

Bozza
Appunti delle lezioni di
Metodologie fisiche per i Beni Culturali
Archeometria
AA 2010-2011

Mario Piacentini
Dipartimento di Scienze di Base ed Applicate per l'Ingegneria
Laboratorio di Analisi non Distruttive ed Archeometria
Via A. Scarpa 14, 00161 Roma

1 marzo 2011

Indice

Introduzione	5
1 L'atomo	7
1.1 Il nucleo atomico	7
1.2 Gli elettroni	9
2 Fisica classica e onde elettromagnetiche	11
2.1 La fisica classica	11
2.2 Le onde piane	12
2.3 Interferenza e diffrazione	13
3 Dalla fisica classica alla fisica quantistica: l'effetto fotoelettrico	17
4 Concetti di meccanica ondulatoria e l'atomo di idrogeno	21
4.1 Il concetto di quantizzazione	21
4.2 L'atomo d'idrogeno	23
4.3 Molecole, livelli vibrazionali e livelli rotazionali	29
5 La spettroscopia	33
5.1 Gli spettrometri	34
5.2 Ulteriori considerazioni	38
6 I raggi X	41
6.1 Richiami sulla fisica dei raggi X	42
6.2 Generatori di raggi X	46
6.3 Lo spettro della radiazione emessa	47
6.4 I rivelatori di raggi X	50
6.5 Ottica per raggi X	52
7 Spettroscopia di fluorescenza di raggi X	55
8 La tecnica della radiografia	61
8.1 Introduzione	61
8.2 Interazioni dei raggi X	62
8.3 Formazione dell'immagine radiografica	64

8.4	Qualità dell'immagine radiografica	65
8.5	Rivelazione dell'immagine	68
8.6	La radiografia applicata ai beni culturali	70
8.7	Esempi	72
9	Esempi di indagini sui beni culturali	79
9.1	Vero - falso: lo strano caso della coppa di Eufronio	79
9.2	Le Insegne Imperiali dal Palatino	88
10	Colorimetria	95
10.1	Curve spettrali di emissione ed additività dei colori	96
10.2	Interazione fra la luce ed un corpo	96
10.3	I nomi e gli attributi dei colori	98
10.4	Misurare il colore: che cosa c'è dietro i numeri?	99
10.5	Tristimoli e spazi cromatici della CIE	100
10.5.1	La sensibilità dell'occhio	100
10.5.2	Le sorgenti luminose	101
10.5.3	Le coordinate tristimolo	102
11	La riflettografia infrarossa	107
12	Termoluminescenza	115
12.1	La termoluminescenza	115
12.2	Misure di termoluminescenza	119
12.3	Datazione con TL	123
12.4	Strumentazione	125
12.5	Preparazione del campione	128
12.6	Difficoltà delle analisi	129
12.6.1	Problemi associati alle misure di TL	131
12.6.2	Problemi associati alla valutazione della dose annua	132
12.7	Autenticazione	133
12.8	Valutazione dell'errore	134
12.9	Campi di applicazione (da ref.[1])	134
12.10	Un caso particolare	136

Introduzione

Lo studio scientifico dei Beni Culturali è un campo estremamente affascinante perché fa da ponte tra le materie scientifico-tecniche, come la fisica, la chimica, la geologia, la biologia, l'ingegneria, ecc. ed il mondo umanistico degli archeologi, degli storici dell'arte e dei restauratori. Gli argomenti trattati sono alla base dell'evoluzione della civiltà umana, dai suoi primordi fino ai giorni nostri, e quindi fanno parte del nostro bagaglio culturale. Per vari secoli questo studio è stato condotto soprattutto dagli Umanisti. Le Scienze esatte si sono inserite come supporto al lavoro degli Umanisti solo in tempi recenti, perché i problemi che essi devono affrontare e risolvere spesso richiedono approfondite indagini tecniche. Basta pensare all'importanza acquisita dalle tecniche di datazione per collocare i beni archeologici nel loro giusto periodo storico o per individuare dei reperti falsi.

Di fronte ad un manufatto antico ci si pongono varie domande:

- 1) Quando è stato realizzato?
- 2) Come è stato realizzato?
- 3) Da dove proviene?
- 4) Come si può restaurare?
- 5) Come si può conservare?
- 6) Come si può valorizzare per il pubblico?

Le prime tre voci implicano lo studio, fine a se stesso, dell'opera d'arte o del reperto archeologico: la sua datazione, la sua collocazione nel corretto periodo storico; quali erano le antiche tecnologie, dove si sono sviluppate, come si sono evolute, come e quando si sono diffuse presso altre popolazioni; quali erano e dove si trovavano le materie prime; come le varie popolazioni riuscivano ad approvvigionarsi delle materie prime e/o dei manufatti; quali erano le vie commerciali e quale è stata la loro influenza sull'economia e lo sviluppo delle società antiche e sui rapporti politici tra le varie popolazioni e società.

Le ultime tre voci riguardano invece il problema della salvaguardia dei beni culturali. E' evidente che anche in questo caso è necessaria una approfondita diagnostica del bene culturale per capire le cause ed i processi di degrado, dovuti sia ad influenze ambientali che umane, prima di procedere ad interventi di restauro, e per proporre i provvedimenti da prendere per poterli conservare per il futuro, e, nello stesso tempo, poterli mettere a disposizione, con tutta sicurezza, di un pubblico sempre più vasto e pluriculturale. Anche il riconoscimento di opere false coinvolge le scienze esatte; tuttavia le analisi scientifiche, mentre sono in grado di dimostrare che un'opera è falsa, non sono in grado di provarne l'autenticità.

Da quanto esposto sopra si vede che, per eseguire degli studi approfonditi sui beni culturali, è necessario ricorrere a più tipi di analisi. Ne consegue un campo di studi interdisciplinare, non solo per quanto riguarda la stretta collaborazione tra gli Umanisti e gli Scienziati, ma anche tra gli Scienziati stessi.

Le tecniche di analisi impiegate per i beni culturali sono le stesse di quelle usate nei vari campi scientifici per gli studi di loro pertinenza, senza ricorrere a strumentazioni speciali: è sufficiente portare da analizzare in Laboratorio i reperti o dei piccoli prelievi di materiale. Tuttavia gran parte del patrimonio culturale non è trasportabile: basti pensare ai dipinti murali, o alle tantissime opere che, per dimensioni e peso, sono quasi inamovibili, o a quei beni artistici, che, pur essendo trasportabili, hanno un valore economico e culturale tale da sconsigliare fortemente, per motivi di sicurezza, il loro trasferimento temporaneo presso laboratori specializzati. In questi casi diviene essenziale ricorrere ad una strumentazione portatile, progettata ad hoc, per eseguire in situ analisi non distruttive.

Pertanto il corso di *Metodi fisici applicati ai beni culturali* è, innanzi tutto, un corso di fisica, durante il quale svilupperemo i concetti necessari alla comprensione dei fenomeni che sono alla base dei metodi di analisi. Si ripercorrerà lo sviluppo storico che dalla fisica classica dell'ottocento ha portato alla fisica quantistica, necessaria per descrivere il mondo degli atomi e delle loro interazioni. Successivamente si discuteranno alcune tecniche sperimentali di analisi, descrivendone la strumentazione impiegata, le informazioni che ciascuna tecnica è in grado di fornire ed i suoi limiti, ed infine si daranno degli esempi di applicazioni allo studio dei beni culturali, richiesti da problematiche ben precise.

Capitolo 1

L'atomo

L'ipotesi che la materia sia costituita da alcune particelle indivisibili, chiamate atomi, è stata formulata fin dal V – VI secolo a.C. dai filosofi greci solamente basandosi su raffinati ragionamenti. Successivamente il concetto di atomo è stato accantonato per molti secoli e solo gli studi sperimentali recenti della chimica e della fisica hanno portato a scoprire che tutta la materia è costituita da un numero limitato, circa cento, di costituenti elementari diversi, cioè gli atomi; a ciascun tipo di atomo corrisponde un particolare elemento chimico. Gli atomi, combinandosi ed interagendo tra di loro, danno luogo a tutto il mondo che osserviamo, dalle molecole più semplici, costituite da due atomi uguali come l'ossigeno e l'azoto che costituiscono l'aria che respiriamo, a quelle più complesse, costituite da migliaia di atomi, che sono alla base della materia vivente, ai liquidi, ai cristalli e alle sostanze solide in genere. Gli atomi hanno dimensioni molto piccole, dell'ordine di 10^{-10} m (in una linea lunga 1 cm trovano posto circa 100 milioni di atomi affiancati, a contatto uno con l'altro), e per questo sono sfuggiti fino a pochi anni fa all'osservazione diretta.

1.1 Il nucleo atomico

Dal punto di vista della chimica, gli atomi sono i mattoni indivisibili di cui è costituita la materia. Tuttavia l'atomo è un sistema assai complesso, costituito da un nucleo molto piccolo, oltre diecimila volte più piccolo dell'atomo, dotato di carica elettrica positiva, e dagli elettroni che stanno intorno al nucleo, dotati di carica elettrica negativa. A loro volta i nuclei sono sistemi composti da particelle più piccole, i protoni e i neutroni. Tutti i protoni e tutti i neutroni sono uguali tra di loro; inoltre, i neutroni ed i protoni, ad eccezione della carica elettrica, hanno proprietà (massa, forze di interazione, ecc.) simili, per cui, nel loro insieme, vengono chiamati *nucleoni*. I protoni sono particelle dotate di carica elettrica positiva. Le varie specie atomiche si distinguono tra di loro per il numero Z di protoni, che prende il nome di *numero atomico*: in altre parole, gli elementi chimici si distinguono per il loro numero atomico: il più leggero è l'idrogeno, con un solo protone ($Z = 1$); i più pesanti sono gli elementi transuranici, che non esistono in natura ma che sono stati prodotti artificialmente in laboratorio facendo collidere, e quindi unire, due atomi più leggeri. I neutroni sono particelle simili ai protoni ma elettricamente neutre; il loro numero N è circa uguale a Z ; essi contribuiscono alla stabilità del nucleo atomico. Infatti, tra i protoni carichi positivamente si esercita una forza di repulsione elettrostatica molto intensa; per tenere insieme i nuclei è necessaria

la presenza dei neutroni e che tra i vari nucleoni si eserciti una forza attrattiva, più intensa di quella repulsiva elettrostatica: questa forza, chiamata *forza forte*, si esercita in uguale misura tra tutti i nucleoni, cioè tra protone-protone, tra protone-neutrone e tra neutrone-neutrone. Il numero totale di nucleoni (somma del numero atomico Z e del numero N di neutroni) prende il nome di *numero di massa* dell'atomo ed è contraddistinto dal simbolo A : $A = Z + N$. Osserviamo che il prodotto del numero di massa di un atomo per la massa di ciascun nucleone dà la massa dell'atomo stesso, essendo trascurabile la massa degli elettroni.

Vi sono nuclei atomici che hanno lo stesso numero atomico Z , ma differiscono per il numero N di neutroni e quindi per il numero di massa. Questi atomi diversi si chiamano *isotopi*: hanno tutti le stesse proprietà chimiche (determinate da Z), per cui in un composto non si è in grado di distinguerli, ma hanno un peso atomico diverso. Molti isotopi hanno nuclei stabili (così si sono formati con la nascita dell'Universo e tali sono rimasti fino ad oggi), altri sono instabili, cioè decadono con emissione di radiazione alfa o beta o gamma¹, trasformandosi in nuclei più leggeri corrispondenti ad altri elementi chimici. Per esempio, esistono tre isotopi del carbonio ($Z=6$) corrispondenti a numero di massa $A=12, 13$ e 14 rispettivamente (il loro simbolo è: ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C). Di questi tre, il ^{12}C e il ^{13}C sono isotopi stabili del carbonio, mentre il ^{14}C decade in ^{14}N con emissione di raggi β e γ . Oltre ad alcuni isotopi dei nuclei leggeri, anche i nuclei più pesanti sono instabili e decadono frantumandosi in nuclei più leggeri con emissione di radiazione alfa, beta o gamma e sviluppo di quantità notevoli di energia. Il caso più noto è quello dell'uranio, numero di massa $A=238$, che decade in torio con emissione di una particella alfa, corrispondente ad un atomo di elio:



Per i nuclei stabili, si definisce *abbondanza isotopica* la quantità relativa di un isotopo presente in un campione rappresentativo dell'elemento allo stato naturale. Per esempio, le abbondanze isotopiche del ^{12}C e del ^{13}C sono circa il 99% e l'1%, rispettivamente. L'abbondanza isotopica può dipendere dal giacimento minerario da cui si estrae il minerale contenente l'elemento in esame, a causa della sua storia passata.

Per i nuclei radioattivi si definisce la probabilità λ per unità di tempo che il nucleo decada. Questo significa che, se ad un certo istante si hanno \mathcal{N} nuclei radioattivi, ogni secondo ne decadono $\lambda\mathcal{N}$. Da qui si deduce che, data una quantità iniziale \mathcal{N}_0 di nuclei radioattivi, col passare del tempo il numero di nuclei non decaduti diminuisce esponenzialmente secondo l'espressione:

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{N}_0 e^{(-\lambda t)}. \quad (1.2)$$

graficata nella figura 1.1. Si definisce *tempo di dimezzamento*, indicato con $T_{1/2}$, il tempo necessario affinché una popolazione \mathcal{N}_0 iniziale di nuclei radioattivi si riduca a metà; dall'equazione 1.2 si ha che $T_{1/2} = \ln 2/\lambda = 0.693/\lambda$. Conoscere i valori dei tempi di dimezzamento è molto importante perché, come si vedrà in seguito, ci consentono di datare reperti archeologici di origine organica o addirittura rocce o minerali. I valori dei tempi di dimezzamento dei vari isotopi radioattivi hanno una variabilità notevole, andando da pochi decimi di secondo a miliardi di anni.

¹La radiazione alfa è formata da particelle α , cioè nuclei di atomi di elio, la radiazione β è costituita da elettroni, la radiazione gamma è costituita da fotoni di alta energia (raggi X o raggi γ). Le particelle β e i fotoni γ percorrono in aria, prima di interagire, distanze dell'ordine delle decine di centimetri e del metro rispettivamente, le particelle α invece pochi millimetri.

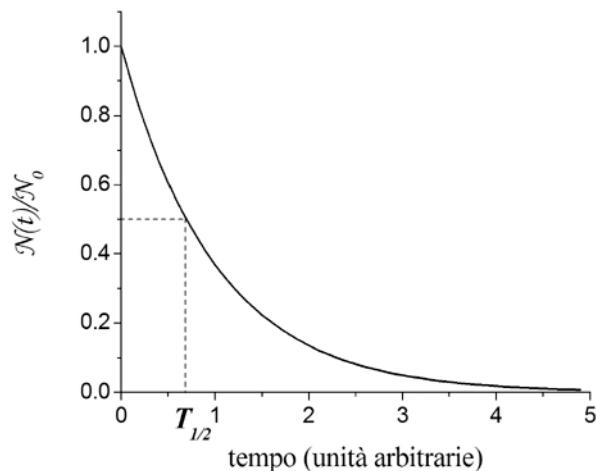


Figura 1.1: Andamento del numero di atomi radioattivi presenti in certo campione in funzione del tempo.

1.2 Gli elettroni

Attorno ai nuclei vi sono gli elettroni, la cui massa è circa 2000 volte minore di quella dei protoni. La carica elettrica di un elettrone è esattamente uguale, ma di segno opposto, a quella di un protone; in un atomo di numero atomico Z vi sono Z elettroni. Gli elettroni sono tenuti nell'atomo dall'attrazione elettrostatica con il nucleo e sono responsabili delle proprietà fisiche e chimiche degli atomi. E' sulla base di come si dispongono intorno al nucleo che si può spiegare la tabella periodica degli elementi, in cui gli elementi chimici sono disposti secondo alcune regolarità nel loro comportamento chimico ed in base al loro numero atomico, proposta dal chimico russo D. I. Mendeleev nel 1869.

Per capire la struttura elettronica degli atomi occorre fare un notevole salto sul modo di concepire come è fatta la materia microscopica, salto che ci porta dai concetti della fisica classica a quelli della fisica quantistica, sviluppati nei prossimi due capitoli.

Capitolo 2

Fisica classica e onde elettromagnetiche

2.1 La fisica classica

Le leggi della fisica classica sono state il frutto di studi sperimentali, completati dai modelli teorici e matematici, svolti essenzialmente dal XVII al XIX secolo. E' impossibile elencare i numerosissimi artefici di questa grandiosa opera, che ci consente di comprendere e predire quanto avviene nel nostro mondo a livello macroscopico. Tanto per fare un esempio, cambiamenti insoliti nell'orbita del pianeta Urano, l'ultimo del sistema solare conosciuto all'inizio del XIX secolo, non potevano essere spiegati considerando solo l'influenza di Giove e Saturno, i pianeti più grandi e più vicini ad Urano. Mediante calcoli basati sulle leggi della meccanica classica applicati alle anomalie riscontrate nel moto di Urano, l'astronomo francese U. Le Verrier ha predetto l'esistenza di un altro pianeta nel sistema solare, di cui ha calcolato la massa, la distanza dal sole e la posizione nel cielo. Egli ha comunicato per lettera questa informazione all'astronomo tedesco J. G. Galle, il quale, insieme al suo assistente H. L. d'Arrest, ha puntato il telescopio dell'Osservatorio astronomico di Berlino nella direzione indicata: la sera del 23 settembre 1846 il nuovo pianeta è stato individuato entro appena un grado dal punto previsto. Le equazioni di Maxwell costituiscono la sintesi delle leggi dell'elettromagnetismo, frutto di decenni di lavoro da parte degli scienziati. Partendo dalle equazioni di Maxwell è possibile sviluppare la teoria delle onde elettromagnetiche, che si propagano anche nel vuoto senza bisogno di "fluidi" speciali, che trasportano energia, e che si manifestano in maniera molto diversa a seconda che si tratti di onde radio, di luce visibile o di raggi X.

I successi della fisica classica nello spiegare i fenomeni a livello macroscopico e le sue molteplici applicazioni alla tecnica sviluppata nel XIX secolo, sembrano avere reso questa materia un mondo ben chiarito ed indiscutibile. Tuttavia vedremo tra poco che, quando passiamo al mondo microscopico, i modelli e le teorie della fisica classica non valgono più, ma sarà necessario ricorrere ad una nuova teoria e nuovi modelli.

A mio avviso, i concetti fondamentali su cui si basa la fisica classica sono sostanzialmente due: i) la continuità della materia: nelle sue varie forme, la materia è un sistema continuo, divisibile quanto ci piace; ciò è vero per la massa del corpo, per il suo volume, per la carica elettrica, per le quantità di energia che può scambiare, ecc. Questo aspetto ci consente di applicare alla fisica vari

concetti della matematica ed i metodi dell'analisi, che sfociano nel calcolo differenziale ed in quello integrale; ii) la fisica classica è deterministica: per esempio, conoscendo le condizioni del moto di un corpo (posizione e velocità) ad un certo istante e le forze cui il corpo è sottoposto durante il suo moto, si è in grado di calcolare esattamente come il corpo si muoverà in qualsiasi altro istante: traiettoria, posizione e velocità.

Il comportamento delle onde luminose e fenomeni tipo riflessione, rifrazione, dispersione della luce attraverso un prisma, erano ben noti da diversi secoli e, applicando le leggi dell'ottica, sono stati progettati e realizzati strumenti ottici sempre più sofisticati, dai microscopi ai telescopi. Tuttavia vi è stato un lungo dibattito tra gli scienziati sulla natura della luce: corpuscoli che viaggiano con una velocità elevatissima, diversa da un mezzo all'altro, e che subiscono urti elastici quando giungono su una superficie speculare, come suggerito da Newton, oppure onde, come quelle che si vedono sulla superficie dell'acqua, che si propagano in un mezzo di cui non ci accorgiamo, chiamato "etere", come suggerito da Huygens? Solo le teorie matematiche e gli esperimenti di Fresnel sull'interferenza delle onde luminose e quelle sulla diffrazione da una fenditura, da parte di Fresnel e di Fraunhofer, hanno dimostrato in modo inequivocabile la natura ondulatoria della luce. Come detto sopra, dalle equazioni di Maxwell è possibile derivare l'equazione delle onde per il campo elettromagnetico, che conferma dal punto di vista teorico la natura ondulatoria della luce e rende inutile introdurre l'etere, come dimostrato dall'esperimento di Michelson-Morely nel 1881.

2.2 Le onde piane

I fenomeni citati sopra dell'interferenza e della diffrazione delle onde sono estremamente generali e si presentano in qualsiasi tipo di perturbazione che si propaga sotto forma di onde, dalle onde radio ai raggi X, dalle onde acustiche alle onde sismiche e a quelle che si formano sulla superficie dell'acqua. Pertanto daremo alcuni accenni a questi fenomeni, con un minimo di uso della matematica.

Un'onda piana sinusoidale, che si propaga nella direzione di un asse x crescente, è rappresentata dall'equazione:

$$A(x, t) = A_0 \cos(kx - \omega t) \quad (2.1)$$

$A(x, t)$ indica la grandezza che si propaga come onda; la figura 2.1 mostra ad un certo istante come varia A nello spazio: abbiamo fatto una "fotografia" istantanea dell'onda. A_0 è l'ampiezza dell'onda e rappresenta l'intensità massima del campo elettrico o del campo magnetico trasportati dall'onda

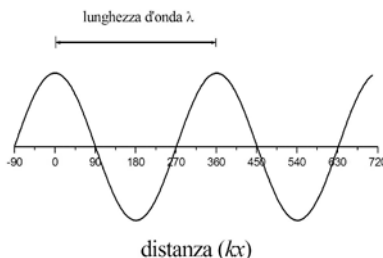


Figura 2.1: Andamento di $A(x)$ ad un certo istante.

elettromagnetica; nel caso di onde sulla superficie dell'acqua rappresenta di quanto l'acqua si alza o si abbassa rispetto alla superficie a riposo. La *lunghezza d'onda* λ dell'onda piana è la distanza tra due massimi successivi della figura 2.1. Lo stesso grafico della figura 2.1 rappresenta anche come varia nel tempo la grandezza $A(x, t)$ se osserviamo l'onda stando fermi (cioè vediamo andare su e giù un galleggiante sulla superficie dell'acqua); il tempo T trascorso affinché due massimi successivi ci raggiungano prende il nome di *periodo*. L'inverso del periodo è la frequenza $\nu = 1/T$, che indica il numero di oscillazioni al secondo osservate, cioè quante volte in un secondo l'onda va su e giù. La frequenza si misura in s^{-1} e l'unità si chiama Hertz (Hz). La velocità c dell'onda è data dalla relazione

$$c = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu. \quad (2.2)$$

La velocità delle onde elettromagnetiche nel vuoto (o nell'aria) vale $c = 3 \cdot 10^8$ m/s (trecento milioni di metri al secondo). Un'applicazione numerica dell'equazione 2.2 alle onde radio associate alle stazioni che comunemente si ascoltano in banda MF, e che hanno una frequenza di circa 100 MHz ($=10^8$ Hz, cento milioni di Hz), mostra che hanno una lunghezza d'onda di $\lambda = 3$ m. Viceversa, la luce visibile corrispondente al verde ha una lunghezza d'onda di circa $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$ e, di conseguenza, una frequenza pari a $\nu = 6 \cdot 10^{14}$ Hz. Nell'equazione 2.1 le due costanti k e ω valgono $k = 2\pi/\lambda$ e $\omega = 2\pi\nu$, e sono chiamate *numero d'onda* e *pulsazione*, rispettivamente.

