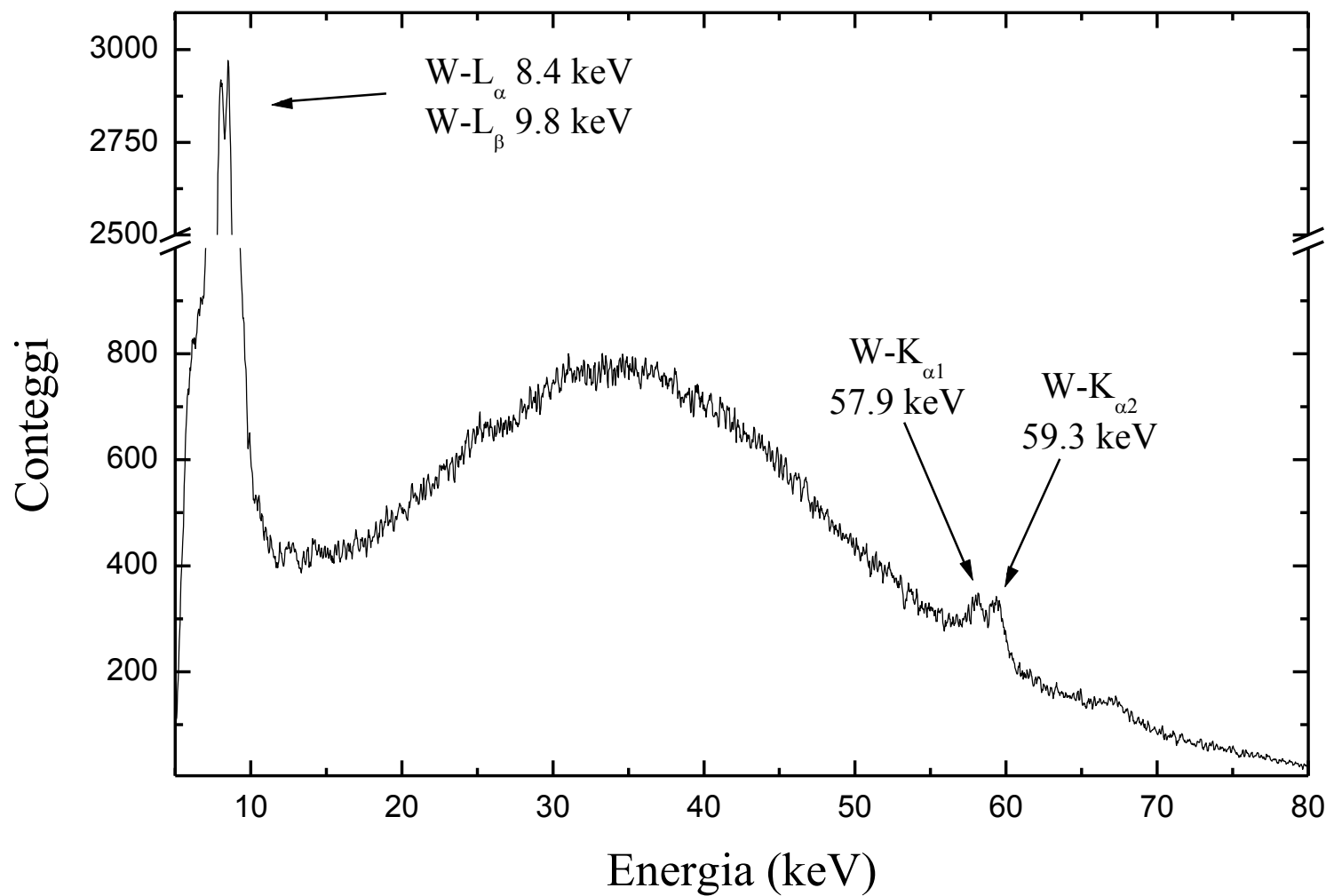
Interazione tra materia ed elettroni accelerati
↓
Produzione di raggi X

Meccanismi attraverso i quali l'elettrone perde energia:

