



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

STUDIO DEI LIVELLI DI ASSORBIMENTO ATOMICO
DEL TELLURIO MEDIANTE FOTOIONIZZAZIONE LASER
RISONANTE SU LAMPADA A CATODO CAVO

Relatore: Prof. Valerio Di Marco

Correlatore: Prof. Emilio Mariotti

Controrelatore: Prof.ssa Raffaella Signorini

LAUREANDO: Edoardo Filippi

ANNO ACCADEMICO 2022-2023

Sommario

1 - RIASSUNTO	3
2- ABSTRACT	4
3 - INTRODUZIONE: IL PANORAMA SPES-ISOLPHARM	5
3.1 IL PROGETTO ISOLPHARM A INFN-LN	7
3.2 IL PROGETTO SPES	9
4 - STATO DELL'ARTE	11
4.1 TELLURIO: UN ELEMENTO PARTICOLARE	11
4.2 LAMPADA A CATODO CAVO ED EFFETTO OPTOGALVANICO	13
4.3 BREVE TEORIA DEI LASER^[35]	16
4.4 FUNZIONAMENTO DEI LASER A COLORANTE^[36]	20
5 - PRATICHE TEORICHE ED ACQUISIZIONE DEL DATO	21
5.1 SCELTA DELLE TRANSIZIONI E DEI COLORANTI	21
5.2 GESTIONE TRAMITE MATLAB®	26
6 - RISULTATI: CARATTERIZZAZIONE E TRANSIZIONI INDAGATE	32
6.1 CARATTERIZZAZIONE DEL LASER DI POMPA	32
6.2 CARATTERIZZAZIONE DEL LASER A COLORANTE	35
6.3 PRIMO SALTO RISONANTE	39

6.4 SECONDO SALTO RISONANTE.....	42
6.5 CONFRONTO CON DATI DI LETTERATURA	45
7 - CONCLUSIONI.....	48
8 - PARTE SPERIMENTALE	50
8.1 MATERIALE UTILIZZATO	50
8.2 PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI	50
8.3 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	51
9 - RINGRAZIAMENTI	55
10- BIBLIOGRAFIA.....	56

1 – RIASSUNTO

I radiofarmaci, formulazioni contenenti un radionuclide, sono uno strumento fondamentale nella medicina nucleare specialmente per le loro applicazioni diagnostiche e terapeutiche.

La ricerca in questo ambito, sempre più raffinata, ha come scopo sia lo sviluppo di ligandi specifici (veicoli del radionuclide verso uno specifico tessuto bersaglio) sia l'utilizzo di isotopi innovativi. La diffusione degli isotopi è tuttavia spesso limitata dalla mancanza di una tecnica di produzione in grado di garantire l'adeguata purezza od un elevato grado di attività specifica. Si stanno quindi imponendo in maniera sempre più decisa nuovi approcci alternativi all'uso di acceleratori di particelle e reattori, come quello portato avanti dal CERN con la *facility* MEDICIS od il progetto ISOLPHARM presso l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, specialmente nei Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN-LNL).

Questa tesi ha come colonna il progetto ISOLPHARM (*Isotope Separation On-Line technique for radio-PHARMaceuticals*), il cui obiettivo è lo sviluppo di radiofarmaci all'avanguardia e di estrema purezza sfruttando i nuclidi producibili a SPES (*Selective Production of Exotic Species*), una *facility* in costruzione presso i LNL.

Il maggior vantaggio e punto di forza di ISOLPHARM è la possibilità di produrre radionuclidi sostanzialmente *carrier-free* dal momento che si possono separare diversi isotopi dallo stesso *target* semplicemente agendo su un separatore di massa. Particolarmente interessante è lo studio di nuclidi con proprietà di decadimento promettenti per la medicina nucleare come ^{111}Ag od isotopi le cui disponibilità sono limitate (^{43}Sc , ^{47}Sc , ^{67}Cu , ^{149}Tb , ^{152}Tb e ^{155}Tb).

In questo lavoro di tesi si propone l'indagine di uno dei possibili percorsi di ionizzazione del tellurio, elemento trovato di interesse sia perché producibile mediante SPES, sia grazie ad alcune sue proprietà ed applicazioni trattate in recenti studi. Vista l'intrinseca selettività del progetto, che si riflette in questo approccio, i salti energetici vengono forniti da radiazione laser in risonanza coi livelli atomici dell'elemento, usando una lampada a catodo cavo come sorgente purissima. Questo studio preliminare è volto a valutare l'efficacia della fotoionizzazione risonante come primo passo per la produzione di radioisotopi, che si colloca come alternativa preferibile alle tradizionali tecniche produttive. L'utilizzo di radiazione laser caratteristica permette infatti l'estrazione selettiva di ioni da una matrice complessa, rendendo superflui gli attuali processi di separazione e purificazione degli isobari.

Per garantire inoltre la massima efficienza si sono voluti studiare in maniera completa i laser presenti in laboratorio, caratterizzandoli sia a livello del laser di pompa che della soluzione di colorante usata per indurre le transizioni sull'elemento selezionato grazie ad uno studio di concentrazione svolto in solvente tradizionale ed alternativo.

2- ABSTRACT

Radiopharmaceuticals, *i.e.* medical formulations containing a radioactive nuclide, are an extremely important medium in nuclear experimental medicine due to their diagnostic and therapeutic applications. The continue research in this field of application aims to produce specific ligands, *i.e.* vectors towards specific organs, and innovative isotopes. Their diffusion is limited by the lack of a production technique able to insure a very high degree of purity or specific activity.

New and innovative alternatives to the usage of classical particles accelerators or reactors are therefore rising, like the ones pioneered by the CERN MEDICS facility or the ISOLPHARM project by Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), especially in the Legnaro site (Laboratori Nazionali di Legnaro, LNL).

This thesis is supported by the ISOLPHARM project (Isotope Separation On-Line technique for radiopharmaceuticals), whose objective aims to produce state-of-the-art and extremely pure radiopharmaceuticals thanks to the isotopes that can be produced in the SPES (Selective Production of Exotic Species) facility, currently under construction at the LNL.

The main and strongest ISOLPHARM advantage is the production of carrier-free nuclides since isotopes from the same target can be easily separated by means of a mass separator. Particularly interesting is the study of nuclides with promising decay properties, such as ^{111}Ag or isotopes whose availability are limited, such as ^{43}Sc , ^{47}Sc , ^{67}Cu , ^{149}Tb , ^{152}Tb or ^{155}Tb .

This particular work aims to investigate one of the possible ionization paths for tellurium as an element of interest for the project, thanks both to the possibility to produce its isotopes by SPES, and to peculiar properties published in recent studies. Being the project intrinsically selective, the energy jumps are performed by resonant laser radiation using a hollow cathode lamp as an ultrapure tellurium atoms source. This preliminary study aims to evaluate the efficiency of laser photoionization as the first step in the production of radioisotopes as an alternative to traditional production methods. By using characteristic laser radiation, specific ions can be selectively extracted from a complex matrix so that the actual isobar separation and purification steps will no longer be required.

To ensure the maximum efficiency, the lasers were fully characterized in their pump and dye solution components, the latter used to induce transitions in the tellurium atoms. This was achieved thanks to a concentration study on the dye solution, by using a traditional and an alternative solvent.

3 - INTRODUZIONE: IL PANORAMA SPES-ISOLPHARM

La medicina moderna sta ricevendo un notevolissimo contributo dall'utilizzo delle radiazioni. Pioniere in questo campo fu Wilhelm Conrad Roentgen quando, nel 1895^[1], scoprì la porzione di radiazione elettromagnetica oggi nota come raggi X, che gli valse il Premio Nobel per la Fisica nel 1901.

Di lì a poco, la scoperta di diversi tipi di radioattività e l'esistenza di nuclei instabili promossero nuovi campi di ricerca: la mente geniale di Marie Curie cominciò ad incoraggiare l'uso del radio per trattare un ampio spettro di malattie^[2], aprendo di fatto la strada alla medicina nucleare moderna. Al giorno d'oggi la medicina nucleare è una branca fondamentale per la diagnosi ed il trattamento di neoplasie, e si avvale di radiofarmaci sempre più sofisticati.

I radiofarmaci sono formulazioni uniche contenenti radionuclidi, usati in vari ambiti clinici dalla diagnosi alla terapia. Essi si trovano solitamente accoppiati con un ligando, che permette l'accumulo selettivo all'interno di un tessuto specifico per un *imaging* preciso od un trattamento localizzato. Il progresso della ricerca in questo campo si articola quindi su due percorsi: da una parte la scoperta di nuovi nuclidi potenzialmente benefici e dall'altra lo sviluppo di nuovi ligandi.

In questo panorama, l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) ha promosso l'avvio del progetto ISOLPHARM: si tratta di un progetto multidisciplinare che dedica risorse alla progettazione di ligandi ma specialmente alla produzione di radionuclidi tramite metodi non convenzionali. Quest'ultimo ramo della ricerca si basa sulla tecnica ISOL (Isotope Separation On-Line)^[3,4] come applicazione del progetto SPES (Selective Production of Exotic Species) utilizzando fasci di ioni radioattivi (RIBs, Radioactive Ion Beams) nel complesso ISOL-SPES dei Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) afferenti all'INFN^[5].

Secondo il protocollo ISOL, è possibile ottenere una grande varietà di nuclidi sostanzialmente esenti da impurità. Questi radionuclidi "*carrier-free*" sono infatti molto richiesti come precursori di radiofarmaci: il ligando accoppiato funge da vettore verso la cellula tumorale, permettendo l'accumulo di radiazione nel tessuto (*Figura 1*). Siccome il legame col recettore del bersaglio può essere facilmente saturato, l'efficacia del radiofarmaco è funzione della sua purezza. Di conseguenza le molecole "*carrier-free*" possono ottimizzare l'accumulo della radiazione nell'organo bersaglio^[6].

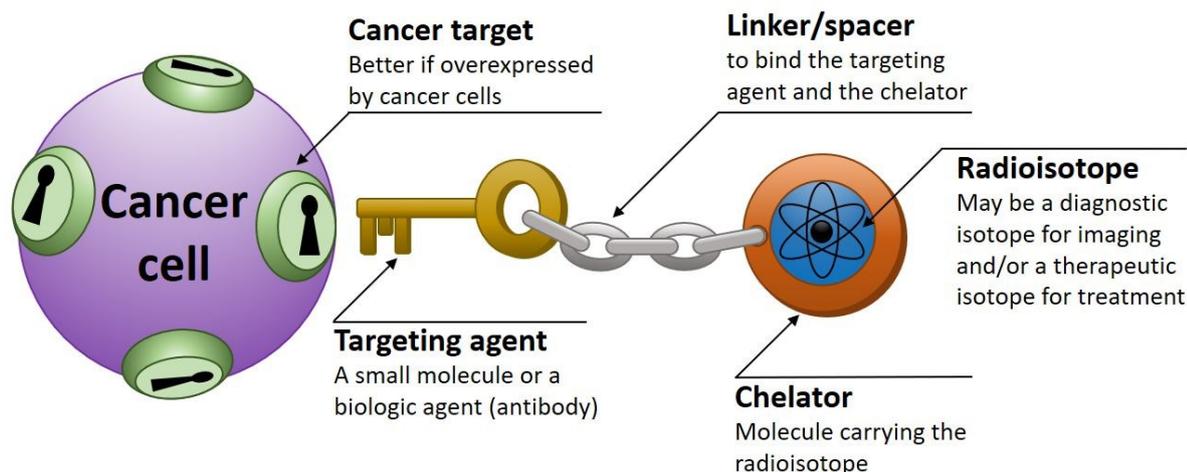


Figura 1. Rappresentazione schematica di un radiofarmaco secondo il modello lock-and-key.

L'impianto presente ai LNL permette la produzione di diversi radioisotopi di interesse medico in base al bersaglio primario. In aggiunta ai nuclidi già sperimentati ed adottati in ambito clinico come ^{89}Sr ^[7], ^{125}I ^[8], ^{131}I ^[9], ^{90}Y ^[10] o ^{177}Lu ^[11], si possono ottenere e studiare molti isotopi innovativi come ^{111}Ag ^[12], ^{43}Sc e ^{47}Sc ^[13], ^{64}Cu ^[14], ^{67}Cu ^[15], ^{149}Tb ^[16], ^{152}Tb ^[17] e ^{155}Tb ^[18].

Questo lavoro di tesi si propone di studiare la fotoionizzazione come metodo per migliorare la selettività isotopica e quindi la produzione di radioisotopi puri. Come si vedrà, il processo prevede di utilizzare segnali provenienti da lampade a catodo cavo (HCL) e uno spettrometro di massa a tempo di volo (TOF-MS) realizzato in laboratorio. L'elemento di elezione per questo studio è stato trovato nel tellurio, di cui si conoscono le proprietà antibatteriche, anti infiammatorie, immunomodulatorie ed anti-arteriosclerotiche^[19], nonché la sua potente azione di *scavenger* di *Reactive Oxygen Species* (ROS). Particolarmente interessante è la sua applicazione attraverso *nanorods* di tellurio platinato (TePt NRs) in chemioterapia^[20]: si sfrutta la fluorescenza del diidroetidio in presenza di ROS, prodotta per irraggiamento laser della cellula in presenza di TePt NRs decorati da un complesso proteico di polisaccaridi (PTW). Questo *imaging* al diidroetidio permette poi la selettiva ablazione delle cellule tumorali per chemo-fototerapia sinergica. Altra applicazione nel contrasto dei tumori si ha grazie a strutture composte da una nanogabbia di albumina al cui centro stazionano *nanodots* di tellurio^[21]. Tra i composti più promettenti si distingue certamente il seleniuro (TeSe): uno studio del 2020 mostra come nanoparticelle di questo composto abbiano completamente eradicato le cellule tumorali da fegato e polmoni in studi preclinici^[22].

In letteratura si riporta anche uno studio piuttosto datato^[23] nel quale si propone $^{123\text{m}}\text{Te}$ come potente agente di *imaging*, che nel caso in esame è stato legato ad acidi grassi, grazie al loro favorevole bioaccumulo nel tessuto cardiaco. Non risultano in letteratura ulteriori pubblicazioni che riguardino isotopi del tellurio in radiofarmaci. Altri isotopi del tellurio sono industrialmente usati come precursori degli isobari di iodio o di xeno; ^{130}Te è di fondamentale importanza nello studio del doppio decadimento beta e ^{119}Te è utilizzato nella produzione di ^{119}Sb ^[24].

Al momento si prevede per SPES la prima produzione di fasci radioattivi accelerati per la fine del 2025. Tra gli isotopi del tellurio che possono essere prodotti da SPES spiccano ^{132}Te e ^{134}Te , ottenibili da un *target* in carburo d'uranio (Uc_x) in quanto non necessitano di un separatore di massa ad alta risoluzione e possono essere estratti a partire da una modesta corrente del fascio primario. Questa produzione, se risulterà interessante dal punto di vista scientifico, potrebbe avviare nuovi ed estensivi studi sulle proprietà radiofarmaceutiche del tellurio, da considerarsi come novità all'attuale stato dell'arte.

3.1 IL PROGETTO ISOLPHARM A INFN-LN

Il compito della fisica nucleare è lo studio delle proprietà dei nuclei, ed il meccanismo della loro creazione. Un nucleo "classico" può essere visto come una combinazione bilanciata di nucleoni (protoni e neutroni). Un nucleo che invece si discosta da questo bilanciamento in favore dei neutroni o dei protoni si definisce "esotico". Si tratta di nuclei altamente instabili, finora individuati in circa 3600 casi, anche se calcoli teorici ipotizzano l'esistenza di più di 6000 nuclei esotici. La rivelazione e le proprietà dei nuclei esotici possono essere convenientemente studiate mediante RIBs prodotti con tecnica ISOL^[4].

Presso INFN-LNL è in costruzione una *facility* d'avanguardia per la produzione di fasci ionici di nuclei neutron-ricchi con massa variabile tra 80 e 160 amu. Una possibile applicazione è l'utilizzo della tecnologia SPES per produrre radionuclidi difficilmente ottenibili con metodi tradizionali, con costi e impatto ambientale inferiori rispetto ai reattori tradizionali. Questa innovazione è riconosciuta internazionalmente, e ne è stato depositato brevetto in Europa, USA e Canada^[25].

Collaborano con i LNL, ed in particolare sul progetto ISOLPHARM, varie istituzioni d'eccellenza: nel campo della ricerca è consolidata la collaborazione con l'Università degli Studi di Padova (DFA, DiSC e DSFarm), INFN sezione di Padova, TIFPA (Trento Institute for Fundamental Physics and Applications) e nella sanità pubblica con l'Ospedale Sacro Cuore Don Calabria di Negrar (VR), Acispedale Santa Maria Nuova (RE) e con l'Ospedale San Giacomo Apostolo di Castelfranco Veneto (TV). Si ricordano come partner internazionali il Radioisotope Centre POLATOM di Otwock (PL) ed il National Centre of Scientific Research "Demokritos" di Atene (GR).

I passaggi fondamentali della produzione con tecnica ISOL sono mostrati in *Figura 2*. Un fascio primario è mandato su un bersaglio di produzione. I nuclidi così ottenuti sono rilasciati grazie alle alte temperature di lavoro (circa 2000°C) e migrano verso la sorgente di ionizzazione. Dopo la ionizzazione, gli ioni sono estratti ed accelerati verso un separatore magnetico dove gli isotopi indesiderati sono deviati, ed il fascio

di radionuclidi selezionati può essere usato per ulteriori esperimenti. I RIBs così ottenuti godono di altissima purezza e sono monoenergetici; il processo è tuttavia relativamente complesso in quanto ogni passaggio (rilascio, ionizzazione, separazione e trasporto) deve essere efficiente in modo da prevenire perdite di intensità del fascio, deve essere veloce per la produzione di RIBs dai nuclei più esotici, e deve essere selettivo per garantire una purezza adeguata.

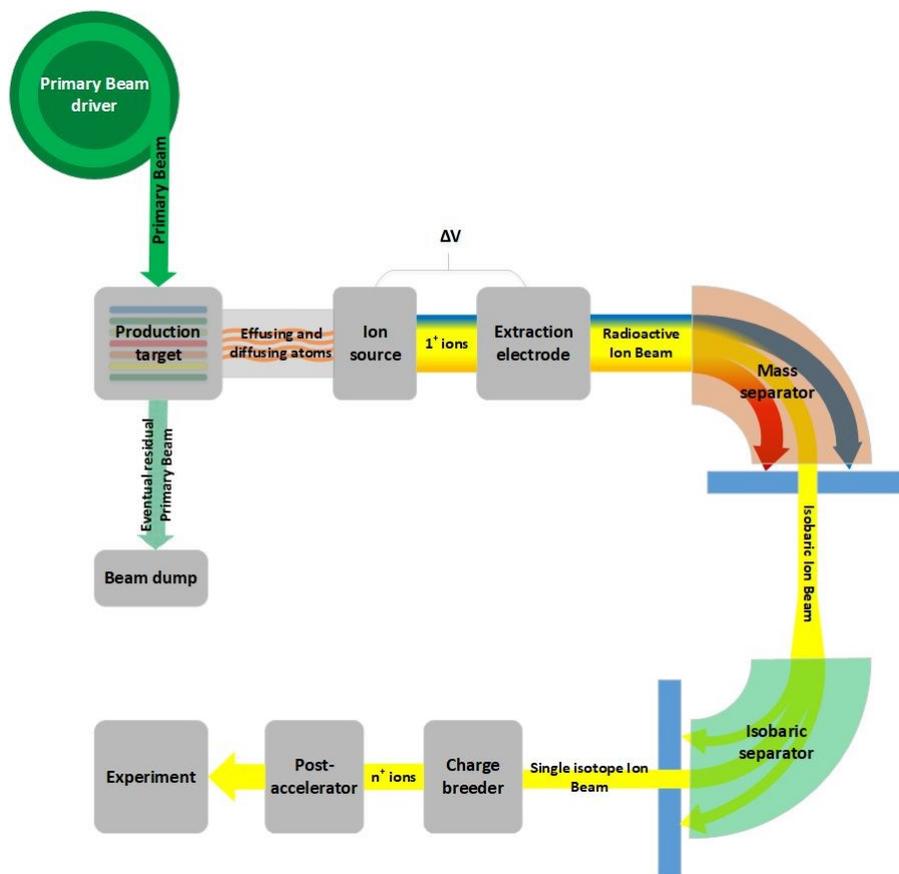


Figura 2. Schema di un sistema ISOL

Un altro vantaggio della tecnica ISOL è il suo ridotto impatto sociale ed ambientale dovuto all'abbandono dei reattori nucleari tradizionali. Il progetto ISOLPHARM si propone di coprire entrambi gli aspetti fondamentali della ricerca in ambito radiofarmaceutico, ovvero la produzione di isotopi mediante tecnica ISOL e la marcatura dei *radioPHARMaceuticals* di nuova generazione con l'isotopo prodotto e purificato. Questo progetto nacque da un'intuizione: si vide come alcuni frammenti del target SPES fossero ^{89}Sr , ^{125}I , ^{131}I , ^{90}Y e ^{133}Xe , tutti isotopi già noti in medicina nucleare. A questi si aggiunse ^{67}Cu , di lì a poco identificato come buon candidato per SPES-ISOLPHARM.