2.3 Interferenza e diffrazione

Se due onde piane $A_1(x, t)$ e $A_2(x, t)$ si incontrano in una certa regione dello spazio, l'onda risultante è la somma delle due onde: $A(x, t) = A_1(x, t) + A_2(x, t)$. È particolarmente importante ed interessante il caso in cui esse abbiano uguale frequenza. Se nel punto di osservazione giungono sempre in fase (figura 2.2a), l'ampiezza totale dell'onda risultante è rafforzata; se invece giungono sempre in controfase (figura 2.2b), le due ampiezze si sottraggono e l'onda risultante si annulla. Questo fenomeno prende il nome di *interferenza* e si può osservare facendo passare un fascio di luce monocromatico (di lunghezza d'onda precisa) attraverso due fenditure sottili in modo da generare due onde sferiche *coerenti* (cioè sempre in fase tra di loro); su uno schermo posto molto distante

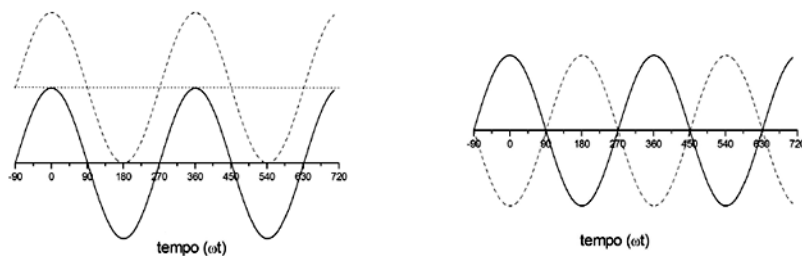


Figura 2.2: Sinistra: Due onde giungono in fase nello stesso punto. Destra: due onde giungono in opposizione di fase nello stesso punto.

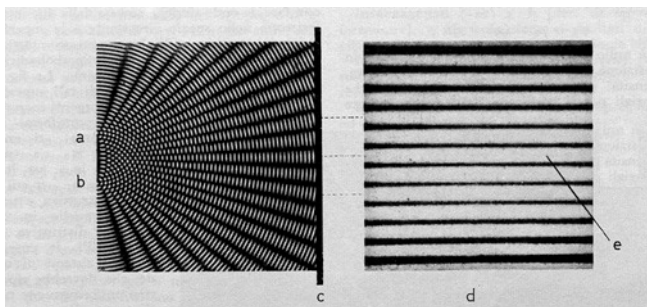


Figura 2.3: Interferenza tra due onde coerenti e in fase, uscenti da due fenditure parallele vicine *a* e *b*; *c* schermo; *d* aspetto delle frange di interferenza che si formano sullo schermo.

dalle fenditure si osserva una serie di macchie luminose e di zone d'ombra che si alternano come in figura 2.3.

La diffrazione (da una singola fenditura) è un altro fenomeno caratteristico delle onde quando la dimensione dell'ostacolo (per esempio una fenditura stretta e sottile) è confrontabile con la lunghezza d'onda dell'onda. Illuminando una sottile fenditura verticale con un laser, per esempio di quelli usati come puntatore, è possibile osservare su uno schermo distante una singola e ben definita macchia luminosa, corrispondente al fascetto laser, se la fenditura è molto larga (per esempio, circa due millimetri). Quando si restringe la fenditura, si può osservare sullo schermo, come mostrato nella figura 2.4, che la piccola macchia luminosa iniziale si allarga e che, lateralmente, compaiono anche altre macchie luminose meno intense. Tanto più stretta è la fenditura, tanto più si allargano sia la macchia centrale che quelle laterali.

L'interferenza e la diffrazione sono fenomeni tipici delle propagazione delle onde e si possono

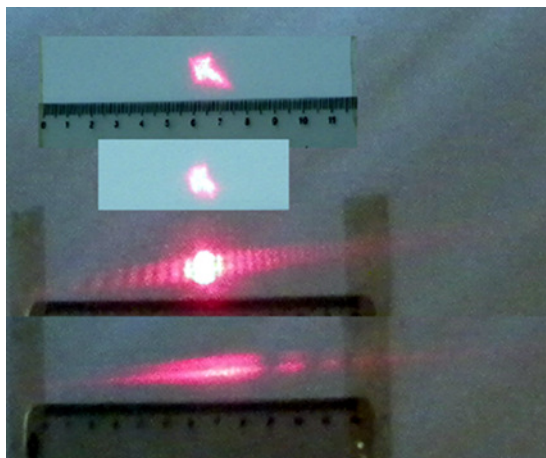


Figura 2.4: Figura di diffrazione di un laser di puntamento da parte di una fenditura verticale lunga e stretta. Larghezza della fenditura: dall'alto verso il basso, 2 mm; 0.3 mm; 0.1 mm; 0.05 mm.

osservare non solo con la luce visibile, ma con tutte le onde elettromagnetiche dalle radio-onde ai raggi X, con le onde sonore o con quelle che si formano sulla superficie dell'acqua.

In conclusione, alla fine del XIX secolo, la teoria ondulatoria della luce e delle onde elettromagnetiche era ben consolidata. Tuttavia, alcuni fenomeni studiati a fondo sperimentalmente solo da poco non trovavano una giustificazione in questo modello; uno di questi era lo spettro di emissione del corpo nero, un altro l'effetto fotoelettrico. Esaminiamo quest'ultimo in dettaglio nel prossimo capitolo.

Capitolo 3

Dalla fisica classica alla fisica quantistica: l'effetto fotoelettrico

In un metallo gli elettroni sono liberi di muoversi al suo interno, ma non possono uscirne se non acquisendo sufficiente energia (figura 3.1). Essi si comportano come delle palline contenute all'interno di una scatola: per far uscire delle palline dalla scatola devo fornire loro l'energia necessaria per scavalcare la parete; ciò può essere fatto scuotendo violentemente la scatola, oppure colpendo le palline con dei proiettili opportuni mandati dall'esterno. Analogamente vale per gli elettroni del metallo: scaldando il metallo, gli elettroni e gli atomi che costituiscono il metallo si agitano sempre di più e qualche elettrone riesce ad acquisire l'energia necessaria per uscire dal metallo (effetto termoelettrico, usato per esempio per generare fasci di elettroni nei vecchi cinescopi dei televisori o dei calcolatori). Un altro metodo è quello di fornire loro l'energia necessaria

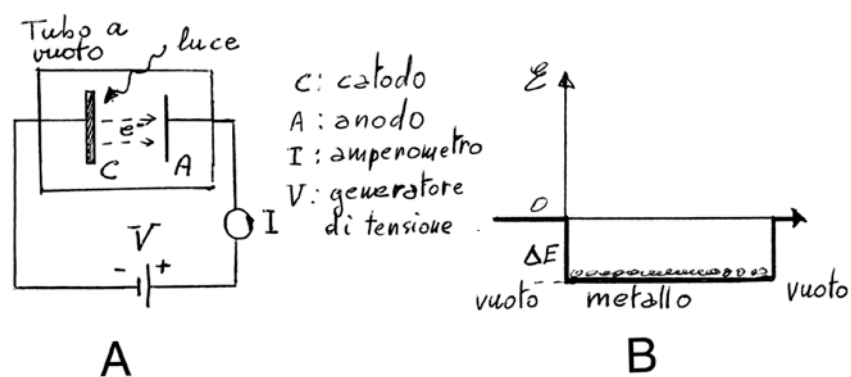


Figura 3.1: A) Schema di un esperimento di effetto fotoelettrico; B) schema energetico degli elettroni in un metallo.

per uscire facendogliela assorbire da un fascio luminoso di lunghezza d'onda nota e di sufficiente intensità. Secondo lo schema classico, ci si aspetterebbe che il numero di elettroni che lasciano il metallo non dipende dalla lunghezza d'onda usata per fornire loro energia, mentre il loro numero aumenta al crescere dell'intensità dell'onda, purché questa superi il valore minimo necessario per far uscire gli elettroni. C'è quindi una soglia nell'intensità dell'onda, al di sopra della quale si avrebbe emissione di elettroni, come mostrato nella figura 3.2C. I risultati sperimentali sono stati ben diversi (figura 3.2D): si osserva emissione di elettroni solo se la radiazione incidente ha frequenza opportuna, maggiore o uguale ad un valore ben preciso, che dipende dal metallo esaminato; a frequenze più basse non si ha emissione di elettroni anche aumentando moltissimo l'intensità della luce. Nell'esperimento schematicizzato nella figura 3.1A si osservano i seguenti fatti: i) la corrente I è diversa da zero anche quando $V = 0$; ii) la corrente I satura a un valore massimo, oltre il quale non si riesce ad andare, neanche aumentando V ; iii) esiste un valore di V negativo in corrispondenza del quale I va a zero; iv) mantenendo la frequenza della luce costante ed aumentando l'intensità della luce, la corrente I satura ad un valore più alto.

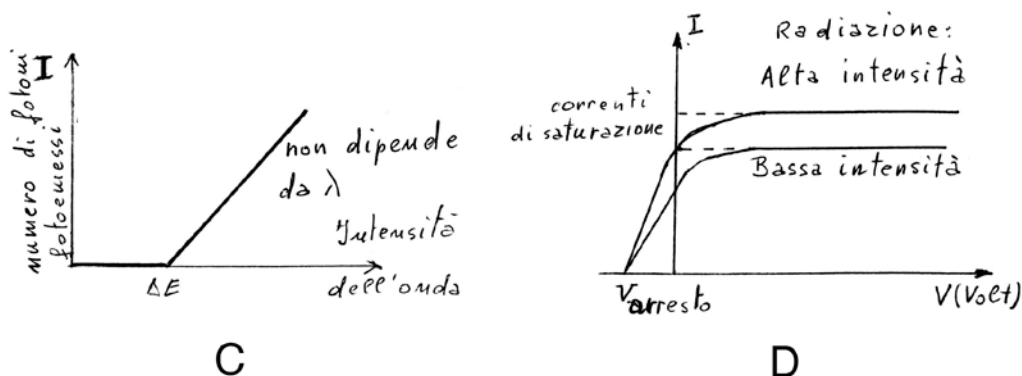


Figura 3.2: C) Risultato sperimentale atteso secondo la fisica classica; D) Risultato sperimentale osservato.

La spiegazione dell'effetto fotoelettrico è stata fornita da A. Einstein nel 1905 (e per questa sua spiegazione ha ricevuto il premio Nobel per la fisica!). Einstein ha postulato che un fascio di luce sia costituito da un pacchetto di particelle chiamate *fotoni* o *quanti di luce*. Ciascun fotone è un corpuscolo privo di massa, che si muove alla velocità della luce, e che trasporta energia. Seguendo un'idea di Plank, Einstein afferma che l'energia trasportata da ciascun fotone è data da: $\mathcal{E} = h\nu$, dove $h = 4.14 \cdot 10^{-15}$ eV/s è la costante di Plank e ν è la frequenza dell'onda. L'energia totale trasportata dal fascio di luce¹ è data dall'energia del singolo fotone per il numero di fotoni di cui è formato il fascio. In questo modello corpuscolare i fotoni che incidono sulla superficie di un metallo si comportano come dei proiettili: un fotone può cedere tutta la propria energia ad un elettrone; il fotone scompare (il fascio di luce si attenua) mentre, se l'energia acquisita dall'elettrone è sufficiente,

¹Quasi sempre useremo indifferentemente i due termini *energia* ed *intensità* di un fascio luminoso, come se fossero sinonimi. In realtà l'intensità di un'onda elettromagnetica è definita come l'energia che nell'unità di tempo attraversa una superficie unitaria perpendicolare alla propagazione dell'onda.

questo potrebbe uscire dal metallo. Questo modello spiega tutte le osservazioni sperimentali viste sopra, in particolare la presenza di una soglia nell'effetto fotoelettrico in funzione della frequenza della radiazione luminosa e non in funzione della sua intensità.

L'aspetto corpuscolare delle onde elettromagnetiche è stato ulteriormente evidenziato dagli esperimenti di diffusione dei raggi X da parte di un bersaglio di grafite (carbonio) svolti per primo da Compton nel 1923, che dimostrò che i fotoni non solo hanno energia $\mathcal{E} = h\nu$, ma anche quantità di moto $p = h/\lambda$, comportandosi come particelle.

La struttura dell'atomo stesso e la sua stabilità sono diventate un vero problema insolubile per la fisica classica. Poiché la forza di attrazione elettrostatica (forza di Coulomb) tra gli elettroni ed il nucleo ha la stessa espressione matematica della forza gravitazionale che tiene uniti i pianeti al sole, tra il sistema solare e l'atomo deve esistere una completa analogia: pertanto, classicamente possiamo considerare gli atomi come piccolissimi sistemi planetari costituiti dal nucleo carico positivamente e dagli elettroni, visti come particelle, che ruotano intorno al nucleo in orbite ellittiche. Tuttavia un elettrone che ruota intorno al nucleo perde energia emettendo radiazione elettromagnetica ed in un tempo molto breve cadrebbe sul nucleo: secondo la fisica classica l'atomo è un sistema instabile e non potrebbe esistere! Un secondo problema irrisolvibile classicamente è il fatto sperimentale che gli atomi emettono (o assorbono) radiazione elettromagnetica in quantità discrete. La luce emessa da una fiamma al sodio è di colore giallo; se scomponiamo questa luce con uno spettrometro, ci accorgiamo che tutta l'intensità è emessa in due righe molto vicine di lunghezza d'onda $\lambda \simeq 589.6$ nm corrispondente alla regione gialla dello spettro visibile. Ogni atomo emette un suo spettro a righe caratteristico; nella figura 3.3 è mostrato lo spettro di emissione di una lampada a vapori di mercurio (lampada UVA). L'emissione o l'assorbimento della luce da parte di

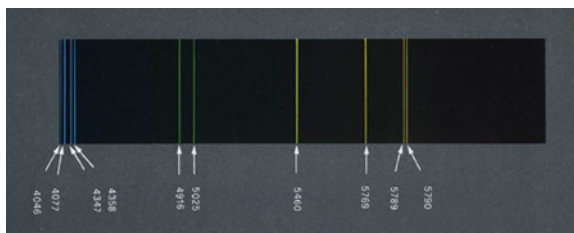


Figura 3.3: Spettro di emissione nel visibile di una lampada a vapori di mercurio a bassa pressione. Sono indicate le lunghezze d'onda in Å delle righe emesse

un atomo coinvolge i suoi elettroni. Classicamente gli scambi di energia possono assumere qualsiasi valore e non soltanto un piccolo insieme di valori discreti.

Tutte queste osservazioni mostrano che la fisica classica, che descrive in modo mirabile il mondo macroscopico che ci circonda e che costituisce la nostra esperienza quotidiana, non può essere applicata ai fenomeni in cui interviene il mondo microscopico (elettroni, atomi ...). Occorre trovare una nuova formulazione teorica con cui descrivere il mondo microscopico e che non si basi su dei postulati introdotti ad hoc per forzare i risultati della fisica classica, come ha fatto Bohr nello sviluppare un modello quantistico dell'atomo di idrogeno.

Capitolo 4

Concetti di meccanica ondulatoria e l'atomo di idrogeno

4.1 Il concetto di quantizzazione

Con la teoria di Plank per lo spettro del corpo nero e quella di Einstein dell'effetto fotoelettrico anche l'energia trasportata da un'onda elettromagnetica viene quantizzata. Che cosa significa questo termine? Come già detto sopra, nella fisica classica tutte le grandezze fisiche possono assumere un insieme continuo di valori, da infinitamente piccoli ad infinitamente grandi. Questa è la nostra esperienza quotidiana. Per esempio, possiamo versare quanta acqua desideriamo in un bicchiere.

Tuttavia, nel discutere le molecole e gli atomi, ci siamo resi conto che la materia, a livello microscopico, non è più una grandezza continua: i protoni, i neutroni, gli elettroni sono particelle che possiamo pensare indivisibili ai fini del discorso successivo¹. La presenza di queste particelle indivisibili indica anche che la massa di un corpo è la somma delle masse di tutte queste particelle; il volume di un corpo è la somma dei volumi dei singoli atomi o molecole, che la carica elettrica è la somma delle loro cariche. L'energia di un'onda elettromagnetica è la somma delle energie quantizzate dei singoli fotoni; diminuire l'intensità dell'onda significa ridurre il numero di fotoni di cui è costituita: per onde molto deboli, si può arrivare alla condizione che sono formate da pochi, al limite un singolo fotone. Ciascuna di tutte queste quantità può variare in maniera discreta, cioè di quantità minime ben precise. La quantità elementare associata a ciascuna grandezza prende il nome di *quanto*. Val la pena osservare che nella nostra vita quotidiana siamo abituati a trattare con grandezze quantizzate, per esempio la valuta monetaria, il cui quanto in Europa è il cent d'euro: ogni somma trattata è un multiplo intero di cent.

Come si vede, il mondo microscopico risulta totalmente "quantizzato". E' possibile costruire un

¹In realtà i fisici hanno scoperto un mondo vastissimo di particelle subatomiche, dotate di massa e di carica elettrica, mediante esperimenti in cui fanno collidere tra di loro queste particelle dotate di energia sempre più elevata. Tuttavia, le particelle subatomiche o hanno una vita media molto breve oppure non possono esistere isolatamente ma solo in gruppi di più particelle che, nel loro insieme, danno luogo, per esempio, ai protoni ed ai neutroni.

modello teorico dell'atomo che fornisca la quantizzazione dell'energia degli elettroni senza ricorrere a delle ipotesi ad hoc?

Nel 1924 il fisico francese Louis de Broglie ebbe una fondamentale intuizione, che costituisce il primo passo verso la nuova teoria fisica del mondo microscopico: se la luce ha il doppio aspetto corpuscolare nei fenomeni che riguardano i processi atomici di assorbimento, emissione e diffusione, e ondulatorio nei fenomeni di interazione con sistemi macroscopici, perché non può avvenire la stessa cosa anche per le particelle? In altre parole, possiamo pensare ad una particella in moto come ad un'onda di materia, che trasferisce energia e quantità di moto? de Broglie suggerì di usare le stesse relazioni trovate per i fotoni che legano quantità di moto con la lunghezza d'onda e l'energia con la frequenza anche ad una onda-particella dotata di quantità di moto p ed energia E :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{lunghezza d'onda di de Broglie,} \quad (4.1)$$

cui corrisponde la frequenza:

$$\nu = \frac{E}{h}. \quad (4.2)$$

In questo contesto si parla di onde di materia associate ad una certa particella. L'ipotesi di de Broglie fu confermata da un esperimento eseguito da Davisson e Germer nel 1927, che hanno mostrato la diffrazione di un fascio di elettroni da parte di un cristallo, alla stessa maniera della diffrazione di un fascio di raggi X.

Nella seconda metà degli anni venti vengono poste le basi teoriche della meccanica quantistica ad opera di numerosi fisici, tra cui ricordiamo de Broglie, Schrödinger, Pauli, Heisenberg, Dirac, ecc. con formalismi a volte diversi, ma con principi equivalenti. Seguiremo qui di seguito i concetti e il formalismo introdotti da Schrödinger nel 1926. Lo stato fisico di una particella (o di un sistema di particelle)³ è descritto da una funzione, che prende il nome di *funzione d'onda* del sistema considerato, che dipende dalla posizione (x, y, z) delle singole particelle e dal tempo t , indicata da:

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots, z_1, z_2, \dots, t). \quad (4.3)$$

(i pedici 1,2,... indicano le diverse particelle presenti nel sistema)

La funzione d'onda ha il significato che il prodotto:

$$|\Psi|^2 d\tau \quad (4.4)$$

fornisce la probabilità di trovare al tempo t il sistema fisico in questione entro l'elemento infinitesimo di volume $d\tau$. Questa interpretazione della funzione d'onda modifica completamente uno dei principi della meccanica classica: la meccanica ondulatoria non è più deterministica, ma diviene probabilistica: non si può più dire che la particella si trova nel punto P, ma si può dire che la particella è contenuta in un volume $d\tau$ centrato intorno a P con una probabilità pari a $|\Psi|^2 d\tau$. Per una particella libera di muoversi nello spazio lungo una certa direzione la funzione d'onda sarà equivalente a quella di un'onda piana, cioè è rappresentata dall'equazione 2.1. Per questa particella noi conosciamo esattamente la lunghezza d'onda, e quindi la sua quantità di moto; tuttavia la

²La quantità di moto di una particella è il prodotto della sua massa per la sua velocità $p = mv$.

³Per *stato fisico* si intende quell'insieme di informazioni che caratterizzano il moto del sistema: posizione, velocità, energia, momento angolare,... delle particelle che compongono il sistema, grandezze fisiche che in linea di principio possono essere misurate.

quantità $|\Psi|^2 d\tau$ assume lo stesso valore in tutti i punti dello spazio: in altre parole non sappiamo dove si trova la particella. Questa osservazione ci conduce ad un altro aspetto della meccanica quantistica: il *principio di indeterminazione* introdotto da Heisenberg. Vi sono coppie di variabili (posizione x lungo un asse e componente della quantità di moto p_x lungo questo asse; energia e tempo;...) tra le quali esiste la relazione:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (4.5)$$

dove Δx e Δp_x rappresentano la precisione con cui si possono misurare queste grandezze. Secondo la meccanica quantistica risulta impossibile determinare contemporaneamente con precisione assoluta (cioè con incertezza nulla) la posizione e la quantità di moto di una particella.