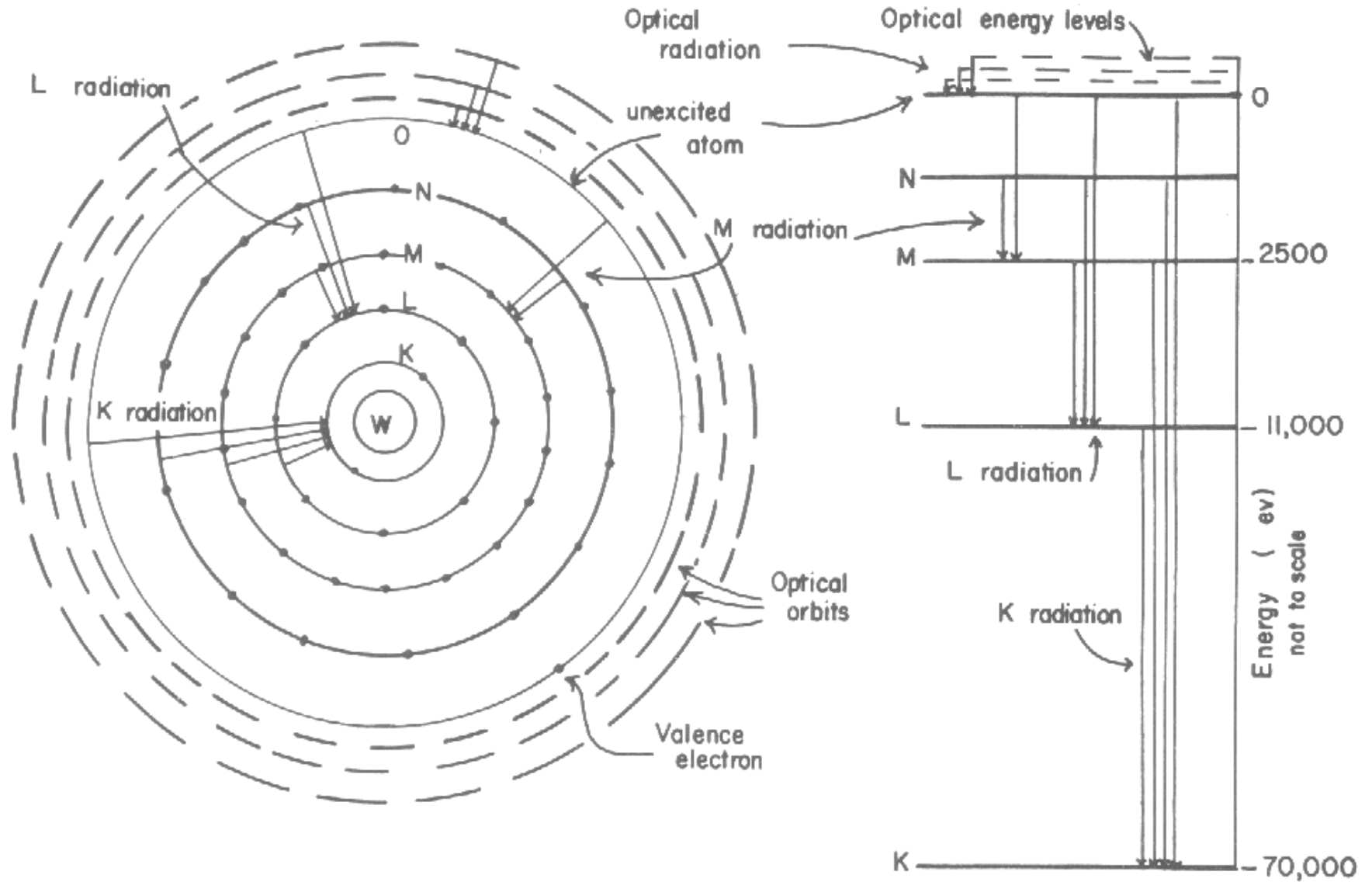
- 1.** l'elettrone eccita un atomo della sostanza colpita spostando un elettrone su un orbitale ottico. L'atomo torna poi allo stato fondamentale con emissione di radiazione nel visibile (perdita di energia di qualche eV);
- 2.** l'elettrone ionizza l'atomo rimuovendo un elettrone esterno (perdita di energia di centinaia di eV);
- 3.** l'elettrone interagisce con un elettrone interno della sostanza colpita (shell K o L) con relativa espulsione di quest'ultimo (con energia cinetica E_C). Se W_{KL} indica l'energia di legame dell'elettrone all'orbita K o L, l'energia richiesta per il processo è $E_C + W_{KL}$. Un elettrone più esterno va a sostituire quello espulso con emissione della radiazione caratteristica della sostanza colpita;
- 4.** l'elettrone interagisce con il nucleo atomico: in questo caso l'elettrone orbita parzialmente intorno al nucleo e perde energia per decelerazione con produzione di una banda di lunghezza d'onda continuamente variabile il cui limite inferiore è determinato dalla energia degli elettroni incidenti (bremsstrahlung).