Come preparazione al progetto SPES, si eseguono studi *offline* di fotoionizzazione per vari elementi, con l'obiettivo di favorire la loro purificazione in linea. Studi precedenti mostrano come sia possibile ottenere ionizzazione ed identificazione isotopica da elementi quali germanio^[26], stagno^[27], alluminio^[28] ed ar-

gento^[29] mediante esperimenti di spettrometria di massa a tempo di volo (TOF-MS). Questa tesi si propone invece di studiare spettroscopicamente la struttura del tellurio mediante tecnica RILIS (*Resonant Ionization Laser Ion Source*). Questa tecnica si affida a processi non termici basati sull'eccitazione atomica. Ioni di un determinato elemento sono ottenuti per salti energetici risonanti usando, al più, due o tre laser accordati sulle frequenze di transizione caratteristiche. Il metodo è intrinsecamente selettivo in quanto ogni elemento ha una configurazione elettronica, e quindi uno schema energetico, unici. RILIS ha inoltre un'efficienza relativamente alta, intorno alla decina di punti percentuali^[30]. La ionizzazione di atomi che presentano un potenziale di ionizzazione (IP) relativamente alto, incluso il tellurio, non è ottimale con sorgenti tradizionali vista l'alta produzione di impurità intrinseca al processo. Una sorgente al laser è quindi preferibile per la produzione di un fascio ad alta purezza e dona a questa prima fase un *fingerprint* specifico.

3.2 IL PROGETTO SPES

SPES, acronimo per “*Selective Production of Exotic Species*”, è un progetto volto allo sviluppo di una facility ISOL di seconda generazione ai LNL. SPES è inoltre la parola latina per “speranza”, ed anche nella sua sigla rappresenta il futuro dei Laboratori. Questo impianto produrrà principalmente nuclei ricchi in neutroni nell'intervallo 80-160 amu usando target al carburo di uranio, con un tasso di fissioni stimato in 10^{13} fissioni/s. I fasci prodotti saranno poi utilizzati per lo studio in svariati campi, dall'astrofisica alle scienze dei materiali e medicina nucleare.

In *Figura 3* si può osservare uno schema dell'impianto.

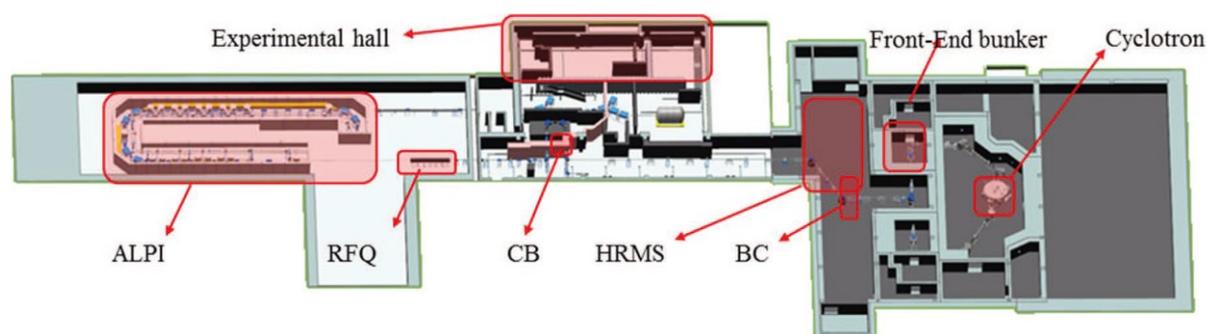


Figura 3. Schema dell'impianto SPES ISOL ai LNL.

Un fascio primario di protoni (PPB, generalmente 40 MeV-8 kW) viene estratto da un ciclotrone e inviato al bunker *Front-End*, dove induce reazioni nucleari sul target produttivo. Il *Front-End* include tutti i sistemi necessari per la ionizzazione, e quindi innanzitutto l'accelerazione e la separazione di massa degli isotopi prodotti. Il fascio isobarico a bassa energia viene iniettato in un *Beam Cooler* (BC), un dispositivo in grado di diminuire l'emittanza longitudinale e trasversale, e poi in un separatore di massa ad alta risoluzione (HRMS) per la sua purificazione. Il RIB isotopicamente puro può essere usato tal quale per esperimenti a basse energie o convogliato in un *charge breeder* (CB) per aumentarne la carica. Un ulteriore passaggio di separazione in base al rapporto massa/carica seleziona lo stato di carica più intenso per poi post-accelerare il fascio tramite quadrupolo a radiofrequenza (RFQ) ed il già presente complesso ALPI Linac.

4 – STATO DELL'ARTE

In questo capitolo vengono presentati i pilastri del progetto di tesi: il tellurio, la lampada a catodo cavo e il laser.

4.1 TELLURIO: UN ELEMENTO PARTICOLARE

Fino a circa 200 anni fa, i nomi degli elementi chimici derivavano da oggetti celesti. Ad esempio, l'elio prende il nome dal Dio greco del Sole, il palladio dall'asteroide Pallas e il cerio dall'asteroide Ceres. Per questo motivo, quando nel XVIII secolo Franz-Joseph Muller von Riechenstein scoprì un nuovo semimetallo, Martin Heinrich Klaproth propose di chiamarlo tellurio, dal latino *tellus* (Terra).

Condividendo col platino l'abbondanza naturale di circa 1 µg/kg di crosta terrestre, è uno degli elementi solidi più rari. Si presuppone che questo sia dovuto a quando la forma stabile di alcuni elementi, nel periodo di pre-concrenza del sistema solare, era regolata dal potere riducente dell'idrogeno libero. A causa di ciò il tellurio, che forma idruri volatili, fu convertito in massima parte in composti volatili e quindi perduto per evaporazione; l'elemento risulta infatti molto abbondante a livello cosmico.

Una delle prime tabelle periodiche, cioè il tentativo di sistematicizzare le proprietà dei diversi elementi chimici, si può attribuire al geologo francese Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois. Egli propose e disegnò il suo sistema come una spirale continua intorno ad un cilindro metallico diviso in 16 parti. Il peso atomico dell'ossigeno, dato come 16 (u.m.a) veniva usato come riferimento per tutti gli altri elementi, ed il tellurio era situato esattamente al centro della spirale, da cui il nome *vis tellurique* (Figura 4). Questo modello, tuttavia, non attrasse l'attenzione dell'epoca, e fu solo nel 1869 che, grazie a Mendeleev ed alla tavola periodica, un modello di classificazione basato sul peso degli elementi guadagnò riconoscimento e prestigio.

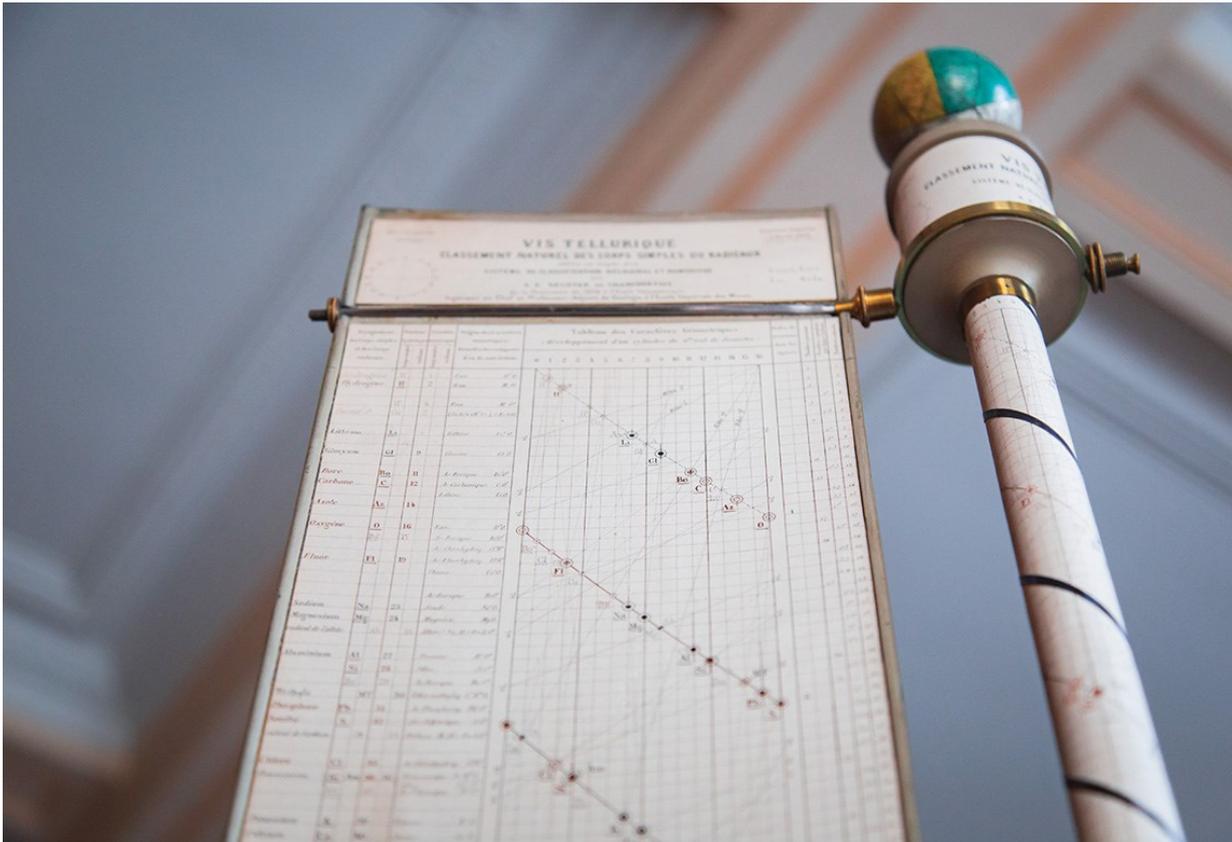


Figura 4. La Vis Tellurique di de Chancourtois, conservata al Mines Paris – PSL.

Anche nella classificazione di Mendeleev il tellurio è particolare: è più pesante, infatti, dell'elemento che lo segue (iodio), ma dev'essere inserito nel gruppo precedente, in quanto il tellurio mostra lo stesso comportamento del selenio, nel gruppo XVI, e lo iodio è chiaramente analogo al bromo, gruppo XVII. Il padre della tavola, però, non perse la fiducia nella sua scoperta e decretò che ci dovesse essere un errore nelle misure. Sebbene in disaccordo con l'evidenza, quest'affermazione non era esattamente distante dalla realtà. Il *caveat* della questione giace nella struttura atomica, all'epoca sconosciuta: i neutroni possono cambiare la massa di un elemento, generando gli isotopi, senza tuttavia cambiare le proprietà elettroniche. È una coincidenza, appunto, che l'isotopo più abbondante del tellurio sia più pesante dell'isotopo più abbondante dello iodio.

Il tellurio presenta naturalmente ben otto isotopi (Tabella 1): due di questi (^{128}Te e ^{130}Te) sono radioattivi e, curiosamente, sono più comuni degli isotopi stabili. Agli otto isotopi naturali si aggiungono vari isotopi sintetici, tra cui (come detto) il 132 e il 134 (beta-emettitori con tempi di vita rispettivamente di 3.2 giorni e di 42 min) sono producibili dalla *facility* SPES.

Tabella 1. Isotopi naturali del tellurio.

ISOTOPO	MASSA (uma)	ABBONDANZA %
120	119.9040593	0.09
122	121.9030435	2.55
123	122.9042698	0.89
124	123.9028171	4.74
125	124.9044299	7.07
126	125.9033109	18.84
128	127.90446128	31.74
130	129.906222748	34.08

^{128}Te è inoltre il radionuclide con l'emivita più lunga, che è stimata essere pari a $2.2 \cdot 10^{24}$ anni, circa 10^{12} volte l'età dell'universo conosciuto.

Il tellurio è considerato moderatamente tossico per gli esseri umani. A causa della sua modestissima presenza nell'ambiente, l'avvelenamento è raro, e l'elemento non è considerato cancerogeno. L'esposizione a concentrazioni dell'ordine di 0.01 mg/m^3 in aria causa un odore sgradevole da aglio noto come "fiato al tellurio" dovuto al metabolita dimetil tellurio $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$; l'odore di questo composto è riportato essere molto più sgradevole di quello dei solfuri e dei seleniuri. A livello industriale il tellurio viene usato in lega con altri metalli; se aggiunto al piombo ne migliora la resistenza all'acido solforico, mentre migliora la lavorazione di rame ed acciaio inossidabili. Un'altra applicazione, al momento priva di utilità commerciale, vede il suo impiego in pannelli fotovoltaici al tellururo di cadmio (CdTe), per cui si stima una conversione di luce in energia elettrica migliore rispetto alle celle solari. CdTe si usa inoltre nella produzione di rilevatori a stato solido per radiazioni ionizzanti. In ambito chimico il tellurio è un componente chiave nei catalizzatori ad ossidi misti per l'ossidazione selettiva del propano ad acido acrilico^[31, 32].

Nonostante la sua rarità si delinea, non solo in ambito biomedico e radiofarmaceutico, come elemento di estremo interesse e dalle promettenti applicazioni presenti e future.

4.2 LAMPADA A CATODO CAVO ED EFFETTO OPTOGALVANICO

Le lampade a catodo cavo (*hollow cathode lamp*, HCL) sono ben note nell'ambito della chimica analitica in quanto sono utilizzate come sorgenti di radiazione nella tecnica spettroscopica di assorbimento atomico per l'analisi di metalli in tracce. Una HCL è costituita da un anodo e da un catodo: quando viene applicata una differenza di potenziale tra l'anodo, classicamente in tungsteno, ed il catodo, costruito o placcato con uno specifico elemento, si causa la ionizzazione del gas inerte (tipicamente un gas nobile, come Neon oppure Argon) all'interno della lampada. Se questo potenziale è abbastanza elevato, gli ioni di gas inerte hanno sufficiente energia cinetica per causare *sputtering* sul catodo e generare una nuvola di atomi. Per effetto delle collisioni, gli stati eccitati degli atomi di interesse vengono popolati, così che la scarica provoca l'emissione della radiazione caratteristica grazie a decadimenti radiativi ed indotti. Gli atomi estratti dal catodo possono in seguito retrodiffondere e depositarsi nuovamente sulla sua superficie o sulle pareti della lampada stessa, benché limitati nel moto dal gas inerte. La struttura di una HCL ed il suo funzionamento sono illustrate in *Figura 5*.

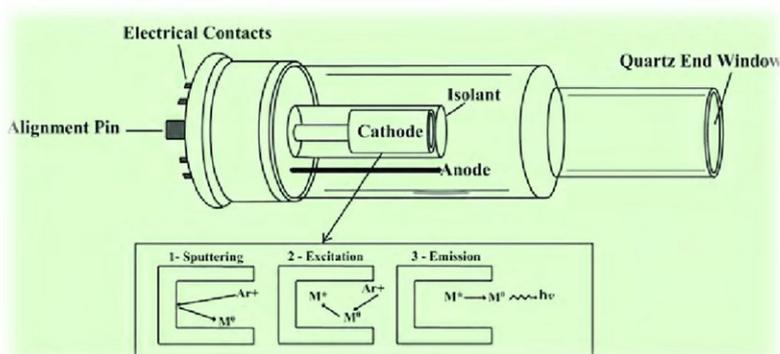


Figura 5. Scherma e funzionamento di una lampada a catodo cavo.

L'effetto optogalvanico (OGE) si genera dall'interazione di una radiazione elettromagnetica risonante con gli atomi di una scarica. Questa interazione produce una variazione delle proprietà elettriche della scarica, che possono essere misurate per via conduttimetrica: in questa tecnica la HCL non viene quindi usata come emettitrice di radiazione caratteristica (come, per esempio, nella spettroscopia atomica) ma come ricevitore. Quasi 50 anni fa si usò per la prima volta questo effetto per applicazioni spettroscopiche^[33], e qualche anno dopo si vide come l'OGE si possa considerare proporzionale al numero di fotoni assorbiti, in quanto la perturbazione dovuta alla radiazione risonante è molto piccola^[34]. Questa tecnica è quindi un'ottima alternativa all'assorbimento diretto della radiazione, particolarmente nella rivelazione di transizioni di debole intensità. Si possono dunque investigare elementi refrattari usando le scariche tipiche di una HCL, in cui il materiale è vaporizzato a strati.

Lo studio avviene mediante due meccanismi fondamentali: il segnale lento e quello veloce. Nel segnale optogalvanico lento, l'assorbimento di radiazione laser risonante comporta una variazione della popolazione nei livelli energetici. Siccome diversi livelli hanno diverse probabilità di transizione, una perturbazione dell'equilibrio si traduce in una variazione netta nella corrente della scarica o, equivalentemente, nell'impedenza associata alla lampada. Questo significa considerare la lampada come resistenza aggiuntiva al circuito elettrico, a cui l'alimentatore deve fornire un diverso potenziale per mantenere la corrente costante. Il segnale elettrico che si ricava deriva da un meccanismo di trasferimento dell'energia luminosa agli atomi, che rilasciano attraverso processi collisionali in un regime tra il balistico ed il diffusivo: per questo è indicato come segnale lento, matematicamente negativo e di durata dell'ordine dei μs .

Il segnale optogalvanico veloce si ha per ionizzazione diretta durante un impulso laser, che viene sovrapposto al segnale lento, e comporta la creazione di portatori di carica all'interno dell'ambiente di misura. Questo assorbimento produce un segnale simultaneo all'impulso del laser in arrivo, e della stessa durata temporale (decine di ns).

Per una qualsiasi scarica, si considera un'alimentazione da corrente differenziale ed un collegamento in serie ad una resistenza. Si definisce il fattore di moltiplicazione α come numero di elettroni generati al catodo per effetto valanga di un singolo elettrone emesso: in condizioni stazionarie $\alpha = 1$. Se $\alpha < 1$ la corrente decresce; viceversa aumenta se $\alpha > 1$. Segue un aumento del voltaggio sulla resistenza, per cui α diminuisce per meccanismo di autoregolazione.

