UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Modellizzazione della foto-ionizzazione laser di radionuclidi medicali mediante la matrice densità ridotta

Relatore

Prof. Sandra Moretto

Correlatore

Dr. Alberto Arzenton

Laureando

Roberto Gazzola

Anno Accademico 2024/2025

Abstract

Il progetto SPES presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN ha tra i suoi obiettivi la produzione di radionuclidi esotici tramite la tecnica della Separazione Isotopica On-Line (ISOL). In questo contesto, un ruolo centrale è rivestito dalle sorgenti di ionizzazione, e in particolare dalla Laser Ion Source (LIS), che permette di eccitare e ionizzare selettivamente gli elementi fornendo loro specifiche lunghezze d'onda. Di particolare interesse sono gli elementi con radioisotopi d'interesse medico, come iodio, scandio e argento, studiati dal progetto satellite ISOLPHARM. Il presente lavoro di tesi è dedicato all'individuazione e allo studio teorico di alcuni schemi di ionizzazione applicabili al gallio e allo scandio, sviluppati attraverso il formalismo della matrice densità ridotta. L'obiettivo è quello di stimare l'efficienza di ionizzazione ottenibile dagli schemi analizzati, identificando quali sono le configurazioni più vantaggiose e la loro compatibilità con la produzione via ISOL. Verranno inoltre considerate in maniera sistematica le principali variabili che influiscono sulla resa del processo, in modo tale da ottenere una valutazione quanto più realistica. Infine, un ulteriore aspetto affrontato sarà la definizione dell'intervallo di potenze laser che consente di massimizzare l'efficienza complessiva della sorgente LIS.

Indice

Abstract **i**

1 Introduzione **1**
1.1 Contesto . . . 1
1.2 Foto-ionizzazione tramite laser risonanti . . . 2
1.2.1 I laser . . . 2
1.2.2 Il meccanismo di foto-ionizzazione . . . 2
1.3 Effetti di allargamento . . . 3
1.3.1 Allargamento naturale . . . 3
1.3.2 Allargamento Doppler . . . 4
1.3.3 Allargamento in potenza e pressione . . . 4
1.4 Modello teorico . . . 4
1.4.1 La matrice densità . . . 4
1.4.2 La matrice densità ridotta . . . 5

2 Studio del gallio **7**
2.1 Applicazione della matrice densità . . . 8
2.2 Studio delle popolazioni dei livelli . . . 9
2.3 Effetti di allargamento . . . 11
2.4 Efficienza di ionizzazione . . . 12

3 Studio dello scandio **14**
3.1 Primo schema di ionizzazione . . . 14
3.1.1 Applicazione della matrice densità . . . 14
3.1.2 Studio delle popolazioni dei livelli . . . 16
3.1.3 Effetti di allargamento . . . 17
3.1.4 Efficienza di ionizzazione . . . 17
3.2 Secondo schema di ionizzazione . . . 20
3.2.1 Applicazione della matrice densità . . . 21
3.2.2 Studio delle popolazioni dei livelli . . . 22
3.2.3 Effetti di allargamento . . . 22
3.2.4 Efficienza di ionizzazione . . . 22

4 Conclusioni **25**

Bibliografia **26**

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Contesto

Il progetto ISOLPHARM ha tra i suoi principali obiettivi la produzione di radionuclidi esotici di interesse medico attraverso la tecnica ISOL, che sta per "Isotope Separation On-Line", applicata presso la facility SPES (Selective Production of Exotic Species), in fase di completamento ai Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN).
La tecnica ISOL, presentata nella Figura 1.1 prevede una sequenza di operazioni necessarie per l'ottenimento delle specie isotopiche desiderate. All'inizio del processo avviene la produzione dei nuclei esotici: tipicamente i nuclei ricchi di neutroni vengono prodotti tramite fissione indotta dal bombardamento di un target in carburo di uranio con un fascio di protoni mentre i nuclei poveri di neutroni vengono solitamente prodotti usando bersagli non fissili come il carburo di titanio. In seguito alla produzione avviene l'estrazione di tali nuclidi; successivamente, il processo di ionizzazione consente la formazione dei RIBs (Radioactive Ion Beam) e solamente dopo la fase di separazione delle masse si creano dei RIBs isobarici.
Tra queste fasi, i processi di ionizzazione e separazione delle masse sono fondamentali per ottenere elevata selettività isotopica. Mentre la separazione in massa consente la distinzione tra isotopi di uno stesso elemento, la ionizzazione è elemento-specifica e determina quali atomi vengono convertiti in ioni carichi e quindi trasportabili lungo la linea di fascio.
In questo contesto, un ruolo cruciale è svolto dalle sorgenti di ionizzazione, che convertono gli atomi neutri prodotti nel target in ioni positivi. Le sorgenti disponibili a SPES e impiegate in base all'isotopo di interesse sono:

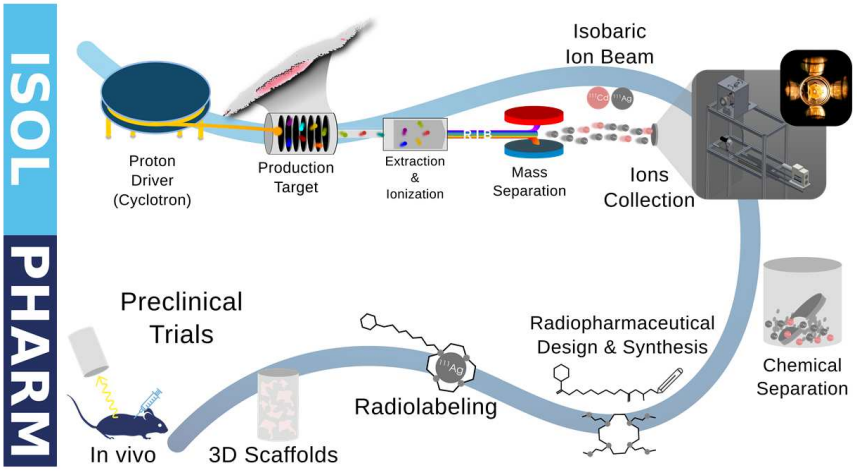


Figura 1.1: Schema operativo del metodo ISOLPHARM

1. le sorgenti al plasma (PIS)
2. le sorgenti di ionizzazione superficiale (SIS)
3. le sorgenti di ionizzazione laser (LIS).

Tra quelli elencati, la LIS è il metodo che permette di ottenere la più alta selettività chimica e isotopica. Questa tecnica sfrutta l'assorbimento selettivo di fotoni da parte degli atomi tramite transizioni elettroniche risonanti: uno o più laser, con lunghezze d'onda ben definite, eccitano l'atomo neutro attraverso uno schema a più livelli (tipicamente a due o tre step) fino a superare la soglia di ionizzazione. Questa procedura, nota come foto-ionizzazione risonante, garantisce la massima selettività in quanto permette di scegliere solo l'elemento desiderato, agendo su transizioni elettroniche caratteristiche, e selezionare addirittura l'isotopo nel caso in cui si impieghino laser con larghezza di banda sufficientemente stretta.
All'interno del progetto, particolare attenzione è rivolta allo studio di schemi di ionizzazione laser per radionuclidi di interesse medico, tra cui gallio-67 e scandio-47. Questi isotopi presentano caratteristiche favorevoli per applicazioni diagnostiche e terapeutiche che verranno approfondite nei capitoli successivi. Infine, la disponibilità di target stabili e la compatibilità con la produzione via ISOL rendono queste due specie atomiche molto interessanti per future applicazioni. Il presente lavoro di tesi analizza in dettaglio alcuni possibili schemi di ionizzazione laser per questi elementi, valutando la loro efficienza teorica di ionizzazione.

1.2 Foto-ionizzazione tramite laser risonanti

Dopo aver presentato il progetto ISOLPHARM e le diverse sorgenti di ionizzazione disponibili presso SPES, questa sezione approfondisce la Laser Ion Source (LIS), con particolare attenzione al meccanismo di foto-ionizzazione. Tale tecnica consente di ionizzare selettivamente gli atomi di un elemento tramite uno o più laser sintonizzati in risonanza, secondo uno schema di ionizzazione multi-step.

1.2.1 I laser

Un laser è uno strumento in grado di generare fasci di luce coerente con piccola divergenza. Il principio cardine per la formazione di un fascio laser è l'emissione stimolata. Questo fenomeno avviene quando un elettrone eccitato interagisce con un fotone avente la medesima energia dello stato eccitato in cui si trova l'elettrone. Questa interazione fa sì che l'elettrone nello stato eccitato salti ad uno stato energetico più basso emettendo un fotone con la medesima energia di quello incidente.
Per ottenere lo stato eccitato di partenza, metodi come il pompaggio ottico o elettrico sono consolidati. L'emissione stimolata garantisce la coerenza del laser, in quanto i fotoni sono emessi in fase sia spazialmente che temporalmente; infine, il fascio risultante è monocromatico in quanto l'energia del fotone emesso dipende esclusivamente dalla transizione avvenuta. Le due principali categorie di laser usate in questo tipo di spettroscopia sono:

1. Laser a colorante: questi usano come mezzo attivo molecole organiche che consentono un ampio spettro di emissione nella regione dell'ultravioletto.
2. Laser a Titanio-Zaffiro (Ti:Sa): appartenenti alla categoria dei laser allo stato solido, impiegano come mezzo attivo cristalli di zaffiro (Al_2O_3) drogati con Ti^{3+}. Rispetto ai laser a colorante hanno un intervallo di emissione più ristretto, limitato dal vicino infrarosso al rosso (650–1100 nm), ma offrono frequenze di impulso e potenze più elevate [1].

1.2.2 Il meccanismo di foto-ionizzazione

Il meccanismo di foto-ionizzazione avviene quando un fotone colpisce un elettrone di un atomo neutro. Nelle LIS, questo processo avviene in una cavità riscaldata come mostrato in Figura 1.2. Nel processo d'urto il fotone trasferisce l'energia all'elettrone legato e se questa energia è minore della soglia di ionizzazione, l'elettrone viene semplicemente eccitato a un livello superiore, ma se tale energia è

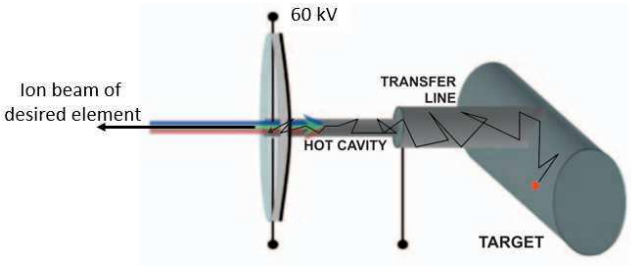


Figura 1.2: Schema di lavoro della sorgente di ionizzazione laser. La ionizzazione avviene in una cavità calda dove i radionuclidi trasportati dalla linea di trasmissione vengono raccolti

maggiore o uguale alla soglia, l'elettrone può essere espulso dall'atomo, e l'atomo viene ionizzato.
La sezione d'urto di assorbimento di un fotone da parte di un atomo neutro, corrispondente a una transizione atomica tra livello 1 e 2, può essere definita come:

$$\sigma_{12} = \frac{g_1}{g_2} \frac{\lambda^2 A_{21}}{4\pi^2 \Delta\nu_{12}^t} \tag{1.1}$$

dove $g_{1,2}$ sono le degenerazioni dei due livelli, λ la lunghezza d'onda del fotone incidente, A_{21} il coefficiente di Einstein e $\Delta\nu_{12}^t$ la larghezza totale dello spettro dell'interazione.
In una foto-ionizzazione risonante, il processo di ionizzazione dell'atomo neutro viene realizzato mediante più passaggi in cui l'atomo viene eccitato usando laser sintonizzati su transizioni elettroniche risonanti. Il primo step comporta l'assorbimento di un fotone che eccita l'atomo dallo stato fondamentale ad un primo stato eccitato. Gli step successivi aggiungono energia fino a raggiungere o superare il livello di ionizzazione. Questo processo può essere rappresentato con schemi a due o tre step come quelli presentati nei prossimi capitoli.

1.3 Effetti di allargamento

Dopo aver descritto i meccanismi di foto-ionizzazione, in questa sezione si tratteranno gli effetti che contribuiscono alle larghezze di transizione (osservabili sperimentalmente) e l'impatto di questi processi sulla forma dello spettro.