Quando dei fotoni interagiscono la materia i fenomeni **1, 2 e 3** continuano a verificarsi (interazione luce - materia)

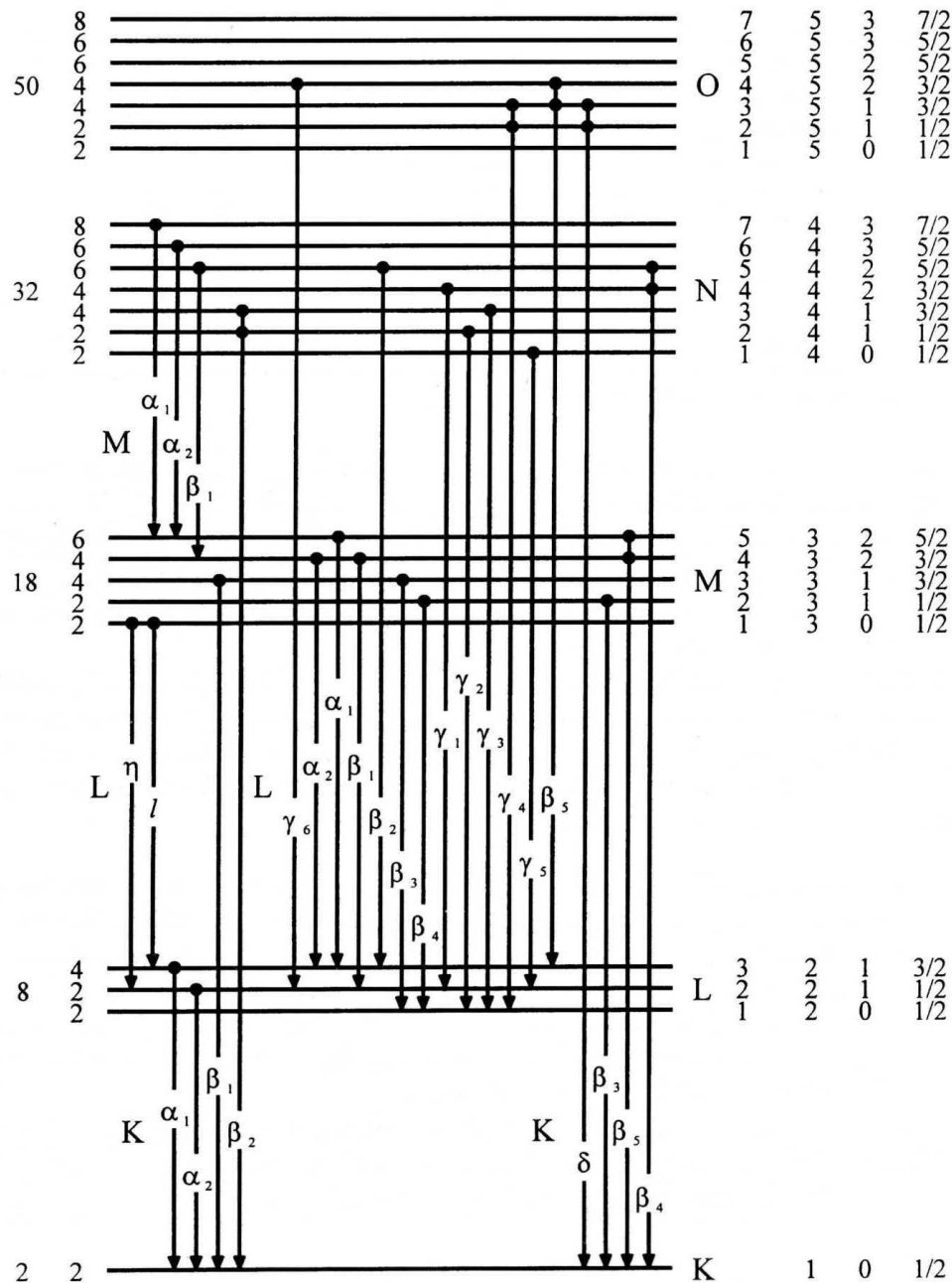
Spettro prodotto da un tubo a raggi X con anodo di tungsteno alimentato a 80 kV