In un esperimento optogalvanico, un raggio laser viene fatto incidere sulla scarica mantenuta a corrente costante. Considerando un elettrone che transita solo all'interno del volume illuminato e ricercando le condizioni quasi-stazionarie del sistema, $\alpha \equiv 1$ e la sua derivata $d\alpha$ è nulla (equazione 1):

$$d\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial V}\right)_{n_i} \Delta V + \sum_i \left(\frac{\partial\alpha}{\partial n_i}\right)_{V, n_{jj \neq i}} \Delta n_i = 0 \quad (1)$$

V rappresenta il voltaggio applicato, ΔV la differenza di tensione introdotta dal laser (deviazione dall'equilibrio, ovvero il segnale optogalvanico), n_i le popolazioni degli stati e Δn_i la loro deviazione dal valore di equilibrio. Esplicitando ΔV si ottiene l'equazione 2:

$$\Delta V = -\beta \sum_i \alpha_i \Delta n_i \quad (2)$$

In cui $\beta = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial V}\right)_{n_i}^{-1}$ e $\alpha_i = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial n_i}\right)_{n_i, V}$. I comportamenti di questi due parametri possono essere dedotti qualitativamente: β è sempre positivo in quanto, a popolazione costante, un aumento di voltaggio aumenta la probabilità di ionizzazione. In maniera del tutto analoga, $\alpha_i > 0$ per ogni valore di i in quanto aumenta con l'energia dello stato. Δn_i presenta un comportamento descritto dall'equazione 3:

$$\frac{d(\Delta n|i)}{dt} = \sum_j \gamma_{ji} \Delta n_j - \sum_j (n_i - n_j) \sigma_{ij} I_{ij} \quad (3)$$

Dove γ_{ji} rappresenta l'entità della transizione $j \rightarrow i$ senza illuminazione, σ_{ij} ($=\sigma_{ji}$) sono le sezioni d'urto ottiche per le transizioni $i \leftrightarrow j$, e I_{ij} è l'intensità della luce. Per una radiazione laser monocromatica in risonanza con una transizione tra due stati $1 \leftrightarrow 2$ l'equazione di popolazione per il singolo stato è:

$$\frac{d(\Delta n|1)}{dt} = \sum_j \gamma_{j1} \Delta n_j - (n_1 - n_2) \sigma_{12} I_{12} \quad (4)$$

Per lo stato 2 l'equazione è identica cambiando gli appropriati pedici. La somma di queste due equazioni descrive il rilassamento di Δn_i allo stato stazionario senza illuminazione (emissione spontanea). Siccome esistono molti livelli j , si possono considerare collettivamente con tempi di rilassamento caratteristici T_i :

$$\frac{d(\Delta n|1)}{dt} = \frac{\Delta n_1}{T_1} - (n_1 - n_2) \sigma_{12} I_{12} \quad (5)$$

Anche qui, a parte per la modifica dei pedici, l'equazione è valida anche per lo stato 2. Utilizzando radiazione laser inviata con impulsi di durata più corta rispetto agli altri processi nel plasma, le uniche dinamiche rilevanti durante l'impulso sono quelle relative all'illuminazione. L'equazione 6 descrive il comportamento di ΔV durante un esperimento pulsato:

$$\Delta V = -\beta Q (n_1 - n_2) \left(a_2 e^{\frac{-t}{T_2}} - a_1 e^{\frac{-t}{T_1}} \right) \quad (6)$$

Con $n_1 > n_2$ ed $a_2 > a_1$ ne consegue che $\Delta V(t = 0) < 0$ ed il segnale è sempre inizialmente negativo.

4.3 BREVE TEORIA DEI LASER^[35]

Un LASER (acronimo per *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) è un dispositivo in grado di emettere un fascio di luce altamente coerente. Il termine non descrive solo lo strumento, ma anche lo stesso fenomeno fisico. Le basi teoriche del fenomeno, associate ai tre processi di assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata, vennero formulate nell'articolo *Zur Quantentheorie der*

Strahlung di Albert Einstein grazie ad una riformulazione delle leggi di Planck. Oggigiorno, a distanza di più di 60 anni dalla costruzione della prima sorgente, la radiazione laser ha un esteso impiego in campo medico, industriale e civile, in applicazioni come la chirurgia refrattiva, il taglio e la saldatura di materiali o le telecomunicazioni tramite fibra ottica.

Un sistema LASER è costituito da tre componenti principali:

- Un mezzo attivo, che emette una radiazione caratteristica quando opportunamente stimolato.
- Un sistema di pompaggio, che immette energia nel mezzo attivo.
- Un risonatore ottico, che serve come amplificatore della luce emessa.

Dei tre fenomeni citati, l'emissione stimolata è quello centrale. Secondo la teoria di Einstein, la radiazione interagisce con la materia eccitando gli elettroni esterni tra stati quantistici solo se si soddisfa la condizione di risonanza (equazione 7):

$$h\nu = (E_2 - E_1) \quad (7)$$

dove h è la costante di Planck, ν la frequenza classica della radiazione incidente, E_2 l'energia dello stato eccitato ed E_1 l'energia dello stato di partenza. Una volta promosso l'elettrone (assorbimento), il sistema può diseccitare emettendo un fotone con fase e direzione casuali (emissione spontanea) oppure essere stimolato da un altro fotone di frequenza opportuna, rilasciando un secondo fotone coerente con quello che ha causato la transizione verso lo stato di partenza (emissione stimolata) come illustrato in *Figura 6*. Einstein calcolò l'entità delle varie transizioni, dimostrando in particolare che i coefficienti di assorbimento B_{12} ed emissione stimolata B_{21} sono identici ($B_{12}=B_{21}=B$) per livelli energetici non degeneri, che quello di emissione spontanea A è correlato a B , e che l'emissione spontanea è indipendente dalla densità di energia.

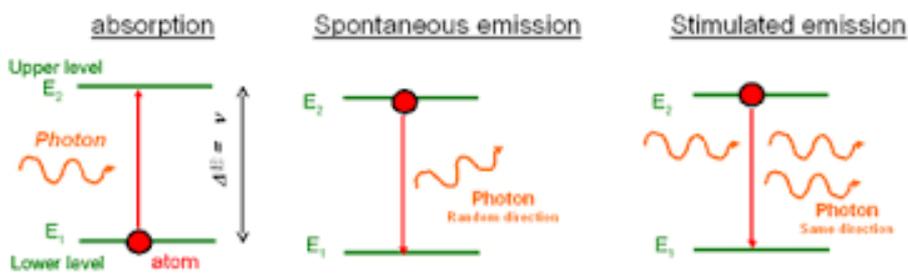


Figura 6. Meccanismi di interazione tra radiazione e materia.

Eccitando un materiale, quindi, le probabilità che avvengano l'emissione stimolata e l'assorbimento sono linearmente proporzionali alla frazione di atomi eccitati rispetto a quella nello stato fondamentale.

Le popolazioni di questi stati all'equilibrio termico sono descritte dalla legge di Boltzmann (Equazione 8):

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{\frac{-(E_2-E_1)}{k_b T}} \quad (8)$$

dove g_2 e g_1 sono i due stati di degenerazione, N_2 è lo stato eccitato, N_1 è quello fondamentale, k_b è la costante di Boltzmann e T è la temperatura; in sistemi non degeneri $g_2=g_1=1$. Il principio del LASER ha fondamento sull'inversione della popolazione tra i due stati N_2 ed N_1 che non sono in situazione di equilibrio; un fascio di luce che attraversa un sistema la cui popolazione è invertita, pertanto, non subisce un calo di intensità, bensì viene amplificato.

Quando una radiazione monocromatica di frequenza ν viaggia nella direzione z attraverso un mezzo con livelli energetici 1 e 2, e soddisfa la condizione di risonanza, l'intensità $I(\nu, z)$ della radiazione a seguito dell'interazione subisce un'attenuazione rispetto a quella incidente I_0 ; l'effetto è espresso dall'equazione 9:

$$I(\nu, z) = I_0(\nu, 0)e^{-\alpha(\nu)z} \quad (9)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, che dipende dalla frequenza (equazione 10) tramite la sezione d'urto di assorbimento $\sigma(\nu)$, dalle degenerazioni degli stati e dalle loro popolazioni:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \left[N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \right] \quad (10)$$

Se si ha inversione di popolazione ($N_2 > N_1$), $I(\nu, z) > I_0$.

Se il mezzo attivo è posto tra due specchi ad alta riflettività, l'onda viene riflessa e attraversa il mezzo più volte, moltiplicando gli effetti di emissione stimolata, grazie ai quali si può ottenere un guadagno che supera le perdite. Avendo un mezzo attivo di lunghezza L , il fattore di guadagno per singolo viaggio senza perdita di intensità è descritto dall'equazione 11:

$$G(\nu) = \frac{I(\nu, 2L)}{I_0(\nu, 0)} = e^{-2\alpha(\nu)L} \quad (11)$$

Combinando le equazioni precedentemente mostrate, si ottiene la condizione di soglia per la differenza di popolazione (equazione 12):

$$\Delta N = \frac{g_2}{g_1} N_2 - N_1 > \Delta N_{thr} = \frac{\gamma}{2\sigma(\nu)L} \quad (12)$$

Il parametro γ racchiude tutte le fonti di perdita di intensità della radiazione come la riflettanza dello specchio, l'assorbimento della cella del campione, la diffrazione delle aperture o lo *scattering* per presenza di particelle estranee. Se la differenza di popolazione è maggiore del valore di soglia, un'onda che viene riflessa tra i due specchi viene amplificata nonostante le perdite, e la sua intensità aumenta.

Per ottimizzare la generazione laser, si dimostra che non è possibile lavorare con uno schema a soli due livelli, per cui è necessario adottare una configurazione che ne coinvolga almeno tre o quattro. Il diagramma energetico di un laser a quattro livelli viene mostrato in *Figura 7*.

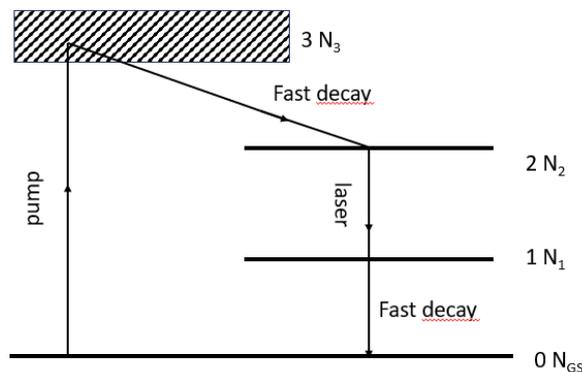


Figura 7. Schema di principio per un laser a quattro livelli.

Si assume per semplicità che ci sia un solo livello di pompa (3) e che i rilassamenti dal livello di pompa al livello superiore (2, che deve avere vita media “lunga”) e quello dal livello inferiore (1) al livello fondamentale (*ground state*, 0) siano veloci. Il *lasing* tra i livelli (2) ed (1) risulta conveniente in quanto continuamente rifornito ed impoverito da meccanismi di decadimento veloce con il livello di pompa e lo stato fondamentale.

È inoltre possibile manipolare il fascio in uscita mediante la generazione di armoniche superiori. Questa tecnica viene comunemente usata per far operare il laser a lunghezze d'onda altrimenti inarrivabili per via della dipendenza dei tempi di vita dalla frequenza, a discapito però di una potenza ridotta a circa il 10% rispetto a quella del fascio incidente sul cristallo.

Si vede quindi come sia necessario avere una potenza incidente tale per cui la perdita dovuta al cristallo consenta di ottenere un fascio intenso, ovvero dell'ordine dell'intensità di saturazione della transizione promossa (tipicamente mW/cm^2). Per operare in condizioni convenienti si adotta la tecnica del *Q-switching*, che permette la generazione di un impulso di durata confrontabile al tempo di decadimento del livello (da qualche nanosecondo a qualche decina di nanosecondi) e con elevate potenze di picco (nell'ordine dei MW). Uno dei metodi più comuni consiste nello sfruttare l'effetto Pockels, in cui ad un cristallo

non lineare viene applicato un voltaggio differenziale che induce birifrangenza proporzionale al campo elettrico applicato. Viene inoltre fatto uso di un polarizzatore, orientato in modo che i suoi assi formino un angolo di 45° con gli assi di birifrangenza. Quando il fascio proveniente dal mezzo attivo (con polarizzazione parallela rispetto all'asse del polarizzatore) incontra la cella di Pockels, il campo elettrico \vec{E} si trova a 45° rispetto agli assi di birifrangenza e può essere risolto nelle sue due componenti \vec{E}_x ed \vec{E}_y . All'uscita della cella, queste componenti vedono un cambiamento di fase che genera una differenza pari a:

$$\Delta\varphi = k\Delta nL' \quad (13)$$

Dove $k = 2\pi/\lambda$ è il modulo del vettore d'onda della radiazione, $\Delta n = n_x - n_y$ è il valore della birifrangenza indotta, e L' è la lunghezza del cristallo. Se la differenza di potenziale applicata è tale per cui $\Delta\varphi = \pi/2$ le fasi delle due componenti differiranno di 90° . Dopo riflessione su uno specchio posto oltre la cella di Pockels, tuttavia, l'onda riattraversa la cella e le sue componenti acquistano un ulteriore sfasamento di 90° , e la differenza di fase è π . Questo significa che, per esempio, quando E_x è al suo massimo valore (positivo), E_y è al suo valore massimo (negativo) ed il campo risultante è linearmente polarizzato con asse a 90° rispetto all'asse dell'onda originale. Questo fascio non viene trasmesso, ma riflesso al di fuori della cavità (*Q-switch* chiuso). Quando il *Q-switch* viene aperto rimuovendo la differenza di potenziale applicata al cristallo, la luce viene trasmessa senza cambi di polarizzazione ($\Delta n = 0$). Il voltaggio applicato è nell'ordine di 1-5 kV e dev'essere eliminato in un tempo inferiore rispetto al *build-up* del *Q-switch*, tipicamente inferiore a 20 ns.

4.4 FUNZIONAMENTO DEI LASER A COLORANTE^[36]

Un sistema laser a colorante utilizza una soluzione colorante eccitata da un laser di pompa di frequenza opportuna come mezzo attivo.

I coloranti sono molecole organiche caratterizzate da un insieme più o meno esteso di legami insaturi coniugati. In principio, qualsiasi composto organico è in grado di assorbire la luce, perché contiene elettroni di valenza che possono essere eccitati a livelli energetici superiori. Nei sistemi saturi (transizione $n \rightarrow \sigma^*$), le energie richieste sono elevate, e l'assorbimento avviene nell'ultravioletto da vuoto (VUV) a lunghezze d'onda inferiori ai 185 nm. Alcuni gruppi funzionali dotati di orbitali π , invece, possono promuovere elettroni $n \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$ e spostare la frequenza della transizione nella regione UV-visibile che si estende dai 200 ai 700 nm, come nel caso dei doppi legami.

Il solvente gioca un ruolo fondamentale nella stabilizzazione del sistema, in quanto la lunghezza d'onda dell'assorbimento o dell'emissione dipende da questo. La maggior parte dei coloranti sono molecole polari, e l'eccitazione a livelli elettronici superiori è accompagnata da un aumento del momento di dipolo: aumentando la polarità del solvente, si spostano l'assorbimento e l'emissione a lunghezze d'onda più elevate. Nel caso dei coloranti più polari, questo spostamento può essere anche di parecchie decine di nm. Alcuni composti non possono essere usati con laser a frequenze basse a causa di moti vibrazionali che interferirebbero col processo. Solventi come acqua, metanolo ed etanolo, che sarebbero teoricamente ottimi, non sono efficaci per i coloranti che operano nel vicino IR e nell'IR a causa del forte assorbimento del gruppo ossidrilico. Di conseguenza si preferisce utilizzare solventi come DMSO od idrocarburi aromatici policlorurati.

Ci sono alcuni criteri da rispettare per scegliere il solvente più adeguato. Questo dev'essere trasparente alla lunghezza d'onda di pompaggio e di emissione del laser, dev'essere fotochimicamente stabile, e il colorante dev'essere adeguatamente solubile in esso.

Un parametro molto importante da tenere in considerazione è il grado di purezza del solvente: impurezze ed additivi potrebbero influenzare il tempo di vita di uno stato eccitato del colorante o catalizzare reazioni fotochimiche. Quando non sia possibile utilizzare materiali di purezza elevata, tuttavia, può risultare sufficiente controllare la trasparenza degli stessi mediante misura spettrofotometrica.

I laser presenti in laboratorio sono muniti di serbatoi esterni in cui alloggiavano le soluzioni coloranti, che vengono introdotte nella cavità strumentale grazie ad una pompa.

5 – PRATICHE TEORICHE ED ACQUISIZIONE DEL DATO

5.1 SCELTA DELLE TRANSIZIONI E DEI COLORANTI

I livelli energetici del Tellurio sono stati ampiamente indagati tra gli anni '70 ed '80^[37, 38, 39, 40], ed una loro classificazione è consultabile sul sito del NIST^[41]. Dal NIST sono stati acquisiti i valori su cui si è basata la ricerca di un cammino di fotoionizzazione percorribile, oggetto di questo lavoro di tesi. Di questi ne sono stati individuati tre, riportati in *Tabella 2*.

La scelta finale è stata effettuata secondo la disponibilità dei coloranti presenti in laboratorio e la potenza di utilizzo dei laser. Nello specifico, benché teoricamente possibile scendere a lunghezze d'onda comparabili con i percorsi 2 e 3 (VUV), ciò non è applicabile a causa della perdita di potenza dovuta alla generazione dell'armonica superiore: la frequenza fondamentale del laser di pompa (1064 nm) deve in prima battuta essere raddoppiata o triplicata (532 o 355 nm) per eccitare il colorante appropriato, e questo fascio deve a sua volta essere raddoppiato per ottenere una lunghezza d'onda opportuna. La perdita in potenza stimata sul laser di pompa per questo processo è di circa il 99%, e questo costringe ad usare potenze troppo elevate per la strumentazione disponibile.

Tra i coloranti possibili, sono state scelte le due cumarine riportate nelle *Figure 8 e 9*.

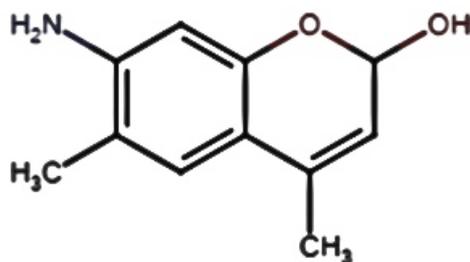


Figura 8. Struttura del colorante Coumarin 450

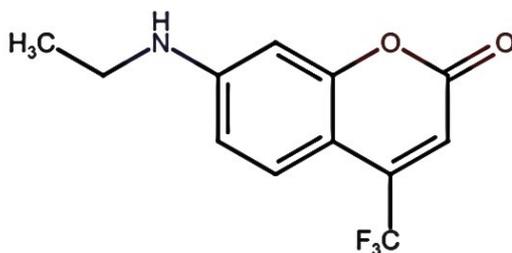


Figura 9. Struttura del colorante Coumarin 500

Il colorante per la prima transizione ($GS\ ^3P_2 \rightarrow ^5S_0$) è stato identificato nella Coumarin 450, mentre per la seconda ($^5S_0 \rightarrow ^3P_2$ o $^5S_0 \rightarrow ^5P_1$) è adatta la Coumarin 500 capace di coprire entrambe le lunghezze d'onda precedentemente evidenziate. In letteratura^[42] si riportano i dati per l'emissione di soluzioni dei due coloranti in metanolo (Tabella 3).

Tabella 3. Proprietà di emissione delle soluzioni di coloranti. Le concentrazioni di Coumarin 450 e 500 consigliate sono rispettivamente pari a 0.3 e 0.7 mg/mL.^[42]

TRANSIZIONE	COLORANTE	CAS	POMPAGGIO		CARATTERISTICHE DELLA SOLUZIONE	
			FONTE	λ (nm)	PICCO (nm)	INTERVALLO (nm)
1	Coumarin 450	26078-25-1	Nd:YAG 3H	355	450	435-467
2	Coumarin 500	52840-38-7	Nd:YAG 3H	355	518	498-546

Lo schema di ionizzazione seguito, in base ai coloranti ed alle loro emissioni, è riportato in Figura 10.

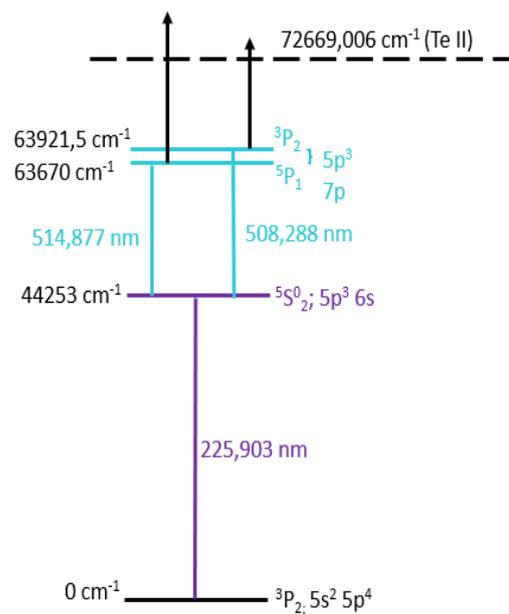


Figura 10. Schema di ionizzazione seguito per il tellurio. A fianco dei livelli sono indicati energia (sinistra), termine spettroscopico e configurazione elettronica (destra). I colori sono rappresentativi del colore relativo alla transizione.