1.3.1 Allargamento naturale

La riga spettrale associata ad una transizione atomica ha una sua naturale larghezza data dal principio di indeterminazione di Heisenberg. Una particella con un tempo di vita τ sarà soggetta a un'incertezza sull'energia ΔE in modo tale che venga soddisfatta la legge:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{1.2}$$

Pertanto, stati eccitati con tempo di vita τ molto piccolo (come quelli che consideriamo in questo processo) hanno ΔE considerevole. Riscrivendo l'indeterminazione in termini di frequenza, la larghezza naturale della riga è definita come

$$\Delta\nu_{\text{nat}} = \frac{\Delta E}{h} \sim \frac{1}{4\pi\tau}. \tag{1.3}$$

Ponendo il parametro della Lorentziana γ pari a $\gamma \equiv \Delta\nu_{\text{nat}}$ il profilo di risonanza per transizioni non saturate è di tipo Lorentziano e la larghezza a metà altezza (FWHM) risulta:

$$f_{\text{nat}} = 2\gamma = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{A_{21}}{2\pi}. \tag{1.4}$$

In genere, l'allargamento naturale è difficile da osservare sperimentalmente, poiché gli altri meccanismi di allargamento risultano predominanti.

1.3.2 Allargamento Doppler

Nel caso di un vapore atomico, l'effetto di allargamento predominante è probabilmente quello dovuto all'effetto Doppler. A temperature elevate, gli atomi più veloci potrebbero percepire frequenze diverse da quella del fotone incidente; considerando un sistema 1D con la velocità v degli atomi che segue la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, lo shift Doppler in frequenza percepito dagli atomi che si muovono parallelamente al fascio incidente vale $\nu = \nu_0(1 \pm \frac{v}{c})$, dove ν_0 è la frequenza del laser e c la velocità della luce. L'allargamento Doppler si può stimare essere pari a

$$f_{\mathrm{D}} = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \tag{1.5}$$

Dove T ed m sono rispettivamente la temperatura assoluta della regione di interazione e la massa atomica. Da questa equazione si evince che l'effetto di allargamento è maggiore per atomi leggeri, temperature elevate ed alte frequenze del laser incidente. Questo effetto può arrivare ad ordini di grandezza del GHz (l'allargamento naturale invece ha ordine di grandezza della decina di MHz), perciò è necessario studiare delle configurazioni sperimentali che tendano a ridurlo.

1.3.3 Allargamento in potenza e pressione

L'allargamento in potenza si verifica quando l'intensità del laser è vicina o oltre la soglia di saturazione della transizione $\epsilon_{12}^{\mathrm{sat}}$. Assumendo un profilo di risonanza Lorentziano e definendo il parametro di saturazione S_0 come il rapporto tra l'intensità del laser e l' intensità di saturazione, si arriva a definire

$$f_p = 2\gamma\sqrt{1 + S_0}. \tag{1.6}$$

Dove γ corrisponde alla metà dell'allargamento naturale. L'allargamento in pressione (o collisionale) spiega l'ulteriore aumento della larghezza della Lorentziana dovuto al fatto che le frequenti interazioni possono diminuire il tempo di vita dei livelli energetici di interesse, aumentando la larghezza della riga di assorbimento. Quest'ultimo contributo è chiaramente proporzionale a T e alla densità media del mezzo (cioè della pressione nel caso dei gas).

1.4 Modello teorico

In questa sezione viene presentato il modello teorico utilizzato per descrivere la dinamica della popolazione atomica eccitata e ionizzata da un impulso laser. Tale modello, derivato dalla meccanica quantistica, si basa sull'impiego dell'operatore densità per rappresentare l'evoluzione temporale del sistema [2].

1.4.1 La matrice densità

L'operatore densità, identificato dall'omonima matrice, descrive l'evoluzione temporale di una miscela statistica di stati quantistici.
Secondo la visuale di Schrödinger un autostato dipendente dal tempo $\Psi(t)$ può essere riscritto usando i vettori di base indipendenti dal tempo ψ_n:

$$\Psi(t) = \sum_n C_n(t)\psi_n \tag{1.7}$$

dove $C_n(t)$ rappresenta l'ampiezza di probabilità dello stato ψ_n. La probabilità associata si ottiene con il modulo quadro dell'ampiezza di probabilità.
Queste informazioni possono essere raccolte dalla matrice densità $\rho_{nm}(t)$ definita come segue

$$\rho_{nm}(t) = C_n(t)C_n(t)^* = \langle\psi_n|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\psi_n\rangle. \tag{1.8}$$

Gli elementi diagonali della matrice sono chiamati *popolazioni* dei diversi stati mentre i termini fuori diagonali vengono denominati *coerenze*. La matrice densità così costruita, per la natura della probabilità, è semidefinita positiva, ha traccia unitaria, $\rho_{nm}(t) \in \mathbb{R}$ e si evince essere Hermitiana dall'equazione

(1.8).
Per studiare l'evoluzione temporale di $\rho_{nm}(t)$, possiamo definire l'Hamiltoniana del sistema $H_{nm}(t)$ e scrivere l'equazione di Schrödinger per l'ampiezza di probabilità come:

$$\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = -i \sum_k H_{nk}(t) C_k(t). \tag{1.9}$$

Derivando l'equazione (1.8) otteniamo

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm}(t) = -i \sum_k H_{nk}(t) \rho_{km}(t) + i \sum_k H_{km}(t) \rho_{nk}(t) \tag{1.10}$$

che riscritta in modo compatto porta alla formulazione dell'equazione di Liouville quantistica:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm}(t) = -i [H_{nm}, \rho_{nm}]. \tag{1.11}$$

1.4.2 La matrice densità ridotta

Il formalismo finora descritto rappresenta la dinamica di un singolo atomo isolato, tuttavia il nostro scopo è quello di rappresentare l'interazione dell'atomo con il campo rappresentato dal fotone incidente. Una possibile strategia consiste nel considerare un sistema atomo-bagno, composto dall'atomo e dall'insieme delle interazioni tra quest'ultimo e le altre particelle nell'ambiente circostante, e nel suddividere l'Hamiltoniana in due contributi distinti:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{\mathrm{AR}}(t) + \tilde{V}(t) \tag{1.12}$$

dove il primo termine rappresenta l'interazione dell'atomo con un campo di radiazione semiclassico, mentre il secondo termine esprime fluttuazioni stocastiche in $\hat{H}(t)$ dovute a trasferimenti di energia per collisioni, transizione atomiche durante le collisioni o fluttuazioni del campo del fotone.
L'equazione di Liouville, indicando con le parentesi graffe un'operazione di media, viene riscritta come:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -i [\hat{H}^{\mathrm{AR}}(t), \hat{\rho}(t)] - i \{ [\tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)] \} \tag{1.13}$$

dove $\hat{\rho}(t)$ indica la matrice densità ridotta mentre $\tilde{\rho}(t)$ denota l'intera matrice densità del sistema atomo-bagno.
Il termine che rappresenta la media, chiamato termine di rilassamento, si assume essere governato da processi Markoviani cioè casuali e senza memoria. Sotto queste ipotesi è possibile scrivere l'effetto del bagno come un termine di rilassamento portando alla seguente relazione:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{m'm}(t) = -i \sum_n \left(H^{\mathrm{AR}}_{m'n}(t)\, \rho_{nm}(t) - \rho_{m'n}(t)\, H^{\mathrm{AR}}_{nm}(t) \right) - \hbar \sum_{nn'} \Gamma_{m'mn'n}\, \rho_{n'n}(t). \tag{1.14}$$

dove il termine $\Gamma_{m'mn'n}$ esprime gli effetti di rilassamento di $\rho_{n'n}$ su $\rho_{m'm}$ ed assumendo che le coerenze (ovvero gli elementi fuori diagonale) non interferiscano tra loro, allora il termine appena menzionato può essere scritto come:

$$-\sum_{nn'} \Gamma_{m'mn'n}\, \rho_{n'n}(t) = \delta_{mm'} \sum_n \rho_{nn}(t)\, R_{nm} - \Gamma_{m'm}\, \rho_{m'm}(t) \tag{1.15}$$

in cui il primo termine del secondo membro rappresenta il passaggio di popolazione da uno stato m a uno n, che risulta avvenire con un rate costante R_{nm} comprendente tutti i processi non inclusi in $\hat{H}^{AR}(t)$, mentre il secondo termine rappresenta il rilassamento verso uno stato stazionario, con tempo di decadimento pari a $\frac{1}{\Gamma_{m'm}}$. Questo denominatore, conosciuto come *termine di smorzamento*, è definito come segue

$$\Gamma_{m'm} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m, m'} (R_{m'n} + R_{mn}) + (1 - \delta_{mm'})\, \gamma_{m'n} \tag{1.16}$$

e descrive il processo di passaggio di popolazione al di fuori di due stati m e m'. Le coerenze hanno un ulteriore termine di rilassamento $\gamma_{m'n}$ che tiene conto per esempio delle collisioni elastiche che interrompono la coerenza quantistica senza però cambiare la popolazione. Per le popolazioni vale:

$$\Gamma_{mm} = \sum_{n \neq m} R_{mn}. \tag{1.17}$$

Infine, denotando con $V_{nm}(t)$ gli elementi di matrice di $\hat{H}^{AR}(t)$, possiamo riscrivere la (1.14) nella forma delle popolazioni ($m = m'$)

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{mm}(t) = -i \sum_n \left(V_{mn}(t)\, \rho_{nm}(t) - \rho_{mn}(t)\, V_{nm}(t) \right) - \hbar \Gamma_{mm}\, \rho_{mm}(t) + \hbar \sum_n \rho_{nn}(t)\, R_{nm} \tag{1.18}$$

e delle coerenze ($m \neq m'$)

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{m'm}(t) = -i \sum_n \left(V_{m'n}(t)\, \rho_{nm}(t) - \rho_{m'n}(t)\, V_{nm}(t) \right) - \hbar \Gamma_{m'm}\, \rho_{m'm}(t). \tag{1.19}$$

Nei prossimi capitoli useremo le precedenti equazioni per studiare l'evoluzione temporale dei livelli atomici durante l'impulso laser, dove il valore finale della popolazione degli ioni determina l'efficienza intrinseca del processo di ionizzazione.

Capitolo 2

Studio del gallio

Il gallio trova impiego in medicina in ambito diagnostico come agente marcante radioattivo per la diagnosi di alcuni tumori ed è impiegato nella cura di patologie spesso legate a malattie tumorali.
Tra gli isotopi del gallio maggiormente utilizzati in medicina nucleare, troviamo i seguenti:

1. il gallio-68, legato a delle molecole direzionanti, è impiegato nella tomografia a emissione di positroni (PET) per l'imaging di tumori, permettendo così la diagnosi precoce e la valutazione dell'estensione della malattia. Questo isotopo trova anche delle applicazioni come agente teranostico, ovvero come molecola che può essere utilizzata sia per la diagnosi che per il trattamento. Il gallio-68 decade $\beta+$ in zinco-68 con tempo di dimezzamento $T_{1/2} = (67,71 \pm 0,08)\,\text{min}$ [3]. In questo decadimento vengono rilasciati un neutrino elettronico e un positrone. Quest'ultimo, annichilandosi con un elettrone, produce due fotoni collineari facilmente individuabili con le tecniche della PET.

2. Il gallio-67, sfruttando la tendenza dei questo elemento ad accumularsi spontaneamente nei siti di attiva proliferazione cellulare, è impiegato in scintigrafia e nella tomografia computerizzata a emissione di fotoni singoli (SPECT) per identificare aree infiammatorie o zone con tumori attivi. Questo isotopo decade per cattura elettronica verso stati eccitati dello zinco-67, che si diseccitano emettendo fotoni γ. Dal punto di vista applicativo, il gallio-67 è pertanto considerato un puro emettitore γ, e i fotoni emessi vengono sfruttati per la formazione delle immagini SPECT. L'emivita è pari a $T_{1/2} = 3,2617 \pm 0,0005$ giorni [3].

Risulta quindi di cruciale importanza studiare l'efficienza con cui questi isotopi possono essere prodotti e separati. Nel presente lavoro di tesi si studia l'efficienza della foto-ionizzazione laser ottenuta mediante due diversi schemi di ionizzazione del gallio, mostrati in Figura 2.1.
Il gallio presenta uno stato termico, caratterizzato da J=3/2, che a temperature comprese tra i 1800°C e i 2000°C (come all'interno della SPES LIS) risulta presente con una concentrazione pari al 54%. Suddetto stato termico, rappresentato dalla linea tratteggiata in orizzontale nell'immagine sovrastante, ha un'energia maggiore rispetto allo stato fondamentale (di configurazione J=1/2). Vengono quindi studiati due diversi schemi di ionizzazione:

1. Il primo schema: partendo dallo stato fondamentale, mediante l'uso di un laser risonante di eccitazione di lunghezza d'onda pari a $287,42$ nm (nella Figura 2.1 viene rappresentato in violetto), si porta l'atomo alla configurazione eccitata caratterizzata da $^2D_{3/2}$. La ionizzazione viene successivamente ottenuta mediante l'impiego di un laser non risonante di ionizzazione con lunghezza d'onda pari a 532 nm.