Atomo tungsteno



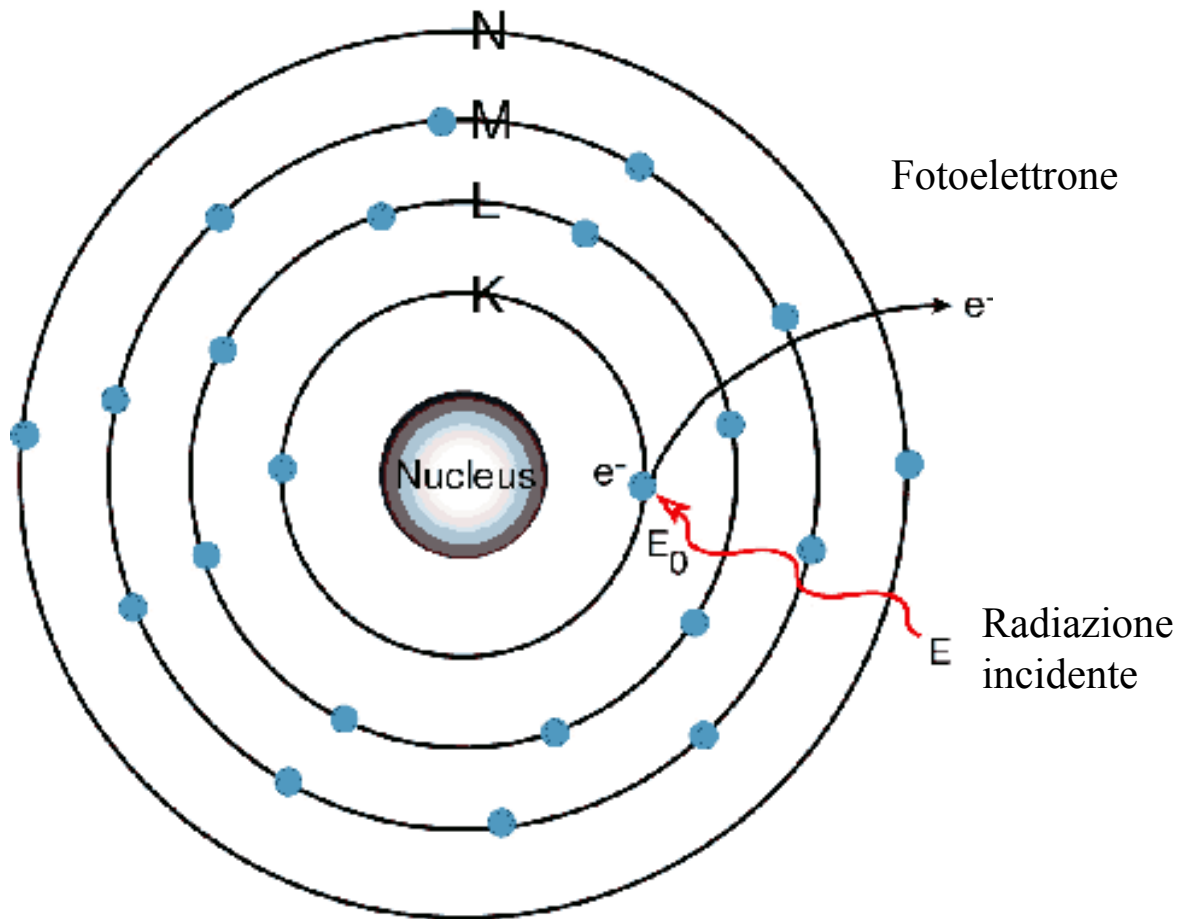
Number of
electrons



Label	Orbital	eV
K	1s	69525
L _I	2s	12100
L _{II}	2p_{1/2}	11544
L _{III}	2p_{3/2}	10207
M _I	3s	2820
M _{II}	3p_{1/2}	2575
M _{III}	3p_{3/2}	2281
M _{IV}	3d_{3/2}	1949
M _V	3d_{5/2}	1809
N _I	4s	594.1
N _{II}	4p_{1/2}	490.4
N _{III}	4p_{3/2}	423.6
N _{IV}	4d_{3/2}	255.9
N _V	4d_{5/2}	243.5