Vi sono altri aspetti formali della meccanica quantistica che, per semplicità di questa trattazione, sorvoliamo. In particolare, la funzione d'onda Ψ si calcola risolvendo un'equazione differenziale, nota come equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (4.6)$$

dove H è l'operatore hamiltoniano, che è l'operatore quantistico associato all'energia classica totale del sistema in esame. Vi sono varie regole che consentono di passare dall'espressione classica dell'energia all'operatore hamiltoniano differenziale necessario per risolvere i problemi in meccanica quantistica, regole che non approfondiamo in questa sede. Nel caso in cui l'energia del sistema non dipenda dal tempo, l'equazione 4.6 si semplifica, perché in Ψ possiamo separare la parte che dipende dal tempo da quella che dipende dalle coordinate spaziali:

$$\Psi = \psi(x, y, z) e^{-iEt/\hbar}, \quad (4.7)$$

dove $\psi(x, y, z)$ è funzione delle sole coordinate spaziali ed è soluzione dell'equazione agli autovalori

$$H\psi = E\psi. \quad (4.8)$$

E è l'energia totale, che non dipende dal tempo, del sistema fisico in esame descritto dalla funzione d'onda ψ . L'equazione 4.8 è fondamentale per la meccanica quantistica: essa consente di determinare i valori dell'energia E del sistema. Questi possono assumere un insieme discreto di valori, gli *autovalori*, a ciascuno dei quali corrispondono una o più funzioni ψ , le *autofunzioni*, che descrivono i corrispondenti stati fisici. Siccome le autofunzioni ψ non dipendono dal tempo, esse descrivono degli stati stabili del sistema.

4.2 L'atomo d'idrogeno

L'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno ha alcune caratteristiche che dipendono dall'espressione classica dell'energia potenziale dell'elettrone, che è un termine dell'hamiltoniana H :

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (4.9)$$

ha simmetria sferica e dipende solo dalla distanza r dell'elettrone dal nucleo. Questo ci consente di risolvere l'equazione di Schrödinger usando un sistema di coordinate polari, rappresentate nella figura 4.1. Poiché l'equazione di Schrödinger non dipende dalle variabili angolari ma solo dalla

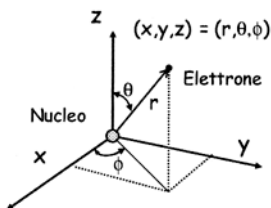


Figura 4.1: Coordinate polari sferiche per l'atomo di idrogeno.

distanza r dell'elettrone dal nucleo, possiamo riscrivere la funzione d'onda per l'elettrone come prodotto di due funzioni d'onda, una dipendente solo da r e l'altra dalle coordinate angolari:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.10)$$

dove i pedici n, l, m sono numeri interi il cui significato ed uso verrà esaminato più avanti. La funzione $R_{n,l}(r)$ è la parte radiale della funzione d'onda e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ è la parte angolare della funzione d'onda. Esse sono soluzioni di due distinte equazioni differenziali, ottenute dall'equazione di Schrödinger per separazione della parte radiale da quella angolare.

Risolviendo l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno (e per atomi idrogenoidi con carica del nucleo $+Ze$) si ottengono gli autovalori dell'energia:

$$E_n = -13.6Z^2 \frac{1}{n^2} \text{ eV, con } n = 1, 2, 3, \dots \text{ numero intero} \quad (4.11)$$

che rappresentano tutti e soli i valori possibili dell'energia degli stati legati elettrone-nucleo. Il numero intero n prende il nome di *numero quantico principale* e serve per distinguere tutti i valori permessi dell'energia. A ciascun valore dell'energia corrisponde una o più funzioni d'onda del tipo dato dalla 4.10. Quando per uno stesso autovalore dell'energia troviamo più di una autofunzione, diremo che il livello energetico è degenere; ciascuna autofunzione rappresenta uno stato fisico diverso per l'atomo. Il numero di stati diversi associati allo stesso autovalore dell'energia ci dà il grado di degenerazione del livello.

Risolviendo la parte angolare dell'equazione di Schrödinger dell'atomo di idrogeno, si trova che la funzione $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ dipende da due numeri quantici interi nuovi, l ed m . l ha il significato di momento angolare dell'elettrone (classicamente è un vettore associato al fatto che l'elettrone ruota intorno al nucleo in orbite circolari) ed m rappresenta la componente del momento angolare lungo l'asse z e viene comunemente chiamato numero quantico magnetico. I due numeri quantici l ed m non possono assumere tutti i valori interi possibili, come si è trovato per n , ma sono limitati ai seguenti valori: l assume tutti i valori interi compresi tra 0 e $n - 1$:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1; \quad (4.12)$$

m assume tutti i valori interi compresi tra $-l$ e $+l$:

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l. \quad (4.13)$$

Pertanto, dato un autovalore dell'energia corrispondente al numero quantico principale n , si possono avere n stati diversi che differiscono per il valore di l e, per ciascun valore di l , si possono

Tabella 4.1: Classificazione degli stati elettronici $n=1, 2, 3$ per l'atomo di idrogeno.

n	l	m	simbolo	energia (eV)
1	0	0	1s	-13,6
2	0	0	2s	-13,6/4
2	1	-1	2p ₋₁	-13,6/4
2	1	0	2p ₀	-13,6/4
2	1	+1	2p ₊₁	-13,6/4
3	0	0	3s	-13,6/9
3	1	-1	3p ₋₁	-13,6/9
3	1	0	3p ₀	-13,6/9
3	1	+1	3p ₊₁	-13,6/9
3	2	-2	3d ₋₂	-13,6/9
3	2	-1	3d ₋₁	-13,6/9
3	2	0	3d ₀	-13,6/9
3	2	+1	3d ₊₁	-13,6/9
3	2	+2	3d ₊₂	-13,6/9

avere $2l + 1$ stati diversi che differiscono per il valore di m . In definitiva, per ciascun autovalore n si hanno n^2 stati diversi, degeneri in energia.

Risolvendo la parte radiale dell'equazione di Schrödinger, si trovano le autofunzioni radiali $R_{n,l}(r)$, che dipendono dai due numeri quantici n ed l . La quantità $|R_{n,l}(r)|^2 d\tau$ dà la probabilità di trovare l'elettrone all'interno del volumetto infinitesimo $d\tau$ posto a distanza r dal nucleo. Considerando tutto il volume contenuto in un guscio sferico di spessore dr , possiamo definire la probabilità radiale $P(r)dr$ di trovare l'elettrone ad una distanza r dal nucleo come:

$$P(r)dr = 4\pi r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr \quad (4.14)$$

Questa funzione descrive la probabilità di trovare l'elettrone in un punto qualunque della crosta sferica centrata sul nucleo di raggio r e spessore dr . Nella figura 4.2 si riporta l'andamento di questa funzione calcolata per i primi tre autovalori dell'energia. Dalla figura 4.2 si può notare che:

- Gli autovalori dell'energia sono degeneri: gli stati corrispondenti sono fisicamente diversi. Come si vede, i due stati degeneri $n=2, l=0$ e $n=2, l=1$ hanno distribuzioni radiali diverse: la nuvola elettronica è diversa nei due casi.
- La distribuzione radiale presenta un massimo. Per lo stato fondamentale $n=1$ il massimo si ha in corrispondenza del valore di $r = a_0 = 0.053$ nm, cioè in corrispondenza del raggio di Bohr dell'orbita circolare descritta dall'elettrone; l'attuale interpretazione è che la probabilità di trovare l'elettrone alla distanza a_0 è massima; si può anche dire che la nuvola elettronica ha la massima densità in corrispondenza di a_0 . Vi è però una probabilità diversa da zero di trovare l'elettrone anche a distanze diverse da a_0 .
- La massima probabilità radiale di presenza dell'elettrone cresce a distanze sempre maggiori dal nucleo man mano che aumenta n . Più lo stato è eccitato più l'atomo di idrogeno è grosso.

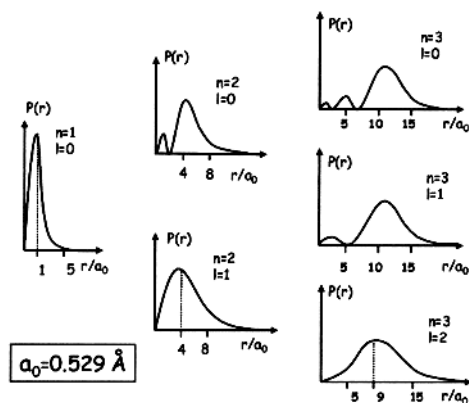


Figura 4.2: Andamento della densità radiale di presenza per l'elettrone nell'atomo di idrogeno.

- Negli atomi idrogenoidi, la posizione del massimo della funzione radiale tende a diminuire con il numero atomico Z .

La parte angolare della funzione d'onda è associata al momento angolare orbitale degli elettroni; è importante osservare che, per una funzione d'onda radiale (e quindi per un autovalore dell'energia) possiamo avere diverse funzioni d'onda angolari, che danno una direzionalità alle nuvole elettroniche, come mostrato nella figura 4.3, che rappresenta, per diversi valori di l ed m delle superfici sulle quali la funzione d'onda $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2$ è costante e che racchiuda al proprio interno una frazione pari al 90% della carica elettronica. Questa superficie rappresenta in forma grafica la funzione d'onda atomica totale e viene chiamata *orbitale atomico*. Il suo significato è molto intuitivo e sta alla base di moltissime considerazioni chimico-fisiche: un orbitale atomico fornisce la rappresentazione tridimensionale - sia in termini di distribuzione spaziale che in termini di estensione - della nuvola elettronica associata ad un certo stato quantistico.

Il modello dell'atomo di idrogeno ottenuto con la meccanica quantistica è completamente diverso da quello classico. Perde l'aspetto dinamico: all'elettrone - punto materiale che ruota intorno al nucleo viene sostituita la "nuvola elettronica" o densità di probabilità di trovare l'elettrone da qualche parte nello spazio, che è statica. Gli stati così trovati sono stati stazionari: in altre parole, l'elettrone che occupa uno di questi stati vi rimane sempre, senza perdere energia come nel modello classico. Come in tutti i fenomeni della natura che hanno una condizione di equilibrio, la configurazione di equilibrio corrisponde ad una condizione di minimo per l'energia del sistema ed il sistema ama stare in tale posizione. Anche un atomo lasciato da solo vuole rimanere nello stato di energia più bassa (stato fondamentale), corrispondente all'elettrone nello stato con $n=1$.

Solo se l'atomo è sottoposto ad una perturbazione che dipende dal tempo, come un'onda elettromagnetica o una particella carica in movimento, l'elettrone compie un salto quantico o transizione tra due stati di energia diversa. Se la perturbazione è un'onda elettromagnetica, l'elettrone assorbe un fotone dell'onda (e l'onda lo perde, diminuendo la propria intensità) e compie la transizione da uno stato di energia più bassa ad uno di energia più alta; affinché questo processo possa avvenire, si deve conservare l'energia del sistema atomo-fotone, in altre parole l'energia $h\nu$ del fotone assorbito deve essere uguale alla differenza di energia tra il livello energetico iniziale dell'elettrone

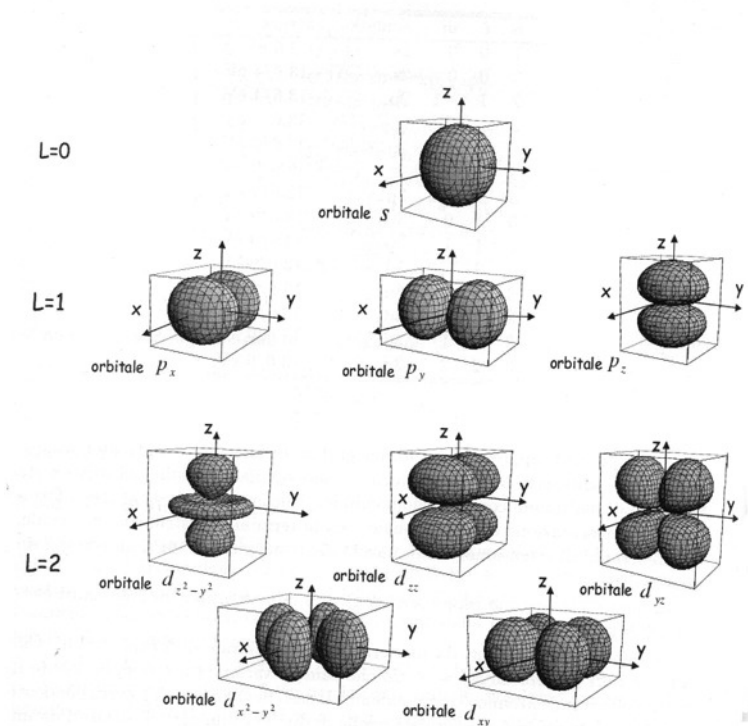


Figura 4.3: Orbitali atomici per l'atomi di idrogeno corrispondenti agli stati $l=0$, $l=1$ e $l=2$.

e quello finale:

$$h\nu = E_m - E_n = 13.6\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \text{ eV, con } m > n \text{ assorbimento; } m < n \text{ emissione} \quad (4.15)$$

Un elettrone che raggiunge uno stato eccitato non vi resta spontaneamente a lungo, ma subito si diseccita perdendo energia. Un modo di cedere energia consiste nell'emettere un fotone purché la condizione di conservazione dell'energia del sistema atomo-fotone emesso, data dall'equazione 4.15, sia rispettata. In figura 4.4 si mostrano schematicamente alcune possibili transizioni. La luce emessa o assorbita può avere solo determinati valori discreti di energia del fotone $h\nu$, e quindi solo valori discreti della lunghezza d'onda λ . Una tale lunghezza d'onda è spesso chiamata *riga* in quanto su una lastra fotografica posta in uno spettroscopio la luce emessa da un atomo si presenta come un certo numero di righe luminose; la figura 3.3 mostra lo spettro a righe emesso da vapori di mercurio. L'atomo d'idrogeno presenta dunque certe righe di assorbimento o righe di emissione caratteristiche (le due serie di righe che coinvolgono gli stessi stati hanno la stessa energia o lunghezza d'onda). L'atomo di idrogeno nello stato fondamentale può soltanto assorbire fotoni, dando luogo ad uno spettro di assorbimento dove le righe sono sempre più fitte al crescere della loro energia, fino a convergere ad un continuo quando l'energia dei fotoni supera il valore $h\nu > 13.6$ eV. In questo caso l'atomo risulta ionizzato, con l'elettrone non più legato al nucleo. Quindi la costante 13.6 eV dell'equazione 4.11 ha il significato di energia di ionizzazione dell'atomo

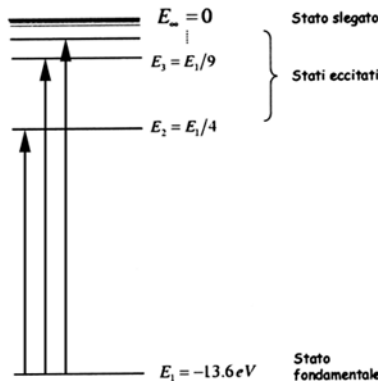


Figura 4.4: Schema di livelli energetici dell'atomo di idrogeno e alcune transizioni tra lo stato fondamentale e gli stati eccitati.

di idrogeno. Prima di concludere, bisogna osservare che ogni transizione avviene con una certa probabilità, che dipende da quanto le funzioni d'onda degli stati iniziale e finale si sovrappongono, per cui le righe spettrali hanno intensità diverse. Infine, non tutte le transizioni possibili sono permesse: vi sono cioè delle regole di selezione sulle transizioni possibili.

L'equazione 4.15, ricavata empiricamente da numerosi studiosi a cavallo del secolo XIX, spiega bene sia gli spettri di assorbimento che quelli di emissione osservati per l'atomo di idrogeno. Un risultato simile era già stato ottenuto da Bohr. E' importante rendersi conto della grossa differenza tra i due metodi. Una volta accettati i principi fondamentali della meccanica quantistica, si è ottenuta la corretta equazione per le energie degli stati elettronici senza introdurre ipotesi di quantizzazione ad hoc; inoltre la trattazione quantistica non si limita alla predizione dei livelli di energie, ma fornisce, come discusso in seguito, una completa caratterizzazione dello stato fisico in cui si trova l'elettrone attraverso il computo della sua funzione d'onda.

Il risultato espresso dall'equazione 4.11, cioè la quantizzazione dei livelli di energia dell'atomo di idrogeno, è la naturale conseguenza matematica dell'equazione di Schrödinger che sta alla base della teoria quantistica e che ha validità e applicabilità universale. I precedenti tentativi di quantizzazione introdotti da Bohr, al contrario, si basano su ipotesi fatte ad hoc, come una ricetta per spiegare gli spettri osservati, senza una giustificazione formale. Essa è valida solo per l'atomo di idrogeno e per quelli idrogenoidi e non consente la sua applicazione a sistemi più complessi come le molecole e i solidi.

Prima di concludere il discorso è necessario far presente che esiste un altro numero quantico che contraddistingue gli stati elettronici: è il momento angolare intrinseco o spin s dell'elettrone, la cui componente lungo l'asse z può assumere solo i due valori $s = +1/2$ e $s = -1/2$. Classicamente può essere interpretato come il moto di rotazione degli elettroni intorno al proprio asse, moto che può avvenire in senso orario o in senso antiorario.

L'atomo di idrogeno è il sistema più semplice, costituito dal nucleo positivo con carica $+Ze$ e da un elettrone. Tutti gli altri atomi hanno numerosi elettroni. Come si dispongono nei livelli energetici? Quali stati occupano? Innanzitutto per gli elettrone vale il *principio di Pauli*: in un

sistema con più elettroni, non vi possono essere due elettroni che abbiano tutti e quattro i numeri quantici uguali; almeno uno dei numeri quantici deve essere diverso. Inoltre vale sempre la regola che il sistema si porta nella condizione di energia minima. Nell'atomo di idrogeno il livello con energia più bassa è il livello con $n = 1$. Questo livello può ospitare due elettroni, che differiscono per lo spin. Nell'atomo di elio ($Z = 2$) i due elettroni occupano lo stato $n = 1$. Aumentando di una unità la carica del nucleo passiamo all'atomo di boro ($Z = 3$); il terzo elettrone non potrà andare nel livello più basso $n = 1$, essendo totalmente occupato dai primi due elettroni; dove quindi occupare il primo livello più alto in energia, cioè il livello $n = 2$. A causa dell'interazione con gli altri elettroni, lo stato $n = 2$, $l = 0$ ha un'energia leggermente minore di quella dello stato con $l = 1$,⁴ e quindi è occupato dal terzo elettrone. Procedendo con questo metodo, è possibile spiegare la tavola periodica degli elementi, le sue proprietà e le proprietà chimiche dei vari elementi.

4.3 Molecole, livelli vibrazionali e livelli rotazionali

Quando due atomi si avvicinano per formare la molecola, gli elettroni presenti sui due atomi risentono dell'interazione con i due nuclei e con gli altri elettroni. In maniera approssimata possiamo dire che le funzioni d'onda atomiche si sovrappongono in parte e che la funzione d'onda dello stato elettronico della molecola posso ottenerla come somma o sottrazione delle funzioni d'onda degli atomi:

$$\psi_{\text{molecola}} = \psi_{a1} \pm \psi_{a2} \quad (4.16)$$

Schematicamente, il risultato di questa operazione è rappresentato nello schema di sinistra della figura 4.5, dove è indicata anche l'energia dei livelli. Lo stato molecolare corrispondente al segno + nell'equazione 4.16 ha energia minore; la nuvola elettronica si dispone soprattutto tra i due atomi e tiene insieme la molecola a causa delle forze attrattive tra nucleo 1 positivo – elettroni negativi – nucleo 2 positivo. Questo stato molecolare prende il nome di *stato legante*. Invece lo stato molecolare corrispondente al segno – nell'equazione 4.16, che prende il nome di *stato antilegante*, ha energia maggiore; la nuvola elettronica si dispone soprattutto all'esterno della regione tra i due nuclei, i quali tendono a respingersi essendo tutti e due positivi. Lo stato legante è quindi uno stato stabile per la molecola; se un elettrone facesse una transizione verso lo stato antilegante, la molecola si dissocerebbe. Infine, le funzioni d'onda degli stati più interni, corrispondenti ad energie più basse, praticamente risentono solo della presenza del nucleo atomico cui sono legati; le loro funzioni d'onda non si sovrappongono; gli stati molecolari e le energie sono del tutto simili a quelle dei singoli atomi. Si dice che questi livelli mantengono il loro carattere atomico, come mostrato schematicamente nello schema di destra della figura 4.5.

Da quanto detto precedentemente, si può capire che l'energia degli stati molecolari dipende dalla distanza tra i due atomi. Questo è rappresentato nel grafico della figura 4.6. La distanza corrispondente al minimo del grafico è la posizione di equilibrio cui si dispongono i due atomi. Se si avvicinano troppo le forze repulsive tra i nuclei tendono ad allontanarli; se sono più lontani predominano le forze attrattive schematizzate sopra. Possiamo immaginare i due atomi che costituiscono la molecola come se fossero tenuti insieme da una molla: allungando o accorciando la molla, questa esercita una forza elastica tra i due atomi che li riporta sempre nella posizione di equilibrio.

⁴L'equazione di Schrödinger discussa sopra è valida per l'atomo di idrogeno che è un sistema ad un elettrone, per cui tutti i livelli $n = 2$ sono degeneri in energia. Questa degenerazione viene parzialmente rimossa dall'interazione tra gli elettroni in un atomo a molti elettroni.

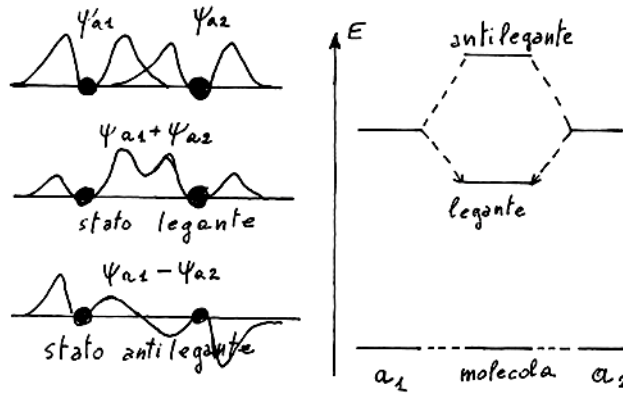


Figura 4.5: Sinistra: rappresentazione grafica della sovrapposizione di due funzioni d'onda atomiche secondo l'espressione 4.16. Destra: livelli di energia degli atomi a_1 e a_2 isolati e della molecola.

Però, come per la molla, se i due atomi si allontanano dalla posizione di equilibrio, cominciano ad oscillare intorno ad essa con una frequenza ν_0 caratteristica del sistema atomi-molla. A questa frequenza di oscillazione si può associare un'energia vibrazionale, che, in meccanica ondulatoria, risulta quantizzata. Si hanno cioè vari livelli di energia vibrazionale $n h \nu_0$ con $n = 1, 2, 3, \dots$ associati a ciascuno stato elettronico. Questi livelli sono rappresentati dalle linee orizzontali della figura 4.6. E' importante osservare che l'energia $h \nu_0$ è molto più piccola dell'energia degli stati elettronici.