2. Il secondo schema: partendo dallo stato termico, mediante l'uso di un laser di eccitazione risonante di lunghezza d'onda pari a 294.36 nm (nella Figura 2.1 viene rappresentato in blu), porta l'atomo alla medesima configurazione eccitata ottenuta nel primo schema $^2D_{3/2}$. Anche in questo caso la ionizzazione è effettuata da un laser non risonante di ionizzazione di lunghezza d'onda pari a 532 nm.

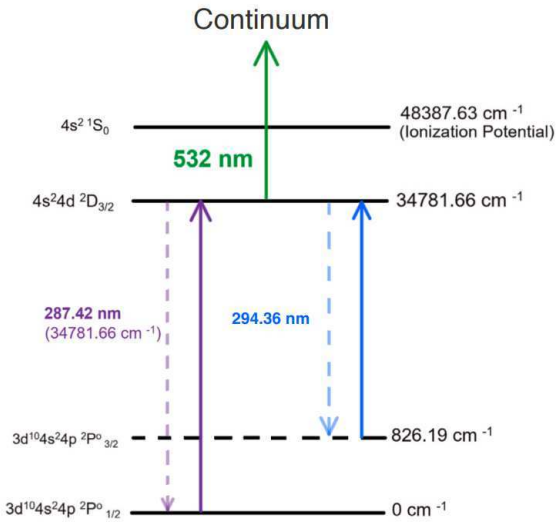


Figura 2.1: Schemi di ionizzazione usati per lo studio dell'efficienza di ionizzazione del gallio; le lunghezze d'onda indicate sono riferite al vuoto [4]

Risulta pertanto necessario studiare e confrontare le efficienze di ionizzazione ottenute con i due diversi schemi. Si noti che in Figura 2.1 si sono rappresentate come frecce tratteggiate le sole transizioni di diseccitazione ammesse.
Si intende sottolineare che i conti effettuati in questo capitolo sono validi esclusivamente per il ^{67}Ga, avente lo stesso spin nucleare degli isotopi stabili (che risulta essere J=3/2 [3]). Lo studio del ^{68}Ga presenta delle complicazioni in quanto lo spin nucleare è pari a J=1, diverso dagli isotopi stabili; inoltre la struttura iperfine dei nuclei dispari-dispari può provocare shift anche maggiori di 10 GHz. La mancanza di dati sperimentali sulle lunghezze d'onda delle transizioni atomiche del ^{68}Ga in letteratura rende necessario un ulteriore lavoro di misura di tali transizioni, ma questo va oltre lo scopo del presente progetto.

2.1 Applicazione della matrice densità

A partire dalle relazioni definite dalle equazioni (1.18) e (1.19), si definiscono in questo modo le equazioni delle popolazioni per lo studio dello schema di ionizzazione del Ga:

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{21}(t)\,\rho_{12}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,\rho_{21}(t) + 2A_{21}\,\rho_{22}(t) \tag{2.1}$$

$$\dot{\rho}_{22}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,\rho_{21}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{21}(t)\,\rho_{12}(t) - 2(A_{21} + \gamma_i(t))\,\rho_{22}(t) \tag{2.2}$$

$$\dot{\rho}_{\text{ion}}(t) = 2\,\gamma_i(t)\,\rho_{22}(t) \tag{2.3}$$

dove $\text{Im}(\rho_{ii}(t)) = 0\ \forall t$. A_{ij} sono i coefficienti di Einstein i cui valori per le transizioni presentate in Figura 2.1 sono tratti dal database di Kurucz [5]. $\gamma_i(t)$ è il rate di ionizzazione non risonante, mentre i termini $\Omega_{ij}(t)$ rappresentano le frequenze di Rabi per le transizioni da uno stato i a uno stato j: questi fattori esprimono la frequenza di oscillazione delle ampiezze di probabilità tra i due livelli.
Le equazioni per le coerenze si scrivono invece come:

$$\dot{\rho}_{12}(t) = \frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,(\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)) - \left(i\Delta_1 + A_{21} + 2\gamma_{L1}\frac{\beta_1^2}{\Delta_1^2 + \beta_1^2}\right)\rho_{12}(t) \tag{2.4}$$

$$\dot{\rho}_{21}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,(\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)) - \left(-i\Delta_1 + A_{21} + 2\gamma_{L1}\frac{\beta_1^2}{\Delta_1^2 + \beta_1^2}\right)\rho_{21}(t) \tag{2.5}$$

dove si osserva che la derivata preserva l'Hermiticità della matrice densità.
I termini Δ_1, γ_{L1} e β_1 rappresentano rispettivamente il termine di detuning rispetto alla frequenza di

Parametro	**Valore**
$\lambda_{\text{ionizzante}}$	532 nm
λ_{ecc} (primo schema)	287,42 nm
λ_{ecc} (secondo schema)	294,36 nm
γ_{L_1}	6 GHz
β	$8 \cdot \gamma_{L_i}$
Δ	0 GHz
$\overline{P}_1$	variabile
$\overline{P}_2$	variabile
R	1,55 mm
τ_{FWHM}	30 ns
T	90 ns
A_{21} (primo schema)	$1,461 \cdot 10^{-1}$ ns^{-1}
A_{21} (secondo schema)	$4,507 \cdot 10^{-2}$ ns^{-1}
σ	10^{-18} cm^2

Tabella 2.1: Parametri dei laser e atomici usati per studiare la foto-ionizzazione del gallio

risonanza, la larghezza di banda Lorentziana e il parametro di cut-off del laser, ovvero il valore a cui nei calcoli vengono tagliate le code della Lorentziana.
Le frequenze di Rabi per gli isotopi dispari vengono calcolate con la seguente formula:

$$\Omega_{ij}^{\text{dispari}}(t) = 2\sqrt{\frac{3gA_{ji}\lambda^3 p(t)}{8\pi hc} \cdot (2F+1)(2F'+1)} \left\{ \begin{array}{ccc} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{array} \right\}. \tag{2.6}$$

In questa equazione g rappresenta la degenerazione del livello superiore, λ la lunghezza d'onda del laser di eccitazione e $p(t)$ è la densità di potenza del laser, che si assume avere una forma gaussiana che riflette il profilo temporale dell'impulso. La "matrice" racchiusa dalle parentesi graffe, detto simbolo di Wigner 6-j, rappresenta un coefficiente numerico che interviene nel calcolo dell'accoppiamento tra il momento angolare nucleare $\vec{I}$ e quello elettronico $\vec{J}$, che definiscono il momento angolare totale $\vec{F} \equiv \vec{I} + \vec{J}$. I valori dei simboli di Wigner 6-j che descrivono le transizione di interesse sono stati ricavati utilizzando il tool online di Anthony Stone [6].
Infine, il rate di ionizzazione non risonante viene definito come segue:

$$\gamma_i(t) \equiv \sigma\Phi(t) = \sigma \cdot \frac{p(t)}{h\nu} \tag{2.7}$$

con σ la sezione d'urto e $\Phi(t)$ il flusso del laser ionizzante. In questo studio i laser di eccitazione sono usati anche per la ionizzazione, pertanto $\gamma_i(t)$ è la somma della componente derivante dal laser di eccitazione e di quella derivante dal laser di ionizzazione. Nella Tabella 2.1 vengono riportati i parametri impostati per lo studio dei due schemi di ionizzazione; si noti che R rappresenta il raggio del laser che massimizza il volume di interazione nella LIS, mentre T indica la durata degli impulsi laser nella simulazione e infine τ_{FWHM} regola la larghezza temporale a metà altezza degli impulsi, ossia l'intervallo di tempo tra i due istanti in cui l'intensità degli impulsi raggiunge il 50% del valore massimo.

2.2 Studio delle popolazioni dei livelli

Per studiare l'efficienza del processo di ionizzazione si procede inizialmente stimando la potenza di saturazione nei due schemi, ovvero la minima potenza del primo laser risonante di eccitazione per cui la popolazione dello stato eccitato differisce a meno dello $0,5\%$ dalla popolazione dello stato di partenza a $T/2$.
Dai risultati ottenuti, la potenza di saturazione del laser di eccitazione del primo schema (che parte dallo stato fondamentale del Ga) risulta pari a circa $\overline{P}_{1,sat}(\text{primo schema}) = 90$ mW, mentre nel secondo schema (che parte dallo stato termico) si ottiene una potenza di saturazione di

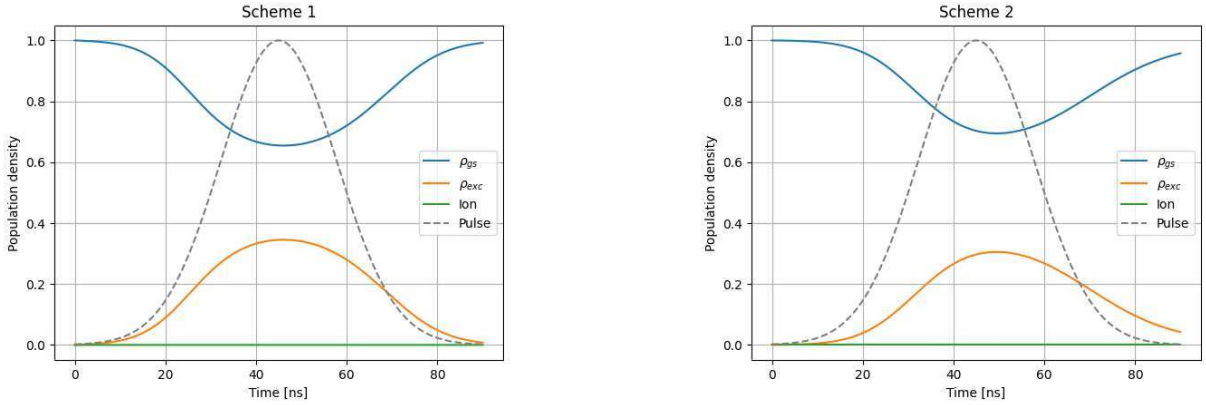


Figura 2.2: Densità delle popolazioni per valori di $\overline{P}_1$ minori della saturazione ($\overline{P}_1 = 1$ mW, $\overline{P}_2 = 0$ mW)

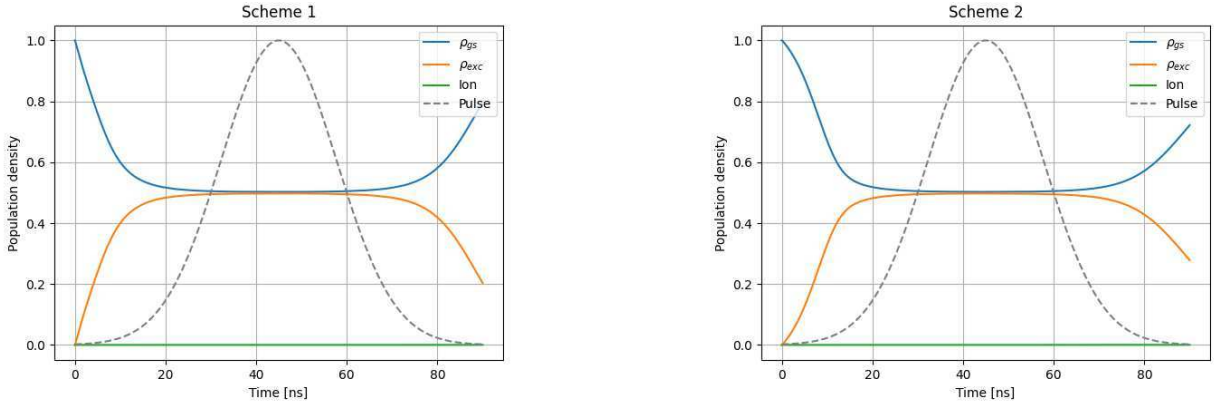


Figura 2.3: Densità delle popolazioni corrispondenti alla potenza di saturazione dei due schemi ($\overline{P}_1$(primo schema) = 90 mW, $\overline{P}_1$(secondo schema) = 120 mW, $\overline{P}_2 = 0$ W)