N _{VI}	4f_{5/2}	33.6
N _{VII}	4f_{7/2}	31.4
O _I	5s	75.6]
O _{II}	5p_{1/2}	45.3
O _{III}	5p_{3/2}	36.8

Fluorescenza a raggi X

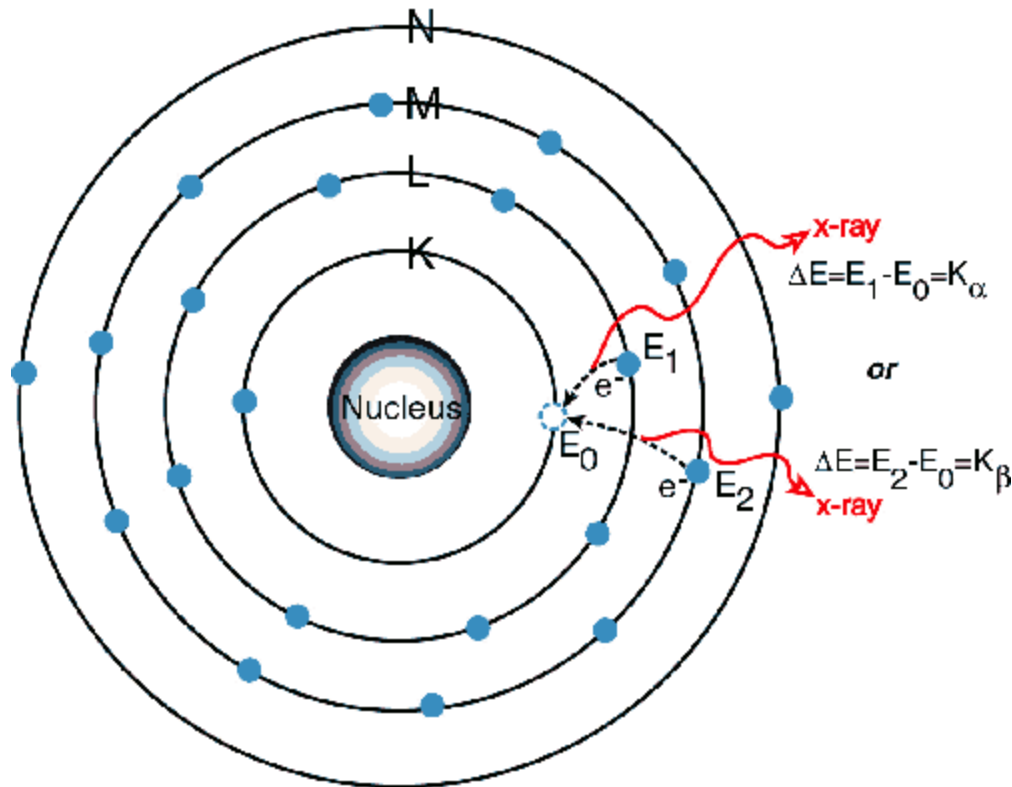
I raggi X, se di sufficiente energia, possono interagire con la materia rimuovendo elettroni interni (shell K, L o M)



Fluorescenza a raggi X

L'elettrone rimosso è poi sostituito da uno più esterno.