Il tellurio è un elemento con potenziale di ionizzazione relativamente alto (9.009 eV). Questo si traduce in una prima transizione molto energetica se confrontata con altri elementi di interesse già studiati nell'ambito del progetto ISOLPHARM^[26, 27, 29], per i quali si è dimostrato sufficiente raddoppiare la luce intorno ai 600 nm (giallo-arancione) con un cristallo operante in quell'intervallo di luce del visibile posizionato all'uscita del laser a colorante. Cristalli di seconda armonica per lunghezze d'onda così basse sono

strumentazione relativamente rara e preziosa, fortunatamente disponibile presso i laboratori ed identificata in un cristallo per ottiche non lineari in BBO (β -bario borato, BaB_2O_4). Inviando radiazione di potenza superiore a 0.5 mW, valore sperimentale di *cutoff* in potenza, e separando ulteriormente il fascio fondamentale da quello raddoppiato grazie ad un prisma, è stato possibile ottenere radiazione UV del colore desiderato. I due fasci subiscono destini diversi: quello nel visibile (regione del blu intorno ai 450 nm) è deviato con un sistema di specchi su un ondometro (o *lambda-meter*) per il controllo della lunghezza d'onda con precisione di una parte su un milione; quello UV con un secondo sistema di specchi specifici è focalizzato sul catodo della lampada in modo che il segnale lento venga registrato mediante oscilloscopio. Semplicemente dimezzando il valore letto dall'ondometro si ricava la lunghezza d'onda dell'UV, la cui correttezza è testimoniata dalla comparsa del segnale stesso.

Il secondo colorante, invece, può essere usato tal quale a patto di predisporre un percorso ottico che lo porti su misuratore e/o lampada e che garantisca un campionamento agevole delle posizioni sulla lampada. In entrambi i casi è necessario impostare il laser alla lunghezza d'onda corretta, agendo manualmente sull'inclinazione dei reticoli di diffrazione, che effettuano la selezione del colore all'interno delle sorgenti laser a colorante.

L'acquisizione del segnale OGE lento, a patto di avere una potenza sufficiente incidente sul cristallo, è immediata non appena la luce UV incide sulla lampada, a meno di piccoli aggiustamenti.

Per una corretta acquisizione del segnale OGE veloce è indispensabile invece, come anticipato, che i due laser abbiano un'adeguata sovrapposizione spaziale e temporale. La sovrapposizione spaziale si ottiene con l'allineamento della HCL, mentre quella temporale viene variata mediante *command box* che permette la sincronizzazione di *flashlamp* e *Q-switch* del secondo laser in funzione degli impulsi del primo.

Una volta accertata la presenza della prima transizione risonante, l'oscilloscopio viene tenuto aperto sul canale del segnale veloce, che mostra segnale non nullo anche in assenza del secondo laser. Sebbene ciò possa sembrare controintuitivo, la spiegazione è immediata se si considerano le energie relative tra prima transizione e potenziale di ionizzazione: riprendendo i dati di *Figura 6*, si nota immediatamente che il primo stato eccitato si trova a 44253 cm^{-1} mentre il potenziale di ionizzazione è a $72669.006 \text{ cm}^{-1}$. Questi due livelli sono separati da un $\Delta E = 28416.006 \text{ cm}^{-1}$, salto energetico che viene ampiamente coperto da un secondo fotone proveniente dal primo laser. È quindi necessario che il secondo laser colpisca la lampada dopo il primo fotone UV ma prima del secondo, in modo da registrare una variazione (aumento) d'intensità del segnale dovuta ad un processo più efficiente rispetto a quello in cui non si ha il secondo salto. È essenziale che il secondo fotone a 225.903 nm venga assorbito con una probabilità decisamente più bassa, perché non corrisponde ad un fenomeno strettamente risonante, associando l'elettrone al continuo degli stati di ionizzazione: le sezioni d'urto associate a questi processi sono di ordini di grandezza inferiori rispetto ai casi di risonanza. Le varie modalità di eccitazione sono illustrate nelle *Figure 11-13*.

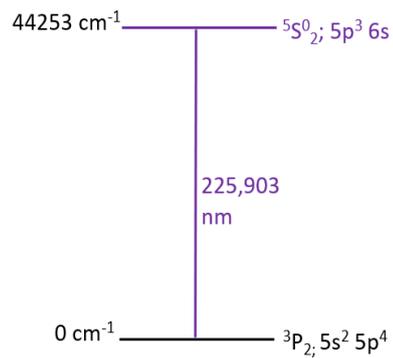


Figura 11. Primo salto risonante dovuto all'assorbimento di un fotone UV. A fianco dei livelli sono indicati l'energia, il termine spettroscopico e la configurazione elettronica. A fianco del salto è riportata la lunghezza d'onda risonante.

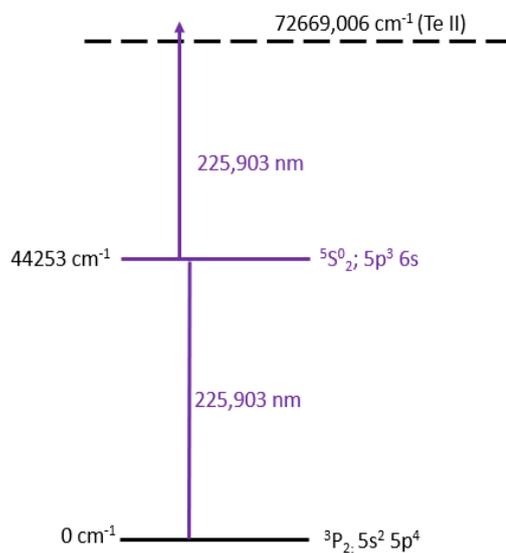


Figura 12. Segnale veloce dovuto all'assorbimento risonante di due fotoni UV.

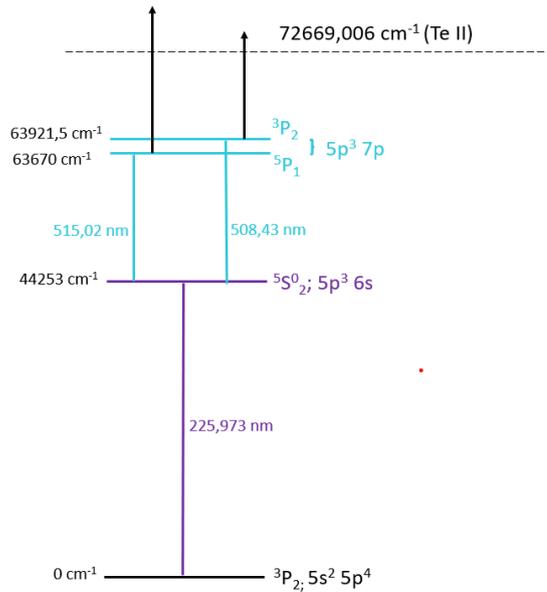


Figura 13. Percorso completo di ionizzazione, che evita l'assorbimento di due fotoni UV. Le frecce nere indicano una terza radiazione, che proviene da una delle due già utilizzate.

5.2 GESTIONE TRAMITE MATLAB®

Le sorgenti laser (in particolare, i loro reticoli di diffrazione), la lampada, l'ondametro e l'oscilloscopio sono sistemi indipendenti nel senso che possono svolgere la loro funzione senza bisogno di scambiare informazioni. È tuttavia necessario che questi elementi vengano fatti dialogare, in modo da potersi ricondurre a condizioni sperimentali che massimizzino l'efficienza generale di processo. Il *software* che rende possibile questo processo è MATLAB® grazie ad un codice *custom* scritto internamente ai LNL, che restituisce i profili di risonanza e permette il loro fitting mediante profili di riga selezionati per ricavare l'ampiezza a metà altezza (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) come parametro diagnostico.

Indicando il laser su cui eseguire la scansione (relativo al primo o al secondo salto in energia), la lunghezza d'onda di partenza, l'intervallo di scansione espresso come variazione dal valore di partenza e la velocità della scansione, il programma si occupa di far dialogare i vari componenti, cambiando inclinazione del reticolo di diffrazione in funzione del valore letto dall'ondametro, registrando le schermate di acquisizione dell'oscilloscopio, e riportando il reticolo alla sua posizione originale a fine misura. Il numero di acquisizioni per ciclo ed il numero di cicli sono stabiliti in modo da avere un elevato rapporto segnale/rumore (*signal-to-noise*, S/N) ed evitare interferenze o perdita di dati dovuti a radiazioni non risonanti, tempi morti di ricarrellamento o semplice rumore elettrico.

Sebbene gli effetti di interferenza siano minimizzabili, lo stesso non vale per gli effetti di allargamento di riga. Questo fenomeno è dovuto ad una varietà di meccanismi, che originano una distribuzione (o profilo) spettrale dei fotoni chiamata S_ν o S_λ . La quantità $S_\nu d\nu$ od il suo analogo in lunghezza d'onda può essere

interpretata come la frazione di fotoni con frequenze nell'intervallo compreso tra ν e $\nu+d\nu$, ed è normalizzata sull'intervallo di frequenze della riga spettrale. Tra due stati i e j , il tempo di vita dello stato eccitato T_j è determinato da processi radiativi e dalla disattivazione per collisioni:

$$T_j = (A_{ji} + B_{ji}U_\nu + k_j)^{-1} \quad (14)$$

Dove A_{ji} è il coefficiente di emissione spontanea, B_{ji} il coefficiente di assorbimento/emissione stimolata, U_ν la densità di energia del campo e k_j l'entità di diseccitazione per collisioni. Nella maggior parte degli esperimenti spettroscopici si può trascurare l'emissione stimolata, per cui l'equazione 14 si semplifica in:

$$T_j = (A_{ji} + k_j)^{-1} \quad (15)$$

L'incertezza ΔE_j che ne deriva è pari a:

$$\Delta E_j = \frac{h}{2\pi T_j} = \frac{h(A_{ji} + B_{ji}U_\nu + k_j)}{2\pi} \quad (16)$$

Il tempo di vita dello stato T_i è invece determinato da assorbimento ed eccitazione per collisioni:

$$T_i = (B_{ij}U_\nu + k_i)^{-1} \quad (17)$$

e l'incertezza dello stato i è:

$$\Delta E_i = \frac{h}{2\pi T_i} = \frac{h(B_{ij}U_\nu + k_i)}{2\pi} \quad (18)$$

L'incertezza totale sulla frequenza si ricava utilizzando la legge di Planck:

$$\Delta \nu_l = \frac{\Delta E_i + \Delta E_j}{h} = \frac{A_{ji} + B_{ji}U_\nu + B_{ij}U_\nu + k_i + k_j}{2\pi} \quad (19)$$

È possibile introdurre una semplificazione: per risonanza con le transizioni, il tempo di vita dello stato inferiore è molto più lungo dello stato eccitato. L'Equazione 19 viene quindi ridotta a:

$$\Delta \nu_l = \frac{\Delta E_i}{h} = \frac{A_{ji} + k_j}{2\pi} \quad (20)$$

Esistono quattro tipi di allargamento:

- *Allargamento naturale*. Il primo termine dell'Equazione 20, $A/2\pi$, viene solitamente chiamato *larghezza di linea naturale* $\Delta\nu_N$ e deriva dal tempo di vita naturale $T_r = A_{ji}^{-1}$ legato all'emissione spontanea. Specialmente quando si parla di elettroni in stati eccitati, la loro emivita è dell'ordine di decine-centinaia di nanosecondi. Per descrivere la distribuzione S_ν è necessario passare al dominio delle frequenze tramite trasformata di Fourier. Si ottiene un profilo spettrale Lorentziano, simmetrico rispetto al centro di linea ν_m :

$$S_{\nu N} = \frac{2/(\pi|\Delta\nu_N)}{1+[2(\nu_m-\nu)/\Delta\nu_N]^2} \quad (21)$$

- *Allargamento per pressione* descritto dal secondo termine dell'Equazione 20, $k_j/2\pi$, come parametro $\Delta\nu_d$. È dovuto alle collisioni tra le specie eccitate ed altri atomi (perturbatori) presenti nell'ambiente di misura, e può essere di tipo adiabatico (se dopo collisione l'atomo si trova in un livello energetico differente) o diabatico. Nel processo diabatico si producono piccoli cambiamenti nei livelli energetici e quindi un intervallo di lunghezze d'onda emesse od assorbite. Il tempo di vita T_d vale $T_d = k_j^{-1}$. La trattazione del fenomeno adiabatico è invece complessa, sebbene siano state avanzate ipotesi classiche, semiclassiche e quantomeccaniche. Nell'ipotesi classica si fa utilizzo dell'approssimazione dell'oscillatore armonico, per cui una collisione è in grado di modificare la naturale frequenza di oscillazione tramite il tempo di correlazione T_c . La larghezza che ne deriva è:

$$\Delta\nu_d = 1/\pi T_c = \left(\frac{8kT}{\mu\pi^3}\right)^{1/2} \sigma_a n_x \quad (22)$$

dove μ è la massa ridotta dei partner di collisione, σ_a la sezione d'urto ottica per l'allargamento adiabatico e n_x la densità dei perturbatori. In entrambi i casi il profilo spettrale è Lorentziano.

- *Allargamento Doppler* dovuto alla velocità relativa dell'atomo che assorbe la radiazione rispetto all'osservatore: la grandezza misurata risulta minore se l'atomo si avvicina all'elemento di rivelazione e maggiore se si allontana. Questo fenomeno è conosciuto come effetto Doppler, e per velocità relativamente basse (rispetto alla velocità della luce) è dato dalla formula:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v}{c} \quad (23)$$

Dove λ_0 è la lunghezza d'onda nel sistema di riferimento con l'atomo fermo, v la velocità di movimento dell'atomo e c la velocità della luce. In un insieme di atomi, il movimento può capitare in qualsiasi direzione. All'equilibrio termico, la distribuzione delle velocità è data dalla formula di Maxwell-Boltzmann $f(v_x)dv_x$ che esprime la frazione di particelle che si muovono lungo l'asse x con velocità comprese tra v_x e $v_x + dv_x$. La legge di Maxwell predice una distribuzione delle velocità di tipo Gaussiano per ciascuna componente:

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv_x^2/kT} dv_x \quad (24)$$

Se la velocità di un atomo non cambia mentre esso sta irraggiando, il profilo di una linea con allargamento Doppler è anch'esso Gaussiano:

$$S_{vD} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta v_D \sqrt{\pi}} e^{-4(\ln 2)} \quad (25)$$

Con larghezza Δv_D pari a:

$$\Delta v_D = 2 \left[\frac{2(\ln 2)kT}{m} \right]^{1/2} \frac{v_m}{c} \quad (26)$$

Nel peggiore dei casi si può registrare un allargamento di riga di circa due ordini di grandezza maggiore rispetto alla larghezza naturale.

- *Allargamento per effetto Stark* dovuto alla perturbazione del sistema atomico a causa di ioni, elettroni o molecole con un momento di dipolo permanente. Benché solitamente trascurabile nelle fiamme, può essere significativo nelle scariche o nei plasmi dove c'è un'elevata presenza di ioni. Questo allargamento dipende dal quadrato dell'intensità del campo, ed è l'analogo elettrico dell'effetto Zeeman che separa i livelli elettronici per presenza di un campo magnetico.

Generalmente, tuttavia, i profili spettrali non sono puramente Gaussiani né Lorentziani, ma una combinazione nota come *profilo di Voigt* S_{vV} . Per semplicità si assume che gli allargamenti Doppler e collisionali siano indipendenti, e si ignorano gli effetti di spostamento del centro di riga e la relativa asimmetria. Sotto queste condizioni, il profilo combinato è una convoluzione dei profili normalizzati Lorentziano e Gaussiano:

$$S_{vV} = (S_{vD})_m \delta(a, v_r) \quad (27)$$

La quantità $\delta(a, v_r)$ è nota come integrale di Voigt e vale:

$$\delta(a, v_r) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (v_r - y)^2} dy \quad (28)$$

Dove y è una variabile di integrazione, ed a è un parametro collegato al rapporto tra le larghezze di riga Lorentziana e Gaussiana:

$$a = 0.84 \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} \quad (29)$$

v_r è la frequenza relativa rapportata a Δv_D :

$$v_r = \frac{1.68(v - v_m)}{\Delta v_D} \quad (30)$$

Nei due casi limite, per $a \rightarrow 0$ il profilo è puramente Gaussiano mentre per $a \rightarrow \infty$ il profilo è puramente Lorentziano. Il profilo di Voigt è completamente descritto dai parametri a , v_m e Δv_D ; l'ampiezza Δv_V , tuttavia, non è semplicemente esprimibile come somma di Δv_L e Δv_D . Con un'incertezza di circa 1%, il parametro Δv_V si calcola empiricamente secondo equazione 31:

$$\Delta v_V \approx \frac{\Delta v_L}{2} + \left[\left(\frac{\Delta v_L}{2} \right)^2 + (\Delta v_D)^2 \right]^{1/2} \quad (31)$$

6 – RISULTATI: CARATTERIZZAZIONE E TRANSIZIONI INDAGATE

6.1 CARATTERIZZAZIONE DEL LASER DI POMPA

I coloranti, come qualsiasi sostanza che emetta radiazione luminosa in seguito ad una variazione dei propri livelli energetici, hanno bisogno di un mezzo da cui ricevere energia. Questo salto viene promosso da un ulteriore fascio laser, noto come *laser di pompa* in quanto ha il compito di “pompare” energeticamente elettroni nei livelli eccitati delle molecole di colorante. Questo procedimento segue in tutto e per tutto la trattazione teorica già vista in Sezione 3.3 e 3.4 per i laser a colorante, ma con una differenza: il sistema di pompa è una lampada di scarica (*flashlamp*) ed il mezzo attivo è un cilindro di Nd:YAG ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; contenuto in Nd^{3+} circa 1%) immerso in acqua di raffreddamento; la cavità risonante è definita a mezzo di specchi e lenti. La lampada è collegata ad un alimentatore ad alta tensione, ed il voltaggio applicato è controllabile mediante ghiera sulla *command box* del laser. La radiazione emessa può variare dagli 808 (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$) agli 869 nm (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$); quest’ultima è da preferire in quanto garantisce una maggiore efficienza differenziale. Il sistema ha la particolarità di essere organizzato come un *Master Oscillator Power Amplifier*, nel quale il laser di pompa alloggia due *rods* Nd:YAG ognuno con la propria lampada di scarica, per cui il seme ottenuto dal primo cristallo viene sfruttato dal secondo al fine di aumentare la potenza del fascio preservandone le caratteristiche fondamentali. La lunghezza d’onda di emissione più comune è nell’IR a 1064 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), che può fornire *output* a 532, 355 o 266 nm grazie alle armoniche superiori. Lo schema è illustrato in *Figura 14*.

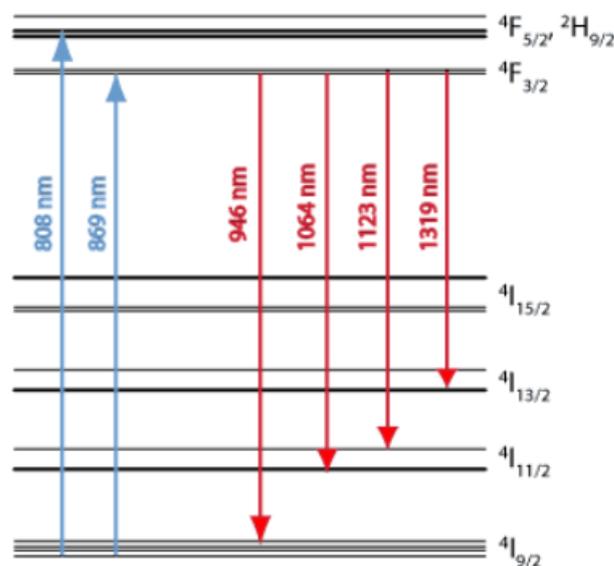


Figura 14. Struttura a livelli di Nd^{3+} con lunghezze d'onda relative ad assorbimento (azzurro) ed emissione (rosso) di Nd:YAG.