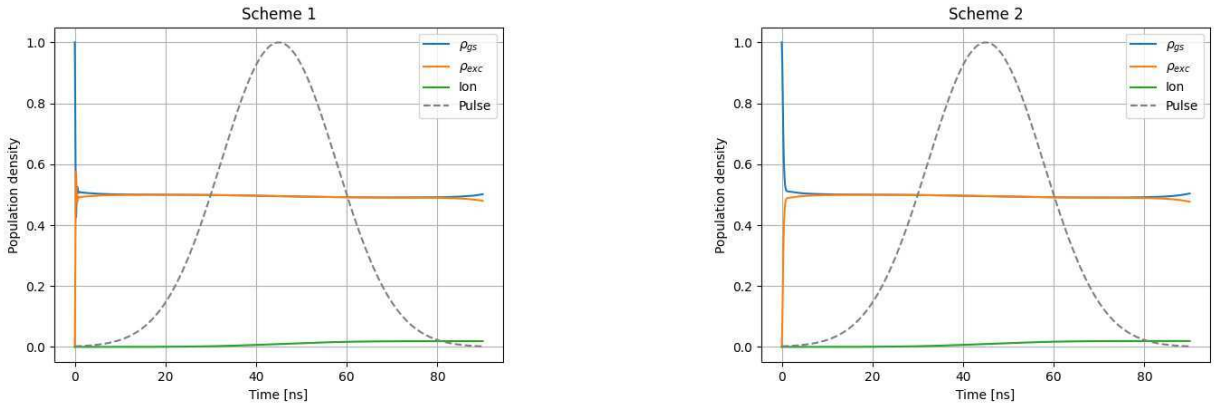


Figura 2.4: Densità delle popolazioni per valori di $\overline{P}_1$ oltre la saturazione ($\overline{P}_1 = 10$ W, $\overline{P}_2 = 0$ W)

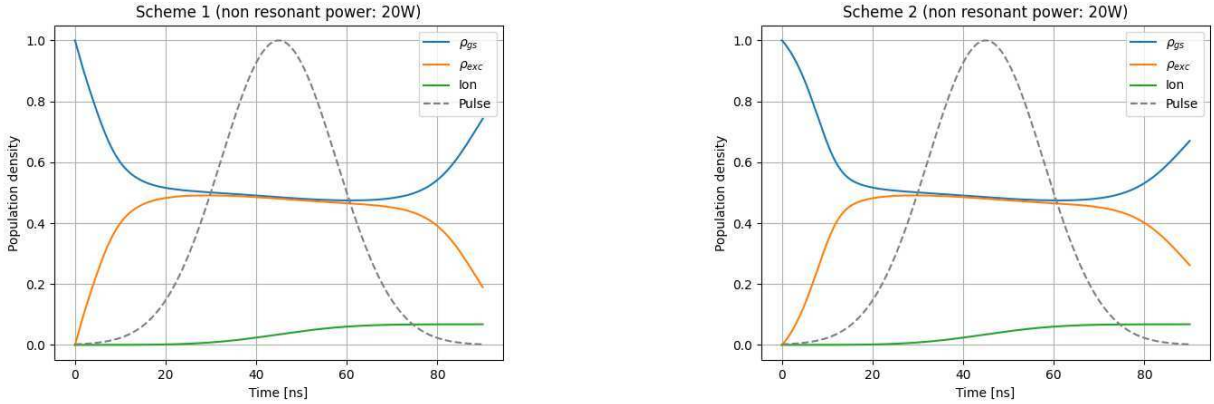


Figura 2.5: Densità delle popolazioni alla potenza di saturazione del primo laser e con il laser di ionizzazione impostato a $\overline{P}_2 = 20$ W.

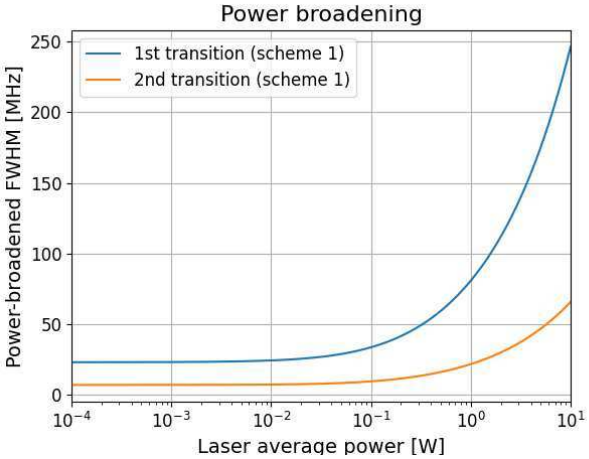


Figura 2.6: Allargamento in potenza al variare di $\overline{P}_1$ dei due schemi

$\overline{P}_{1,sat}$(secondo schema) = 120 mW. Nelle immagini in Figura 2.2, 2.3, 2.4 si possono osservare le evoluzioni delle popolazioni al variare della potenza del primo laser mantenendo "spento" il secondo. Si noti che i parametri dei laser sono stati impostati come riportato in Tabella 2.1.
Dai grafici sopra menzionati emerge che, qualora non venga usato un laser di ionizzazione, la potenza di saturazione in entrambi i casi studiati risulta troppo bassa per ottenere una ionizzazione consistente, difatti si ottiene per i due schemi una popolazione di ioni rispettivamente pari allo 0,18% e allo 0,21%. Aumentando la potenza media del primo laser fino al valore di 10 W, si ottiene una popolazione di ioni pari all'1,9%.
Per migliorare la resa del processo, si usa il laser di ionizzazione non risonante. Ponendo la potenza del laser di eccitazione al valore di saturazione e la potenza del laser non risonante a 20 W si ottengono delle popolazioni di ioni pari a 6,8% nel primo e 5,8% nel secondo schema, come mostrato in Figura 2.5.

2.3 Effetti di allargamento

Nel seguente paragrafo vengono valutati i valori attesi dell'allargamento in potenza e Doppler per la transizione risonante dei due schemi di ionizzazione considerati, al fine di stabilire quale meccanismo sia dominante nel panorama della LIS.
L'allargamento in potenza, stimato con la formula (1.6), viene presentato nella Figura 2.6 per i due diversi schemi. Da questo grafico si evince che alla potenza di saturazione dei due schemi l'allargamento vale ∼33 MHz per il primo schema e ∼10 MHz per il secondo. L'allargamento Doppler, stimato con

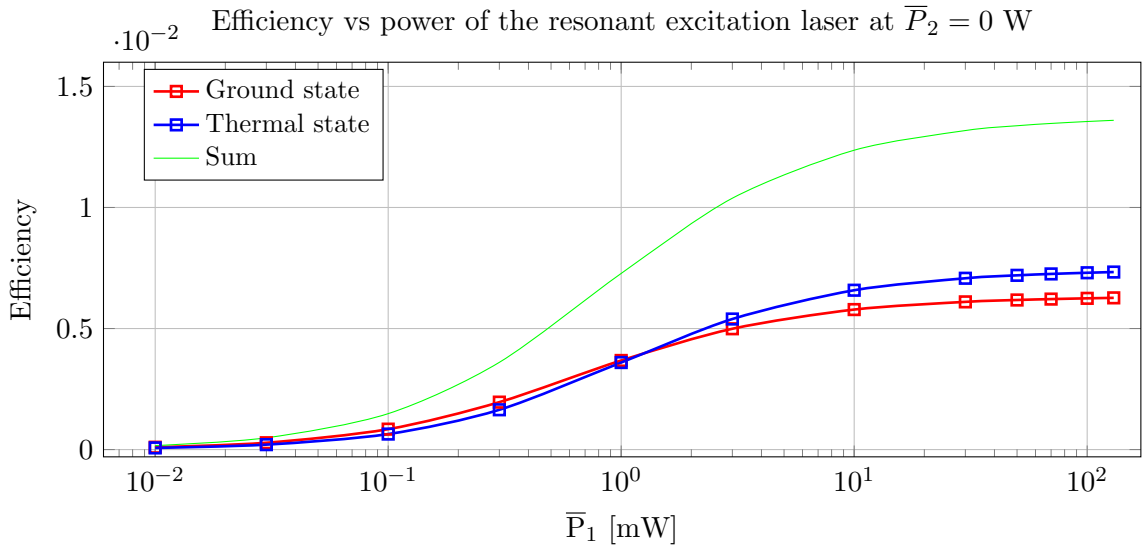


Figura 2.7: Efficienza vs potenza del laser risonante di eccitazione con $\overline{P}_2 = 0$ W

la formula (1.5), nelle condizioni operative della LIS, ovvero a temperature comprese tra i 1800 e i 2000°C, risulta pari a $\sim 4,2 \pm 0,1$ GHz per il primo schema, mentre $\sim 4,15 \pm 0,09$ GHz per il secondo schema.
Si conclude quindi che l'allargamento Doppler è largamente dominante rispetto a quello di potenza. Tuttavia, poiché la larghezza di banda del laser impiegato (6 GHz) è maggiore di entrambi i contributi, gli effetti di allargamento non incidono significativamente sulla resa complessiva del processo.

2.4 Efficienza di ionizzazione

Nel grafico 2.7 si studia il variare delle efficienze dei due schemi in funzione della potenza del laser di eccitazione e tenendo costante il laser non risonante. L'efficienza stimata del processo tiene conto di due ulteriori fattori:

1. popolazione dei due diversi stati alla temperatura di 2000°C (che ricordiamo essere del 54% per lo stato termico e il restante 46% allo stato fondamentale)

2. correzione di volume: fattore adimensionale determinato sperimentalmente (nel nostro caso pari a 0,2) che corregge il risultato per tenere conto che solo una frazione del volume totale contribuisce effettivamente al processo di ionizzazione

Si osserva che, fino a valori della potenza $\overline{P}_1$ dell'ordine del mW, i due schemi risultano avere un'efficienza comparabile, notando tuttavia che il primo schema risulta avere un'efficienza leggermente maggiore. Per potenze $\overline{P}_2$ superiori invece si osserva che l'efficienza del secondo schema è più alta.
Nel grafico sopra menzionato è infine presente un'ulteriore curva in verde che schematizza il comportamento dell'efficienza qualora si usassero entrambi i laser risonanti di eccitazione, ottenendo quindi la somma delle efficienze dei due diversi schemi in quanto i due processi non sono tra loro risonanti (usando dei laser con piccola ampiezza di banda).
Innanzitutto è necessario definire quale soglia di efficienza consideriamo accettabile. Nella LIS gli atomi restano nella sorgente tipicamente qualche millisecondo, il che corrisponde ad un *rate di perdita* di $\sim 10^3 s^{-1}$. La ionizzazione avviene al *rate nominale* degli impulsi laser, pari a 10^4 Hz. Il numero effettivo di ionizzazioni per impulso si ottiene moltiplicando questo rate per l'efficienza. Risulta quindi importante che l'efficienza sia almeno 0,1% per avere una ionizzazione non trascurabile rispetto alla perdita [7].
L'efficienza di ionizzazione come funzione della potenza media dei due laser può essere visualizzata infine come mappa 2D come si vede in Figura 2.8. L'efficienza, rappresentata dalla scala di colori, viene ottimizzata ad alte potenze dei due laser come atteso. Infatti, lavorando con il laser di eccitazione a

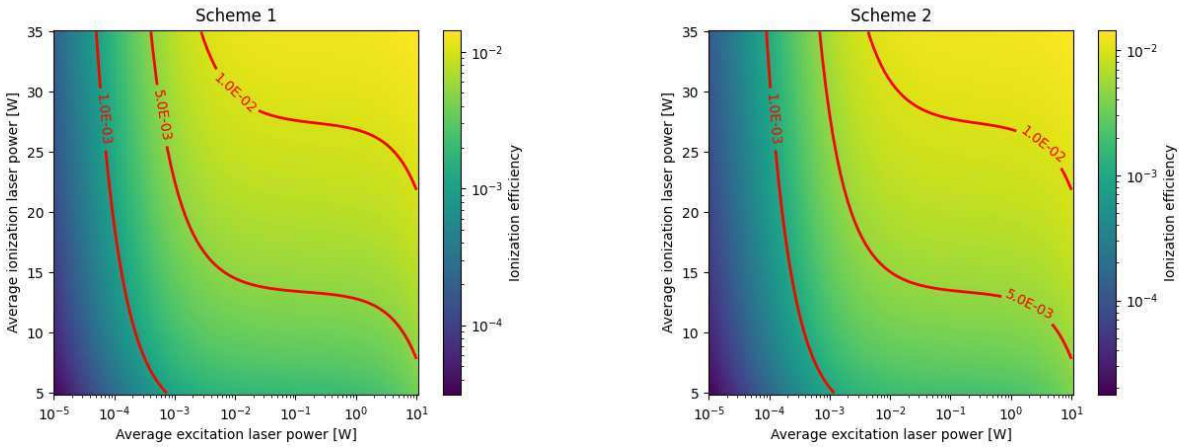


Figura 2.8: Mappe 2D per studiare l'efficienza di ionizzazione dei due schemi

potenze superiori ad 1 W e quello di ionizzazione a potenze superiori ai 25 W, si ottiene un'efficienza dell'1%. Si osserva inoltre che, lavorando a potenza $\overline{P}_2 = 30\,\mathrm{W}$, si ottiene un'efficienza dell'1% con potenze $\overline{P}_1$ dell'ordine delle decine di mW. Si può infine dedurre che l'efficienza complessiva sia maggiormente influenzata dalla potenza del primo laser in quanto le curve di livello sono prevalentemente verticali.