Infine, le molecole possono anche ruotare nel loro insieme, e questo comporta un'energia aggiuntiva di rotazione, anch'essa quantizzata; l'energia di rotazione è molto minore dell'energia

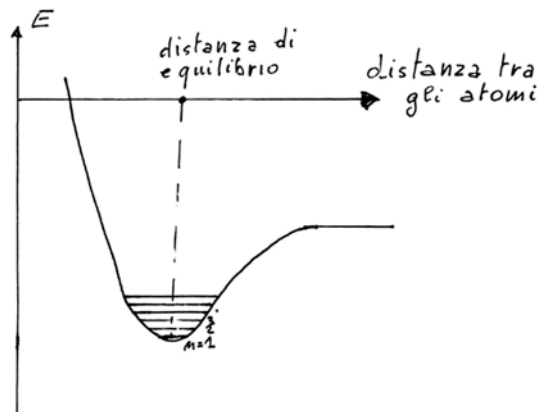


Figura 4.6: Energia di un livello elettronico molecolare in funzione della distanza tra i due nuclei. Le linee orizzontali corrispondono ai livelli vibrazionali della molecola.

vibrazionale, per cui, ad ogni stato vibrazionale, possiamo associare un insieme di livelli rotazionali.

Una molecola indisturbata tende a restare nel livello energetico di energia più bassa, cui corrisponde la configurazione stabile di equilibrio. In un gas le molecole non sono ferme, ma si muovono continuamente ed urtano tra di loro o con le pareti del recipiente in cui sono contenute. Questo fa sì che alcune di esse si trovano in stati eccitati, sia per quanto riguarda i livelli rotazionali che per quelli vibrazionali. Mandando sul gas onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda opportuna è possibile eccitare le molecole, facendo compiere transizioni tra due stati quantici purché l'energia del fotone assorbito sia uguale alla differenza di energia tra i due stati iniziale e finale della transizione: $h\nu_{\text{fotone}} = E_f - E_i$. Date le differenze di energia, nell'infrarosso più lontano si eccitano soltanto i livelli rotazionali; nell'infrarosso si eccitano i livelli vibrazionali, nel visibile e nell'ultravioletto i livelli elettronici più esterni, mentre con i raggi X si eccitano i livelli elettronici più interni. Una transizione tra due livelli vibrazionali è accompagnata da numerose transizioni rotazionali, per cui, nello spettro di assorbimento, non appare come una singola riga, ma come una banda di righe molto vicine.

Capitolo 5

La spettroscopia

La spettroscopia è certamente una delle metodologie più utilizzate e più potenti per indagare le proprietà della materia e dei materiali. Sostanzialmente essa consiste nel bombardare il corpo da studiare con delle particelle note e ben caratterizzate (proiettili) e di analizzare le proprietà delle particelle dopo l'interazione con il corpo (vedi lo schema di figura 5.1). La misura che si esegue è quindi una misura di *intensità* (numero di particelle uscenti al secondo e su unità di superficie) in funzione di uno (o più) parametri che contraddistinguono il moto delle particelle dopo l'interazione.

La spettroscopia più diffusa è quella ottica: si fa interagire un fascio di fotoni di varie energie con un mezzo (il *campione*) e si misura come è variata l'intensità del fascio in funzione dell'energia dei fotoni: si parla di *spettroscopia di riflessione* se si analizza il fascio riflesso dal campione, oppure di *spettroscopia di trasmissione* se si analizza il fascio trasmesso. Altri parametri che possono intervenire nelle tecniche spettroscopiche sono: la direzione delle particelle dopo che hanno interagito col corpo, il ritardo con cui arrivano su un rivelatore, ecc.

Le particelle proiettile possono essere, come già detto, fotoni, ma anche onde acustiche, elettroni, altre particelle elementari, ecc. In molti casi si vogliono conoscere le caratteristiche del fascio stesso di particelle emesse da una opportuna sorgente, per esempio la distribuzione spettrale (intensità in funzione dell'energia) della luce emessa da una lampada o da un fosforo; la massa degli atomi o

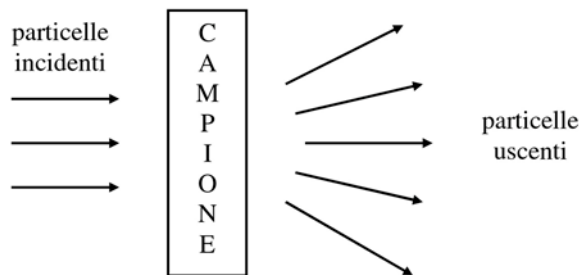


Figura 5.1: Schema di una misura di spettroscopia .

delle molecole presenti in un gas, ecc. In altre tecniche spettroscopiche si raccolgono e si analizzano particelle diverse da quelle usate come proiettile. Per esempio, nella spettroscopia di fotemissione, si manda un fascio di radiazione ultravioletta o X sul campione e si analizza l'energia e la direzione di emissione degli elettroni eccitati dal fascio incidente che lasciano il campione. Nella spettroscopia di fluorescenza, mediante un fascio di fotoni o di particelle ionizzanti si eccitano gli atomi del campione e poi si raccoglie la radiazione di fluorescenza emessa quando gli atomi tornano allo stato fondamentale; in questo caso ha interesse sia l'energia dei fotoni emessi sia il ritardo con cui vengono emessi rispetto al fascio incidente, che deve essere quindi impulsato con impulsi di durata molto breve.

L'importanza della spettroscopia è già stata messa in evidenza nei capitoli precedenti, dove abbiamo visto come lo studio della spettroscopia atomica abbia portato allo sviluppo della meccanica quantistica, necessaria per spiegare i fenomeni su scala atomica. Nei paragrafi successivi esamineremo in dettaglio la strumentazione necessaria per eseguire misure di spettroscopia ottica, mostrata schematicamente in figura 5.2. Essa consiste di:

1. una sorgente di luce;
2. uno spettrometro (o monocromatore) per disperdere (=suddividere) la luce nelle varie lunghezze d'onda;
3. un rivelatore di intensità luminosa;
4. un sistema elettronico di acquisizione, visualizzazione e memorizzazione degli spettri misurati.

Il materiale da studiare (il campione) può far parte della sorgente stessa di luce (spettroscopia di emissione), oppure può essere posto tra la sorgente e lo spettrometro (tra lo spettrometro e il rivelatore) per le misure di trasmissione e di riflessione.

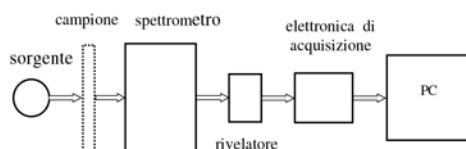


Figura 5.2: Diagramma a blocchi della strumentazione necessaria per eseguire misure di spettroscopia.

5.1 Gli spettrometri

Gli spettrometri (o monocromatori) sono gli strumenti usati per disperdere la luce nelle sue singole componenti di diversa lunghezza d'onda, utilizzando il *reticolo di diffrazione* come elemento disperdente.¹

¹Gli spettrometri più antichi usavano, come elemento disperdente, dei prismi di materiale diverso (per esempio: vetro, quarzo, NaCl, ...) a seconda della regione spettrale da analizzare. Nel XIX secolo furono introdotti gli

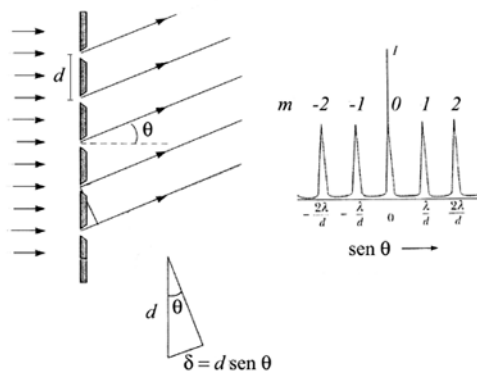


Figura 5.3: Dispersione della luce da parte di un reticolo di diffrazione con passo d . A destra è mostrata l'intensità in funzione di $\sin \theta$ relativamente ai massimi di ordine zero, del primo e del secondo ordine.

Per comprendere il funzionamento di un reticolo di diffrazione consideriamo un insieme di fenditure parallele molto sottili, equispaziate, mostrato nella figura 5.3. La distanza d tra due fenditure successive prende il nome di *passo del reticolo*. Sia il passo del reticolo sia la larghezza delle fenditure devono essere dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce incidente. In queste condizioni, ciascuna fenditura, illuminata dalla luce incidente, si comporta come una piccola sorgente di onde sferiche (in realtà, essendo la fenditura lunga e stretta, le onde sono *cilindriche*). Tutte queste onde sferiche sono coerenti tra di loro; esse interferiscono costruttivamente quando la differenza δ tra i cammini ottici delle due onde generate da due fenditure successive differiscono di un multiplo intero della lunghezza d'onda, come rappresentato in figura 5.3. In questo esempio, un'onda piana incide perpendicolarmente sul reticolo. Pertanto si ha interferenza costruttiva nelle direzioni θ_m individuate dalla relazione:

$$\delta = d \sin \theta_m = m\lambda, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.1)$$

dove m rappresenta l'ordine di diffrazione. Invece si ha interferenza distruttiva se la differenza δ dei cammini ottici è un multiplo dispari di mezza lunghezza d'onda, cioè nelle direzioni:

$$\delta = d \sin \theta_m = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.2)$$

La figura di diffrazione è simmetrica rispetto al fascio centrale $m = 0$, come si può vedere dalle equazioni 5.1 e 5.2. Nel caso di luce monocromatica (è presente una sola lunghezza d'onda), su uno schermo posto a grande distanza D dal reticolo si osservano dei massimi di intensità alternati a dei minimi in corrispondenza alle direzioni date da θ_m , come si vede nel pannello di destra della

spettrometri a reticolo. Tuttavia i reticoli erano molto difficili da realizzare e pertanto molto costosi. Alla fine del XX secolo le tecniche di progettazione dei reticoli e di realizzazione su supporti di qualsiasi forma ha raggiunto un livello tale da rendere i reticoli economici e di prestazioni molto spinte, per cui ormai sono utilizzati in tutti gli spettrometri/monocromatori.

figura 5.3. L'intensità delle righe di diffrazione diminuisce al crescere di m . Inoltre i picchi di diffrazione hanno una propria larghezza intrinseca, approssimativamente data da:

$$\delta\theta \approx \frac{\lambda}{Nd}, \quad (5.3)$$

essendo N il numero di fenditure illuminate.

Fissando la nostra attenzione sul primo ordine di diffrazione, $m = 1$, dall'equazione 5.1 si vede che sullo schermo la posizione $y = D \tan \theta_1$ del massimo di intensità diffratta cresce con la lunghezza d'onda e quindi si ha la dispersione della luce.

Potere risolutivo di uno spettrometro

I raggi dispersi da un reticolo di diffrazione escono formando un angolo θ rispetto al fascio incidente. Si definisce come *dispersione angolare* del reticolo la quantità

$$D = \frac{d\theta}{d\lambda}, \quad (5.4)$$

che rappresenta la capacità del reticolo di separare angularmente le varie lunghezze d'onda.

Se si ha un fascio largo di luce bianca che incide su un reticolo, le varie lunghezze d'onda della luce diffratta, pur seguendo cammini diversi, in realtà si rimescolerebbero tutte. Perché sia possibile separare le varie lunghezze d'onda occorre che la luce provenga da una sorgente puntiforme, che venga resa parallela mediante un sistema di lenti e/o di specchi, e che, dopo il reticolo, sia rifocalizzata su una fenditura di uscita (oltre la quale è posizionato il dispositivo di rivelazione) mediante un altro sistema di lenti e/o di specchi, come mostrato nella figura 5.4.

Per ogni lunghezza d'onda si forma pertanto un'immagine della fenditura di ingresso sul piano tangente alla fenditura di uscita. A causa delle dimensioni finite dell'immagine ottica della fenditura di ingresso, dovute a varie cause tra cui la larghezza finita di una riga di diffrazione, equazione 5.3,

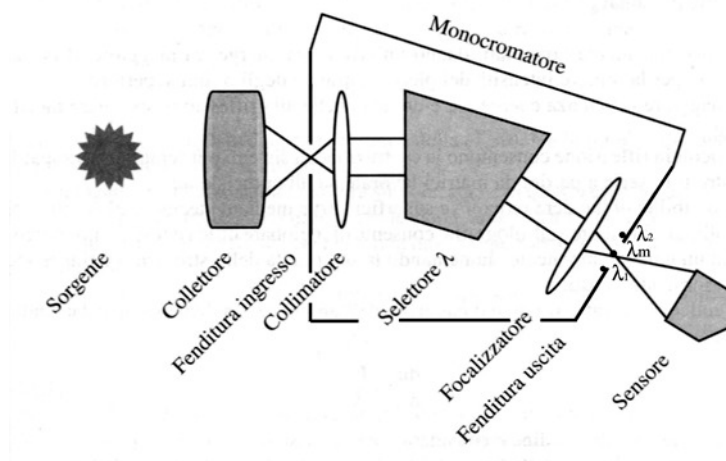


Figura 5.4: Dettaglio delle componenti per misure di spettroscopia.

occorre introdurre il concetto di *potere risolutivo* di uno spettrometro o di un monocromatore come la sua capacità di separare righe associate a due lunghezze d'onda leggermente diverse λ_1 e λ_2 . Il potere risolutivo R del sistema dispersivo è definito come il rapporto fra la lunghezza d'onda media tra λ_1 e λ_2 , $\lambda_m = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$, e la differenza $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ fra le due lunghezze d'onda

$$R = \frac{\lambda_m}{\Delta\lambda} \quad (5.5)$$

Va notato che le immagini corrispondenti alle due lunghezze d'onda vicine sono separate una dall'altra da una distanza

$$\Delta x' = f d\theta = \left(f \frac{d\theta}{d\lambda} \right) \Delta\lambda, \quad (5.6)$$

dove f è la lunghezza focale del sistema di lenti. La quantità in parentesi $X = \Delta x' / \Delta\lambda$ prende il nome di *dispersione lineare* del prisma (reticolo). Se la larghezza a della fenditura di uscita è minore di $\Delta x'$, allora le due lunghezze d'onda vengono separate, altrimenti no. In altre parole, la fenditura di uscita lascia passare una regione spettrale la cui larghezza di banda è data da $\Delta\lambda = a/X$.

Due righe spettrali vicine danno luogo a due massimi di intensità nello spettro. Se questi due massimi sono lontani uno dall'altro, essi si distinguono bene (figura 8.7 sinistra); se invece i due massimi sono molto vicini (cadono ad una distanza inferiore alla semilarghezza delle due righe) il risultato è una sola riga più intensa (figura 8.7 destra). Si dice che sono ancora separabili se il massimo di una delle due righe dista di circa 2σ dal massimo dell'altra (figura 8.7 al centro). Questo criterio di limite al potere risolutivo di un sistema è del tutto generale.

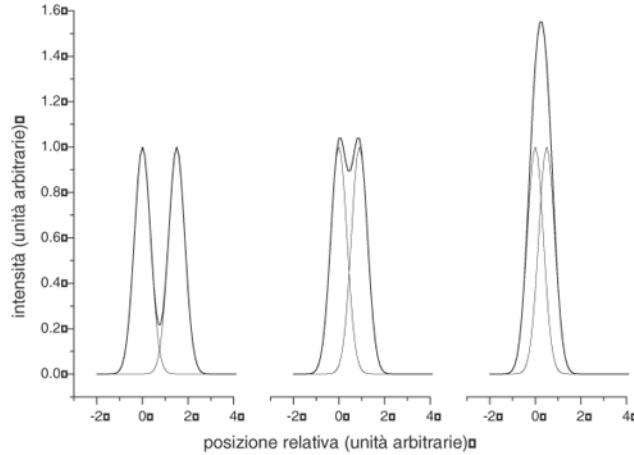


Figura 5.5: Sovrapposizione di due righe spettrali di forma gaussiana vicine, una centrata ad $x = 0$ e l'altra ad $x = 1.5$, $x = 0.9$ ed $x = 0.5$ nei grafici di sinistra, al centro e di destra, rispettivamente. La semilarghezza delle gaussiane è $\sigma = 0.5$.

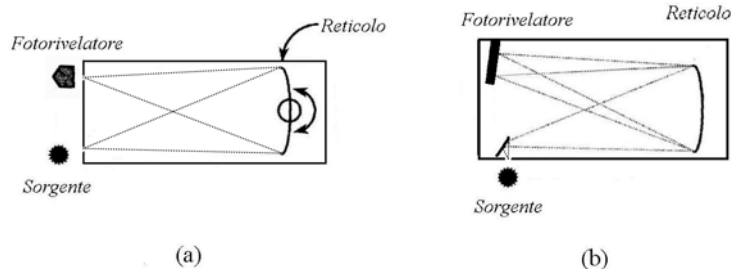


Figura 5.6: (a) Schema di un monocromatore a reticolo di diffrazione concavo; le fenditure sono fisse e la scansione avviene ruotando e traslando il reticolo in avanti. (b) Schema di un moderno spettrometro a reticolo concavo fisso e con fotorivelatore sensibile alla posizione (matrice di fotodiodi CCD).

5.2 Ulteriori considerazioni

Con lo sviluppo dei reticoli di diffrazione si è passati dagli spettrometri a prisma a quelli a reticolo; non solo si utilizzano reticoli in trasmissione, come quello rappresentato in figura 5.3, ma soprattutto reticoli in riflessione. Nell'800 questi erano realizzati incidendo meccanicamente con una punta di diamante un supporto di vetro; le righe erano poi ricoperte con un film sottile di metallo altamente riflettente. Il macchinario usato per incidere i reticoli era assai complesso e doveva soddisfare dei requisiti di estrema stabilità meccanica e termica ed essere totalmente privo di vibrazioni, per poter incidere delle righe perfettamente parallele tra di loro per una lunghezza di alcuni centimetri ed equidistanziate di frazioni di micron.

La costruzione dei reticoli si è notevolmente semplificata con l'introduzione delle "repliche", che consistono nell'impronta di un reticolo "master" negativo eseguita con una sottile pellicola di materiale plastico, che veniva poi fatta aderire al supporto di vetro liscio e metallizzata per renderla riflettente. In questa maniera il costo di realizzazione di un singolo reticolo originale veniva ripartito tra le copie. Oggigiorno, sfruttando le tecniche litografiche di incisione dei materiali per l'elettronica miniaturizzata e usando dei laser che interferiscono sul supporto fotosensibile, si possono progettare ed ottenere reticoli in riflessione con caratteristiche molto avanzate, in modo da ridurre al minimo le aberrazioni geometriche, migliorare la purezza spettrale, aumentare l'efficienza del reticolo nelle regioni spettrali desiderate.

L'uso dei reticoli in riflessione ha portato notevoli vantaggi e semplificazioni. L'impiego di supporti concavi riunisce in un solo elemento la parte dispersiva e quella di rifocalizzazione: infatti i reticoli concavi focalizzano la radiazione diffratta sulla fenditura d'uscita del monocromatore, come mostrato schematicamente in figura 5.6a; in alternativa, sul piano focale del reticolo si mette un dispositivo per misurare l'intensità della luce in funzione della posizione. Una volta questo dispositivo consisteva nelle lastre fotografiche; oggi invece si usano i sensori a matrice come quelli usati nelle macchine fotografiche digitali (figura 5.6b). Nella pratica, spettrometri con una elevata dispersione e, quindi, un elevato potere risolutivo, dell'ordine $R \sim 100000$, sono strumenti molto sofisticati con distanze focali molto lunghe, anche di alcuni metri, e utilizzano gli ordini superiori di diffrazione. Nell'uso corrente questa risoluzione non occorre e, per misurare spettri di riflessione o di trasmissione dei materiali di interesse dei beni culturali, sono sufficienti strumenti con

bassa risoluzione, dell'ordine dei nanometri. Ormai questi strumenti sono estesamente compatti, facilmente trasportabili e collegati ad un computer portatile (figura 5.7). Un guida ottica del diametro di 0.1 mm, usata per trasferire la radiazione riflessa dal campione allo spettrometro, fa da fenditura di ingresso; il rivelatore è un sensore a matrice, per cui uno spettro completo si misura in pochi secondi.

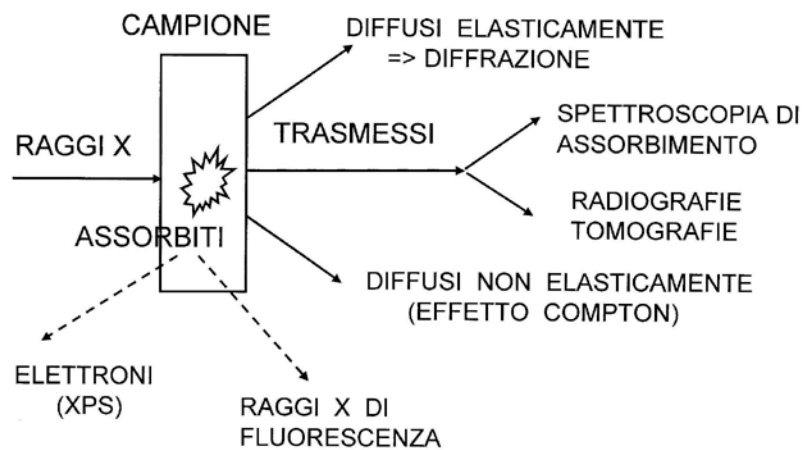


Figura 5.7: Strumentazione per misure spettroscopiche *in situ* su beni culturali. (A): Spettrometro a reticolo con sensore a matrice; (B): Sorgente di luce (lampada al tungsteno); (C): testa di misura; (D): computer portatile. La sorgente è collegata alla testa di misura mediante fibra ottica; la luce riflessa è raccolta da un'altra fibra ottica, collegata allo spettrometro.

Capitolo 6

I raggi X

Nello schema riportato sotto sono indicati vari fenomeni che avvengono quando un fascio di raggi X incide su un materiale. Essi sono alla base di numerose metodologie di indagine secondo la tabella



tecnica d'analisi	informazioni fornite
fluorescenza RX	analisi degli elementi chimici
spettroscopia di assorbimento	analisi elementi chimici; tipo di legame chimico; struttura cristallina corto raggio
diffrazione	struttura cristallina lungo raggio; riconoscimento specie mineralogiche
foto-emissione (XPS)	analisi elementi chimici; tipo di legame chimico
radiografia, tomografia	immagini del manufatto e del suo interno

Alcune di queste indagini sono non invasive e molte di esse possono essere eseguite con strumentazione trasportabile. Ogni tipo di analisi richiede un generatore di raggi X ed un rivelatore; a volte è necessaria anche un'ottica per raggi X.