Come studio preliminare si è quindi valutata l'importanza di caratterizzare la potenza del laser di pompa rispetto al voltaggio applicato, misurando l'*output* a 532 nm (seconda armonica) e 355 nm (terza armonica). I voltaggi esplorati variano tra il minimo valore che permetta una misurazione significativamente diversa dal rumore di fondo fino al massimo valore prima dello *shutdown* di sicurezza del laser, con incrementi di 0.02 kV come valore di separazione del voltaggio sulla ghiera di controllo. La potenza viene regolata mediante una manopola che trasmette la rotazione al relativo set di specchi in modo da massimizzare l'intensità, vista la dipendenza dall'angolo di incidenza.

Prima di procedere all'utilizzo, l'intero sistema di lampada e cristalli viene posizionato nelle condizioni più stabili possibili: queste si possono ottenere semplicemente acclimatando le lampade, lasciando il sistema in tensione per qualche decina di minuti facendo termalizzare gli specchi esposti all'energia dell'impulso laser. Per quanto basilari, questi accorgimenti sono fondamentali al fine di garantire una potenza di pompa uniforme nel tempo, a meno di piccole correzioni dovute a fattori esterni rispetto alla calibrazione del laser. I risultati della caratterizzazione sono presentati in *Figura 15*.

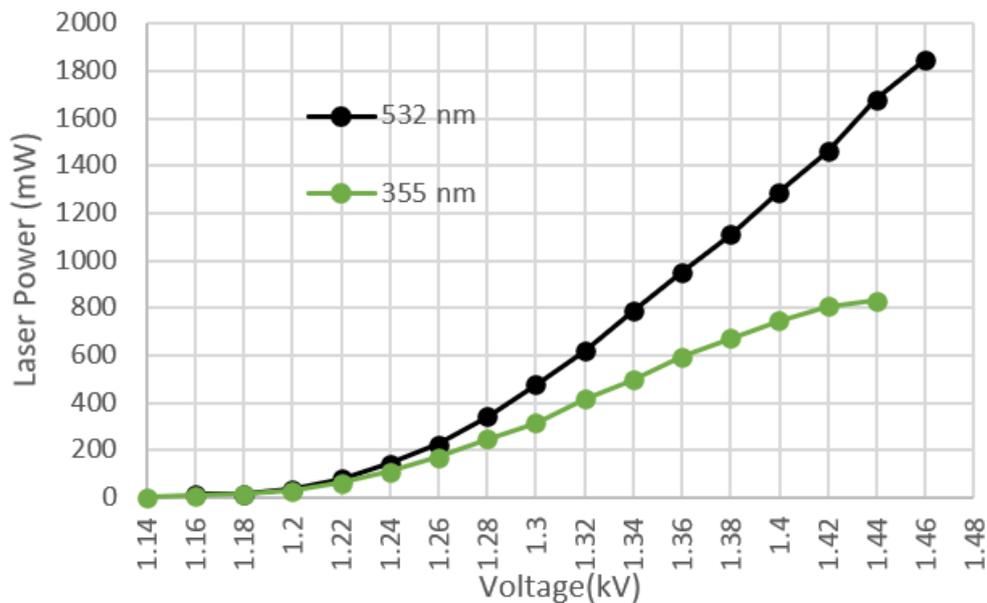


Figura 15. Caratterizzazione di seconda (curva nera) e terza (curva verde) armonica del laser di pompa Nd:YAG.

Nelle modalità operative scelte, il *power-meter* presente in laboratorio non è in grado di caratterizzare la fondamentale a 1064 nm in quanto l'amplificatore del laser di pompa genera una potenza superiore alla portata strumentale. È tuttavia sufficiente la caratterizzazione delle sue armoniche in quanto direttamente coinvolte nel processo di *lasing* e facilmente sintonizzabili.

Come si può vedere dalla Figura, per bassi voltaggi e circa il 40% dell'intervallo esplorato, le due curve sono sovrapponibili e non si ha una significativa differenza tra i valori di potenza registrati. Via via che il

voltaggio applicato alle lampade aumenta, la differenza diviene sempre più significativa fino ad una potenza di seconda armonica circa doppia per il massimo valore permesso. Si può tuttavia vedere come l'output a 532 nm abbia e mantenga l'andamento crescente, mentre quello a 355 nm abbia raggiunto quello che sembra essere un *plateau* prima dello *shutdown* di sicurezza. Si deduce quindi che la risposta delle due armoniche sia differente, e per capirne il motivo va analizzato il processo mediante cui queste sono generate. Fenomeni di questo tipo sono descritti da comportamenti non lineari della polarizzabilità, e la non linearità si ottiene con l'utilizzo di cristalli. Nello specifico, entrambi i processi sono governati da cristalli KD*P di Tipo II (potassio dideuterio fosfato, KD_2PO_4 ; Tipo II significa che le direzioni di polarizzazione delle due lunghezze d'onda maggiori sono ortogonali tra di loro in *input* mentre quella di *output* è parallela a quella maggiore), ma con funzioni diverse. Come illustrato nelle *Figure 16-17*, uno è designato alla generazione della seconda armonica dalla fondamentale e l'altro al *frequency mixing*.

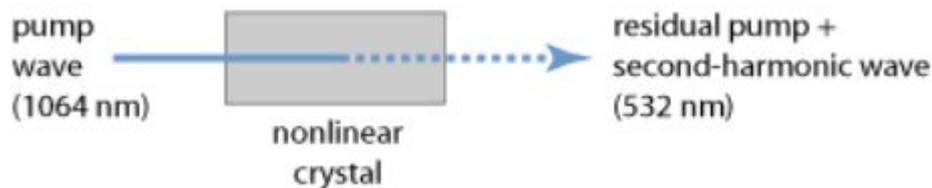


Figura 16. Generazione della seconda armonica tramite effetto non lineare.

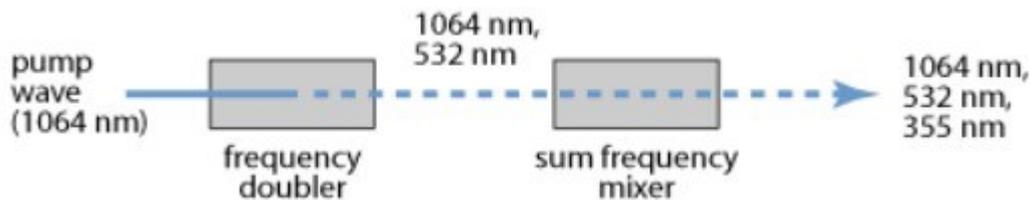


Figura 17. Generazione della terza armonica tramite frequency mixing.

Si vede, quindi, come il processo di *Third Harmonic Generation* (THG) utilizzi un cristallo per “impilare” fotoni e generare la frequenza triplicata. La ridotta efficienza dei processi di generazione delle armoniche superiori può essere ulteriormente peggiorata da una serie di effetti, come danni strutturali al cristallo dovuti ad energie troppo alte, *mismatch* spaziale e/o temporale od impulsi di durata non omogenea. Conversioni dall'IR all'UV mostrano efficacia generale del 30-40% nel migliore dei casi. Considerando questa “cascata” di frequenze, si spiega facilmente la differenza tra le potenze dei due *output*.

La caratterizzazione, tuttavia, non è stata eseguita su entrambi i laser di pompa, ma solo su quello che dà energia al primo salto, e viene utilizzata come riferimento per le accensioni. Si è in effetti notato che questo passaggio è critico per ottenere un segnale stabile sulla lampada, e fa da collo di bottiglia all'intero processo.

6.2 CARATTERIZZAZIONE DEL LASER A COLORANTE

Sempre in termini di ottimizzazione del sistema, oltre al laser di pompa si è ritenuto opportuno caratterizzare anche il colorante che fornisce l'UV. L'*handbook* per le soluzioni coloranti utilizzato in laboratorio è la terza edizione di *Lambdachrome® Laser Dyes* (2000), scritto dal Dr. Ulrich Backmann^[42] per Lambda Physik AG, società tedesca che produce apparecchiature laser.

Nell'*handbook* sono elencate alcune proprietà della molecola, come peso atomico, numero CAS od assorbività molare, e le varie tabelle di *lasing performance* con lunghezza d'onda e laser di pompa, picco di emissione, concentrazione della soluzione e solvente ottimale. Per Coumarin 450 si consiglia una soluzione a 0.3 g/L in metanolo che, pompata dalla terza armonica di un laser Nd:YAG, fornisce un *output* a 450 nm con efficienza del 10%^[43]. Per esplorare un intervallo più ampio, il punto di partenza dello studio è una concentrazione del 33% maggiore, arrivando ad un 33% in meno rispetto a quella consigliata.

Si è preferito eseguire le misure a livello del primo amplificatore e non dell'oscillatore in quanto troppo vicino all'uscita del laser di pompa e grandemente influenzata dal rumore di fondo; sono state inoltre via via riallineate le ottiche interne per massimizzare la prestazione, perché diluizioni successive possono modificare significativamente le proprietà ottiche della soluzione.

La caratterizzazione del colorante in metanolo è riportata in *Figura 18*.

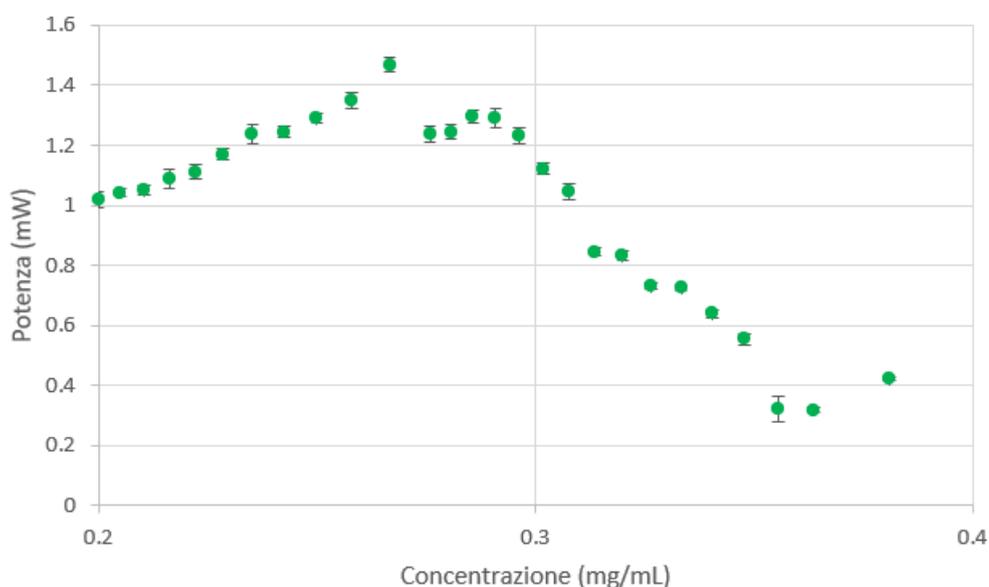


Figura 18. Studio di concentrazione della Coumarin 450 in metanolo. Potenza del laser di pompa: 698(±3) mW ad 1.42 kV; repetition rate: 10 Hz; lunghezza dell'impulso: 20 ns.

Si nota immediatamente come il grafico si possa suddividere in tre parti: una crescente che comprende anche il valore di letteratura, il massimo per il singolo punto a 0.267 mg/mL, ed una decrescente dopo il massimo. Questo andamento si può spiegare con il cambiamento delle proprietà ottiche: per soluzioni troppo concentrate si ha una scarsa prestazione dovuta a fenomeni di autoassorbimento, con una densità

ottica in cuvetta che ha lo stesso profilo della curva di concentrazione. Al contrario, per i punti della fase discendente, la densità ottica della soluzione è più bassa rispetto alla condizione ottimale, ma in maniera meno importante rispetto ai punti simmetrici sul massimo. Si vede comunque come il massimo di potenza venga erogato sperimentalmente per una concentrazione dell'11% minore rispetto a quella consigliata in letteratura.

Sulla base di questi risultati, è probabile che la scelta di letteratura sia conservativa per permettere le varie ottimizzazioni di sistema, sebbene il manuale non specifichi le esatte condizioni in cui sono ottenuti i dati riportati. Lo stesso però riporta linee guida generali per l'ottimizzazione della potenza, così come consigli sulla preparazione dei coloranti e sulla pulizia del sistema a fine utilizzo.

In ottica di abbattimento dei rifiuti e di salubrità dell'ambiente di lavoro, si è deciso di riproporre lo stesso studio di concentrazione in un solvente diverso dal metanolo, che potrebbe essere l'etanolo. La scelta dell'etanolo è motivata dal *GSK Solvent Selection Guide*^[44], la quale assegna un punteggio da 1 a 10 nelle categorie di rifiuto, impatto ambientale, salute, infiammabilità, reattività e *Life Cycle Score*. (Tabella 4).

Tabella 4. Estratto dalla *GSK Solvent Selection Guide* riguardante i solventi indagati in questo studio.

	Waste	Environmental impact	Health	Flammability and explosion	Reactivity/Stability	Life Cycle Score
Ethanol	3	8	8	6	9	9
Methanol	4	9	5	5	10	9

Dalla *Guide* si vede come i due solventi siano sostanzialmente confrontabili a livello di impatto generale, mentre l'etanolo sia assolutamente da preferire a livello di impatto sulla salute. Le schede di sicurezza, consultabili dal sito Sigma Aldrich^[45, 46], riflettono questa situazione con le classificazioni di pericolo ed i TLV. I due solventi condividono l'indicazione H225, "liquido e vapori facilmente infiammabili". All'etanolo si aggiunge H319 "provoca grave irritazione oculare" mentre al metanolo H301+H311+H331 "tossico se ingerito, a contatto con la pelle o se inalato" e H370 "provoca danni agli organi (occhi, sistema nervoso centrale)". I TLV (*Threshold Limit Value*) sono valori stabiliti e revisionati annualmente dall'ACGIH, rappresentano concentrazioni mediate sulla giornata lavorativa (8 ore/giorno e 40 ore/settimana), e sono correlate ad effetti cronici avversi sulla salute^[47]. I valori indicativi di esposizione professionale nell'aria sono di 260 mg/m³ per il metanolo e di 1900 mg/m³ per l'etanolo, rappresentando un ulteriore incentivo ad abbandonare il primo solvente in favore del secondo; l'uso dell'etanolo deve però essere supportato da una prestazione a livello di *lasing* che non sia inferiore a quella del metanolo.

I risultati delle misure effettuate in etanolo sono riportati in *Figura 19*.

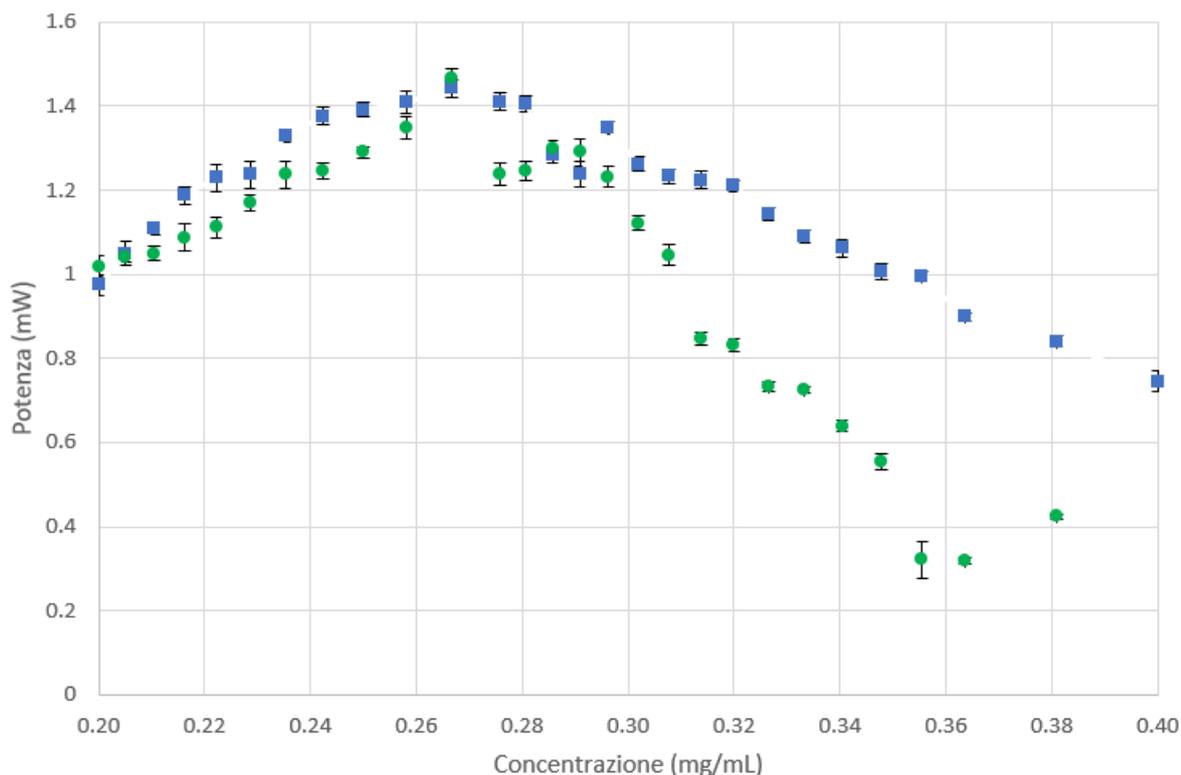


Figura 19. Studio di concentrazione del colorante Coumarin 450 in etanolo (azzurro) in confronto al metanolo (verde). Il laser di pompa, con potenze diverse, è operato in entrambi i casi ad 1.42 kV; repetition rate: 10 Hz; lunghezza dell'impulso: 20 ns.

Si può notare che l'andamento in etanolo è del tutto analogo a quello già riportato per il metanolo: anche in questo caso si può suddividere la curva in tre sezioni che seguono la densità ottica della soluzione in cuvetta: la prima parte, lontana dalle condizioni ottimali, è caratterizzata da una potenza di laser crescente al diminuire della concentrazione, a cui segue il massimo assoluto e la porzione decrescente. Le due curve condividono anche il massimo di potenza per concentrazione di 0.267 mg/mL.

A fronte di un comportamento quasi identico sull'intorno della zona di massimo e per concentrazioni maggiori, le due curve presentano sostanziali differenze per concentrazioni minori. Una prima e sostanziale differenza si ha nelle potenze di pompa: durante i due giorni in cui è stata svolta la campagna di misurazione in metanolo si è registrata una potenza di pompa di 698(±3) mW, del 36% maggiore rispetto alle misurazioni in etanolo acquisite su una fondamentale di 511(±3) mW operando sempre ad 1.42 kV sulla scarica delle lampade.

Confrontando questi due valori con la curva di calibrazione per 355 nm riportata in Figura 16, si vede come i dati in metanolo siano in linea col valore di calibrazione mentre quelli in etanolo siano decisamente inferiori. Una possibile spiegazione può essere fornita dalle condizioni sperimentali di misura. Le misure in metanolo sono state ottenute in due giorni contigui ma con clima piovoso registrando una temperatura media di 18°C ed un'umidità relativa del 74.9% (ottenuta tramite *ambient data logger* presente in laboratorio). Il grafico in etanolo è invece stato processato sempre in due giorni contigui ma con clima mite;

temperatura di 22.2°C ed umidità relativa del 41.6%. La differenza in umidità relativa è sicuramente significativa e peggiorativa sull'azione laser del sistema pompa-colorante, per cui si è ritenuto fondamentale ripetere le misurazioni per questi primi punti con condizioni meteorologiche più stabili, assicurandosi in primo luogo che la potenza di pompa sia confrontabile, anche al fine di valutare effettivamente la bontà del cambio di solvente.