Entrambi gli schemi, qualora si lavori con alte potenze del laser di ionizzazione, portano a dei buoni rate di produzione, con un'efficienza di ionizzazione tale da avere una ionizzazione non trascurabile rispetto alla perdita. Il caso ottimale si ottiene usando due diversi laser di eccitazione in modo tale da poter ottenere un'efficienza complessiva data dalla somma delle efficienze ottenibili singolarmente dai due processi. Qualora fosse disponibile un solo laser di eccitazione, i due schemi hanno efficienza grossomodo equivalente a parità di potenza dei laser, con una leggera preferenza per lo schema che parte dallo stato termico.

Capitolo 3

Studio dello scandio

Differentemente dal gallio, il cui impiego in ambito medico è consolidato, lo studio dello scandio come agente tracciante e terapeutico è ancora in fase di sviluppo. Un candidato con caratteristiche promettenti è lo scandio-47, un emettitore di raggi $\beta-$ e γ con emivita $T_{1/2} = (3,3492 \pm 0,0006)$ giorni [3].
Come nel caso del gallio, lo ^{47}Sc può essere legato a molecole biologiche in grado di agganciarsi a specifiche cellule tumorali. La radiazione $\beta-$ emessa dallo scandio-47 è in grado di colpire e distruggere le cellule tumorali, mentre l'emissione γ ne consente la localizzazione tramite imaging. Infine, la possibilità di abbinarlo con altri isotopi $\beta+$ emettitori, come ^{43}Sc e ^{44}Sc, rende possibile l'impiego di questo elemento per la PET. Il vantaggio di poter usare diversi isotopi dello stesso elemento per scopi diversi (terapia e diagnostica) è vantaggioso in quanto rende possibile stimare con maggior precisione la dose per il paziente, massimizzandone quindi l'effetto.
Analogamente a quanto fatto con lo studio degli schemi di ionizzazione del gallio, in questo capitolo si studierà l'efficienza di ionizzazione per due diversi schemi reperibili in letteratura [8, 9].

3.1 Primo schema di ionizzazione

La figura 3.1 mostra lo schema di un processo di ionizzazione a 3 step a partire dallo stato termico dello scandio, caratterizzato da una configurazione con J=5/2, che a 2000°C è presente con abbondanza del 57%. Il primo laser di eccitazione, di lunghezza d'onda pari a 327,4 nm, promuove gli atomi dallo stato termico al primo stato eccitato di configurazione ^{3}D ^{2}P$_{3/2}$. Da questo livello, l'atomo può decadere spontaneamente sia verso lo stato termico che verso lo stato fondamentale. Poiché nello schema non è considerata la transizione tra stato fondamentale e stato termico, un atomo che decade direttamente nello stato fondamentale $^2D_{3/2}$ esce dal percorso di ionizzazione e viene perso. Il secondo laser di eccitazione, di lunghezza d'onda pari a 719,8 nm, porta gli atomi eccitati a un livello $3d4p^2$ $^2P_{3/2}$ situato vicino alla soglia di ionizzazione. Da questo stato, oltre al decadimento verso il primo livello eccitato, sono possibili ulteriori transizioni verso degli stati ad energia intermedia detti *stati intrappolati*. Tali stati non rientrano nello schema di ionizzazione presentato e contribuiscono a diminuire la resa del processo complessivo, poiché gli atomi che vi decadono non possono più essere ionizzati. Infine, il laser di ionizzazione con lunghezza d'onda di 532 nm ionizza gli atomi del secondo livello eccitato e completa il processo.

3.1.1 Applicazione della matrice densità

A partire dalle relazioni definite dalle equazioni (1.8) e (1.19), si definiscono in questo modo le equazioni delle popolazioni per lo studio dello schema di ionizzazione dello scandio:

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{21}(t)\,\rho_{12}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,\rho_{21}(t) + 2A_{21}\,\rho_{22}(t) \tag{3.1}$$

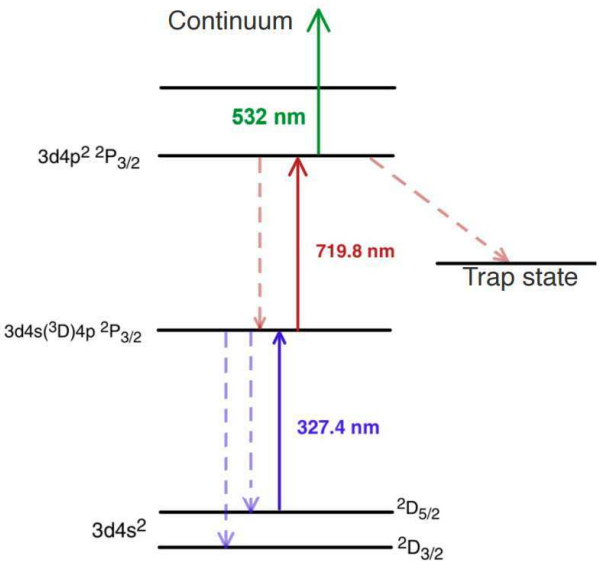


Figura 3.1: Schema di ionizzazione usato per lo studio dell'efficienza di ionizzazione dello ^{47}Sc; le lunghezze d'onda sono riferite al vuoto [8]

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{22}(t) = &-\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,\rho_{21}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{21}(t)\,\rho_{12}(t) - \frac{i}{2}\,\Omega_{32}(t)\,\rho_{23}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{23}(t)\,\rho_{32}(t) + \\ &- 2(A_{21} + A_{2\mathrm{g}})\,\rho_{22}(t) + 2A_{32}\,\rho_{33}(t)\end{aligned} \tag{3.2}$$

$$\dot{\rho}_{33}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{23}(t)\,\rho_{32}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{32}(t)\,\rho_{23}(t) - 2(A_{32} + A_{3\mathrm{t}} + \gamma_i(t))\;\rho_{33}(t) \tag{3.3}$$

$$\dot{\rho}_{\mathrm{g}}(t) = 2A_{2\mathrm{g}}\;\rho_{22}(t) \tag{3.4}$$

$$\dot{\rho}_{\mathrm{t}}(t) = 2A_{3\mathrm{t}}\;\rho_{33}(t) \tag{3.5}$$

$$\dot{\rho}_{\mathrm{ion}}(t) = 2\,\gamma_i(t)\,\rho_{33}(t) \tag{3.6}$$

dove $\mathrm{Im}(\rho_{ii}(t)) = 0\ \forall t$. $\gamma_i(t)$ è il rate di ionizzazione non risonante, mentre i termini $\Omega_{ij}(t)$ rappresentano i termini delle frequenze di Rabi per le transizioni da uno stato i a uno stato j. Si noti infine che i coefficienti di Einstein A_{ij} sono tratti dal database di Kurucz [5], mentre il valore di $A_{3\mathrm{t}}$ è stato ricavato sommando tutti i valori dei coefficienti delle transizioni ammesse dal secondo stato eccitato a degli stati trappola.
Le equazioni per le coerenze si scrivono invece come:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{12}(t) = &\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,(\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)) - \frac{i}{2}\Omega_{12}(t)\rho_{13}(t) + \\ &- \left(-i\Delta_1 + A_{21} + A_{32} + A_{2\mathrm{g}} + 2\gamma_{L1}\frac{\beta_1^2}{\Delta_1^2 + \beta_1^2}\right)\,\rho_{12}(t)\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{23}(t) = &\frac{i}{2}\,\Omega_{23}(t)\,(\rho_{33}(t) - \rho_{22}(t)) - \frac{i}{2}\Omega_{21}(t)\rho_{13}(t) + \\ &+ \left(i\Delta_2 + A_{21} + A_{32} + A_{2\mathrm{g}} + A_{3\mathrm{t}} + \gamma_i(t) + 2\gamma_{L2}\frac{\beta_2^2}{\Delta_2^2 + \beta_2^2}\right)\,\rho_{23}(t)\end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{13}(t) = &\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\rho_{23}(t) - \frac{i}{2}\,\Omega_{23}(t)\rho_{12}(t) + \\ &- \left(i(\Delta_1 + \Delta_2) + A_{21} + A_{32} + A_{3\mathrm{t}} + \gamma_i(t) + 2\gamma_{L1}\frac{\beta_1^2}{\Delta_1^2 + \beta_1^2} + 2\gamma_{L2}\frac{\beta_2^2}{\Delta_2^2 + \beta_2^2}\right)\,\rho_{13}(t)\end{aligned} \tag{3.9}$$

dove si osserva che la derivata preserva l'Hermiticità della matrice densità. I termini Δ_i, γ_{Li} e β_i rappresentano rispettivamente il termine di detuning, la larghezza di banda Lorentziana e il parametro di cut-off dei laser.

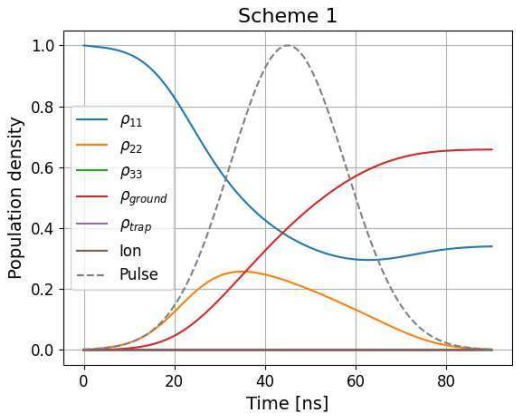
Le frequenze di Rabi per gli isotopi dispari vengono calcolate in analogia con quanto fatto precedentemente con l'equazione (2.6), mentre il rate di ionizzazione non risonante viene definito dalla (2.7). Poiché i laser di eccitazione sono usati anche per la ionizzazione, $\gamma_i(t)$ è dato dalla somma delle componenti derivanti dai due laser di eccitazione e da quella derivante dal laser di ionizzazione. Nella Tabella 3.1 si riportano i parametri dei laser usati per lo studio dello schema di ionizzazione presentato.