6.1 Richiami sulla fisica dei raggi X

Le energie degli elettroni in un atomo sono quantizzate. In un modello idrogenoide l'energia E_b di uno stato elettronico caratterizzato dai numeri quantici n , l , s , e j è data da:

$$E_b = -Rh \left(\frac{(Z - S_{n,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^2}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^4}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \right). \quad (6.1)$$

R è la costante di Rydberg, α è la costante di struttura fine, $S_{n,l}$ e $d_{n,l,j}$ sono due termini che tengono conto dell'effetto di schermo degli altri elettroni sullo stato in esame. Le energie degli stati elettronici legati sono negative; $|E_b|$ è l'energia minima necessaria per ionizzare l'atomo strappandogli l'elettrone in considerazione. Nell'equazione 6.1 il termine più importante è il primo, che mostra come l'energia di uno stato sia inversamente proporzionale al quadrato del numero quantico principale n . Gli altri due termini sono delle correzioni che intervengono a causa del crescente momento angolare l e dell'interazione spin-orbita, rispettivamente.

A questo punto conviene introdurre la nomenclatura comunemente impiegata nella spettroscopia con raggi X per indicare i livelli atomici, le soglie di assorbimento e le righe di emissione.

I livelli elettronici sono indicati con le lettere K , L , M , N , O a seconda del valore assunto dal numero quantico principale $n = 1, 2, 3, 4, 5$, rispettivamente. La suddivisione dei livelli per valori

diversi del numero quantico angolare l e di quello del momento angolare totale J è rappresentata da un numero romano in pedice a partire dagli stati L secondo la corrispondenza:

stato	l	J	pedice
s	0	1/2	I
p	1	1/2	II
		3/2	III
d	2	3/2	IV
		5/2	V
...			

Pertanto M_{IV} indica lo stato $3d_{3/2}$. Le righe di fluorescenza sono indicate con il simbolo corrispondente allo stato vuoto iniziale che deve essere riempito; una lettera greca in pedice indica poi lo stato di partenza, senza avere una regola di corrispondenza ben precisa. Per esempio le righe di fluorescenza K_α corrispondono alle transizioni $L_{II,III} \rightarrow K$. Solo negli elementi più pesanti o con sistemi di analisi a dispersione di lunghezza d'onda si riesce a risolvere il doppietto spin-orbita degli stati $L_{II} - L_{III}$, che danno luogo alle righe K_{α_2} e K_{α_1} , rispettivamente. Le righe di emissione $M_{II,III} \rightarrow K$ e $N_{II,III} \rightarrow K$ sono chiamate K_{β_1} e K_{β_2} , rispettivamente. Le soglie di assorbimento dei raggi X corrispondono all'energia minima dei fotoni X necessaria per ionizzare uno stato elettronico profondo. Esse vengono chiamate col nome degli stati elettronici di partenza: per esempio, le soglie K indicano l'eccitazione degli elettroni $1s$.

Un atomo lasciato in quiete si trova nello stato fondamentale. Per il principio di esclusione di Pauli, due elettroni non possono avere l'insieme dei quattro numeri quantici tutti uguali; almeno uno dei numeri quantici deve essere diverso; cioè, i due elettroni devono occupare stati diversi. Gli Z elettroni presenti in un atomo di numero atomico Z occupano i livelli di energia più bassa a cominciare dagli stati K . Per esempio, in un atomo di zinco ($Z=30$) si ha la seguente configurazione elettronica: $1s^2, 2s^2 - 2p^6, 3s^2 - 3p^6 - 3d^{10}, 4s^2$.

Gli elettroni possono compiere transizioni da uno stato occupato ad uno stato vuoto solo se viene ceduta loro l'energia sufficiente da parte di una particella incidente (un altro elettrone, un fotone, una particella α , ecc.). Un fotone di energia $h\nu = E_{bf} - E_{bi}$ è assorbito dall'elettrone e, di conseguenza, il fascio incidente diminuisce d'intensità; nel caso delle altre particelle, queste possono cedere solo una frazione della propria energia all'atomo colpito, e nell'urto può essere deviata. Anche in questo caso il fascio primario diminuisce di intensità, ma non tutte le particelle incidenti vengono perse. Se un atomo si trova in uno stato eccitato, cioè manca uno degli elettroni interni, allora uno degli elettroni esterni può riempire lo stato vuoto interno e si ha emissione o di fotoni di energia appropriata, oppure l'energia in eccesso viene ceduta ad altri elettroni dell'atomo stesso (effetto Auger).

Assorbimento dei raggi X

Quando un fascio di raggi X incide su un materiale, esso viene assorbito dagli atomi che costituiscono il materiale. Supponiamo di avere un mezzo isotropo, omogeneo e formato da una sola specie atomica, per esempio una lastra di rame. Prendiamo un sottile strato di spessore dx posto a distanza x dalla superficie del materiale, come indicato in figura 6.1. Nell'attraversare questo strato il numero di fotoni assorbiti dal materiale nell'unità di tempo è proporzionale al numero

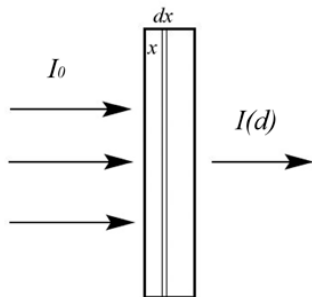


Figura 6.1: Assorbimento di un fascio di raggi X di intensità iniziale I_0 .

$N(x)$ di fotoni incidenti sullo strato ed allo spessore dello strato stesso. In altre parole l'intensità del fascio di raggi X diminuisce della quantità:

$$dI = -\alpha I(x)dx. \quad (6.2)$$

Dopo avere attraversato un materiale di spessore d , il fascio di raggi X si è ridotto al valore:

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Legge di Lambert} \quad (6.3)$$

che è la nota legge esponenziale di diminuzione dell'intensità dei raggi X. α è il coefficiente di assorbimento del materiale attraversato dai raggi X e si esprime in cm^{-1} . Esso ci dice quanto rapidamente un fascio di raggi X è attenuato nell'attraversare un mezzo materiale; si può anche interpretare la quantità $1/\alpha$ (cm) come la profondità di penetrazione dei raggi X in un mezzo materiale. Spesso si preferisce usare non α ma il coefficiente di attenuazione di massa $\mu = \alpha/\rho$ (cm^2/gm), dove ρ è la densità del materiale attraversato (gm/cm^3), poiché è proporzionale alla sezione d'urto dell'interazione dei raggi X con i singoli atomi:

$$\mu = \sigma N_A/A, \quad (6.4)$$

dove A è il peso atomico espresso in gm ed N_A è il numero di Avogadro. Va notato che al coefficiente di assorbimento contribuiscono tre fenomeni fisici: le transizioni elettroniche provocate dai raggi X discusse in questa sezione (μ_f), la diffusione elastica dei raggi X da parte dei singoli atomi (diffusione di Rayleigh - μ_R) e la diffusione anelastica o effetto Compton (μ_C):

$$\mu_{tot} = \mu_f + \mu_R + \mu_C \quad (6.5)$$

Se il mezzo attraversato dai raggi X è un composto chimico o una miscela, il coefficiente di attenuazione di massa del mezzo può ricavarsi sommando i coefficienti di attenuazione di massa dei singoli componenti μ_i , ciascuno moltiplicato per la sua concentrazione (percentuale in peso) w_i :

$$\mu = \sum_i w_i \mu_i. \quad (6.6)$$

In figura 6.2 è mostrato l'andamento del coefficiente di attenuazione di massa del piombo in funzione dell'energia dei fotoni, dovuto al solo effetto fotoelettrico, cioè a transizioni elettroniche

da uno stato legato al continuo. Come si può vedere, il coefficiente di attenuazione diminuisce al crescere dell'energia dei fotoni con legge esponenziale, ad eccezione di alcune energie particolari, corrispondenti alle soglie di assorbimento di livelli elettronici sempre più profondi. Si vedono così le soglie M tra 2.5 e 4 keV, le soglie L_{III} , L_{II} e L_I a 13.04 keV, 15.21 keV e 15.87 keV, rispettivamente, e la soglia K a 88 keV. Ad energie maggiori della soglia di assorbimento K il contributo al coefficiente di attenuazione di massa degli atomi dovuto all'eccitazione dei soli elettroni $1s$ dipende dall'energia dei fotoni e dal numero atomico secondo la relazione (teorica - ottenuta con calcoli non relativistici):

$$\mu(E) \propto \frac{Z^5}{E^{7/2}} \quad (6.7)$$

In corrispondenza alle altre soglie di assorbimento si possono avere valori leggermente diversi dell'esponente dell'energia; la curva di figura 6.2 sarà la somma dei coefficienti d'attenuazione dovuti ai vari elettroni. L'andamento in funzione dell'energia può essere ricavato empiricamente dallo spettro di figura 6.2 mediante una procedura di *best fit*. Particolarmente interessante è la dipendenza da Z^5 , che mostra come, per un sistema formato da vari tipi di atomi, gli elementi più leggeri contribuiscano poco - molto meno di quelli pesanti al coefficiente di attenuazione. È per questo motivo che spessori di alcuni centimetri di aria possono considerarsi trasparenti a raggi X di pochi keV di energia e molte tecniche che impiegano i raggi X possono essere eseguite in aria. Prima di concludere, l'andamento del coefficiente di attenuazione di massa in vicinanza delle soglie di assorbimento ha un andamento in funzione dell'energia diverso da quello riportato sopra; inoltre è fortemente influenzato dal composto chimico in cui si trova l'atomo assorbitore.

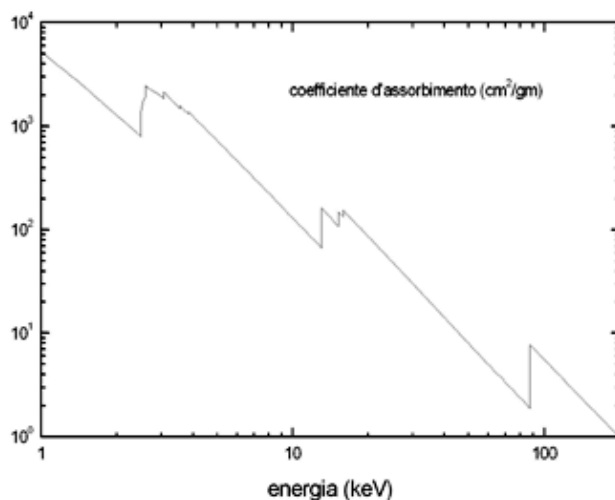


Figura 6.2: Andamento del coefficiente di attenuazione di massa del piombo in funzione dell'energia dei raggi X.

6.2 Generatori di raggi X

I generatori di raggi X si basano sul principio che un fascio di elettroni energetici, incidendo su un materiale e interagendo con gli atomi di cui è costituito, producono raggi X o per frenamento (emissione di spettro continuo o spettro di *bremstrahlung*) o mediante emissione delle righe caratteristiche del materiale. In figura 6.3 è schematizzato un generatore di raggi X.

Un fascio di elettroni, emesso per effetto termo - elettrico da un filamento caldo (*catodo*), formato da una piccola spirale di filo di tungsteno, è accelerato mediante una elevata differenza di potenziale ΔV applicata tra il catodo, negativo, e l'anodo, e colpisce il materiale emettitore (*anodo*). Il fascio di elettroni è collimato mediante schermi forati in modo da formare un'immagine ben definita sull'anodo, come mostrato nella parte destra della figura 6.3. In genere l'anodo è costituito da una lamina di metallo di notevole spessore, per cui assorbe sia tutti gli elettroni incidenti che tutti i raggi X emessi in avanti. I raggi X emessi vengono raccolti dalla faccia anteriore dell'anodo, a 90° rispetto alla direzione degli elettroni, come mostrato in figura 6.3. In altri casi, in particolare nei generatori di raggi X più duri, i raggi X sono raccolti in trasmissione dalla parte frontale dell'anodo, che questa volta è costituito da una lamina metallica sottile. La realizzazione di un generatore di raggi X comporta vari problemi. Innanzitutto, gli elettroni emessi dal catodo sono rapidamente assorbiti dall'aria: quindi è necessario che tutto il generatore sia chiuso in un involucro (per esempio, un'ampolla di vetro) all'interno del quale è fatto il vuoto. Per raccogliere e utilizzare i raggi X emessi dall'anodo, nell'involucro è aperta una finestra (un piccolo foro) chiusa con un materiale di basso numero atomico per assorbire poco i raggi X emessi, ma che sia meccanicamente resistente alla pressione atmosferica e poco reattivo con l'ossigeno dell'aria anche in presenza di raggi X. A questo scopo si usano pellicole sottili (100 - 200 μm) di berillio. La componente più dura dei raggi X passa anche attraverso l'involucro di vetro e, per la sicurezza

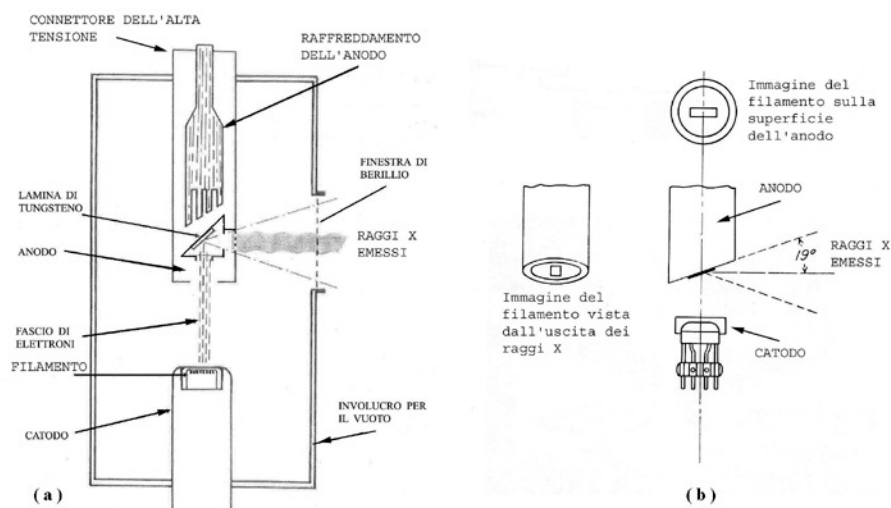


Figura 6.3: Sinistra: schema di un generatore di raggi X con emissione laterale. Destra: dimensione "vista" della sorgente di raggi X

dell'operatore, è necessario che il generatore sia completamente schermato con materiali opportuni e di spessore adeguato. L'alta tensione applicata all'anodo (decine - centinaia di migliaia di volts) richiede cavi, connettori ed elettrodi speciali ad alto isolamento. Infine, poiché molte applicazioni richiedono intensità elevate di raggi X, la corrente elettronica è molto intensa e quindi sull'anodo si ha una elevata dissipazione di potenza elettrica per effetto Joule. Per esempio, per un tubo da 100 kV e 100 mA, la potenza dissipata è di 10 kW! Tali potenze pongono dei problemi sul raffreddamento del generatore di raggi X. I generatori portatili (40 kV - 0.5 mA massimo) sono raffreddati ad aria. Quelli di potenza intermedia sono raffreddati ad acqua, che scorre in una cavità praticata nell'anodo, o sono immersi in un bagno d'olio, che ha anche la funzione di buon isolante elettrico dell'alta tensione; quelli più potenti hanno un anodo rotante, per cui la parte soggetta a riscaldamento elevato cambia continuamente.

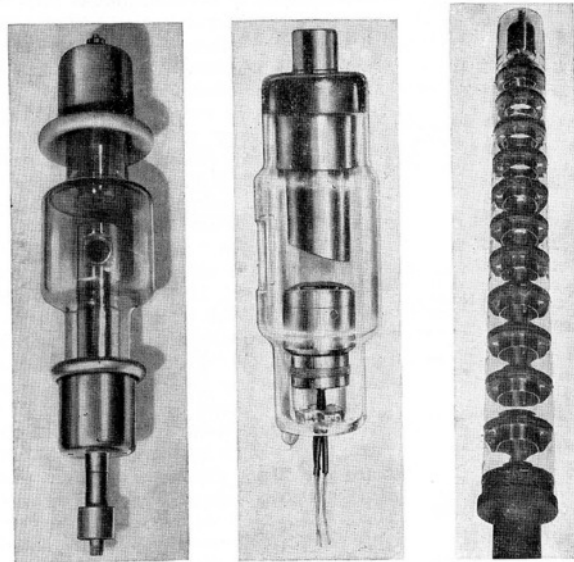


Figura 6.4: a) Generatore da 250 kV di uso industriale, normalmente immerso in olio. b) Generatore focalizzato per diagnostica. c) Generatore da 1 milione di volt.

6.3 Lo spettro della radiazione emessa

a) Emissione per frenamento

Una carica elettrica emette radiazione elettromagnetica solo quando viene accelerata (o frenata). Nel caso di un generatore di raggi X, gli elettroni giungono sull'anodo con energia cinetica $K = e\Delta V$ (e è la carica dell'elettrone, ΔV è la differenza di potenziale applicata tra l'anodo ed il catodo). A causa dell'interazione dell'elettrone con i forti campi Coulombiani dei nuclei atomici che costituiscono l'anodo, questa energia può essere persa o in un singolo atto, o in una successione di atti consecutivi, in ciascuno dei quali l'elettrone perde una quantità di energia cinetica qualsiasi. Pertanto vengono emessi fotoni con tutte le energie possibili a cominciare dal valore massimo

$E_0 = e\Delta V$. Il numero di fotoni emessi cresce con il diminuire della loro energia, essendo il frutto di un numero crescente di eventi casuali successivi. L'andamento spettrale dello spettro di frenamento con buona approssimazione è dato da:

$$I(E) = AZ(E_0 - E) + BZ^2, \quad (6.8)$$

dove A e B sono costanti e Z è il numero atomico degli atomi che costituiscono l'anodo. Il termine BZ^2 è piccolo rispetto al primo termine e può essere trascurato. Integrando questa espressione su tutto lo spettro si ottiene l'intensità totale emessa, che risulta proporzionale a Z , alla corrente elettronica i e al quadrato della tensione applicata all'anodo:

$$I \propto iZ \Delta V^2. \quad (6.9)$$

Come già osservato, gli elettroni che incidono sull'anodo generano calore, perché solo una frazione di tutta la corrente elettronica incidente è convertita in raggi X; per un anodo di spessore molto grande, l'efficienza η di produzione per frenamento dei raggi X è data approssimativamente da:

$$\eta = \frac{\text{fotoni emessi}}{\text{elettroni incidenti}} = C \times 10^{-6} Z \Delta V \quad (\Delta V \text{ in } kV), \quad (6.10)$$

dove C è una costante di proporzionalità e vale circa 1. Come si vede dalle equazioni scritte sopra, l'efficienza di emissione dello spettro continuo per frenamento è proporzionale al numero atomico dell'elemento di cui è costituito l'anodo. Per questo motivo per l'anodo si scelgono materiali con Z elevato; uno dei migliori è il tungsteno, perché ha Z grande ($Z = 74$), ha un'elevata temperatura di fusione, una buona conducibilità termica e un basso costo. Nella figura 6.5(a) sono mostrati alcuni spettri di frenamento misurati per un generatore con anodo di tungsteno a diversi valori della tensione di alimentazione. Si possono notare le righe di emissione L del tungsteno. Il limite superiore degli spettri corrisponde con la tensione anodica. Invece gli spettri sono tagliati nella regione di bassa energia dall'assorbimento dell'aria, come discusso successivamente.

La figura 6.5(b) mostra la distribuzione angolare dell'intensità emessa in funzione dell'energia degli elettroni incidenti sull'anodo; come si vede, nel caso di elettroni molto energetici l'emissione avviene sostanzialmente in avanti, mentre per elettroni di medio-bassa energia ($\Delta V < 100$ kV) il massimo dell'emissione si ha, invece, ad un angolo rispetto alla direzione del fascio di elettroni. Questo è uno dei motivi per cui l'anodo dei generatori di raggi X è sagomato in modo da formare un angolo rispetto agli elettroni e l'emissione è raccolta a 90° , come mostrato nella precedente figura 6.3. Un secondo motivo consiste nella necessità di avere una sorgente emettitrice quanto più piccola possibile. Siccome il catodo è una spirale di una certa lunghezza, la sua immagine proiettata sull'anodo storto, vista a 90° , risulta di dimensioni molto ridotte, come indicato nello schema di destra della figura 6.3.

b) Emissione delle righe caratteristiche

Gli elettroni che incidono sull'anodo ne ionizzano gli atomi, portando via elettroni dagli stati legati, purché l'energia degli elettroni sia sufficiente. Se E_b indica l'energia di legame di un elettrone appartenente ad un atomo, l'energia cinetica $K = e\Delta V$ degli elettroni incidenti deve essere maggiore di E_b . L'atomo eccitato ritorna allo stato fondamentale mediante la transizione di un elettrone da uno stato più esterno a quello reso vacante. L'energia della transizione può essere o

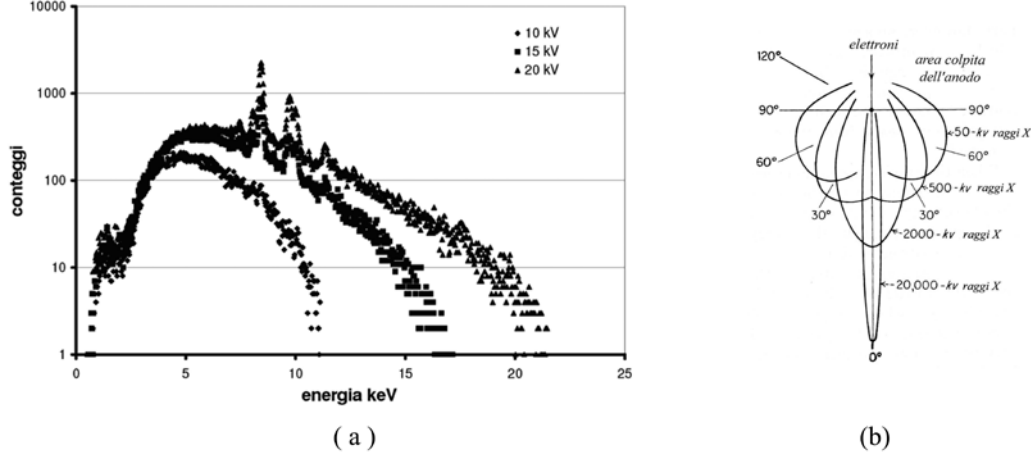


Figura 6.5: a) Andamento degli spettri di frenamento misurati per un generatore con anodo di tungsteno a diversi valori della tensione di alimentazione. b) Distribuzione angolare dell'intensità dei raggi X emessi in funzione dell'energia degli elettroni incidenti.

ceduta ad un altro elettrone dell'atomo (effetto Auger) oppure essere emessa radiativamente, cioè con emissione di raggi X di energia:

$$h\nu = E_{b1} - E_{b2}, \quad (6.11)$$

dove E_{b2} ed E_{b1} sono le energie dello stato reso vacante dall'impatto con gli elettroni catodici e dello stato iniziale della transizione radiativa.