La seconda campagna di misura in metanolo è stata ripetuta in due giorni diversi e con le stesse accortezze. La potenza del laser di pompa, stimata in 589(±6) mW ad 1.42 kV, è molto vicina alla media delle potenze registrate. In virtù di una temperatura di 22.0°C ed umidità del 36.6%, le condizioni sperimentali sono equiparabili alla campagna in etanolo. I risultati sono riportati in *Figura 20*.

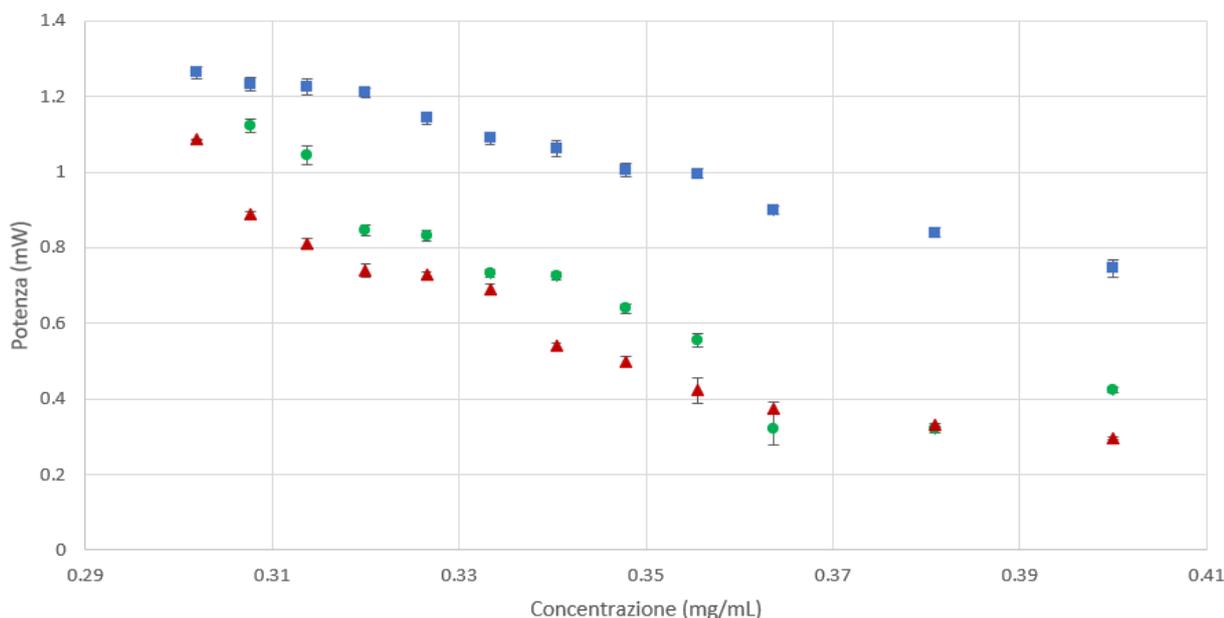


Figura 20. Confronto dei dati ottenuti attraverso le varie misure nell'intervallo di concentrazioni esplorato. I cerchi grigi si riferiscono al primo set di misure in metanolo (698±3 mW; 18°C 74.9%), i triangoli rossi alla seconda (589±6 mW; 22°C 36.6%) ed i quadrati blu alle misure in etanolo (511±3 mW; 22.2°C 41.6%)

Dal grafico si nota che la differenza tra i due solventi permane. Questa non è quindi attribuibile a fattori esterni alla soluzione come potenza di pompa o fattori climatici, ma è intrinsecamente da attribuirsi al cambio di solvente.

Le proprietà fisiche dei due solventi in termini di indice di rifrazione (1.33 per il metanolo, 1.36 per l'etanolo) e momento di dipolo (1.69 in entrambi i casi) non sono tali da spiegare le differenze osservate. Invece, la differenza più notevole si ha a livello di viscosità (0.55 cP per il metanolo, 1.08 cP per l'etanolo). In virtù di questo, le due soluzioni scorrono a velocità diverse: una diversa risposta all'attrito, e quindi all'usura delle molecole in soluzione, unita all'alta potenza di pompa, può spiegare una prematura disattivazione della soluzione. Questo risulterebbe particolarmente significativo, appunto, nella regione

esplorata, in cui il numero di molecole per unità di volume è elevato e potrebbe causare fenomeni di degradazione dovuti alla velocità di flusso.

La letteratura è di modesto aiuto. Dagli articoli consultati [48-51] si vede come la caratterizzazione dei coloranti sia condotta in modo sostanzialmente diverso: si preferisce caratterizzare la molecola in base alle sue proprietà di fluorescenza o lunghezza d'onda di emissione, in caso valutando la curva di efficienza relativa tra laser a colorante e laser di pompa. In questo scenario, uno studio in cui il colorante viene caratterizzato attraverso lo studio dell'emissione a diverse concentrazioni di una stessa soluzione si colloca come novità, specialmente in ottica di ottimizzazione dei sistemi laser a colorante.

Uno degli studi più interessanti mostra l'effetto di degradazione del colorante sull'efficienza del laser, che porta gli autori sostanzialmente alle stesse conclusioni trovate sperimentalmente per lo studio di concentrazione qui condotto. In entrambi i casi si dimostra come la stabilità di un laser a colorante, in termini di energia di *output*, non sia solo sistema-specifica, ma fortemente dipendente dai parametri operativi (energia del laser di pompa e concentrazione del colorante al primo posto) così come dal *design* dell'oscillatore e dalla configurazione generale. La *Figura 21* mostra i risultati ottenuti dagli autori: si osserva che l'efficienza percentuale del laser decresce col diminuire della concentrazione. Questo è in accordo con l'andamento mostrato e già discusso nelle *Figure 18-19* in cui il comportamento delle soluzioni è linearmente approssimabile all'avvicinarsi ed all'allontanarsi dal massimo di potenza espressa.

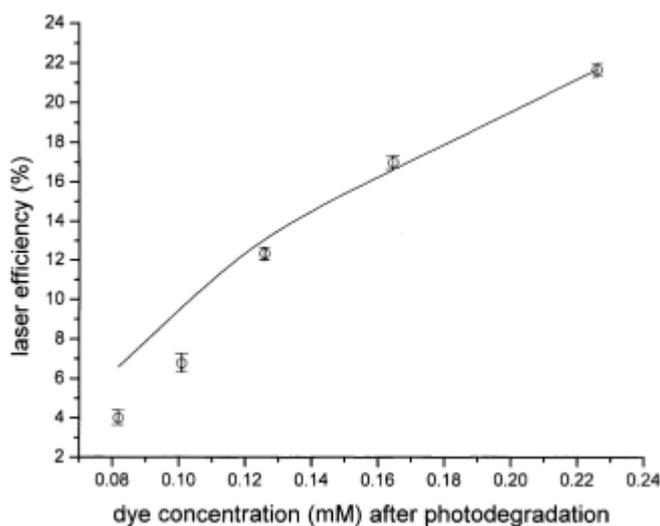


Figura 21. Studio di degradazione del colorante Rhodamine 6G in etanolo pompato da Nd:YAG 2nd.[52]

6.3 PRIMO SALTO RISONANTE

Il primo salto risonante sulla struttura atomica del tellurio (*Tabella 3 e Figura 11*) è stato ottenuto portando, grazie ad un sistema di specchi montati sul tavolo ottico, i fotoni UV sulla HCL ed il fascio fondamentale sull'ondametro per controllo della lunghezza d'onda. Il percorso utilizzato è illustrato in *Figura 22*.

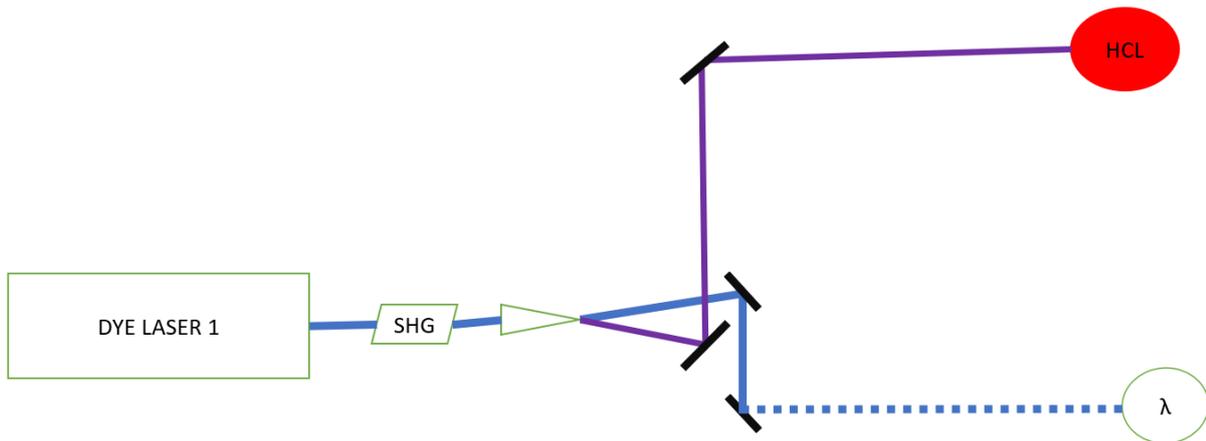


Figura 22. Percorso sperimentale sul tavolo ottico per il primo salto risonante. I colori delle linee rappresentano le lunghezze d'onda dei laser incidenti blu (451.806 nm) ed UV (225.903 nm) secondo i valori NIST.

Nelle nostre condizioni si è visto che per potenze della fondamentale minori di 0.4 mW non si ha UV e quindi segnale risonante. Se la frequenza fondamentale incide sul cristallo con potenza maggiore di 0.4 mW, il processo è immediato e l'oscilloscopio registra un segnale dovuto all'effetto optogalvanico che agisce sul plasma all'interno della lampada. Come già illustrato in una sezione precedente, questo è dovuto alla variazione dell'impedenza della scarica quando gli atomi del vapore da essa prodotto sono eccitati da radiazione risonante con i propri livelli energetici: come conseguenza dell'irraggiamento e della modifica nelle popolazioni dei livelli atomici, il circuito di alimentazione deve variare la corrente rispetto alle condizioni di equilibrio registrate dal circuito in assenza di luce laser. Il cambiamento produce quindi un segnale elettrico che viene registrato dall'oscilloscopio con ampiezze dell'ordine dei mV e durate dell'ordine dei microsecondi.

MATLAB® permette poi di eseguire scansioni sulla lunghezza d'onda, restituendo un picco di risonanza. La letteratura indica una probabilità di transizione pari a $1.28 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in termini di coefficiente $A^{[52]}$, ed il picco per il primo salto è riportato in *Figura 23*.

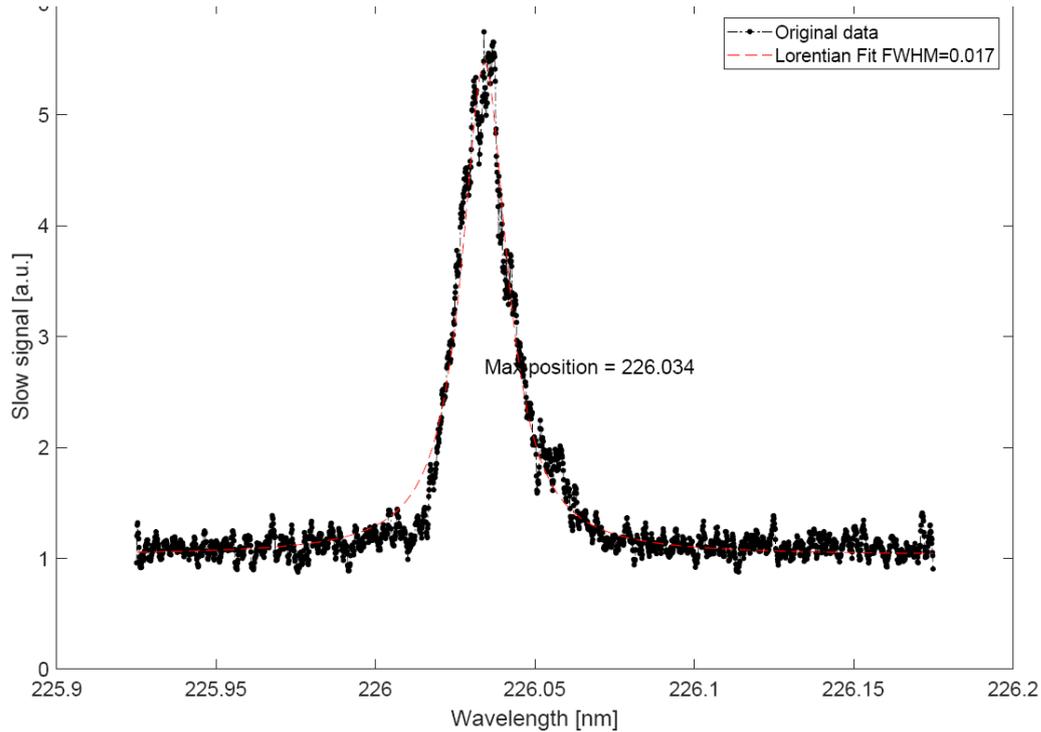


Figura 23. Picco di risonanza per il primo salto. La posizione del massimo è a 226.034 nm, con ampiezza a metà altezza di 0.017 nm.

Il segnale viene proposto in unità arbitrarie per eliminare le proporzioni dovute alle variazioni di intensità dell'UV tra le varie scansioni. Viene riportato in *Figura* il profilo di risonanza con la minor ampiezza a metà altezza: il valor medio si attesta intorno agli 0.02 nm, ma si può arrivare a FWHM doppi rispetto a quelli riportati. Come già discusso, questo è dovuto a fenomeni di allargamento di riga, purtroppo non scindibili nelle loro componenti naturale, Doppler, pressione e Stark, tra i quali la componente naturale è solitamente piccola se non trascurabile rispetto alle altre (essendo almeno due ordini di grandezza inferiore; l'allargamento Doppler è invece quello maggioritario nei plasmi). In letteratura^[54] si riporta un ulteriore effetto che consiste nel fatto che la larghezza di riga aumenta in parallelo all'intensità della radiazione. L'articolo descrive, accordando simulazioni teoriche a riscontri sperimentali, come questo parametro non possa essere considerato affidabile nel caso di ripetizioni pulsate quando la fase di acquisizione è separata dall'eccitazione.

Notevole è anche lo spostamento in lunghezza d'onda del massimo rispetto al valore di letteratura. Per la transizione riportata questo viene calcolato in $\Delta\lambda=0.131$ nm. La prima causa possibile potrebbe essere attribuita ad un'interferenza del gas nella HCL, che falsa la misura risonante se esso stesso presenta assorbimenti a lunghezze d'onda confrontabili. Effettivamente, sempre secondo il database NIST, esistono due forme di Ne con transizioni a lunghezze d'onda confrontabili con la risonanza del tellurio e quindi potenzialmente rilevabili durante la scansione: Ne V presenta una transizione $^3P_1 \rightarrow ^3D_2$ a 225.957 nm mentre Ne IV ha una $^6S_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ a 226.2080 nm. Le energie dei livelli fondamentali sono, tuttavia, di

gran lunga più alte rispetto al potenziale di ionizzazione del tellurio: Ne IV parte da un livello base di $568350.00 \text{ cm}^{-1}$ e Ne V da 596618.4 cm^{-1} . Le intensità relative di queste due transizioni sono lo 0.001% e 0.02% della linea del tellurio. Queste grandi differenze portano a concludere, solo basandosi sui dati riportati, che il gas non interagisce con la radiazione laser o, se interagisse, lo farebbe in maniera del tutto trascurabile. Il fatto di non vedere picchi vicino a queste lunghezze d'onda durante una scansione conferma sperimentalmente queste supposizioni. Lo spostamento può essere comunque attribuito alle collisioni elastiche tra gli atomi irraggiati ed il gas oppure al termine quadratico dell'effetto Stark. Risulta comunque impossibile incorporare questi contributi.

6.4 SECONDO SALTO RISONANTE

Il secondo salto risonante (*Tabella 3 e Fig. 13*) si ottiene sovrapponendo temporalmente e spazialmente il secondo laser, impostato sulla lunghezza d'onda risonante, al primo. Il percorso completo sul tavolo ottico è presentato in *Figura 24* e mostra come i due fasci laser incidano sulla HCL.

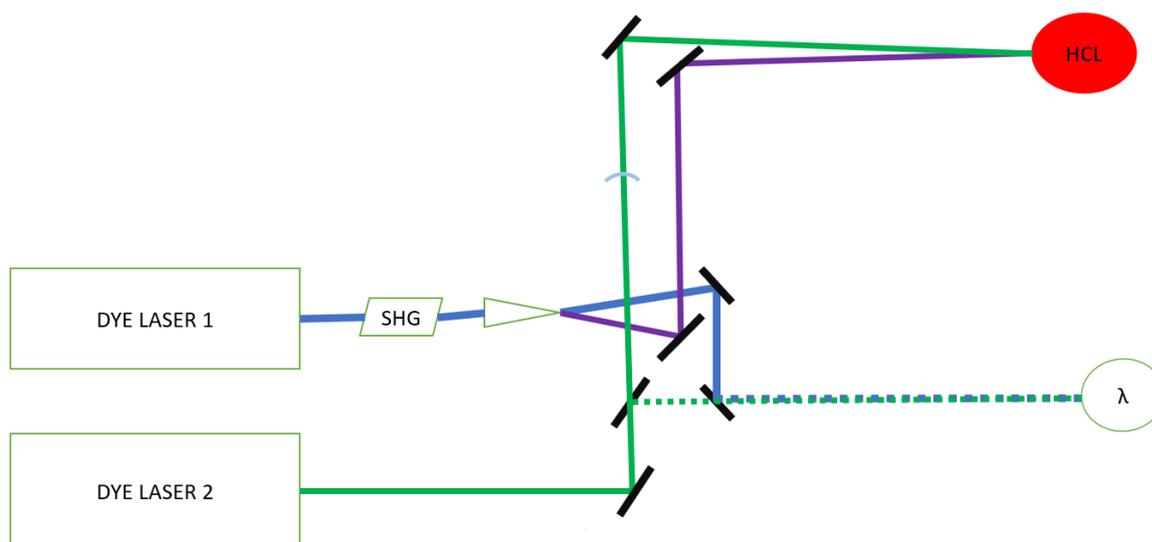


Figura 24. Percorso sperimentale sul tavolo ottico per il secondo salto risonante. I colori delle linee rappresentano le lunghezze d'onda dei laser incidenti (508.288 nm o 514.877 nm).

Come riportato nelle *Tablelle 2-3*, il colorante emette ad entrambi i salti. Tuttavia, la prima transizione presenta come criticità la coerenza spaziale e temporale dei due fasci, e l'esistenza del primo salto stesso. La coerenza spaziale è necessaria per eccitare lo stesso atomo, mentre quella temporale deve sopperire al decadimento dello stato eccitato. La terza condizione può sembrare meno intuitiva ma, come già spiegato in una sezione precedente ed illustrato in *Figura 12*, è spiegabile dall'assorbimento di due fotoni UV che permettono all'atomo di tellurio di superare il potenziale di ionizzazione. Il segnale segue il profilo dell'impulso laser, per cui va esplorato nella regione dei ns. Si è solo riusciti ad avere una prova, fugace, del profilo di risonanza, purtroppo non riproducibile e riportata in *Figura 25*.