Tale processo è accompagnato dall'emissione di un fotone caratteristico dell'atomo bersaglio



Elemento	Simbolo	Energia (keV)
Zolfo	S	2.3
Cloro	Cl	2.6
Argon	Ar	2.9
Calcio	Ca	3.7 - 4.0
Titanio	Ti	4.5 - 4.9
Cromo	Cr	5.4 - 6.0
Manganese	Mn	5.9 - 6.5
Ferro	Fe	6.4 - 7.0
Cobalto	Co	6.9 - 7.6
Nichel	Ni	7.5 - 8.3
Rame	Cu	8.0 - 8.9
Zinco	Zn	8.6 - 9.6
Arsenico	As	10.5 - 11.7
Mercurio	Hg	10.0 - 11.8
Piombo	Pb	2.4 - 10.5 - 12.6
Argento	Ag	2.9 - 22.2
Stagno	Sn	3.4 - 3.7 - 25.3
Oro	Au	9.7 - 11.4

Righe di emissione di
alcuni elementi

TABLE A.II. – *Principal K and M X-ray energies (keV) - part 1*

Z	Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	K_{ab}	$M_{\alpha 1}$	$M_{\beta 2}$
11	Na	1.04	–	1.067	–	1.08	–	–
12	Mg	1.25	–	1.29	–	1.30	–	–
13	Al	1.49	1.49	1.55	–	1.56	–	–
14	Si	1.74	1.74	1.83	–	1.84	–	–
15	P	2.01	2.01	2.14	–	2.14	–	–
16	S	2.31	2.31	2.46	–	2.47	–	–
17	Cl	2.62	2.62	2.81	–	2.82	–	–
18	Ar	2.96	2.96	3.19	–	3.20	–	–
19	K	3.31	3.31	3.59	–	3.61	–	–
20	Ca	3.69	3.69	4.01	–	4.04	–	–
21	Sc	4.09	4.09	4.46	–	4.50	–	–
22	Ti	4.51	4.50	4.93	–	4.96	–	–
23	V	4.95	4.94	5.43	–	5.46	–	–
24	Cr	5.41	5.40	5.95	–	5.99	–	–
25	Mn	5.90	5.89	6.49	–	6.54	–	–
26	Fe	6.40	6.39	7.06	–	7.11	–	–
27	Co	6.93	6.91	7.65	–	7.71	–	–
28	Ni	7.48	7.46	8.26	8.33	8.33	–	–
29	Cu	8.05	8.03	8.90	8.98	8.98	–	–
30	Zn	8.64	8.61	9.57	9.66	9.66	–	–
31	Ga	9.25	9.23	10.26	10.36	10.37	–	–
32	Ge	9.88	9.85	10.98	11.10	11.10	–	–
33	As	10.54	10.51	11.72	11.86	11.86	–	–
34	Se	11.22	11.18	12.49	12.65	12.65	–	–
35	Br	11.92	11.88	13.29	13.46	13.47	–	–
36	Kr	12.65	12.60	14.11	14.31	14.32	–	–
37	Rb	13.39	13.34	14.96	15.18	15.20	–	–
38	Sr	14.16	14.10	15.83	16.08	16.11	–	–
39	Y	14.96	14.88	16.74	17.01	17.04	–	–
40	Zr	15.77	15.69	17.67	17.97	18.00	–	–
41	Nb	16.61	16.52	18.62	18.95	18.99	–	–
42	Mo	17.48	17.37	19.61	19.96	20.00	–	–
43	Tc	18.41	18.33	20.58	21.01	21.05	–	–
44	Ru	19.28	19.15	21.65	22.07	22.12	–	–
45	Rh	20.21	20.07	22.72	23.17	23.22	–	–
46	Pd	21.17	21.02	23.82	24.30	24.35	–	–
47	Ag	22.16	21.99	24.94	25.45	25.52	–	–
48	Cd	23.17	22.98	26.09	26.64	26.71	–	–
49	In	24.21	24.00	27.27	27.86	27.93	–	–
50	Sn	25.27	25.04	28.48	29.11	29.19	–	–
51	Sb	26.36	26.11	29.72	30.39	30.49	–	–
52	Te	27.47	27.20	30.99	31.70	31.81	–	–
53	I	28.61	28.31	32.29	33.02	33.16	–	–
54	Xe	29.80	29.48	33.64	34.45	34.58	–	–
55	Cs	30.97	30.62	34.98	35.82	35.96	–	–
56	Ba	32.19	31.81	36.38	37.25	37.41	–	–
57	La	33.44	33.03	37.80	38.73	38.93	–	–