Parametro	**Valore**
$\lambda_{\text{ionizzante}}$	532 nm
λ_{1ecc}	327,4 nm
λ_{2ecc}	719,8 nm
γ_{L_i}	6 GHz
β_i	$8 \cdot \gamma_{L_i}$
Δ_i	0 GHz
$\overline{P}_1$	variabile
$\overline{P}_2$	variabile
R	1,55 mm
τ_{FWHM}	30 ns
T	90 ns
A_{21}	$2,702 \cdot 10^{-1}\,\text{ns}^{-1}$
$A_{2\text{g}}$	$3,137 \cdot 10^{-2}\,\text{ns}^{-1}$
A_{32}	$1,275 \cdot 10^{-3}\,\text{ns}^{-1}$
$A_{3\text{t}}$	$2,07 \cdot 10^{-1}\,\text{ns}^{-1}$
σ	10^{-18} cm^2

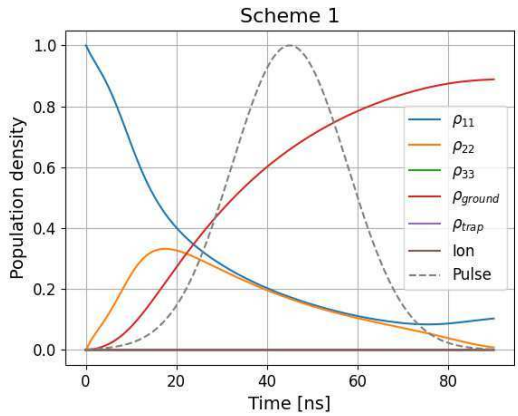
Tabella 3.1: Parametri dei laser e atomici usati per studiare la foto-ionizzazione del primo schema dello scandio

3.1.2 Studio delle popolazioni dei livelli

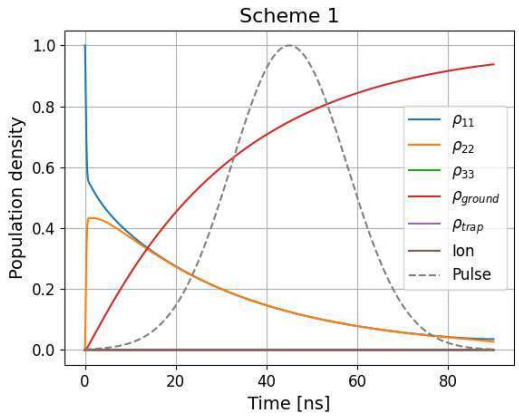
Come nel caso dello studio degli schemi di ionizzazione del gallio, si stimano innanzitutto le potenze di saturazione dei due laser di eccitazione. Per il primo laser, la potenza di saturazione $\overline{P}_{1,\text{sat}}$ viene determinata "spegnendo" gli altri laser e calcolando la minima potenza per cui, al tempo $T/2$, la popolazione del primo livello eccitato differisce di meno dello 0,5% rispetto a quella dello stato termico. In queste condizioni si ottiene $\overline{P}_{1,\text{sat}} = 20$ mW.
La potenza di saturazione del secondo laser, $\overline{P}_{2,\text{sat}}$, viene invece misurata mantenendo il primo laser alla sua potenza di saturazione e "spegnendo" il laser di ionizzazione. Essa è definita come la minima potenza per cui, a $T/2$, le popolazioni dello stato termico e dei due eccitati differiscono di meno dello 0,5%. La potenza così ottenuta risulta $\overline{P}_{2,\text{sat}} = 20$ mW.
In Figura 3.2 si possono osservare le evoluzioni delle popolazioni al variare della potenza del primo laser di eccitazione e tenendo "spenti" gli altri due laser. In questa configurazione, in mancanza del secondo laser di eccitazione e quello di ionizzazione, la popolazione di atomi ionizzata è, come atteso, nulla; inoltre si osserva che buona parte della popolazione eccitata al primo livello decade verso lo stato fondamentale, uscendo così dallo schema. In Figura 3.3 si possono osservare le evoluzioni delle popolazioni al variare della potenza del secondo laser di eccitazione con la potenza del primo laser di eccitazione impostata al valore di saturazione e con il laser di ionizzazione "spento". Si nota come la popolazione degli stati intrappolati sia preponderante rispetto alle altre per valori pari o superiori della potenza di saturazione del secondo laser. Questo effetto, congiunto all'elevato numero di atomi che decadono allo stato fondamentale e all'assenza del laser di ionizzazione, porta a una resa del processo inferiore allo 0,01%.
In Figura 3.4 si possono osservare invece le evoluzioni delle popolazioni con il laser di ionizzazione acceso e i due laser di eccitazione al valore di saturazione. Anche in questo caso, le popolazioni di atomi che escono dallo schema di ionizzazione diminuiscono la resa del processo; in questa configurazione si ottiene una popolazione di ioni pari allo 0,26%.



(a) $\overline{P}_1 = 1$ mW, $\overline{P}_2 = \overline{P}_3 = 0$ W



(b) $\overline{P}_1 = 20$ mW, $\overline{P}_2 = \overline{P}_3 = 0$ W



(c) $\overline{P}_1 = 1$ W, $\overline{P}_2 = \overline{P}_3 = 0$ W

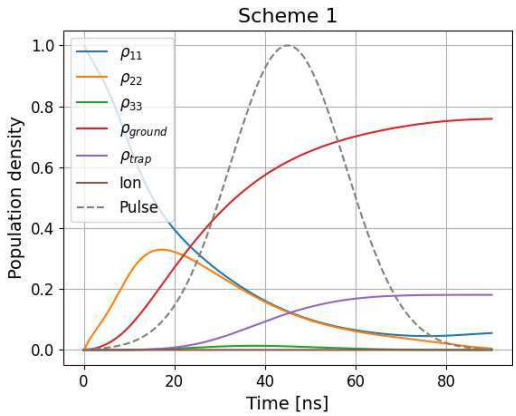
Figura 3.2: Densità delle popolazioni al variare di $\overline{P}_1$ con $\overline{P}_2 = \overline{P}_3 = 0$ W

3.1.3 Effetti di allargamento

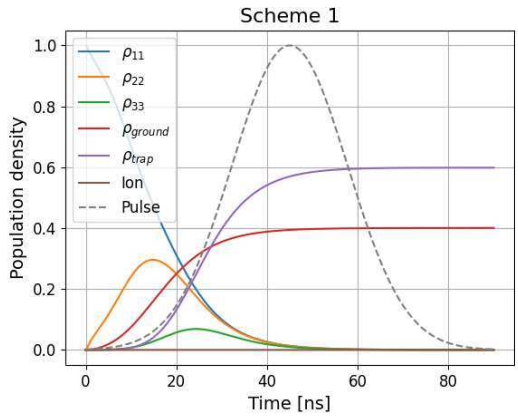
Analogamente con quanto fatto nello studio del gallio, si intende ora valutare i valori attesi dell'allargamento in potenza e Doppler delle due transizioni risonanti. L'allargamento in potenza delle due transizioni, stimato dalla formula (1.6), viene presentato in Figura 3.5. Dal grafico si osserva che alle potenze di saturazione dei due laser, l'allargamento vale $\sim$ 60 MHz per la prima transizione e $\sim$ 0,2 MHz per la seconda. L'allargamento Doppler, stimato con la formula (1.5), alle condizioni operative della LIS risulta $\sim 3,74 \ \pm 0,09$ GHz per la prima transizione e $\sim 1,70 \ \pm 0,04$ GHz per la seconda. Nuovamente, l'allargamento Doppler è dominante rispetto a quello in potenza; tuttavia, essendo la larghezza di banda dei due laser (pari a 6 GHz) maggiore dei due contributi, tali effetti di allargamento non incidono significativamente sulla resa complessiva del processo.

3.1.4 Efficienza di ionizzazione

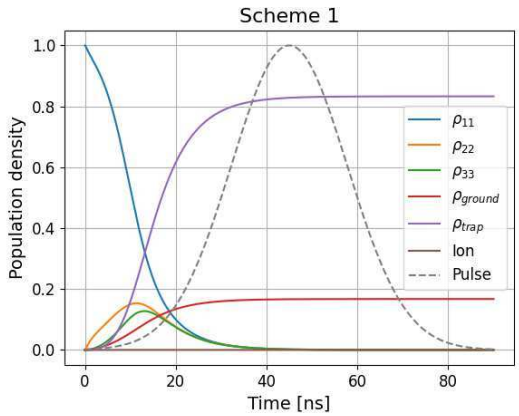
Per analizzare l'efficienza di ionizzazione si studia la mappa 2D, presentata in Figura 3.6. L'efficienza stimata del processo, come in precedenza, tiene conto della popolazione dei due diversi stati alla temperatura di 2000°C (che ricordiamo essere del 57% per lo stato termico e il restante 43% allo stato fondamentale) e anche della correzione di volume (pari a 0,2). Dal grafico sopra menzionato si osserva che per ottenere un'efficienza superiore allo 0,05% è sufficiente lavorare in un range di $\overline{P}_1$ compreso tra gli 0,1 mW e i 10 mW, con $\overline{P}_2$ a potenze superiori di 10 mW. Si noti che questi valori sono stati calcolati ponendo $\overline{P}_3 = 20$ W. La presenza di questa zona ad alta efficienza a potenze intermedie può essere spiegata dal fatto che a questi valori di $\overline{P}_1$ il primo step non è ancora saturo, perciò il primo livello eccitato viene riempito in modo ottimale; inoltre per queste potenze di $\overline{P}_2$, il laser riesce a svuotare questo livello promuovendo buona parte degli atomi al secondo livello eccitato, che verranno



(a) $\overline{P}_1 = 20$ mW, $\overline{P}_2 = 1$ mW, $\overline{P}_3 = 0$ W



(b) $\overline{P}_1 = 20$ mW, $\overline{P}_2 = 20$ mW, $\overline{P}_3 = 0$ W



(c) $\overline{P}_1 = 20$ mW, $\overline{P}_2 = 1$ W, $\overline{P}_3 = 0$ W

Figura 3.3: Densità delle popolazioni al variare di $\overline{P}_2$ con $\overline{P}_1$ al valore di saturazione e $\overline{P}_3 = 0$ W

ionizzati con il laser apposito. Si osserva inoltre che, aumentando le potenze dei laser di eccitazione fino a raggiungere 1 W, si riduce l'efficienza: in questa regione essa risulta pari allo 0,01%. Nella mappa 2D presentata si osservano difatti due depressioni in corrispondenza dei due angoli in alto e in basso a destra. La bassa efficienza registrata nell'angolo in basso a destra, caratterizzato da un'elevata potenza di $\overline{P}_1$ e da una bassa di $\overline{P}_2$, può essere interpretata come effetto dell'emissione stimolata; per alte potenze del primo laser è possibile che gli elettroni eccitati al primo livello interagiscano con i fotoni incidenti rilasciando due fotoni e tornando allo stato di partenza. Questo fenomeno, che si può osservare quando vi è un'elevata popolazione di atomi eccitati (e quindi principalmente ad alte potenze del laser di eccitazione), contribuisce a ridurre l'efficienza del processo. Tale affermazione viene convalidata dal fatto che per le medesime potenze del secondo laser e minori del primo si registra un'efficienza maggiore. Anche nell'angolo in alto si osserva che per potenze $\overline{P}_1$ e $\overline{P}_2$ elevate, l'efficienza del processo è minore rispetto alla zona ad alta efficienza. In modo analogo a quanto detto prima, si può spiegare la bassa efficienza registrata in questa zona come dovuta al fenomeno di emissione stimolata, causato dall'elevata potenza del secondo laser di eccitazione e dalla conseguente elevata popolazione del secondo stato eccitato. In Figura 3.7 si visualizza invece l'efficienza di ionizzazione sezionando la mappa 2D lungo le potenze di saturazione: si pone alternativamente uno dei due laser di eccitazione al valore di saturazione e si varia la potenza dell'altro, mantenendo però costante la potenza del laser ionizzante ai valori indicati in figura. Nel pannello a sinistra, corrispondente allo studio dell'efficienza al variare di $\overline{P}_2$ e $\overline{P}_3$, con $\overline{P}_1 = 20$ mW, si può osservare che per la curva verde e quella arancione esiste un picco dell'efficienza (nella curva verde pari allo 0,03%) per valori di potenza del secondo laser di eccitazione pari ∼10 mW. Aumentando la potenza del medesimo laser si osserva inizialmente una diminuzione dell'efficienza e successivamente una risalita per alte potenze superiori ad 1 W. Dalle diverse curve presenti si evince che si ottiene una maggior efficienza impostando il laser di

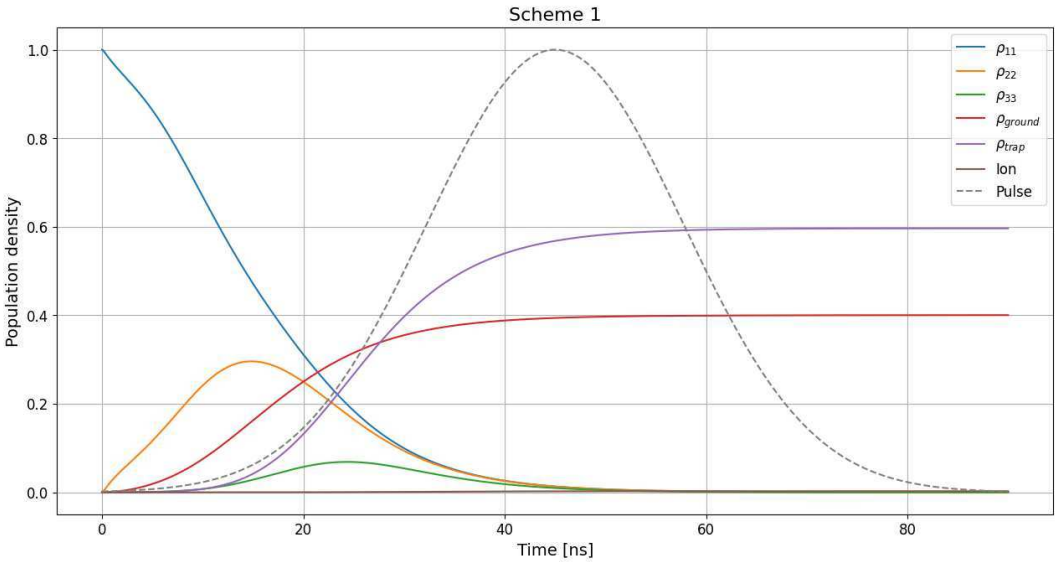


Figura 3.4: Densità delle popolazioni con $\overline{P}_1 = \overline{P}_2 = 20$ mW, $\overline{P}_3 = 20$ W