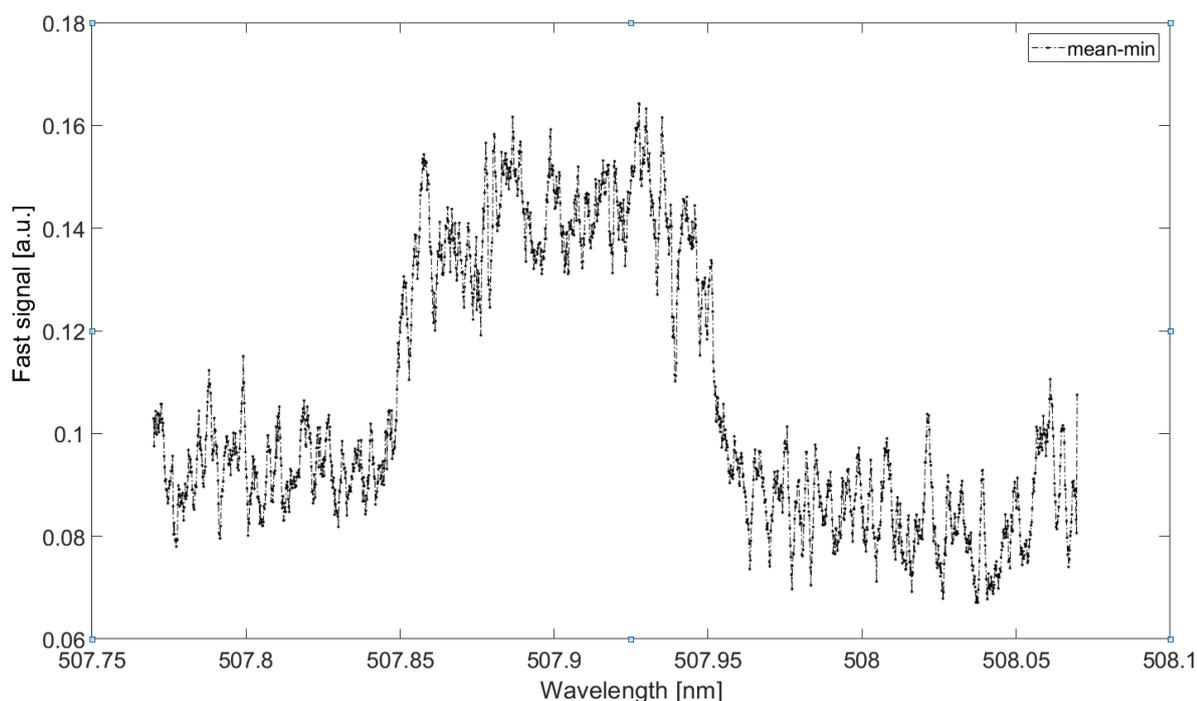


Figura 25. Accenno di profilo risonante sulla seconda transizione.

In via teorica, come confermato dagli studi di fotoionizzazione condotti in precedenza su altri elementi, ci si aspetta che la larghezza di riga del secondo salto sia molto minore rispetto a quella del primo salto, in quanto il tempo di vita dello stato eccitato di partenza si traduce in una minore incertezza delle energie secondo il principio di indeterminazione. Tuttavia, nel caso specifico del tellurio, il profilo non è sufficiente a confermare o smentire l'ipotesi.

Valgono invece gli stessi ragionamenti portati avanti per lo spostamento di lunghezza d'onda, anche qui leggermente minore rispetto al valore di letteratura NIST a 508.288 nm. Si sono inoltre notati effetti di scarica sulla HCL dovuti alla potenza di questo secondo laser incidente: il *dye laser 2* di Figura 24 è infatti in grado di fornire potenze superiori e fasci più stabili rispetto al suo compagno, ed è stato necessario attenuare questo disturbo riducendo la potenza.

Come già accennato in Sezione 4, si è deciso di scambiare i due laser per sfruttare la maggior stabilità del secondo laser. La nuova disposizione è illustrata in Figura 26.

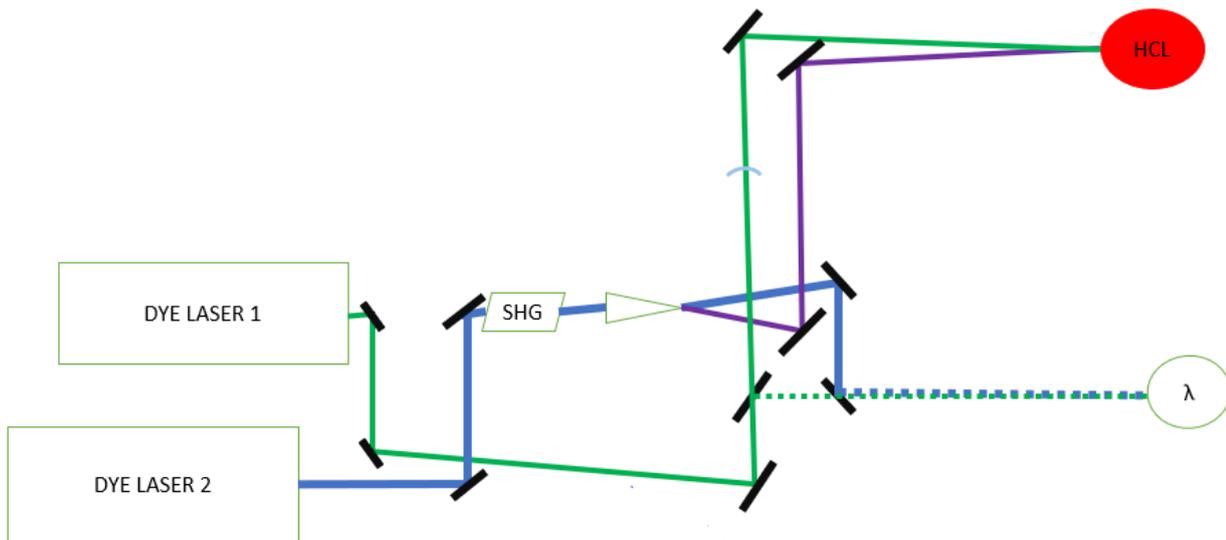


Figura 26. Nuova disposizione del tavolo ottico di Figura 24.

Utilizzando così questo percorso alternativo e sfruttando la maggior stabilità della lampada, si è voluto prima di tutto riconfermare la risonanza. Il *dye laser 2* si è dimostrato in grado di fornire una potenza di picco ben maggiore e con più facilità di ottimizzazione, sempre rimanendo conservativi ed incidendo sul cristallo SHG con un massimo di circa 2 mW. Si è in effetti riusciti ad ottenere un picco risonante privo di spostamento in lunghezza d'onda, *Figura 27*, ma decisamente più largo rispetto al risultato migliore presentato in precedenza (*Figura 23*).

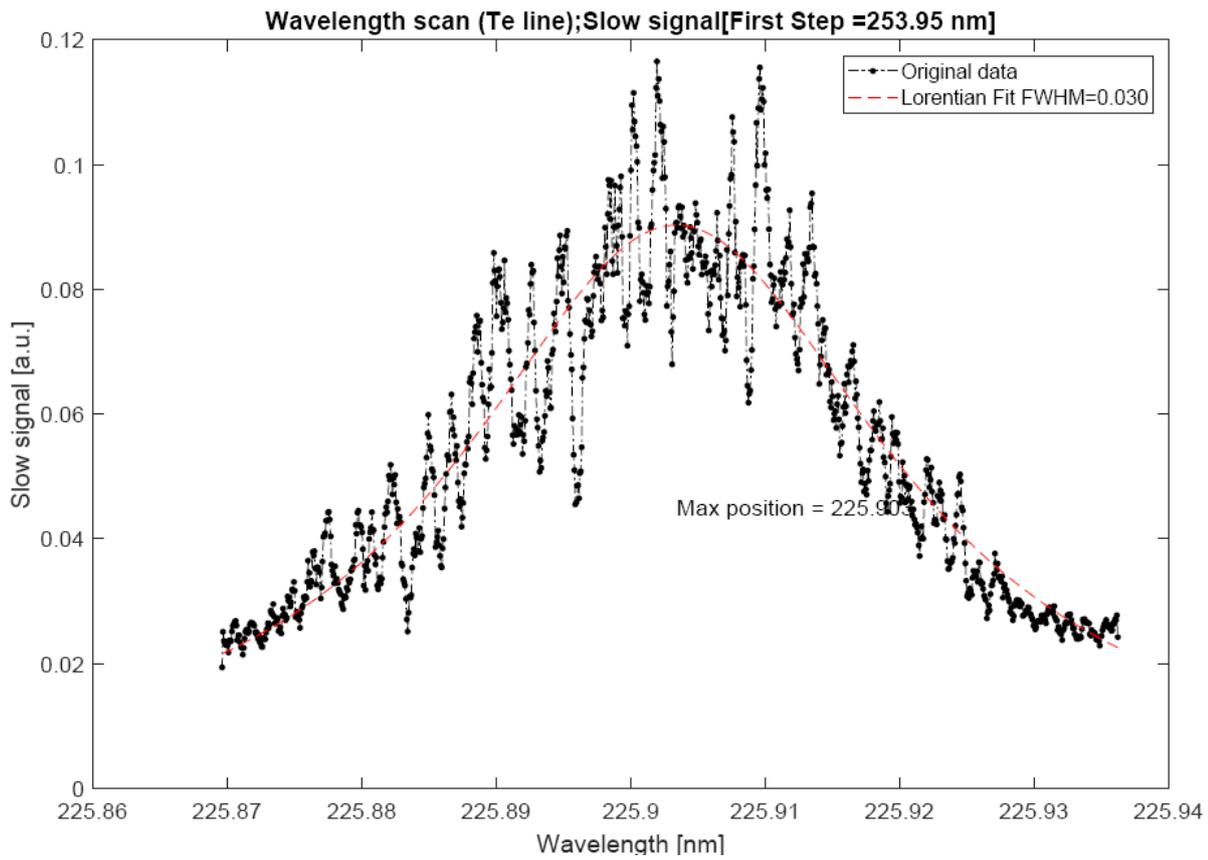


Figura 27. Scansione del primo salto risonante col nuovo sistema (cfr. figura 23).

6.5 CONFRONTO CON DATI DI LETTERATURA

La letteratura riporta uno studio di un percorso di fotoionizzazione^[55]. Lo schema riprodotto dall'articolo è riportato in *Figura 28*, e si basa sulle stesse premesse di quello qui esplorato; in quel caso non è stato testato su HCL ma direttamente su un bersaglio di produzione.

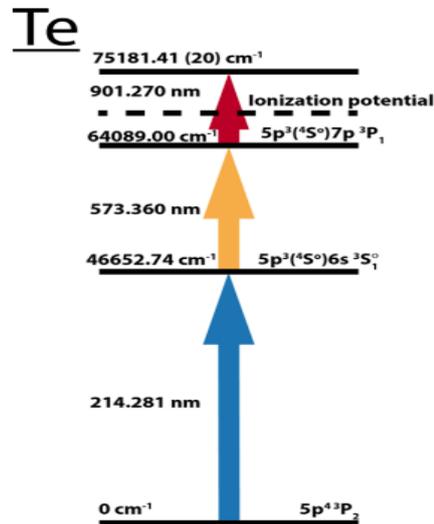


Figura 28. Percorso di ionizzazione seguito nello studio di letteratura.^[54]

La selezione di lunghezze d'onda è diversa dalla nostra, in quanto in quel lavoro gli autori si sono serviti di un percorso a tre step e due risonanze $[\lambda_1/\lambda_2/\lambda_3] = [214.35 \text{ nm}/591.53 \text{ nm}/1064 \text{ nm}]$ invece che a due step e due risonanze $[\lambda_1/\lambda_2] = [226.034 \text{ nm}/508.288 \text{ nm}]$ come proposto in questo studio. Anche il *setup* sperimentale a livello di strumentazione laser usato nel lavoro di letteratura (riportato in *Figura 29*) è profondamente diverso dal nostro: lì i laser a colorante sono pompati da Nd:YAG a 532 nm, e garantiscono un *output* a 10 kHz a 25 mW di potenza UV e 6 W di potenza per il secondo step. Contando un *repetition rate* 1000 volte superiore tra i due diversi *setup*, le potenze usate nello studio di letteratura ed in questo lavoro di tesi sono comunque confrontabili.

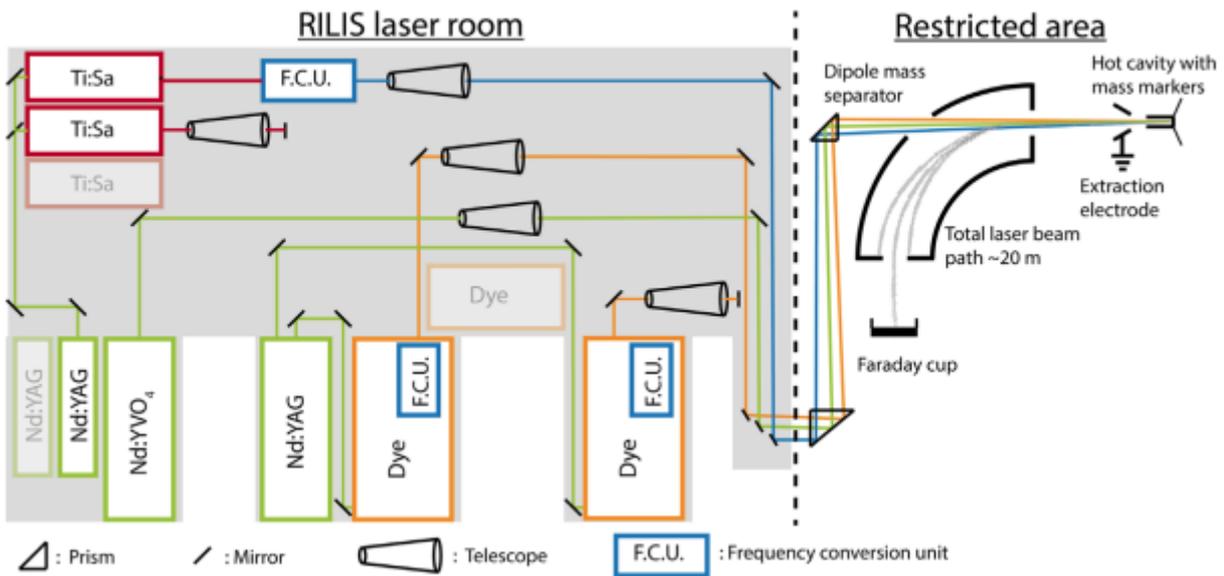


Figura 29. Setup sperimentale seguito per lo studio di letteratura.^[54]

A livello di probabilità di transizione, i valori riportati sono confrontabili. Per il primo salto, si ricorda il dato di letteratura relativo alla probabilità espressa dal coefficiente A di $3.12 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ mentre quello qui riportato è circa un ordine di grandezza inferiore. La letteratura non riporta, invece, il coefficiente A per il secondo salto, ma solo la sua intensità relativa, pari a 160 contro 130 del presente studio.

7 - CONCLUSIONI

In questa tesi sono stati riportati i risultati sperimentali originali ottenuti nel laboratorio SPES - Laser *offline* riguardanti l'eccitazione e la fotoionizzazione del tellurio come elemento confinato all'interno di una lampada a catodo cavo. È stato selezionato in particolare questo elemento come interessante candidato grazie alle sue possibili applicazioni in ambito radiomedico afferente al progetto SPES, e specialmente al suo sottoprogetto ISOLPHARM.

I risultati qui ottenuti, benché preliminari, si possono classificare come promettenti. Gli studi di caratterizzazione sulle sorgenti laser hanno consentito un'ottimizzazione sia della potenza del laser di pompa, associandola alle lampade che forniscono l'energia al cristallo di Nd:YAG che costituisce il mezzo attivo, che della concentrazione ideale di colorante nella soluzione per garantire la massima potenza negli intervalli spettrali di interesse per le transizioni da eccitare. Si è però voluto ragionare anche in termini di novità e miglioramento del sistema adottato: lo studio sul colorante, infatti, è stato volto a valutare, in una seconda fase, il suo differente comportamento cambiando il solvente da metanolo ad etanolo, notando un generale miglioramento delle prestazioni a fronte di un ridotto impatto sulla salute specialmente per un utilizzo cronico. Questo lavoro introduttivo costituisce quindi un risultato utile per un'ulteriore prosecuzione del presente progetto di ricerca.

Ciascuna delle due transizioni inizialmente individuate per ottenere la ionizzazione del tellurio, secondo un percorso alternativo rispetto a quello testato e pubblicato in letteratura, è stata rivelata con successo purtroppo con diverso livello di riproducibilità. La risonanza tra stato fondamentale e primo livello eccitato in configurazione $5p^36s$ è stata misurata con successo ad una lunghezza d'onda di picco di 226.034 nm, con larghezza a metà altezza di 0.017 nm, notando un leggero *red shift* sulla lunghezza d'onda risonante presente in letteratura ed attribuita a fenomeni causati dal particolare ambiente di misura rappresentato dalla HCL. La stessa transizione è inoltre stata misurata col secondo laser disponibile in laboratorio, non notando in questo caso spostamenti rispetto al valore di 225.903 nm ma una larghezza a metà ampiezza di 0.030 nm. Questo dimostra l'effettiva bontà del sistema sperimentale, e lascia inoltre margini di miglioramento sia per quanto riguarda la limitazione dell'ampiezza di riga che dei fenomeni di spostamento. La seconda transizione, che avviene tra il livello 5S_2 ed il doppietto $^3P_2, ^5P_1$ corrispondenti ad una configurazione $5p^37p$, è stata osservata in modo non riproducibile, con centro di banda intorno ai 508 nm. Si è invece ottenuto il segnale di ionizzazione attraverso la diretta applicazione della prima lunghezza d'onda: l'energia fornita dall'assorbimento di due fotoni UV consente infatti l'estrazione di un elettrone dall'atomo. Questa soluzione, benché presente ed inevitabile, non è ideale in quanto la sezione d'urto per un fenomeno non risonante è di ordini di grandezza inferiore.

Un ulteriore sviluppo del progetto e delle misure effettuate richiederebbe il trasferimento delle tecniche di eccitazione dalla HCL allo spettrometro a tempo di volo presente in laboratorio, dove lo studio del percorso di ionizzazione può essere completato da misure accurate sulla larghezza di riga. Al fine di

ridurre questo parametro, nel nuovo contesto diventa possibile adottare tecniche di eliminazione o riduzione dell'effetto Doppler, impossibile da eliminare nel sistema offerto dalla HCL.

All'interno del panorama accademico, questo lavoro si colloca come ultimo in ordine cronologico di una serie importante di tesi di laurea, dissertazioni di dottorato ed articoli afferenti al progetto SPES e quindi all'INFN come realtà nazionale. L'utilizzo di radiazione laser sintonizzata in risonanza con i livelli energetici specifici per un certo elemento pone le basi per una produzione estremamente efficiente di isotopi di interesse radiofarmaceutico, ed a minor impatto rispetto ai metodi tradizionali, che utilizzano acceleratori di particelle o reattori. Si calcola, inoltre, anche un abbattimento dei costi di produzione in quanto il processo, intrinsecamente selettivo, rende non più necessari i metodi classici di separazione chimica e di purificazione degli isobari che si possono estrarre da una matrice più o meno complessa. Il design di questo progetto, quindi, mira ad un'ottimizzazione e superamento dello stato dell'arte in materia, e gli studi sui vari elementi dimostrano come il processo di fotoionizzazione laser sia estremamente efficace e versatile nell'ambito preliminare di indagine.

La campagna di misurazioni sull'efficienza del colorante nei solventi utilizzati, invece, è il primo nel suo genere all'interno di INFN-LNL, ed incontra non solo la richiesta ambientale di utilizzare un solvente più sostenibile, ma anche quella di rendere il laboratorio un luogo più sicuro per lavoro di ricerca puntando sempre ad una massimizzazione delle prestazioni.

8 - PARTE SPERIMENTALE

8.1 MATERIALE UTILIZZATO

Il materiale utilizzato è commercialmente disponibile presso i cataloghi dei rispettivi fornitori. Dove non indicato, il lotto produttivo non è specificato sulla confezione.