L'energia delle righe di fluorescenza di atomi diversi che fanno intervenire gli stessi stati iniziale e finale dipende sostanzialmente da $(Z - S)^2$ (S è un costante che dipende dallo stato vuoto). Questa non è altro che la legge empirica di Moseley:

$$E_{K_{\alpha}} = 10.21(Z - 1)^2 \text{ eV}$$

Le transizioni elettroniche radiative seguono le regole di selezione di dipolo elettrico $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta J = 0, \pm 1$, con l'eccezione che la transizione $J = 0 \rightarrow J = 0$ è vietata. Pertanto, per ogni atomo solo un numero limitato di righe caratteristiche di emissione sono presenti. Per completezza, va detto che alcune righe, vietate dalle regole di selezione di dipolo, sono permesse dalle regole di selezione di multipolo (per esempio di quadrupolo) ma con intensità molto minore.

Nella figura 6.6 sono mostrate le energie delle righe $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$ e $M_{\alpha 1}$ di fluorescenza degli elementi in funzione del numero atomico Z degli elementi stessi. Si può notare che l'energia di una serie di righe cresce con continuità con Z ; le righe L sono presenti solo a cominciare dal calcio ($Z = 20$), che è il primo elemento ad avere due elettroni negli stati $3s$. Per motivi analoghi le righe M iniziano con la terra rara lantanio ($Z = 57$).

L'intensità delle righe caratteristiche K prodotte in un generatore con un anodo spesso è data dall'espressione:

$$I_K \propto h\nu_K \frac{\omega_K}{A} \left(\frac{E_0}{E_{bK}} - 1 \right)^{1.67}, \quad (6.12)$$

dove ω_K è l'efficienza di fluorescenza del materiale che forma l'anodo, il cui peso atomico è A . La dipendenza di ω_K dal numero atomico Z è assai complicata ed è stata tabulata da dati sperimentali. Il grafico di figura 6.7 ne riporta alcuni valori.

6.4 I rivelatori di raggi X

I rivelatori di raggi X sono dei dispositivi che permettono di determinare la posizione e di misurare l'intensità di un fascio di raggi X. Vi sono numerosissimi tipi di rivelatori di raggi X, che si basano o sulla formazione di un'immagine, come nel caso delle lastre radiografiche - di cui parleremo diffusamente in un altro paragrafo - oppure assorbono la radiazione X e danno luogo ad un segnale elettrico (una corrente elettrica oppure una differenza di potenziale), che viene analizzato con i moderni componenti elettronici prima di essere immagazzinato in un calcolatore elettronico (personal computer - PC). Nel seguito parleremo brevemente dei rivelatori a semiconduttore, che sono comunemente usati nella strumentazione portatile.

Il rivelatore a semiconduttore si basa essenzialmente sul principio del diodo a stato solido, formato da due semiconduttori, uno drogato p e l'altro drogato n , messi a contatto tra di loro (giunzione $n-p$). Polarizzando positivamente il semiconduttore p , si ha passaggio di corrente dal semiconduttore p a quello n ; se invece esso è polarizzato negativamente, si impedisce il passaggio di corrente. Quindi, il diodo funziona come un interruttore che dipende dal verso della polarizzazione. Un fotodiodo è un dispositivo atto a rivelare la luce, costituito da un blocchetto di semiconduttore, per esempio Silicio, drogato p di spessore adeguato; dal lato della faccia del blocchetto esposta alla

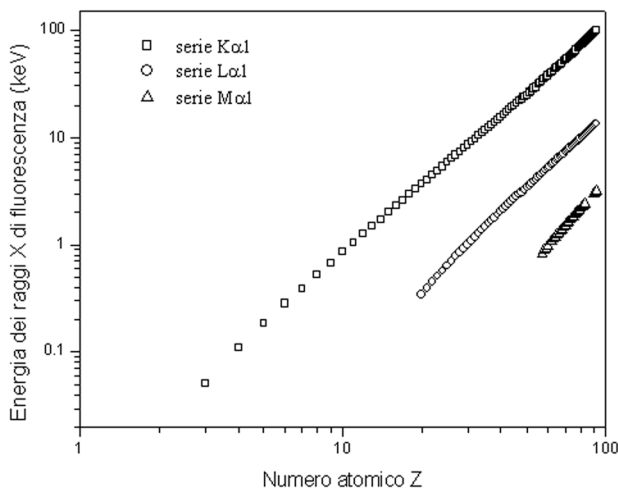


Figura 6.6: Energia delle righe $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$ e $M_{\alpha 1}$ di fluorescenza degli elementi in funzione del numero atomico Z . Si noti la doppia scala logaritmica usata, per cui la legge di Moseley appare graficata come una linea retta.

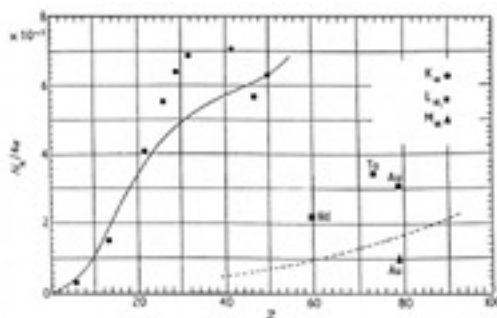


Figura 6.7: Produzione di righe caratteristiche di raggi X da un anodo spesso di numero atomico Z irraggiato da elettroni.

radiazione il semiconduttore viene drogato n . Applicando una tensione inversa al fotodiode, non si ha passaggio di corrente e, quindi, in assenza di luce, non si ha alcun segnale elettrico. Invece, illuminando la faccia n del blocchetto, la luce eccita degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione; di conseguenza si genera una corrente elettrica, che viene rivelata, amplificata ed analizzata dal sistema elettronico successivo. Per eccitare in banda di conduzione un elettrone, occorre fornirgli una certa energia minima, E_{min} , che dipende dal tipo di semiconduttore e che varia da frazioni di eV ad alcuni eV. Pertanto, un fotodiode è sensibile ai fotoni che hanno energia $h\nu > E_{min}$. Quando un fotone X viene assorbito nel semiconduttore, in genere ionizza un elettrone di valenza, cedendogli tutta la propria energia. L'elettrone eccitato, muovendosi all'interno del semiconduttore, eccita altri elettroni di valenza per urto anelastico, per cui in un tempo molto breve si forma un "pacchetto" di $N_e = h\nu/\mathcal{E}_m$ elettroni, dove \mathcal{E}_m è l'energia media necessaria per eccitare un elettrone di valenza del semiconduttore e vale alcuni eV. Questo pacchetto di elettroni dà origine ad un impulso di corrente, la cui intensità è proporzionale all'energia del fotone X rivelato.

Anche in assenza di luce nel diode polarizzato inverso in realtà si ha una corrente molto debole, o corrente di buio, dovuta ad effetti termici, che rappresenta un disturbo elettronico. Per ridurlo il valore, il semiconduttore è raffreddato a basse temperature o ponendolo in contatto termico con un dewar pieno di azoto liquido (77 K), oppure raffreddandolo per effetto Peltier con opportuni dispositivi ($\approx -30^\circ\text{C}$).

La sensibilità di un rivelatore è la sua capacità di produrre il minimo segnale utilizzabile mediante l'elettronica successiva. Essa dipende da vari parametri:

- la sezione d'urto del materiale di cui è costituito il rivelatore
- il volume del rivelatore
- la finestra del rivelatore
- il rumore elettronico intrinseco del rivelatore

I primi due termini danno la probabilità che un fotone X venga assorbito dal rivelatore; la finestra a sua volta trasmette solo una frazione di tutti i fotoni X che vi incidono; gli impulsi che si formano a seguito dell'assorbimento di un fotone X devono essere maggiori del rumore elettronico.

Il sistema elettronico che analizza gli impulsi di corrente impiega un proprio tempo di lavoro; se i fotoni raccolti sono pochi (intensità massima corrispondente a qualche migliaio di fotoni rivelati al secondo), allora possono essere analizzati separatamente come singoli impulsi; altrimenti gli impulsi si mescolano l'uno con l'altro e danno luogo ad un segnale di corrente continua proporzionale all'intensità del fascio X incidente sul rivelatore. Il sistema elettronico di acquisizione a valle del rivelatore cambia nei due casi. Nel caso di conteggio dei singoli fotoni X, il fatto che l'ampiezza dell'impulso di corrente sia proporzionale all'energia del fotone porta ad un sistema di analisi a dispersione di energia, che fornisce direttamente gli spettri dei raggi X rivelati, cioè l'intensità in funzione della loro energia. Siccome il processo di moltiplicazione degli elettroni all'interno del semiconduttore è un processo casuale, anche se la sorgente di raggi X è monocromatica (una sola lunghezza d'onda o energia dei fotoni X), lo spettro in energia misurato presenta un picco di forma gaussiana in corrispondenza dell'energia del fascio rivelato, come mostrato nella figura 6.8. È importante che questo picco sia quanto più stretto possibile, in modo da poter risolvere picchi di energia diversa (per il criterio di risoluzione di due picchi, si rimanda ad un capitolo precedente).

6.5 Ottica per raggi X

Nel caso dei raggi X l'indice di rifrazione di ogni mezzo è leggermente minore di 1: $n = 1 - \delta$, con δ dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-6}$. Per questo motivo praticamente non si ha riflessione speculare e l'onda rifratta nel mezzo non cambia direzione. Pertanto non è possibile realizzare per i raggi X dei componenti ottici (lenti, specchi, ecc.) analoghi a quelli usati nel visibile. Tuttavia, proprio il fatto che $n < 1$ porta alla condizione di riflessione totale se l'angolo di incidenza è molto elevato $\simeq 90^\circ$. Conseguentemente è possibile realizzare un'ottica di focalizzazione mediante specchi concavi, che lavorano ad incidenza molto radente. Usando per δ l'espressione approssimata: $\delta \approx (h\nu/h\nu_p)^2$, dove $h\nu$ è l'energia dei raggi X e $h\nu_p$ è un parametro caratteristico del materiale di cui è fatto

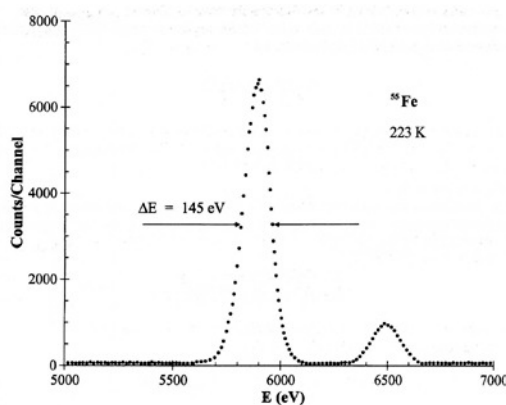


Figura 6.8: Spettro di emissione del ^{55}Fe , che è un nucleo radioattivo che decade in ^{55}Mn , con conseguente eccitazione di un elettrone K . Si ha quindi fluorescenza X associata al Manganese. La figura mostra le due righe K_α e K_β emesse e la definizione della semilarghezza a metà altezza (FWHM).

lo specchio, ed usando l'angolo di incidenza radente, definito come l'angolo tra il fascio incidente e la superficie dello specchio, possiamo riscrivere la legge dell'angolo limite della riflessione totale come:

$$\cos \theta_c \approx 1 - \theta_c^2/2 \quad \Rightarrow \quad \theta_c \approx (1.65/h\nu)\sqrt{Z\rho/A} \quad (6.13)$$

dove l'energia $h\nu$ dei raggi X è espressa in keV; Z ed A sono, rispettivamente, il numero atomico ed il peso atomico degli atomi che costituiscono il mezzo, ρ è la densità del mezzo (gm/cm^3).

Gli specchi concavi usati per focalizzare la radiazione X introducono notevoli aberrazioni sull'immagine, che possono essere ridotte utilizzando combinazioni di specchi e/o profili riflettenti speciali.

Un secondo metodo per collimare la radiazione X è quello dei capillari di vetro, che funzionano come delle fibre ottiche, ma con angoli di incidenza interna molto radenti. Sono commerciali sistemi costituiti da un numero elevato di capillari sagomati opportunamente che sono in grado di funzionare come delle lenti: raccolgono la radiazione emessa da una sorgente quasi puntiforme per rifocalizzarle in un altro punto o per ottenere un fascio di raggi X parallelo.

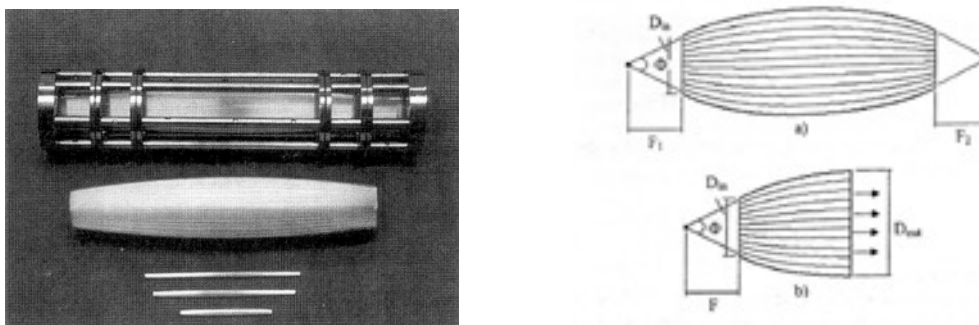


Figura 6.9: Sinistra: fotografia di alcuni tipici capillari. Destra: Schema di focalizzazione dei capillari dal fuoco F_1 al fuoco F_2 in (a) o formazione di un fascio parallelo di raggi X in (b).

Capitolo 7

Spettroscopia di fluorescenza di raggi X

La spettroscopia di fluorescenza dei raggi X ha trovato un ampio consenso perché è possibile realizzare strumentazione portatile a costi ragionevoli e consente di ottenere rapidamente l'analisi elementare (qualitativa) dell'area investigata.

Come mostrato nello schema della figura 7.1, mandando radiazioni ionizzanti (raggi X, raggi gamma, particelle alfa, ecc.) su un materiale, degli elettroni vengono strappati dagli stati più legati degli atomi costituenti, lasciando quindi delle lacune nei livelli K, L, M, \dots . Successivamente, gli elettroni più esterni riempiono le lacune e l'energia della transizione può essere rilasciata sotto forma di raggi X di fluorescenza. Lo spettro di fluorescenza di ciascun atomo è costituito da gruppi di righe come nel caso di eccitazione con elettroni visto nel precedente capitolo. Le più energetiche sono le righe K , cui seguono le righe L, M, \dots . Come mostrato in figura 7.2, le energie delle righe K (così come quelle delle righe L, M, N) crescono in maniera regolare con il numero atomico Z dell'atomo eccitato e sono diverse da un atomo all'altro; il loro valore varia da un centinaio di eV per gli atomi più leggeri (berillio, boro) fin oltre cento keV per gli elementi transuranici. Gli atomi

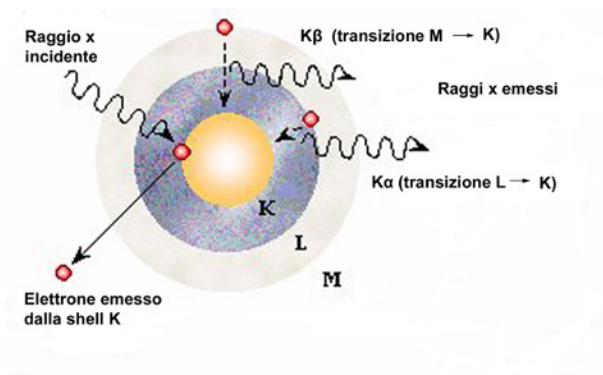


Figura 7.1: Rappresentazione schematica del processo di emissione di fluorescenza X.

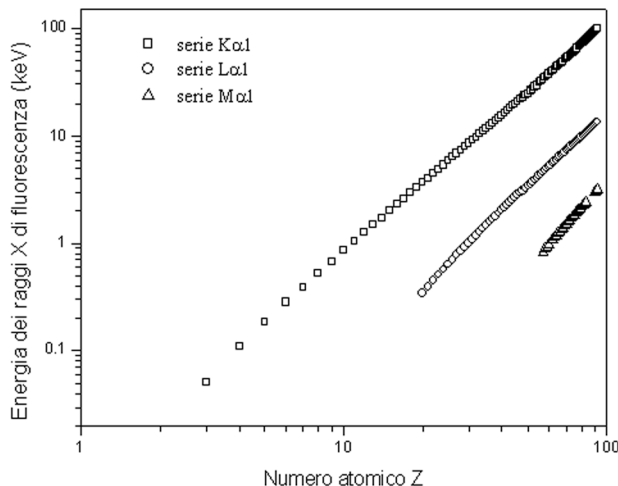


Figura 7.2: Energia delle righe di fluorescenza $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$ e $M_{\alpha 1}$ in funzione del numero atomico Z degli elementi.

più leggeri con $Z < 11$ (sodio) hanno solo le righe K_{α} , mancando di elettroni M . Le righe L sono presenti solo a partire dal calcio ($Z=20$).

Una misura di fluorescenza di raggi X consiste nell'ottenere lo spettro di fluorescenza (intensità dei raggi X che lasciano il campione in funzione della loro energia) da una piccola area del campione in esame. L'energia delle righe trovate consente di individuare univocamente gli elementi presenti nel materiale e la loro intensità è funzione della loro concentrazione.

In laboratorio si possono avere apparecchi per misure di fluorescenza dei raggi X che funzionano o a dispersione di energia secondo lo schema descritto oltre, o a dispersione di lunghezza d'onda. In questi ultimi i raggi X di fluorescenza sono raccolti da un cristallo di diffrazione; in base alla legge di Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$, variando l'angolo θ di incidenza sul cristallo e quello cui si posiziona il rivelatore, si selezionano le diverse lunghezze d'onda emesse. Inoltre, la camera di misura è in vuoto, per cui si arriva a raccogliere la fluorescenza anche degli elementi più leggeri. Con la strumentazione da laboratorio è possibile arrivare a sensibilità di alcune parti per milione.

La strumentazione portatile necessaria per eseguire la spettroscopia di fluorescenza X si basa sul metodo a dispersione di energia (ED-XRF: energy dispersive X-ray fluorescence). La testa di misura, montata su un sistema di posizionamento, consiste di un generatore di raggi X di bassa potenza e con fascio ben collimato per motivi di sicurezza, e di un rivelatore di raggi X a stato solido. Nel rivelatore si genera un impulso di corrente per ogni fotone X rivelato, la cui ampiezza è proporzionale all'energia del fotone. Gli impulsi, amplificati e formati da un amplificatore, sono suddivisi e contati in vari canali mediante una scheda multicanale. La scheda multicanale è collegata ad un computer portatile (PC), necessario per memorizzare, raccogliere ed analizzare gli spettri di fluorescenza, che vengono visualizzati in tempo reale sullo schermo del PC. Misurando inizialmente la fluorescenza di alcuni elementi noti, si calibra il numero del canale con le energie

dei raggi X emessi.

All'inizio la strumentazione portatile per spettroscopia ED-XRF era assai ingombrante e pesante; un esempio è mostrato a sinistra nella figura 7.3.

Tuttavia gli sforzi compiuti dai pionieri in questo campo hanno dimostrato l'importanza fondamentale di questa tecnica come supporto agli storici dell'arte ed ai restauratori. I rapidi progressi tecnologici avuti negli ultimi anni, in particolare la miniaturizzazione raggiunta nell'elettronica, hanno reso possibile costruire degli spettrometri ED-XRF trasportabili in una piccola valigia, come quello impiegato adesso dal Laboratorio di Analisi non Distruttive ed Archeometria, mostrato a destra nella figura 7.3. Per esempio, al posto dei rivelatori a stato solido raffreddati alla temperatura dell'azoto liquido mediante ingombranti dewar, si usano rivelatori raffreddati Peltier e quindi di piccole dimensioni. Oggigiorno esistono in commercio sistemi molto compatti, poco più grandi di una scatola di sigarette, costituiti dal rivelatore raffreddato Peltier, dall'amplificatore e formatore di impulsi e dalla scheda multicanale. Gli ingombranti PC con i loro grossi schermi a raggi catodici sono stati sostituiti dai calcolatori portatili o addirittura dai palmari. È possibile acquistare dei sistemi completi per ED-XRF, dedicati a particolari esigenze dell'industria o di studi ambientali, che hanno le dimensioni di un grosso asciugacapelli.

Un tipico spettro di ED-XRF presenta i picchi di fluorescenza caratteristici e un segnale di fondo distribuito su tutto l'intervallo spettrale, dovuto alla diffusione elastica ed anelastica dei raggi X primari sia da parte del campione che all'interno del rivelatore stesso (figura 7.4). Questo fondo limita la sensibilità delle misure a valori della concentrazione di qualche per mille, perché nasconde le righe più deboli dovute alla fluorescenza degli elementi in traccia. Inoltre, sia l'aria presente tra il campione e il rivelatore sia la finestra di berillio del rivelatore assorbono i raggi X di più bassa energia, per cui non è possibile rivelare gli elementi più leggeri, in particolare l'ossigeno, il carbonio e l'azoto, presenti nei composti organici e nei composti di corrosione dovuti all'interramento dei reperti studiati. Con la strumentazione mostrata in figura 7.3b, dove ci sono circa 4 cm d'aria tra il campione ed il rivelatore, si rivelano le righe *K* degli elementi compresi tra l'argon e l'antimonio, e le righe *L* degli elementi compresi tra il cadmio e l'uranio. Avvicinando il rivelatore al punto

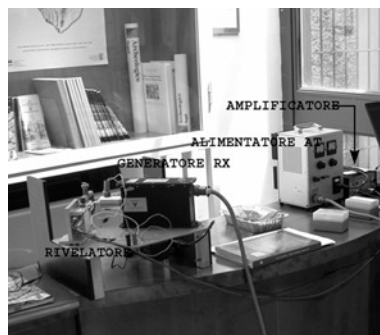


Figura 7.3: sinistra: strumentazione portatile per fluorescenza di raggi X degli anni '90; destra: strumentazione portatile dei primi anni del 2000.

da analizzare si riescono a rivelare anche le righe di fluorescenza del fosforo e dello zolfo, elementi presenti nelle patine superficiali dei beni esposti all'inquinamento atmosferico e la cui rimozione durante i lavori di restauro va accuratamente monitorata.