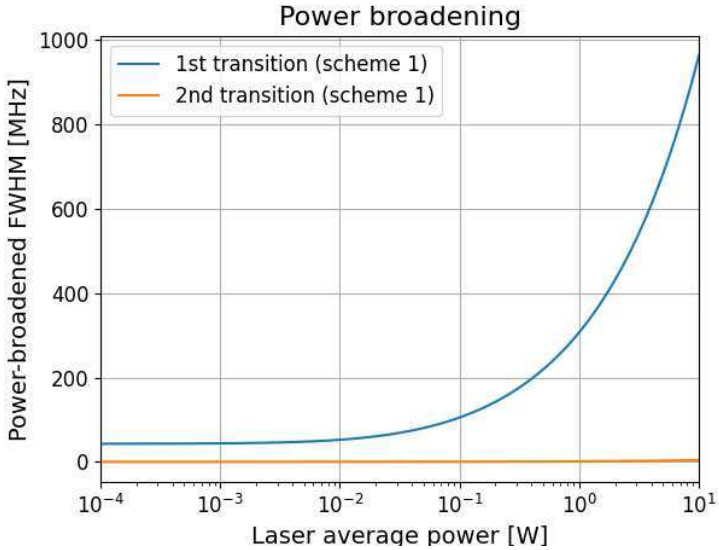


Figura 3.5: Allargamento in potenza al variare della potenza dei laser di eccitazione

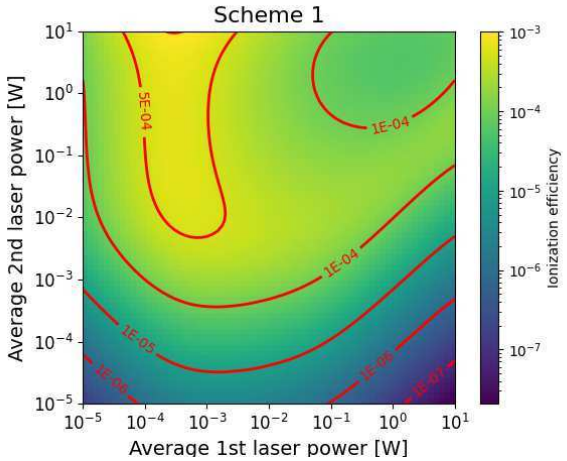


Figura 3.6: Mappa 2D per lo studio dell'efficienza di ionizzazione del primo schema. $\overline{P}_3 = 20$ W

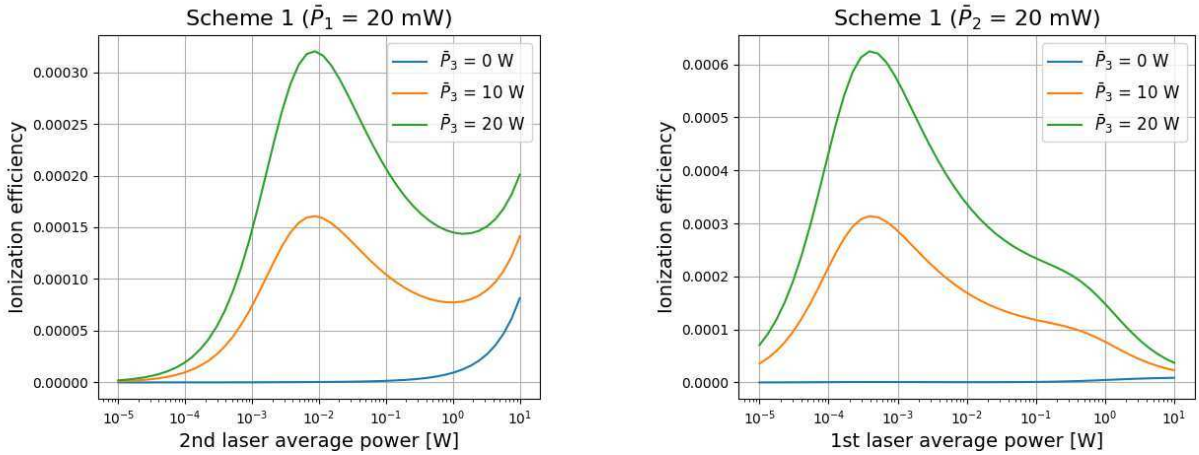


Figura 3.7: Sezione della mappa 2D alle potenze di saturazione dei laser di eccitazione

ionizzazione a potenze elevate. Nel pannello a destra viene studiato invece l'andamento dell'efficienza al variare della potenza del primo laser di eccitazione, ponendo il secondo al valore di saturazione e fissando la potenza del laser di ionizzazione ai valori presentati. Si osserva che per la curva verde e quella arancione l'efficienza presenta un picco (pari a 0,06% per la curva verde) per potenze del primo laser di eccitazione prossime a ∼0,4 mW; aumentando la potenza di questo laser l'efficienza diminuisce, in concordanza con quanto visto nella mappa 2D. L'analisi appena svolta mostra che la massima efficienza del processo per le potenze dei 3 laser studiate, risulta minore dell'efficienza minima necessaria per avere un numero di ionizzazioni maggiore del rate di perdita (come spiegato nel paragrafo 2.4).

3.2 Secondo schema di ionizzazione

Il secondo schema di foto-ionizzazione dello scandio, presentato in Figura 3.8, prevede l'uso di un solo laser di eccitazione. Come lo schema analizzato in precedenza, anche questo foto-ionizza lo scandio a partire dallo stato termico, caratterizzato dalla configurazione con J=5/2. Il laser di eccitazione con lunghezza d'onda pari a 302,02 nm promuove gli atomi a una configurazione eccitata caratterizzata da $F_{7/2}$. Da questo stato, oltre alla naturale diseccitazione verso lo stato termico di partenza, sono ammesse ulteriori transizioni che portano a degli stati trappola. Gli atomi che decadono in questi stati escono dallo schema di ionizzazione e non vengono eccitati. Infine il laser di ionizzazione, con lunghezza d'onda pari a 461,37 nm, ionizza gli atomi eccitati.

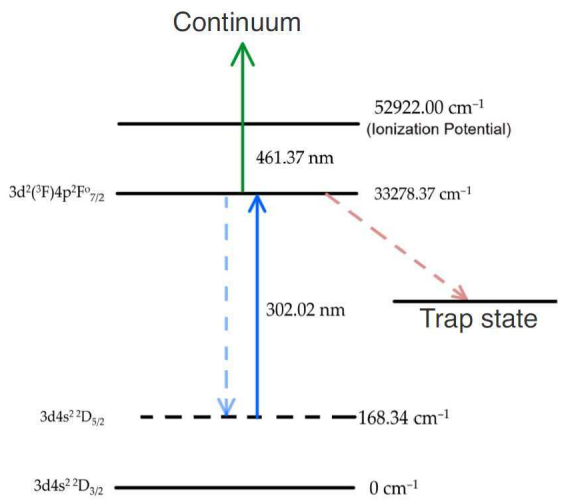


Figura 3.8: Secondo schema di ionizzazione usato per lo studio dell'efficienza di ionizzazione dello ^{47}Sc; le lunghezze d'onda sono riferite al vuoto [9]

3.2.1 Applicazione della matrice densità

In analogia con quanto fatto in precedenza, a partire dalle relazioni definite dalle equazioni (1.18) e (1.19), si definiscono in questo modo le equazioni delle popolazioni per lo studio dello schema di ionizzazione:

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{21}(t)\,\rho_{12}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,\rho_{21}(t) + 2A_{21}\,\rho_{22}(t) \tag{3.10}$$

$$\dot{\rho}_{22}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,\rho_{21}(t) + \frac{i}{2}\,\Omega_{21}(t)\,\rho_{12}(t) - 2(A_{21} + A_{2\mathrm{t}} + \gamma_i(t))\,\rho_{22}(t) \tag{3.11}$$

$$\dot{\rho}_{\mathrm{ion}}(t) = 2\,\gamma_i(t)\,\rho_{22}(t) \tag{3.12}$$

$$\dot{\rho}_t = 2A_{2\mathrm{t}}\rho_{22}(t) \tag{3.13}$$

dove $\mathrm{Im}(\rho_{ii}(t)) = 0\ \forall t$. A_{ij} sono i coefficienti di Einstein, i cui valori per le transizioni presentate in Figura 3.8 sono tratti dal database di Kurucz [5], mentre il valore di $A_{2\mathrm{t}}$ è stato ricavato sommando tutti i valori dei coefficienti delle transizioni ammesse dal secondo stato eccitato a degli stati trappola. Le equazioni per le coerenze si scrivono invece come:

$$\dot{\rho}_{12}(t) = \frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,(\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)) - \left(i\Delta_1 + A_{21} + \gamma_i + 2\gamma_{L1}\frac{\beta_1^2}{\Delta_1^2 + \beta_1^2}\right)\rho_{12}(t) \tag{3.14}$$

$$\dot{\rho}_{21}(t) = -\frac{i}{2}\,\Omega_{12}(t)\,(\rho_{22}(t) - \rho_{11}(t)) - \left(-i\Delta_1 + \gamma_i + A_{21} + 2\gamma_{L1}\frac{\beta_1^2}{\Delta_1^2 + \beta_1^2}\right)\rho_{21}(t) \tag{3.15}$$

dove si osserva che la derivata preserva l'Hermiticità della matrice densità. I laser di eccitazione sono usati anche per la ionizzazione, pertanto $\gamma_i(t)$ è la somma della componente derivante dal laser di eccitazione e di quella derivante dal laser di ionizzazione. Nella Tabella 2.1 vengono riportati i parametri impostati per lo studio del presente schema di ionizzazione.

Parametro	Valore
$\lambda_{\text{ionizzante}}$	461,37 nm
λ_{ecc}	302,02 nm
γ_{L_i}	6 GHz
β	$8 \cdot \gamma_{L_i}$
Δ	0 GHz
$\overline{P}_1$	variabile
$\overline{P}_2$	variabile
R	1,55 mm
τ_{FWHM}	30 ns
T	90 ns
A_{21}	$8,146 \cdot 10^{-2}\,\text{ns}^{-1}$
$A_{2\text{t}}$	$5,389 \cdot 10^{-2}\,\text{ns}^{-1}$
σ	10^{-18} cm^2

Tabella 3.2: Parametri dei laser e atomici usati per studiare la foto-ionizzazione del secondo schema dello scandio

3.2.2 Studio delle popolazioni dei livelli

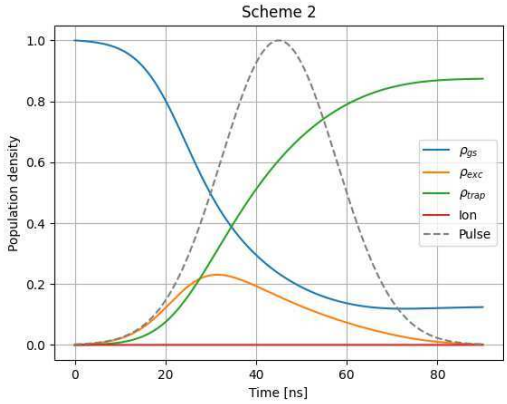
Analogamente a quanto fatto in precedenza, si stima la potenza di saturazione del laser di eccitazione "spegnendo" il laser di ionizzazione e registrando la minima potenza del laser di eccitazione per cui a $T/2$ la popolazione dello stato eccitato differisce a meno dello 0,5 % da quella dello stato termico. Questa risulta essere pari a $\overline{P}_{1,\text{sat}} = 9$ mW; questo risultato è compatibile con quanto ricavato in Figura 5 nell'articolo [9]. Si osserva infatti che, nonostante vi sia una diversa definizione, il modello usato in questo progetto di tesi predice correttamente l'ordine di grandezza della potenza di saturazione misurata sperimentalmente. In Figura 3.9 si possono osservare le evoluzioni delle popolazioni al variare della potenza del laser di eccitazione. In questi grafici si osserva che la popolazione di ioni è esigua in assenza del laser di ionizzazione mentre quella degli stati trappola è molto elevata e in particolare aumenta per valori crescenti della potenza del laser di ionizzazione. La resa del processo in queste configurazioni è perciò ridotta. In Figura 3.10 si osserva invece l'evoluzione delle popolazioni con $\overline{P}_1$ al valore di saturazione e $\overline{P}_2$ a 20 W: in questa configurazione, si ottiene una popolazione di ioni pari all'$1,3\%$.