MATERIALE	CAS	FORMULA	PUREZZA (%)	FORNITORE	LOTTO
Coumarin 450	26078-25-1	$C_{13}H_{15}NO_2$	/	EXCITON	/
Coumarin 500	52840-38-7	$C_{12}H_{10}F_3NO$ 2	/	EXCITON	/
Metanolo	67-56-1	CH_3OH	99.9	SIGMA ALDRICH	STBH0233
			99	ALFA AESAR	10186189
Etanolo	64-17-5	CH_3CH_2OH	99.9	CARLO ERBA	V3H436253 I
			99.8	PANREAC	0000393908

8.2 PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI

La quantità adeguata di colorante è stata pesata e disciolta nell'opportuno solvente. La soluzione è stata lasciata in agitazione con ancoretta magnetica per 30 min e recuperata una volta confermata la dissoluzione.

La procedura è stata prima eseguita dentro vetreria presente in laboratorio e poi direttamente nelle bottiglie dei laser, svuotate e portate in laboratorio. La soluzione per l'amplificatore è stata ottenuta diluendo 1:3 un'aliquota della soluzione madre.

La deviazione standard delle misure ripetute è stata considerata come stima dell'incertezza e riportata come barra di errore nei grafici pertinenti.

8.3 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

In laboratorio laser sono presenti due laser di pompa Quantel a 10 Hz in grado di fornire output a 1064, 532 e 355 nm con energia di picco di centinaia di mJ.

Sistemi laser a colorante: TDL50 della Quantel e FL2002 della Lambda Physik con energia di output di decine di mJ.

Power-meter: OPHIR Nova II con rilevatore termico per laser ad impulso breve tra 20 μ J e 2J.

Componenti ottiche (supporti, specchi): Thorlabs.

Come HCL si è utilizzata è una HERAEUS® 3QNYTE da 37 mm standard, con finestra al quarzo e riempita con qualche torr di Ne come gas tampone. La massima corrente di utilizzo, coincidente con quella consigliata da catalogo, è di 15.0 mA. La lampada è alimentata da un *power supplier* esterno collegato ad un circuito realizzato in laboratorio per la registrazione dei segnali sull'oscilloscopio. Tuttavia, a causa di oscillazioni sulla scarica dovute alla dinamica interna alla lampada stessa, si è deciso di operare a correnti inferiori al 10% del valore consigliato.

Quando si è notata la deposizione di uno strato metallico sulle pareti della lampada, attribuito ad un eccessivo *sputtering* del catodo e registrato parallelamente alle oscillazioni nella scarica e conseguente perdita di potenza, è stata utilizzata una nuova HCL dalla Photron®, serie P800 da 37 mm.

Al fine di avere un miglior *workflow*, si è ideato un tappo per rendere comode le diluizioni necessarie per lo studio presentato in *Sezione 6.2*, che è gentilmente stato realizzato dall'officina meccanica. Il tappo, fotografato in *Figura 30*, è stato realizzato in teflon, con tre fori che permettono il passaggio delle cannule di andata e ritorno per il ricircolo della soluzione e l'inserimento di un imbuto per le aliquote di solvente.



Figura 30. Tappo ingegnerizzato e creato dall'officina meccanica dei LNL.

Ad ogni aliquota, non essendoci un sistema di agitazione vero e proprio, è stato dato qualche minuto di ricircolo per garantire l'omogeneità della soluzione.

Come cristallo di seconda armonica (SHG) si è utilizzato un cristallo in β -BBO (β -BaB₂O₄) Sirah® FH-217 per la produzione di lunghezze d'onda tra i 217 e 230 nm. La curva di trasmissione per il BBO è riportata in *Figura 31*.

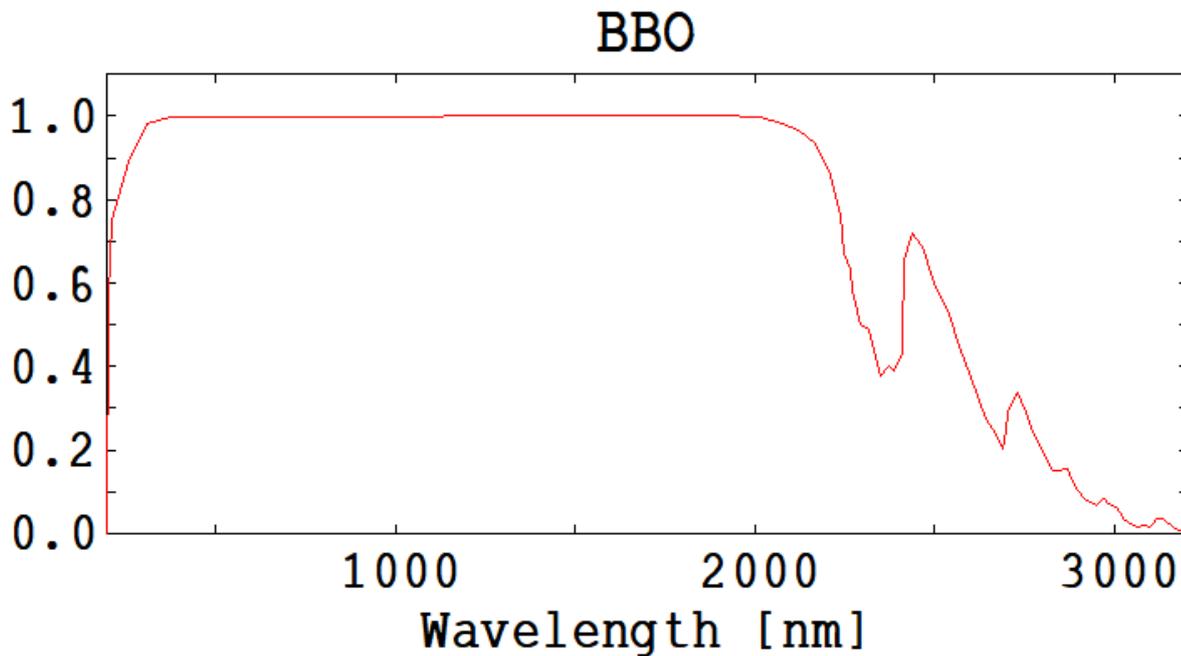


Figura 31. Curva di trasmissione attraverso cristallo con dimensione 1 cm. Alla lunghezza d'onda operativa nel blu (451.906 nm), la trasmissione è del 100%.

L'angolo di orientazione del cristallo è estremamente importante e delicato al fine di ottenere un UV apprezzabile. Il taglio naturale del cristallo è di 57.7° , che viene variato tramite rotazione fine del supporto fino al valore critico di 62.8° . Contando tutti i fattori di perdita dovuti al *pumping*, efficienza del colorante ed efficienza del cristallo, quando misurabile, si riesce a produrre un UV sull'ordine del centinaio di μW a volte non distinguibile dal rumore di fondo tramite misurazione con *power-meter*.

L'ondametro disponibile è un High Finesse® WS-7, collegato tramite cavo in fibra ottica all'unità di controllo.

La sovrapposizione dei due fasci, fondamentale per il secondo salto risonante, viene controllata tramite un prisma posto davanti alla lampada che, una volta rimosso, garantisce che si raggiunga la condizione desiderata. La sovrapposizione temporale, invece, viene variata dal comando di uno dei due laser e riportato sull'oscilloscopio con i loro *trigger*.

La lampada viene scansionata spostando il secondo fascio grazie alle viti di regolazione fine dello specchio, eventualmente variando il delay e massimizzando ad ogni acquisizione la potenza dell'UV.

È bene specificare che, nell'analisi del secondo salto, il secondo laser è stato utilizzato senza la cuvetta dell'amplificatore, quindi con una potenza in uscita nettamente minore del massimo possibile. Si è quindi pensato di scambiare i due sistemi, modificando in minima parte il cammino sul tavolo ottico in modo da utilizzare quello che già si è rivelato adatto. L'adattamento è semplice e prevede l'incrocio dei due raggi al principio del tavolo, prima del cristallo di seconda armonica.

Per evitare contaminazioni reciproche dei coloranti, entrambe le riserve sono state svuotate, i sistemi puliti con etanolo fresco, e le soluzioni coloranti preparate nelle rispettive bottiglie. I reticoli di diffrazione sono

stati impostati alle lunghezze d'onda delle transizioni, ed al *dye laser 2* è stata aggiunta la cuvetta del secondo amplificatore.

9 – RINGRAZIAMENTI

51464847

62736528

10- BIBLIOGRAFIA

- [¹] W. C. Röntgen; “The New Marvel in Photography”; *McClure’s Mag.*; 1896
- [²] R. Abbe; “The Use of Radium in Malignant Disease”; *Lancet*; 1913
- [³] U. Köster; “Intense Radioactive-Ion Beams Produced With the ISOL Method”; *Eur. Phys. J. A-Hadron. Nucl.*, Vol. 15, No. 1, pp. 255-263; 2002
- [⁴] N. Orr; “Physics With Reaccelerated ISOL Beams”; *J. Phys. G. Nucl. Part Phys.*, Vol. 38, No. 2; p. 20301; 2010
- [⁵] A. Andrichetto *et al.*; “SPES: An Intense Source of Neutron-Rich Radioactive Beams at Legnaro”; *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 966, p. 12028; 2018
- [⁶] M. J. Welch, C. S. Redvanly; „Handbook of Radiopharmaceuticals: Radiochemistry and Applications”; *Wiley*; 2003
- [⁷] I. Kuroda; “Effective Use of Strontium-89 in Osseous Metastases”; *Ann. Nucl. Med.*, Vol. 26, No. 3, pp 197-206; 2012
- [⁸] F. Shi *et al.*; „Metastatic Malignant Melanoma ; Computed Tomography-Guided 125I Seed Implantation Treatment”; *Melanoma Res.*, Vol. 24, No. 2; 2014
- [⁹] A. Wyszomirska, “Iodine-131 for Therapy of Thyroid Diseases. Physical and Biological Basis”; *Nucl. Med. Rev. Cent. East. Eur.*, Vol. 15, No. 2, p 120-123; 2014
- [¹⁰] A. X. Castillo *et al.*; “Production of Large Quantities of 90Y by Ion-Exchange Chromatography Using an Organic Resin and a Chelating Agent”; *Nucl. Med. Biol.*, Vol. 37, No. 8, pp. 935-942; 2010
- [¹¹] A. H. Repetto-Llamazares *et al.*; “Targeted Cancer Therapy with a Novel Anti-CD37 Beta-Particle Emitting Radioimmunoconjugate for Treatment of Non-Hodgkin Lymphoma”; *PLoS One*, Vol 10, No. 6, pp. 1-19; 2015
- [¹²] A. Hermanne, S. Takács, F. Tárkányi, R. Bolbos; “Experimental Cross Sections for large Particle Production of the Therapeutic Radionuclide 111Ag and its PET Imaging Analogue 104m,gAg”; *Nucl.*

Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. With Mater. Atoms, Vol. 217, No. 2, pp. 193-201; 2004

[13] T. S. Carzaniga *et al.*; “Measurement of ^{43}Sc and ^{44}Sc Production Cross Section with a 18 MeV Medical PET Cyclotron”; *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 129, pp. 96-102; 2017

[14] C. J. Anderson, R. Ferdani; “Copper-64 Radiopharmaceuticals for PET Imaging of Cancer: Advances in Preclinical and Clinical Research”; *Cancer Biother. Radiopharm.*, Vol. 24, No. 4, pp. 379-393; 2009

[15] T. Katabuchi *et al.*; „Production of ^{67}Cu via the $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ Reaction and Recovery of ^{68}Zn Target”; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 27, No. 2, p. 467; 2008

[16] N. G. Zaitseva *et al.*; « Terbiu-149 for Nuclear Medicine. The Production of ^{149}Tb via Heavy Ions Induced Nuclear Reactions”; *Czechoslov. J. Phys.*, Vol. 53, No. 1, pp. A455-A458; 2003

[17] C. Müller *et al.*; “Preclinical In Vivo Application of ^{152}Tb -DOTANOC: a Radiolanthanide for PET Imaging”; *EJNMMI Res.*, Vol. 6, No. 1, p. 35; 2016

[18] C. Müller *et al.*; “Future Prospects for SPECT Imaging Using the Radiolanthanide Terbiu-155 – Production and Preclinical Evaluation in Tumor-Bearing Mice”; *Nucl. Med. Biol.* Vol. 41, pp. e58-e65; 2014

[19] Yu, F.; Li, P.; Wang, B.; Han, K.; “Reversible Near-infrared Fluorescent Probe Introducing Tellurium to Mimetic Glutathione Peroxidase for Monitoring the Redox Cycles Between Peroxynitrite and Glutathione In Vivo”; *J. Am. Chem. Soc.*; 2013; 135; 7674

[20] Huang, W.; Huang, Y.; You, Y.; Nie, T.; Chen, T.; “High Yield Synthesis of Multifunctional Tellurium Nanorods to Achieve Simultaneous Chemo-Photothermal Combination Cancer Therapy”; *Adv. Funct. Mater.*; 2017; 27; 1701388

[21] Yang T., Ke H., Wang Q., Tang Y., Deng Y., Yang H., Yang X., Yang P., Ling D., Chen C., Zhang Y., Wu H., Chen H., *ACS Nano*, 2017, 11, 10012

[22] Chen S., Xing C., Huang D., Zhou C., Ding B., Guo Z., Peng Z., Wang D., Zhu X., Liu S., *Sci. Adv.*, 2020, 6, eaay6825

- [23] R. D. Okada *et al.* “Tellurium-123m-labeled-9-telluraheptadecanoic acid: a possible cardiac imaging agent”; *Circulation*, Vol. 65 Issue 2, pp. 305-310, 1982
- [24] K. T. Bennett *et al.*; “Large Scale Production of ^{119m}Te and ^{119}Sb for Radiopharmaceutical Applications”; *ACS Cent. Sci.*, 5(3), pp. 494-505, 2019
- [25] A. Andrighetto *et al.*; “The ISOLPHARM Project: a New ISOL Production Method of High Specific Activity Beta-Emitting Radionuclides as Radiopharmaceuticals Precursors”; *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 48, p. 1860103; 2018
- [26] D. Scarpa, A. Barzakh, D. Fedorov, A. Andrighetto, E. Mariotti, P. Nicolosi, A. Tomaselli; “First Results on Ge Resonant Laser Photoionization in Hollow Cathode Lamp”; *Rev. Sci. Instrum.*; p. 87; 2016
- [27] D. Scarpa, D. Fedorov, A. Andrighetto, E. Mariotti, P. Nicolosi, L. Sottili, A. Tomaselli, R. Cecchi, L. Stiacchini; “ToF Diagnostics of Tin Resonant Laser Photoionization in SPES Laser Off-Line Laboratory”; *JINST*; p. 11; 2016
- [228] D. Scarpa, L. Makhathini, A. Tomaselli, D. Grassi, S. Corradetti, M. Manzolaro, J. Vasquez, M. Calderolla, M. Rossignoli, A. Monetti *et al.*; “Photoionization of Aluminum in a Hot Cavity for the Selective Production of Exotic Species Project”; *Rev. Sci. Instrum.*; p. 85; 2014
- [29] O. S. Khwairakpam, E. Mariotti, D. Scarpa, P. Nicolosi, A. Khanbekyan, S. Ferracane, A. Arzenton, A. Andrighetto; “Resonant Laser Ionization and Fine-Structure Study of Silver in an Ablation Plume”; *Appl. Sci.*; 2023; p. 309; 13
- [30] Y. Jading, R. Catherall, V. N. Fedosseyev, A. Jokinen, O. C. Jonsson, T. Kautzsch, I. Klockl, K. L. Kratz, E. Kugler, J. Lettry *et al.*; “Production of Radiative Ag Ion Beams With a Chemically Selective Laser Ion Source”; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*; pp. 76-80; 1997
- [31] D. W. McKee; “Tellurium – An Unusual Carbon Oxidation Catalyst”, *Carbon*, Vol. 22 No. 6, pp. 513-516, 1984
- [32] M. Haevecker *et al.*; “Surface Chemistry of Phase-pure M1 MoVTaNb Oxide During Operation in Selective Oxidation of Propane to Acrylic Acid”; *J. Catal.*, 285, pp. 48-60, 2012
- [33] J. Goldsmith, J. Lawler; “Optogalvanic Spectroscopy”; *Contemp. Phys.*; 22; p. 235; 1981

- [34] R. B. Green, R. A. Keller *et al.*; “Galvanic Detection of Optical Absorptions in a Gas Discharge”; *Appl. Phys. Lett.*; 29; pp. 727-729; 1976
- [35] Trattamento da: *W. Demtröder; Laser Spectroscopy Vol. 1, 4th Edition; Springer, ISBN 978-3-540-73415-4; Cap. 5; pp. 236-238; 2008*
- [36] Trattamento da: *U. Brackmann; Lambdachrome® Laser Dyes, 3rd Edition; Cap. “Dye Solvents”, pp. 9-13; 2000*
- [37] C. Morillon, J. Vergès; “Observation et Classification du Spectre d’Arc du Tellure (Te I) entre 3678 et 11761 cm^{-1} ”; *Phys. Scr.* 12; pp. 129-144; 1975
- [38] K. B. S. Eriksson ; « Transitions Within the Te I Ground Configuration”; *Phys. Lett. A*; 44; pp. 73-74; 1973
- [39] K. S. Bhatia, Y. Makdisi, M. Marafi, W. R. S. Garton; “Absorption Spectrum of Te I in Vacuum Ultraviolet”; *J. Phys. B*; 16; pp. 737-747; 1983
- [40] A. M. Cantú, M. Mazzoni, Y. N. Joshi; “Rydberg Series in the Absorption Spectrum of Te I Limiting on $5s^25p^3\ ^4S_{3/2}$ Ionization Limit”; *Phys. Scr.*; 27; pp. 261-266; 1983
- [41] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2022). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.10), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2023, May 30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
- [42] U. Brackmann; *Lambdachrome® Laser Dyes, 3rd Edition; 2000*
- [43] D. M. Guthals, J. W. Nibbler; “Tuning Ranges of 355 nm Pumped Dyes from 410 to 450 nm”; *Opt. Commun.*; Vol. 29 No. 3; pp. 322-324; 1979
- [44] “GSK Solvent Selection Guide 2009”, Free pdf available online: <https://rsc.org/suppdata/gc/c0/c0gc00918k/c0gc00918k.pdf>
- [45] SDS per il metanolo consultabile online all’indirizzo <https://sigmaaldrich.com/IT/it/sds/sigald/38460>

- [46] SDS per l'etanolo consultabile online all'indirizzo <https://sigmaaldrich.com/IT/it/sds/sial/32221-m>
- [47] "IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")". Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- [48] M. S. A. Abdel-Mottaleb *et al.*, "Fluorescence Properties and Excited State Interactions of 7-hydroxy-4-methylcoumarin Laser Dye", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 46, pp. 379-390, 1989
- [49] S. S. Keskin *et al.*, "Optical Properties and Chemical Behavior of Laser-dye Coumarin 500 and the Influence of Atmospheric Corona Discharge", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 72, pp. 254-259, 2009
- [50] R. W. Yip, Y. X. Wen, "Origin of the Dual-band Laser Emission from 7-diethylamino-4-methylcoumarin (C1) in Solution: Effect of Hydrogen-bonding Interaction by Hydroxilic Molecules", *Can. J. Chem.*, Vol. 69, 1991
- [51] A. S. Aldwayyan, V. Masilamani, "Dual Amplified Spontaneous Emission as Evidence for Superexciplex from the Dye LD473", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 60, pp. 2891-2895, 2004
- [52] S. Sinha *et al.*, "The Effect of Dye Photodegradation on the Performance of Laser Dyes", *Appl. Phys. B*, No. 78, pp. 401-408, 2004
- [53] D. C. Morton, "Atomic Data for Resonance Absorption Lines. II. Wavelengths Longward of the Lyman Limit for Heavy Elements", *The Astrophysical Journal Supplement Series*, Vol. 130, No. 2, pp. 403-411, 2000
- [54] N. V. Vitanov *et al.*, "Power Broadening Revisited: Theory and Experiment", *Optics and Communications*, Vol. 199, pp. 117-126, 2001
- [55] T. Day Goodacre *et al.*, "Laser Resonance Ionization Scheme Development for Tellurium and Germanium at the Dual Ti:Sa-Dye ISOLDE RILIS", *Nuclear Instruments and Physics Research*, Vol. A, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2015.10.066>