Gli spettri di fluorescenza sono analizzati con adeguati *software*, che associano i vari picchi individuati con i rispettivi elementi e che forniscono l'intensità delle righe di fluorescenza in termini di conteggi presenti nell'area racchiusa dal picco. Indicando con N_i l'intensità della riga K_α o L_α dell'elemento i -esimo individuato, si ottengono, per ogni spettro, le percentuali relative

$$P_i = \frac{N_i}{\sum N_i}, \quad (7.1)$$

che danno solo delle informazioni qualitative sulla composizione del materiale investigato. Tuttavia, dal confronto tra gli spettri ottenuti in maniera similare su vari campioni, l'analisi delle percentuali relative consente di ottenere informazioni importantissime sulla loro composizione e su come essa varia.

Siccome la penetrazione dei raggi X è di alcune decine di micron, l'analisi ED-XRF è sensibile allo stato di conservazione e alla struttura della superficie del manufatto. Quando la superficie presenta evidenti effetti di invecchiamento (corrosione, patine, incrostazioni, ...) o è costituita da più strati sovrapposti, come gli strati pittorici delle pitture, è possibile eseguire solo l'analisi qualitativa.

Vediamo ora come l'intensità delle righe è legata alla concentrazione di ciascun elemento. In presenza di un materiale omogeneo, la cui superficie è piana e liscia, è possibile eseguire un'analisi quantitativa. Per una sorgente monocromatica di raggi X di energia E_0 , l'intensità della riga i -esima di fluorescenza è data da:

$$N_i(E_0) = I_0(E_0)\epsilon_i K_i \frac{\mu_i(E_0)}{\mu_s(E_0) + G\mu_s(E_i)} W_i, \quad (7.2)$$

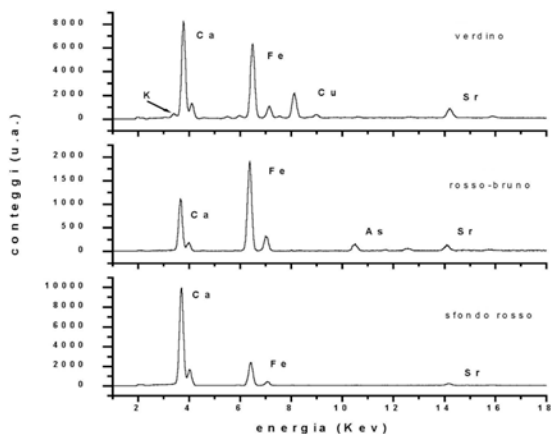


Figura 7.4: Spettri di fluorescenza di raggi X misurati in corrispondenza a tre colori diversi di un dipinto murale.

dove $I_0(E_0)$ è l'intensità dei raggi X di eccitazione; W_i è la concentrazione (percentuale in peso) da determinare dell'elemento i -esimo; K_i è un fattore che tiene conto della probabilità di eccitazione all'energia E_0 e dell'efficienza di emissione della riga i -esima di fluorescenza; $G = \sin\psi_1/\sin\psi_2$ tiene conto della geometria dell'apparato di misura, dove ψ_1 e ψ_2 sono rispettivamente gli angoli di incidenza e di osservazione misurati rispetto alla superficie del campione, μ_i e μ_s sono i coefficienti di attenuazione di massa della specie atomica i -esima e del mezzo rispettivamente, che danno l'attenuazione del fascio di raggi X incidente e di quello uscente mentre attraversano il campione, ed infine ϵ_i tiene conto dell'assorbimento dell'aria e dell'efficienza del rivelatore in corrispondenza della riga i -esima. In genere le sorgenti di raggi X portatili emettono uno spettro continuo, pertanto l'equazione 7.2 va ancora integrata su E_0 .

Anche se a prima vista $N_i(E_0)$ sembra essere direttamente proporzionale alla concentrazione W_i dell'elemento i -esimo, bisogna ricordare che anche μ_s contiene le concentrazioni di tutti gli elementi, incluso quello i -esimo:

$$\mu_s(E_0) = \sum_j \mu_j(E_0)W_j . \quad (7.3)$$

L'equazione 7.2 dà l'intensità di fluorescenza primaria emessa dall'atomo i -esimo; vi è anche un significativo contributo di fluorescenza secondaria dovuta al fatto che la fluorescenza degli atomi più pesanti nell'uscire dal campione può eccitare gli atomi più leggeri, per cui si ha attenuazione delle righe più energetiche ed aumento delle altre.

I programmi per l'analisi degli spettri di fluorescenza consentono di ricavare le concentrazioni W_i con metodi ricorsivi, tenendo conto sia dell'emissione primaria che di quella secondaria, inserendo tutti i parametri relativi alle condizioni di misura, ed utilizzando librerie interne per i parametri atomici.

Nello studio in situ dei beni culturali le condizioni ideali sono verificate di rado. Bonizzoni ed al. hanno investigato recentemente l'effetto della forma irregolare del campione o di un allineamento non ideale della strumentazione nell'analisi quantitativa di oggetti metallici, trovando che con la geometria usata convenzionalmente in cui $\psi_1 \simeq \psi_2 \simeq 45^\circ$, l'errore introdotto nel calcolo delle concentrazioni può essere dell'ordine di qualche per cento.

In molti casi la ED-XRF consente di rispondere ai quesiti posti dagli Umanisti, per esempio, come si vedrà più avanti, il tipo di lega di un manufatto metallico o l'autenticità di un reperto archeologico, o i pigmenti minerali utilizzati per un dipinto. In altri casi si utilizza per eseguire una prima campionatura del manufatto, in modo da limitare ed indirizzare la selezione dei punti da cui prelevare piccoli quantitativi di materiale per ulteriori analisi più complete da svolgere in laboratorio.

Per approfondire l'argomento:

- S. Sciuti, *Notes on Archaeometry: non destructive testing techniques in archaeometry*, (Bagatto Libri, Roma 1996).
- *Handbook of X-ray Spectrometry*, R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz editors (Marcel Dekker Inc, Basilea 2002)
- R. Cesareo *X-ray physics: Interaction with matter, production, detection*, La Rivista del Nuovo Cimento (Editrice Compositori, Bologna 2000).

- M. Marabelli, M. Ioele, D. Artioli, A. Castellano, R. Cesareo, G. Buccolieri, S. Quarta, C. Cappio Borlino, *Distribution of sulphates and controlling their presence before and after restoration work* in Restoration of the Scrovegni Chapel (Ed. G. Basile, Skira Ed. 2005).
- J. L. deVries and B. A. R. Vrebos, *Quantification of infinitely thick specimens* in Handbook of X-Ray Spectrometry, R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz editors, (Marcel Dekker Inc, Basilea 2002)
- L. Bonizzoni, A. Maloni, e M. Milazzo, *Effects of irregular shape on quantitative XRF analysis*, X-Ray Spectrom. **35**, 390-399 (2006).

Capitolo 8

La tecnica della radiografia

8.1 Introduzione

Le tecniche radiografiche sono attualmente molto utilizzate nello studio di opere d'arte, soprattutto nel caso dei dipinti su tela e su tavola. La radiografia è stata forse la prima tecnica che ha consentito di osservare l'interno del corpo umano senza dover effettuare una operazione chirurgica. Questa è la ragione dell'enorme successo che essa ha avuto a partire dai primi anni del secolo scorso, subito dopo che Roentgen nel 1895 scoprì l'esistenza di una radiazione elettromagnetica molto penetrante, ossia i raggi X. Lo stesso Roentgen fu uno dei primi ad eseguire la radiografia di un dipinto.

Con la radiografia sono nate alcune problematiche di ricerca, che in seguito si sono sviluppate in maniera notevole; in particolare quella relativa ai metodi per un esame (o una visualizzazione) di parti di un oggetto nascoste ad una osservazione dall'esterno, senza dover procedere a manipolazione dell'oggetto: cioè delle indagini non distruttive.

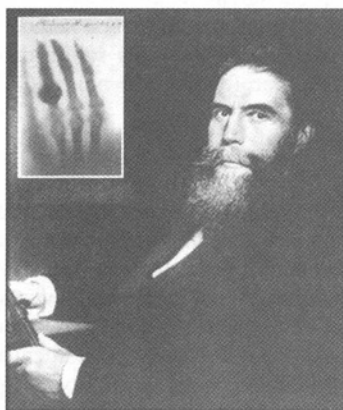


Figura 8.1: Foto di W. C. Roentgen e della famosa prima radiografia eseguita: la mano sinistra della moglie.

Il fascino della radiografia è quello che intuirono immediatamente i nostri antenati, cioè la enorme capacità della radiazione X di attraversare spessori, anche notevoli, di materiale di diversa natura e non solo i tessuti di cui è composto il nostro corpo. Il rapido sviluppo della fisica moderna ha permesso di comprendere ben presto la ragione di questa straordinaria proprietà dei raggi X, in quanto ha inquadrato il problema della penetrazione di una radiazione in un mezzo - e quindi della sua interazione con gli atomi che lo costituiscono - nella più generale teoria quantistica che regola i meccanismi con cui avvengono i fenomeni di interazione su scala atomica.

8.2 Interazioni dei raggi X

Come si è visto precedentemente, al di là della complicatezza dei meccanismi di interazione tra radiazione e materia, un fascio di radiazione X collimato e monoenergetico, nell'attraversare uno strato sottile dx di materiale omogeneo, è attenuato di una quantità dN proporzionale allo spessore attraversato ed all'intensità del fascio incidente:

$$dN = -N\alpha dx \Rightarrow N = N_0 e^{-\alpha d} \quad (8.1)$$

che può essere letta in questo modo: se un fascio iniziale di N_0 fotoni X penetra in un materiale omogeneo di spessore d e coefficiente d'assorbimento α , dopo averlo attraversato ne sopravvivono N . L'equazione 8.1 mostra che l'intensità del fascio di radiazione ($I = N h\nu$) decresce con legge esponenziale con la distanza percorsa, come è messo in evidenza nel grafico di figura 8.2.

Appuntiamo la nostra attenzione sul significato del coefficiente di assorbimento α [cm^{-1}], che può essere scritto come $\alpha = \mu\rho$, dove μ [cm^2/g] è il coefficiente di attenuazione di massa del materiale e ρ [g/cm^3] è la sua densità. α è legato alla probabilità di interazione dei raggi X con gli atomi che costituiscono il mezzo. Tale probabilità aumenta con il numero di elettroni che appartengono agli atomi di cui è costituito il materiale attraversato e diminuisce al crescere

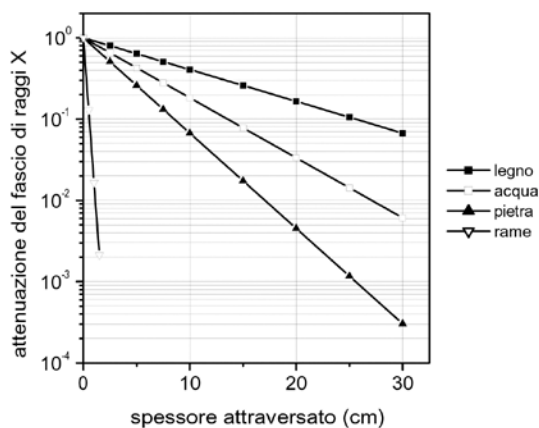


Figura 8.2: Assorbimento della radiazione X monocromatica da 100 keV per spessori diversi di legno, acqua, pietra e rame.

dell'energia della radiazione incidente, come mostrato nel grafico di figura 8.3. Pertanto è sempre possibile penetrare attraverso un materiale più pesante incrementando l'energia dei fotoni X.

La lettura dei grafici 8.2 e 8.3 risulta più chiara se affermiamo che l'attenuazione è maggiore in materiali a numero atomico più alto, cioè contenenti un numero maggiore di elettroni; tale probabilità però decresce significativamente con l'energia dei raggi X, a parte alcuni fenomeni di risalita, che sono però caratteristici dei singoli elementi costituenti il materiale. Anche la densità gioca un ruolo nell'attenuazione, come è ovvio supporre, in quanto, se compattiamo insieme un maggior numero di atomi, abbiamo una maggiore probabilità complessiva che avvenga un'interazione. L'uso dei coefficienti di attenuazione di massa è dovuto al fatto che è opportuno tenere separati tali due aspetti dell'attenuazione, legati l'uno alla composizione del materiale e l'altro al suo stato di aggregazione.

Un altro aspetto rilevante sta nella molteplicità di modi di interazione che hanno i raggi X con gli elettroni del materiale che attraversano. A più basse energie predomina l'effetto fotoelettrico, che è responsabile di quelle discontinuità di cui abbiamo già parlato; ad energie maggiori, invece diviene più importante la diffusione (scattering), in particolare quella non elastica o diffusione di Compton. Ovviamente tutte e tre le modalità di interazione sono simultaneamente possibili ad una determinata energia, ma una predomina, qualche volta in maniera molto netta, sulle altre. Per capire come stanno le cose, in figura 8.4 è riportato un grafico che mostra, nel caso dell'acqua, come varia il coefficiente di assorbimento di massa con l'energia. E' evidente che per un lungo tratto il coefficiente di assorbimento totale, che è la somma dei tre parziali,

$$\mu_{TOT} = \mu_{ph} + \mu_C + \mu_R, \quad (8.2)$$

coincide con quello fotoelettrico (μ_{ph}), mentre alle energie più elevate segue quello di diffusione Compton (μ_C). Se si facessero due radiografie, una a basse energie e l'altra ad alte, si potrebbero ottenere, in principio, risultati molto diversi. Questo è possibile utilizzando fotoni di una determinata energia (cioè monocromatici) o appartenenti ad un piccolo intervallo di energie (quasi monocromatici).

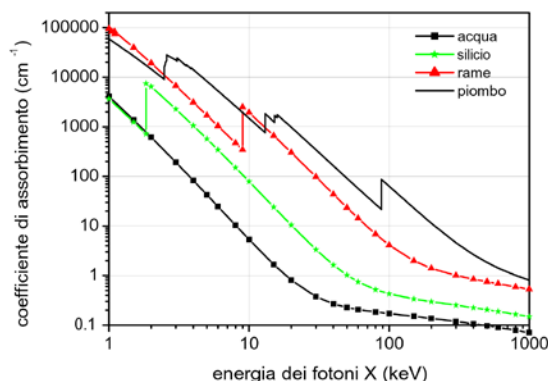


Figura 8.3: Coefficiente di assorbimento della radiazione X in funzione dell'energia dei fotoni per diversi materiali.

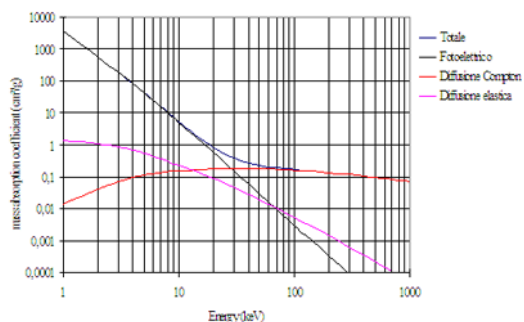


Figura 8.4: Coefficiente di attenuazione dell'acqua e contributi delle tre diverse modalità di interazione.

8.3 Formazione dell'immagine radiografica

Per eseguire una radiografia si utilizza la geometria schematizzata nella figura 8.5. I raggi X emessi da una sorgente opportuna attraversano il campione per terminare su un rivelatore, in genere una lastra radiografica o una matrice di rivelatori a stato solido. Come vedremo più avanti, un fascio di raggi X più intenso produce un maggiore annerimento della lastra, o un maggiore segnale elettrico nel rivelatore a stato solido. Come si può vedere dalla figura, l'immagine radiografica è ingrandita rispetto all'oggetto. L'ingrandimento lineare è dato da:

$$\text{Ingrandimento} = \frac{\text{dimensioni immagine}}{\text{dimensioni oggetto}} = \frac{L + \ell}{L} \quad (8.3)$$

Se il corpo in esame fosse una lastrina di spessore uniforme e di materiale omogeneo, la lastra radiografica risulta annerita uniformemente nella zona attraversata dalla radiazione. Se affiancas-

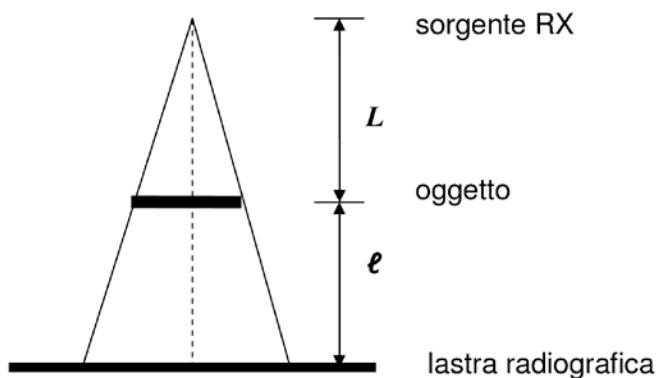


Figura 8.5: Schema della ripresa di una immagine radiografica.

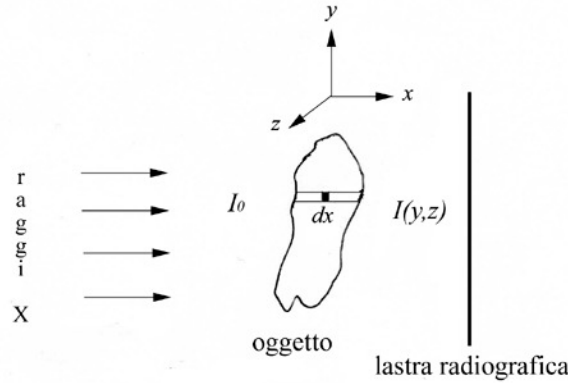


Figura 8.6: Schema di suddivisione di un corpo non omogeneo in cilindretti infinitesimi.

simo due lastre di spessore e /o coefficiente d'assorbimento diverso, avremmo sulla lastra zone annerite diversamente.

Se l'oggetto in esame non fosse omogeneo, potremmo pensarlo scomposto in tanti cilindretti paralleli alla direzione di propagazione dei raggi X, come mostrato in figura 8.6. Inoltre, ogni tratto di spessore dx attraversato dai raggi X dà luogo ad una variazione di intensità del fascio data dalla relazione 8.1, con la differenza che il coefficiente d'assorbimento $\alpha = \mu\rho$ dipende dalla profondità x dello strato infinitesimo, per cui, in definitiva, l'intensità del fascetto di raggi X che ha attraversato il cilindretto è data da:

$$I(y, z) = I_0 e^{-\int \mu(x, y, z) dx}, \quad (8.4)$$

dove y e z sono due coordinate perpendicolari al fascio di raggi X, che descrivono un riferimento sulla superficie della lastra fotografica. Come si vede, l'intensità trasmessa dall'oggetto varia lungo la superficie della lastra, provocando annerimenti diversi, cioè l'immagine radiografica.

8.4 Qualità dell'immagine radiografica

Al fine di valutare la qualità di un'immagine radiografica, è opportuno ricordare che essa è generata da un adeguato numero di fotoni che colpiscono la lastra fotografica in un intervallo di tempo più o meno lungo. Sono essi che determinano l'annerimento, ovvero la differente densità nei diversi punti della pellicola stessa.

Le caratteristiche principali che possiamo osservare nell'immagine registrata sono:

- mancanza di dettaglio: per descrivere questo effetto è necessario osservare il disegno a sinistra della figura 8.7. In essa l'oggetto A è opaco ai raggi X ed ha i bordi ben definiti. L'immagine radiografica, al contrario, manca di dettaglio, nel senso che i bordi appaiono arrotondati e confusi. Questo effetto può essere dovuto alle dimensioni della macchia focale, alla radiazione diffusa, alla cattiva centratura, ecc.

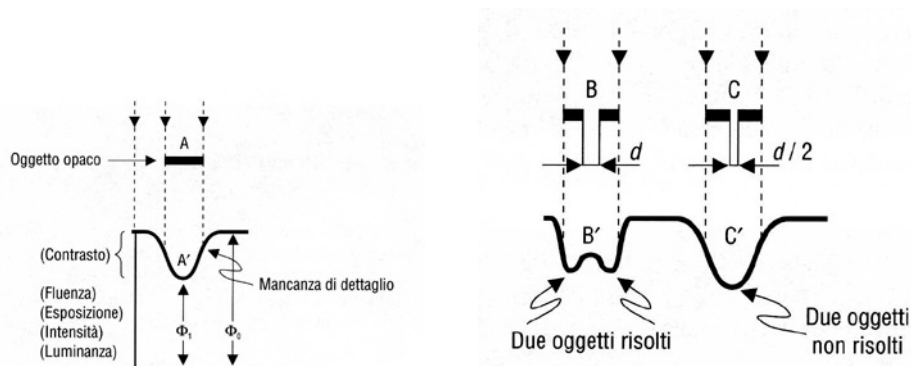


Figura 8.7: Sinistra: mancanza di dettaglio nell'immagine registrata. Destra: cattiva risoluzione

- cattiva risoluzione: supponiamo di avere due oggetti opachi a distanza d . Se i contorni dei due oggetti sono ben netti ma non lo sono le loro immagini, è possibile vedere separatamente i due oggetti solo se la loro distanza è maggiore dell'allargamento dei bordi. In caso contrario le immagini dei due oggetti si fondono in una singola immagine ed i due oggetti non sono più risolti, come mostrato a destra nella figura 8.7. La risoluzione si misura in coppie di linee per millimetro. Tanto minore è la distanza tra i due oggetti che ancora si possono risolvere tanto migliore è la risoluzione del sistema radiografico.
- penombra: nei ragionamenti effettuati sopra, si è considerato un fascio collimato di raggi X. Una sorgente reale è una sorgente estesa. Se fosse puntiforme, l'immagine sarebbe nitida ed ingrandita rispetto all'oggetto, come mostrato in figura 8.5. Invece, una sorgente estesa può essere pensata come un insieme di sorgenti puntiformi, ciascuna delle quali dà luogo ad un'immagine nitida. Come risulta dalla figura 8.8, solo una parte di tutte queste immagini si sovrappone esattamente, dando luogo all'immagine radiografica dell'oggetto, mentre una

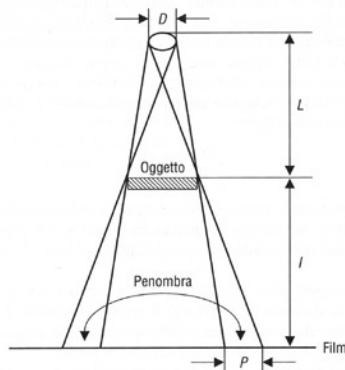


Figura 8.8: Penombra nell'immagine radiografica.

parte non si sovrappone e dà luogo ad una zona sfumata intorno ai bordi dell'immagine, che prende il nome di penombra, le cui dimensioni sono date da:

$$\text{penombra} = \frac{\text{dim.sorgente} \times \text{Dist.oggetto-pell.}}{\text{Dist. sorgente-oggetto}} = \frac{D\ell}{L + \ell} \quad (8.5)$$

In altre parole, quando si ha una sorgente estesa, su di un singolo punto della lastra radiografica arrivano fotoni appartenenti a più fasci elementari, che hanno attraversato l'oggetto seguendo cammini diversi. Ciò crea una intrinseca indeterminazione nell'immagine per cui non è possibile, ad esempio, sapere dove esattamente si trova il limite di una zona che assorbe maggiormente.