3.2.3 Effetti di allargamento

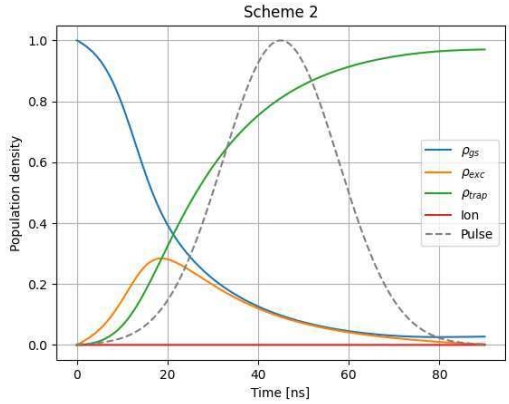
In questa sezione, come fatto in precedenza, si valuta l'effetto dell'allargamento Doppler e in potenza. Quest'ultimo, calcolato con la formula (1.6), viene presentato in Figura 3.11. Alla potenza di saturazione l'allargamento in potenza vale $\sim$ 18 MHz. L'allargamento Doppler, calcolato con la (1.5), alle condizioni operative della LIS vale $\sim\ 4,05 \pm\ 0,09$ GHz. Nuovamente, l'allargamento Doppler risulta dominante rispetto agli altri fenomeni di broadening; tuttavia, l'impiego di un laser con larghezza di banda di 6 GHz rende trascurabili tali effetti.

3.2.4 Efficienza di ionizzazione

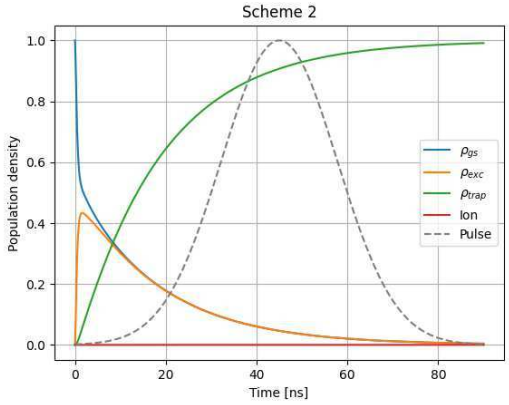
In questa sezione si studia infine l'efficienza di ionizzazione ottenuta dallo studio del secondo schema. Come in precedenza, l'efficienza presentata tiene conto della percentuale della popolazione presente allo stato termico (pari al 57%). Inoltre si applica anche la correzione di volume, stimata con un fattore pari a 0,2. L'efficienza viene studiata a partire dalla mappa 2D in Figura 3.12. Da questo grafico si osserva che è possibile ottenere un'efficienza superiore allo 0,3% lavorando con il laser di eccitazione a potenze $\sim$10 mW e quello di ionizzazione a potenze superiori a 30 W. Si nota successivamente che, contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare, aumentando la potenza del laser di eccitazione oltre ai valori sopra menzionati e mantenendo costante quella del laser di ionizzazione, l'efficienza risultante non aumenta; si può spiegare questo fenomeno ricordando che l'emissione stimolata ha effetti osservabili quando si usano alte potenze del laser di eccitazione; questo fenomeno, legato alla



(a) $\overline{P}_1 = 1$ mW, $\overline{P}_2 = 0$ W



(b) $\overline{P}_1 = 9$ mW, $\overline{P}_2 = 0$ W



(c) $\overline{P}_1 = 1$ W, $\overline{P}_2 = 0$ W

Figura 3.9: Densità delle popolazioni al variare di $\overline{P}_1$ con $\overline{P}_2 = 0$ W

popolazione dello stato eccitato, va quindi a diminuire la resa complessiva del processo compatibilmente con quanto osservabile nel grafico sopra menzionato. Un ulteriore accordo con quanto reperibile in letteratura è dato dal fatto che non si osserva alcuna saturazione per il laser ionizzante nel range di potenze usate sperimentalmente come riportato in Figura 5 nell'articolo [9]: studiando l'efficienza a valori del laser di ionizzazione dieci volte superiori a quelli riportati nell'articolo risulta evidente che il secondo step non è ancora giunto a saturazione. Dall'analisi appena svolta risulta perciò conveniente lavorare con il laser di eccitazione a potenze comprese tra 10 mW e i 100 mW, con il laser di ionizzazione a potenze superiori ai 30 W.

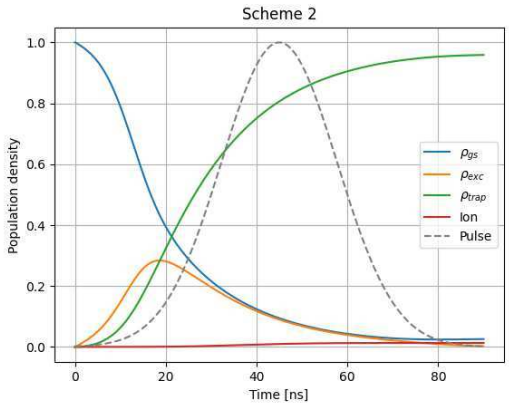


Figura 3.10: Densità delle popolazioni con $\overline{P}_1 = 9$ mW e $\overline{P}_2 = 20$ W

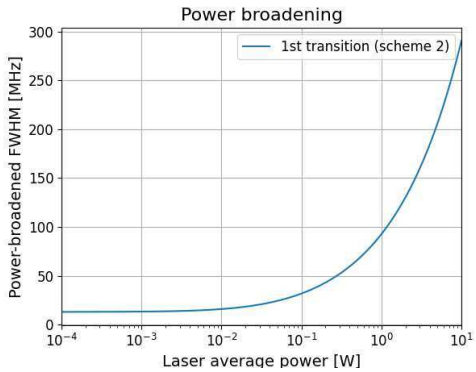


Figura 3.11: Allargamento in potenza al variare di $\overline{P}_1$

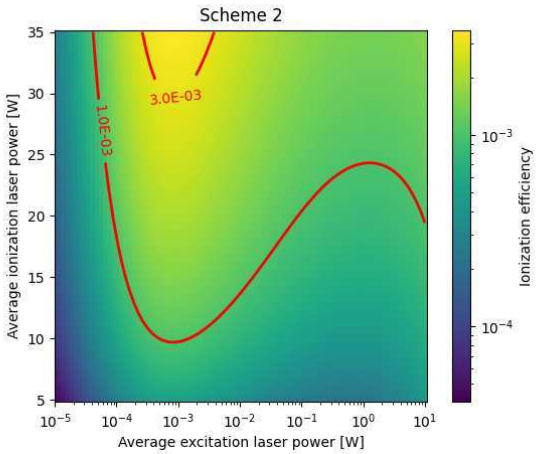


Figura 3.12: Mappa 2D per lo studio dell'efficienza di ionizzazione del secondo schema

Capitolo 4

Conclusioni

In questo progetto di tesi sono stati analizzati e confrontati diversi schemi di foto-ionizzazione laser per due elementi di interesse nell'ambito medico: il gallio e lo scandio. In particolare, sono stati studiati due schemi per il gallio e due per lo scandio, valutandone l'efficienza di ionizzazione usando il modello della matrice densità. Gli schemi analizzati per il gallio differivano per la configurazione iniziale del sistema: nel primo schema infatti la foto-ionizzazione è ottenuta eccitando gli atomi presenti allo stato fondamentale, mentre il secondo schema studia la foto-ionizzazione a partire dallo stato termico. Dopo aver definito e stimato le potenze di saturazione, si è studiata l'efficienza, prendendo in considerazione vari fattori che la influenzano, come la percentuale di atomi presenti nello stato iniziale di interesse e la correzione di volume. Si è giunti alla conclusione che i due schemi portano ad efficienze di ionizzazione equivalenti qualora vengano usate le medesime potenze dei laser di eccitazione e ionizzazione, con una leggera preferenza per il secondo schema. Per lo scandio sono stati studiati due schemi di cui il primo è uno schema a 3 step, con l'impiego quindi di due laser di eccitazione e uno di ionizzazione, mentre il secondo a 2. Nuovamente si stimano le potenze di saturazione e si valuta l'efficienza dello schema, ricordando che il modello teorico usato in questo caso prevede anche i decadimenti verso stati trappola. Si è osservato che lo schema a 2 step porta ad un'efficienza di ionizzazione maggiore rispetto allo schema a 3 step. C'è buon accordo tra le potenze di saturazione dello schema a 2 step osservate sperimentalmente e riportate nell'articolo [9] e quelle teoriche ricavate in questo progetto; questo risultato dà conferma che il modello teorico usato riesce a descrivere i risultati sperimentali. Nel complesso, questo lavoro ha contribuito a chiarire il ruolo dei diversi schemi di eccitazione nella resa della foto-ionizzazione. Tali conoscenze si inseriscono nel contesto del progetto ISOLPHARM. La comprensione dei meccanismi di foto-ionizzazione e l'ottimizzazione degli schemi di eccitazione rappresentano dunque un passo fondamentale per migliorare l'efficienza complessiva del processo e, di conseguenza, la disponibilità di isotopi di interesse per applicazioni in medicina nucleare.

Bibliografia

[1] D. Scarpa et al. New Solid State Laser System for SPES: Selective Production of Exotic Species Project at Laboratori Nazionali di Legnaro. *Review of Scientific Instruments*, 93:083001, 2022. https://doi.org/10.1063/5.0078913.

[2] Bruce W. Shore. *The Theory of Coherent Atomic Excitation, Vol. 1 – Simple Atoms and Fields.* Wiley-Interscience, 1990. Chapter 6.

[3] IAEA - International Atomic Energy Agency. Live chart of nuclides. https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html#dcy3, 2025. Accesso: 14 agosto 2025.

[4] O.S. Khwairakpam, R. Mancheva, M. Au, C. Bernerd, L. Centofante, K. Chrysalidis, B. Crepieux, V.N. Fedosseev, R. Heinke, T. Marchi, E. Mariotti, B.A. Marsh, A. Monetti, P. Nicolosi, S. Rothe, D. Scarpa, M. Schuett, T. Stora, A. Andrighetto, and M. Manzolaro. The SPES laser ion source: Time structure, laser enhancement and efficiency measurements with gallium at ISOLDE Offline 2. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 548:165249, 2024.

[5] R. L. Kurucz. Atomic Line Database. https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html, 2023. Accesso: 16 agosto 2025.

[6] Anthony Stone. Wigner coefficient calculator (Wigner 3-j, 6-j, and 9-j symbols). https://www-stone.ch.cam.ac.uk/wigner.shtml, 2024. Accesso: 16 agosto 2025.

[7] A. Arzenton et al. Laser photo-ionization efficiency of ^{111}Ag for medical use in the SPES-ISOLPHARM project. *Applied Radiation and Isotopes*, 226:112143, 2025.

[8] V. N. Fedosseev, B. A. Marsh, D. V. Fedorov, U. Köster, and E. Tengborn. Ionization Scheme Development at the ISOLDE RILIS. *Hyperfine Interactions*, 162(1):15–27, 2005. https://doi.org/10.1007/s10751-005-9204-2.

[9] Edgars Mamis, Charlotte Duchemin, Valentina Berlin, Cyril Bernerd, Mathieu Bovigny, Eric Chevallay, Bernard Crepieux, Vadim Maratovich Gadelshin, Reinhard Heinke, Ronaldo Mendez Hernandez, Jake David Johnson, Patrīcija Kalniņa, Alexandros Koliatos, Laura Lambert, Ralf Erik Rossel, Sebastian Rothe, Julien Thiboud, Felix Weber, Klaus Wendt, Rudolfs Jānis Zabolockis, Elīna Pajuste, and Thierry Stora. Target Development towards First Production of High-Molar-Activity 44gSc and 47Sc by Mass Separation at CERN-MEDICIS. *Pharmaceuticals*, 17(3), 2024.