TABLE A.II. – *Principal K and M X-ray energies (keV) - part 2*

Z	Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	K_{ab}	$M_{\alpha 1}$	$M_{\beta 2}$
58	Ce	34.72	34.28	39.25	40.23	40.45	–	–
59	Pr	36.02	35.55	40.75	41.77	42.00	–	–
60	Nd	37.36	36.84	42.27	43.30	43.57	–	–
61	Pm	38.65	38.16	43.94	44.95	45.21	–	–
62	Sm	40.12	39.52	45.40	46.55	46.85	–	–
63	Eu	41.53	40.88	47.03	48.24	48.51	–	–
64	Gd	42.98	42.28	48.72	49.96	50.23	–	–
65	Tb	44.47	43.74	50.39	51.74	52.00	–	–
66	Dy	45.98	45.19	52.18	53.49	53.79	–	–
67	Ho	47.53	46.69	53.93	55.29	55.61	–	–
68	Er	49.10	48.20	55.69	57.09	57.48	–	–
69	Tm	50.73	49.76	57.58	58.97	59.33	–	–
70	Yb	52.36	51.33	59.35	60.96	61.30	1.52	1.57
71	Lu	54.06	52.96	61.28	62.95	63.30	1.58	1.63
72	Hf	55.76	54.58	63.21	64.94	65.31	1.64	1.70
73	Ta	57.52	56.27	65.21	67.00	67.40	1.71	1.77
74	W	59.31	57.97	67.23	69.09	69.51	1.77	1.83
75	Re	61.13	59.71	69.30	71.22	71.66	1.84	1.91
76	Os	62.99	61.48	71.40	73.39	73.86	1.91	1.98
77	Ir	64.89	63.28	73.55	75.60	76.10	1.98	2.05
78	Pt	66.82	65.11	75.74	77.87	78.38	2.05	2.13
79	Au	68.79	66.98	77.97	80.16	80.71	2.12	2.20
80	Hg	70.82	68.89	80.26	82.53	83.11	2.19	2.28
81	Tl	72.86	70.82	82.56	84.90	85.52	2.27	2.36
82	Pb	74.96	72.79	84.92	87.34	88.00	2.35	2.44
83	Bi	77.10	74.80	87.33	89.83	90.52	2.42	2.53
92	U	98.43	94.65	111.29	114.55	115.59	3.17	3.34
95	Am	106.35	101.93	120.16	123.71	124.89	3.50	3.71
98	Cf	114.75	109.60	129.54	133.38	134.68	3.89	4.10

TABLE A.III. – *Principal L X-ray energies (keV) - part 1*

Z	Element	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\beta 3}$	$L_{\gamma 1}$	$L_{\gamma 3}$	L_I	L_{η}
37	Rb	1.69	1.69	1.75	–	1.83	1.86	–	1.48	1.54
38	Sr	1.81	1.80	1.87	–	1.95	2.00	–	1.58	1.65
39	Y	1.92	1.92	1.99	–	2.07	2.15	–	1.68	1.76
40	Zr	2.04	2.04	2.12	2.22	2.20	2.30	–	1.79	1.88
41	Nb	2.17	2.16	2.26	2.37	2.33	2.46	–	1.90	2.00
42	Mo	2.29	2.29	2.39	2.52	2.47	2.62	–	2.01	2.12

TABLE A.III. – *Principal L X-ray energies (keV) - part 2*

<i>Z</i>	Element	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\beta 3}$	$L_{\gamma 1}$	$L_{\gamma 3}$	L_l	L_{η}
43	Tc	2.42	2.42	2.54	2.67	2.62	2.79	–	2.13	2.25
44	Ru	2.56	2.55	2.68	2.83	2.76	2.96	–	2.25	2.38
45	Rh	2.70	2.69	2.83	3.00	2.91	3.14	–	2.38	2.52
46	Pd	2.84	2.83	2.99	3.17	3.07	3.33	–	2.50	2.66
47	Ag	2.98	2.98	3.15	3.35	3.23	3.52	3.75	2.63	2.81
48	Cd	3.13	3.13	3.32	3.53	3.40	3.72	3.75	2.77	2.96
49	In	3.29	3.28	3.49	3.71	3.57	3.92	4.16	2.90	3.11
50	Sn	3.44	3.43	3.66	3.90	3.75	4.13	4.38	3.04	3.27
51	Sb	3.60	3.59	3.84	4.10	3.93	4.35	4.60	3.19	3.44
52	Te	3.77	3.76	4.03	4.30	4.12	4.57	4.83	3.36	3.60
53	I	3.94	3.92	4.22	4.51	4.31	4.80	5.06	3.48	3.78
54	Xe	4.11	4.10	4.42	4.72	4.51	5.04	5.30	3.64	3.96
55	Cs	4.29	4.27	4.62	4.93	4.72	5.28	5.55	3.79	4.14
56	Ba	4.46	4.45	4.83	5.16	4.93	5.53	5.81	3.95	4.33
57	La	4.65	4.63	5.04	5.38	5.14	5.79	6.07	4.12	4.52
58	Ce	4.84	4.82	5.26	5.61	5.36	6.05	6.34	4.29	4.73
59	Pr	5.03	5.01	5.49	5.85	5.59	6.32	6.61	4.45	4.93
60	Nd	5.23	5.21	5.72	5.09	5.83	6.60	6.90	4.63	5.14
61	Pm	5.43	5.41	5.96	6.34	6.07	6.89	7.19	4.81	5.36
62	Sm	5.63	5.61	6.20	6.59	6.32	7.18	7.48	4.99	5.59
63	Eu	5.84	5.82	6.45	6.84	6.57	7.48	7.79	5.18	5.82
64	Gd	6.06	6.02	6.71	7.10	6.83	7.78	8.10	5.36	6.05
65	Tb	6.27	6.24	6.98	7.36	7.09	8.10	8.42	5.55	6.28
66	Dy	6.49	6.46	7.25	7.63	7.37	8.42	8.75	5.74	6.53
67	Ho	6.72	6.68	7.52	7.91	7.65	8.75	9.09	5.94	6.79
68	Er	6.95	6.90	7.81	8.19	7.94	9.09	9.43	6.15	7.06
69	Tm	7.18	7.13	8.10	8.47	8.23	9.42	9.79	6.34	7.31
70	Yb	7.41	7.37	8.40	8.76	8.53	9.78	10.14	6.54	7.58
71	Lu	7.65	7.60	8.71	9.05	8.84	10.14	10.51	6.75	7.86
72	Hf	7.90	7.84	9.02	9.35	9.16	10.51	10.89	6.96	8.14
73	Ta	8.14	8.09	9.34	9.65	9.49	10.89	11.28	7.17	8.43
74	W	8.40	8.33	9.67	9.96	9.83	11.23	11.53	7.40	8.73
75	Re	8.65	8.58	10.01	10.27	10.16	11.68	12.08	7.60	9.03
76	Os	8.91	8.84	10.35	10.60	10.51	12.09	12.50	7.82	9.33
77	Ir	9.17	9.10	10.71	10.92	10.87	12.51	12.92	8.04	9.65
78	Pt	9.44	9.36	11.07	11.25	11.23	12.94	13.36	8.27	9.97
79	Au	9.71	9.63	11.44	11.58	11.61	13.38	13.81	8.49	10.31
80	Hg	9.99	9.90	11.82	11.92	11.99	13.83	14.26	8.72	10.65
81	Tl	10.27	10.17	12.21	12.27	12.39	14.29	14.73	8.95	10.99
82	Pb	10.55	10.45	12.61	12.62	12.79	14.76	15.21	9.18	11.35
83	Bi	10.84	10.73	13.02	12.98	13.21	15.24	15.71	9.42	11.71
92	U	13.61	13.44	17.22	16.42	17.45	20.16	20.71	11.62	15.40
95	Am	14.62	14.41	18.85	17.68	19.11	22.07	22.64	12.38	16.82
98	Cf	15.66	15.42	20.62	18.98	20.90	24.19	24.73	13.15	18.35