- **contrasto:** supponiamo che in un punto della lastra arrivino N_1 fotoni ed in un punto adiacente ne arrivino N_2 a causa di una zona diversa dell'oggetto. Definiamo *contrasto* tra i due punti la quantità

$$C(N) = \frac{N_2 - N_1}{N_1} = \frac{\Delta N}{N_1} \quad (8.6)$$

È importante avere un contrasto elevato per distinguere zone dell'oggetto che differiscano di poco per la trasmissione dei raggi X (per esempio, abbiano spessori poco diversi o siano fatti di materiali simili). Per avere un buon contrasto, si dimostra che occorre che l'oggetto assorba in media l'86% del fascio incidente.

- **la radiazione diffusa:** i raggi X assorbiti dall'oggetto danno luogo a fluorescenza X; questa, sommata ai raggi X diffusi dall'oggetto stesso, dall'aria e dalla pellicola, provocano un annebbiamento medio della pellicola, che diminuisce il contrasto, nasconde i dettagli, "sfuoca" tutta l'immagine.

Siamo maturi per comprendere un altro aspetto significativo delle tecniche radiografiche. Come detto, occorre utilizzare una sorgente puntiforme, ovviamente questo significa che se cento fotoni vengono emessi dalla sorgente in una determinata direzione (nell'unità di angolo solido) essi incideranno tutti su di un oggetto (ad esempio una moneta) fino a che la distanza dalla sorgente è piccola. Se però allontaniamo ulteriormente la moneta su di essa incideranno un numero sempre minore dei cento fotoni iniziali; si può facilmente dimostrare che, se la sorgente è veramente puntiforme, l'intensità (numero di fotoni per unità di superficie) della radiazione incidente su una determinata superficie decresce con il quadrato della distanza. Questo semplice fatto ha numerose conseguenze per la radiografia:

1) Se illuminiamo completamente un oggetto e poniamo il rivelatore ad una certa distanza, dobbiamo fare attenzione che quest'ultimo abbia una dimensione ben più grande se vogliamo intercettare tutti i fotoni che hanno attraversato l'oggetto stesso (questo fenomeno qualche volta è chiamato ingrandimento dell'immagine, come mostrato in figura 8.5;

2) Se poniamo l'oggetto ad una distanza notevole dalla sorgente solo un piccolissima frazione dei fotoni emessi dalla sorgente inciderà sull'oggetto; in questo modo però ci assicuriamo che l'immagine divenga più nitida in quanto la radiazione che l'attraversa sarà composta da raggi quasi paralleli tra loro. Se non abbiamo una sorgente puntiforme possiamo usare sempre questo trucco.

3) Dati un certo oggetto ed un rivelatore (lastra radiografica) le distanze a cui porli sono determinate, se non si vuol correre il rischio di osservare solo una piccola porzione dell'oggetto. Ponendo la lastra ad una certa distanza si rivelano solo i fotoni emessi dalla sorgente in quella direzione; dobbiamo curare di porre l'oggetto (o la zona di esso di interesse) tra sorgente lastra in maniera che esso(-a) sia completamente illuminato (-a).

Nella pratica queste semplici considerazioni hanno notevoli conseguenze. Infatti è chiaro che le dimensioni del rivelatore devono essere maggiori di quelle della zona dell'oggetto di cui si vuole fare l'immagine. Questa è una limitazione molto grande, soprattutto se si vuole fare un esame radiografico di un oggetto di notevoli dimensioni (ad esempio una grande tela); ovviamente si può procedere per gradi, ossia acquisendo immagini di piccole porzioni dell'oggetto e ricostruendo l'immagine complessiva successivamente. Se si fa un parallelo con la fotografia sembra che la tecnica radiografica è molto poco flessibile quando si devono studiare oggetti di dimensioni molto variabili. La ragione sta nel fatto che è possibile deviare la luce visibile (e quindi costruire opportune lenti) mentre è assai più difficile (se non in pratica impossibile) deviare i raggi x.

8.5 Rivelazione dell'immagine

Anche il sistema di registrazione dell'immagine è in principio assai semplice: esso deve essere costituito da sensori che siano in grado di intercettare i raggi X che provengono dalla sorgente. Sostanzialmente si ricorre o a pellicole radiografiche o a matrici di sensori a stato solido.

Una pellicola radiografica è composta da tre strati:

- un supporto, generalmente di acetato di cellulosa o di poliestere;
- l'emulsione, che è lo strato sensibile alla radiazione, costituita da granuli di bromuro d'argento dispersi in una sostanza gelatinosa;
- un sottile strato protettivo trasparente.

Per incrementare la sensibilità, l'emulsione è spesso stesa sui due lati del supporto (pellicola a doppia emulsione).

Quando della radiazione X incide su una pellicola radiografica, il bromuro d'argento nell'emulsione si scinde. L'alogeno che si libera reagisce con la gelatina dell'emulsione, impedendo la ricostituzione del sale d'argento. Gli ioni Ag^+ vengono neutralizzati e nei granuli si formano dei piccoli nuclei di argento metallico. L'immagine è quindi presente sulla pellicola, ma è invisibile (immagine latente). Durante lo sviluppo eseguito con opportuni reagenti chimici, i nuclei d'argento metallico fanno scindere altre molecole di bromuro d'argento, crescendo di dimensioni, fino a diventare visibili. Nella fase di fissaggio, infine i sali di bromuro d'argento che non hanno reagito vengono eliminati e sulla pellicola rimane solo uno strato più o meno uniforme e più o meno sottile di argento metallico. L'immagine che si ottiene con questo procedimento è stabile ed inalterabile se esposta alla luce ed è al negativo. In una lastra radiografica gli elementi sensibili sono quindi i grani di bromuro d'argento, che devono essere tutti uguali per forma e dimensione; devono essere anche di dimensioni micrometriche per ottenere una buona risoluzione spaziale. Una buona lastra deve naturalmente avere in media un eguale numero di grani per unità di superficie su tutta la pellicola. Tali grani vengono modificati quando un fotone incidente viene assorbito, formando così l'immagine latente, che è appunto la distribuzione nel piano della lastra radiografica del numero di grani modificati (impressionati) per unità di area della pellicola esposta. L'immagine si dice

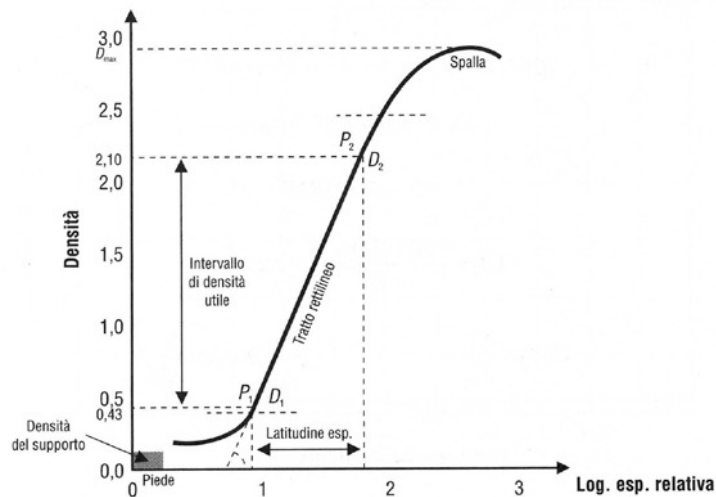


Figura 8.9: Curva sensitometrica di una lastra radiografica.

latente in quanto non è immediatamente visibile, ma lo diviene a seguito del processo di sviluppo che seleziona i grani modificati, riducendoli ad argento fissato sul supporto.

Un problema che si ha in genere con le lastre radiografiche è che, non conoscendo a priori quanti fotoni interagiranno nell'area unitaria del sensore, si corre il rischio di ottenere o immagini sovresposte (quando arrivano troppi fotoni) o sottoesposte (troppo pochi fotoni). Ad esempio se il numero di fotoni che interagiscono è grosso modo eguale (o maggiore) del numero di grani presenti nella pellicola, questi verranno quasi totalmente trasformati in Ag metallico e si ha saturazione nell'annerimento della lastra. In questa situazione non sarà più possibile distinguere differenze nel numero di fotoni incidenti sulle diverse aree e, quindi, l'immagine sarà tutta scura egualmente. Problemi analoghi si verificano se il numero di fotoni che interagiscono è troppo basso per cui non è possibile distinguere due assorbimenti diversi, data la presenza casuale di grani d'argento che sono soggetti a modificazioni analoghe a quelle prodotte dai fotoni. Il numero di fotoni incidenti deve cadere in un certo intervallo di valori perché la pellicola possa osservare differenze di tale numero da porre in relazione a diversi assorbimenti all'interno dell'oggetto esaminato. Se in qualche parte del film arrivano flussi di fotoni fuori da questo intervallo, vengono rivelati lo stesso, ma non è possibile vedere differenze e quindi l'immagine da essi formata. In figura 8.9 è mostrata la curva di risposta di un film radiografico che mostra come vi sia una forte non linearità di risposta quando si esce dall'intervallo di esposizioni per cui il film stesso è stato realizzato.

Come detto sopra il vero problema della radiografia, in specie quella delle opere d'arte, è nelle dimensioni dell'oggetto da riprendere, che sono molto grandi (e comunque variabile da caso a caso). Occorre quindi avere rivelatori di immagine che siano in grado di soddisfare a questa esigenza. Spesso si eseguono numerose radiografie, ciascuna di una zona diversa dell'opera d'arte, e poi vengono riunite tra di loro per dare la visione globale (mosaico di radiografie). In questo senso le pellicole radiografiche sono una scelta molto buona in quanto è relativamente facile avere lastre fotografiche anche di grandi dimensioni: ne vengono realizzate di alcuni metri quadri di superficie

per radiografare dipinti o statue molto grandi senza dover ricorrere al mosaico. Per poter utilizzare queste pellicole, occorre tuttavia portare la sorgente a diversi metri di distanza dall'oggetto. Ciò riduce notevolmente il flusso di fotoni e, conseguentemente, allunga i tempi di esposizione.

Attualmente la tendenza è quella di sostituire le pellicole con rivelatori che consentono di trasferire l'immagine direttamente ad un computer. Questa tendenza non è del tutto percepibile nel settore dei Beni Culturali che ha esigenze molto particolari e un mercato limitato, per cui non è giustificato, al momento, sviluppare sistemi dedicati. Le tecniche di radiografia digitale stanno però diventando sempre più comuni, quindi i costi di sviluppo di nuovi sistemi diminuiscono costantemente in quanto le tecnologie tendono ad essere conosciute da tutti, per cui è prevedibile che questa situazione evolva, un po' come è accaduto per la fotografia.

In un sistema di rivelazione digitale gli elementi sensibili sono disposti regolarmente; ad esempio una telecamera CCD è costituita da un cubetto (chip) di silicio la cui superficie è suddivisa in tante microscopiche celle in cui si accumula della carica quando i fotoni interagiscono. In questo caso l'immagine si ottiene azzerando la carica nelle celle, cioè leggendo in maniera ordinata il contenuto delle singole celle.

Nel caso venga utilizzata una telecamera digitale, con dimensione del quadro fissa, è comunque possibile scansionare un'area grande trasladando il sistema di acquisizione di passi tali che sia possibile ricostruire l'intera immagine incollando (con il computer) i diversi fotogrammi.

I più moderni sistemi di radiografia producono immagini digitali, cioè fatte di numeri che corrispondono ciascuno ad un punto dell'immagine. In questo modo è più facile inviare l'immagine ad un computer. Il vero vantaggio che si ha nel passaggio al digitale sta appunto nella possibilità di utilizzare tutte le potenzialità offerte da un computer sia in termini di elaborazione che di memorizzazione, visualizzazione e trasmissione delle immagini stesse. L'Imaging Plate è un nuovo tipo di dispositivo costituito da un supporto in plastica su cui viene steso uno strato di un materiale luminescente: BaFBr(Eu²⁺). Le cariche prodotte quando la radiazione incide sullo scintillatore vengono raccolte in stati metastabili ed il processo di lettura avviene mediante l'uso di un fotomoltiplicatore che rivela la luminescenza dell'Imaging Plate quando viene colpito con un laser (He-Ne), che svuota i suddetti stati. L'immagine che si ottiene è digitale.

Sia l'Imaging Plate che il dispositivo basato su un sensore CCD offrono prestazioni senza dubbio migliori rispetto ai film fotografici: la dinamica di una pellicola scientifica può arrivare a 103 livelli di grigio e la sua efficienza quantica al 5%, mentre per entrambi i rivelatori digitali la dinamica supera i 105 livelli di grigio e l'efficienza quantica il 70%.

8.6 La radiografia applicata ai beni culturali

La radiografia consente di avere diverse informazioni su svariati oggetti di interesse nel campo dei beni culturali. Viene adoperata su dipinti, pergamene, manufatti in legno e in ceramica, statue in metallo ed in pietra ed anche per lo studio di fossili e di mummie, con l'ovvia limitazione che gli spessori coinvolti non siano troppo elevati, altrimenti la radiazione verrebbe completamente assorbita dal campione.

Tramite la radiografia è possibile studiare lo stato di conservazione di un oggetto, la presenza di eventuali restauri, la tecnica con cui sono stati realizzati e, nel caso dei dipinti o di pergamene, può permettere di evidenziare "quadri sotto i quadri" e palinsesti.

Data la varietà dei campi di applicazione non è possibile stabilire delle norme generali sulle condizioni in cui effettuare le misure. Qualche indicazione di massima può essere data sull'energia

Tabella 8.1: Sintetica classificazione dei materiali costituenti un dipinto in base al loro assorbimento.

Assorbimento basso	Assorbimento medio	Assorbimento alto	Assorbimento molto alto
supporto di tela o cartone	supporto di legno spesso (20mm-60mm)	ossido di ferro (ocra)	carbonato di piombo (bianco)
supporto di legno sottile (fino a 20mm)	carbonato di calcio	ossido di Zinco (bianco)	giallo di piombo e stagno
colori organici	solfo di calcio (gesso)	pigmenti minerali con numero atomico e peso specifico medi	solfo di mercurio (rosso cinabro)
pigmenti acrilici	colori minerali leggeri		pigmenti di metallo pesanti

della radiazione da inviare tenendo conto che i valori dei coefficienti di attenuazione lineare di materiali di interesse nel campo dei beni culturali sono tabulati.

Per ottenere una bella immagine radiografica è necessario rendere massimo il contrasto, cioè la differenza nel numero di fotoni che passano attraverso l'oggetto in due distinti cammini. In altre parole, un buon contrasto si ottiene quando l'oggetto esaminato assorbe in maniera significativamente diversa fasci di luce che lo attraversano in parti diverse. Se, per assurdo, l'oggetto fosse omogeneo (cioè con composizione e densità sempre eguali in tutte le sue parti) non vedremmo assolutamente nulla.

Occorre quindi avere diversi assorbimenti e fare sì che essi vengano registrati al meglio. Ciò si ottiene assicurandoci che la radiazione passi attraverso l'oggetto e che essa venga rivelata con una buona efficienza; fatto ciò bisogna curare che la radiazione impiegata sia quella opportuna, cioè che permetta di massimizzare le differenze dovute ai diversi assorbimenti. Il gioco è tutto qui.

La diversità dei materiali che compongono le opere d'arte è quindi di grande ausilio. Per fare una prima, semplicistica rassegna si può affermare che un legno assorbe i raggi X meno di una ceramica, che, a sua volta, è molto ma molto meno assorbente di un materiale metallico. Ovviamente l'assorbimento di un materiale dipende dall'energia della radiazione impiegata; ciò complica un poco le cose, anche perché occorre tenere ben presente che i manufatti da studiare sono di forma e dimensioni assai variabili. In ogni caso è possibile classificare i materiali in base alle loro capacità di assorbire la radiazione X, poiché un dato materiale assorbe maggiormente di un altro a tutte le energie, fatte le debite eccezioni per la presenza delle discontinuità dovute all'effetto fotoelettrico, discusse in precedenza. Alle più alte energie le differenze di assorbimento diventano sempre meno evidenti. La tabella 8.1 mostra una prima sintetica classificazione dei componenti di un dipinto in base al loro grado di assorbimento; nella Tabella 8.2 viene tentata una classificazione dei pigmenti più comuni in base alla loro capacità di assorbire i raggi X.

Nel fare la radiografia di un dipinto è importante tenere conto del fatto che i dipinti sono composti da diversi strati con grado di assorbimento diverso:

- supporto di base (di tela, di legno, di cartone)
- strato preparatorio (gesso, carbonato di calcio)
- strato pittorico (pigmenti, impasto)
- strato protettivo (pellicola di vernice trasparente)

Questo è fondamentale sia per scegliere l'energia della radiazione con cui irraggiare il supporto, sia ai fini dei risultati che si possono ottenere.

8.7 Esempi

Non è questa la sede per trattare diffusamente le problematiche connesse con la radiografia (e la gammagrafia); è necessario però richiamare alcuni concetti necessari per la discussione delle immagini che seguono. La radiazione (X o gamma) attraversa l'oggetto da esaminare e viene assorbita in modo diverso dalle diverse zone in funzione della loro composizione. In corrispondenza di zone più assorbenti, o come anche si dice più radiopache, passa minore radiazione e la zona corrispondente sulla lastra è più chiara. Analogamente, a zone meno assorbenti dell'oggetto corrispondono zone più scure sulla lastra. Per ottenere una buona immagine radiografica occorre che sulla lastra arrivi la giusta quantità (o dose) di radiazione attraverso l'oggetto da esaminare. Per questo è necessario scegliere la giusta energia tenendo conto che ovviamente per attraversare oggetti di maggiore spessore è necessaria radiazione di energia maggiore, così come è necessaria, a parità di spessore, per oggetti di maggiore densità. La scelta dell'energia deve però tener conto di altri due fattori che intervengono e che dipendono proprio dall'energia:

1. Variazioni del contrasto radiologico, cioè del rapporto fra le quantità di radiazione trasmesse da due aree adiacenti e di composizione diversa dello stesso oggetto. Il contrasto radiologico è tanto maggiore quanto più bassa è l'energia delle radiazioni che vengono utilizzate per l'irraggiamento: a basse energie infatti piccole variazioni di composizione nell'oggetto possono determinare sensibili differenze di assorbimento. Quindi per avere immagini ben contrastate è preferibile usare radiazioni di bassa energia, compatibilmente con le caratteristiche, la composizione e le dimensioni dell'oggetto da radiografare.
2. La diffusione della radiazione incidente: in ciascun punto della radiografia oltre alla radiazione diretta e attenuata dalla zona corrispondente dell'oggetto, che porta l'informazione sulla sua struttura, arriva anche quella diffusa dalle parti circostanti, e che non è correlata ovviamente alla composizione della zona corrispondente. Questo effetto è tanto più importante quanto minore è lo Z medio del materiale attraversato dalla radiazione, che sostanzialmente vuol dire quanto minore è la sua densità, quanto maggiore è l'energia e naturalmente quanto maggiore è lo spessore attraversato. Ciò vuol dire che, ad esempio, il legno e la terracotta, a parità di energia e di spessore diffondono più delle leghe metalliche; che a parità di materiale vengono diffusi di più i raggi X, o i raggi γ , di energia più elevata; che infine a parità di materiale uno spessore maggiore determina una diffusione maggiore. Ovviamente la radiazione diffusa non porta alcuna informazione utile sulla struttura e sulla composizione dell'oggetto radiografato, ma determina la presenza di aloni e sfumature nell'immagine e causa una perdita della definizione dei contorni dei vari particolari. Quindi è importante mettersi nelle condizioni di minimizzarla il più possibile.

Tabella 8.2: Suddivisione di alcuni pigmenti più comuni in base alla loro composizione e capacità di assorbire i raggi X.

Colore	Composizione	Assorbimento
Bianco d'Argento	Carbonato di Ag e Pb	Molto alto
Bianco di Piombo	Carbonato di Pb	Molto alto
Bianco di Zinco	Ossido di Zn	Alto
Giallo Cromo	Cromato di Pb	Molto Alto
Giallo di Cadmio	Solfuro di Cd	Alto
Giallo di Zinco	Cromato di Zn	Alto
Giallo Ocre	Ossido di Fe	Medio
Giallo di Napoli	Antimonio di Pb	Molto Alto
Giallo di Marte	Ossido di Fe	Medio
Lacca Gialla di Guado	Organica	Basso
Rosso di Saturno	Ossido di Pb	Molto Alto
Vermiglione	Solfuro di Hg	Molto Alto
Rosso di Venezia	Ossido di Fe	Medio
Lacca di Garanza	Organica	Basso
Terra	Ossido di Fe	Medio
Bruno di Firenze	Cianuro di Cu	Alto
Bruno di Marte	Ossido di Fe	Medio
Bruno di Prussia	Cianuro di Fe	Medio
Blu Ceruleo	Stannato di Co	Alto
Blu di Cobalto	Alluminato di Co	Medio
Oltremare Chiaro	Solfuro di Na	Medio
Blu di Prussia	Cianuro di Fe	Medio
Indaco Vegetale	Organica	Basso
Violetto di Cobalto	Fosfato di Co	Medio
Violetto di Marte	Ossido di Fe	Medio
Violetto Minerale	Fosfato di Mn	Medio
Verde Verona	Arseniato di Cu	Alto
Verde Cromo	Ossido di Cr	Medio
Nero d'Avorio	Fosfato di Ca	Medio
Nero di Carbone	Organica	Basso
Colori Acrilici	Organica	Basso

La diffusione della radiazione e la variazione del contrasto radiologico portano entrambe a preferire la radiazione di energia più bassa possibile per avere immagini più definite e contrastate: la scelta dell'energia da utilizzare è quindi sempre un compromesso tra questa esigenza e quella opposta di impiegare radiazione di energia sufficiente a far arrivare sulla lastra la quantità di radiazione necessaria a impressionarla. Nel seguito vengono presentate alcune lastre eseguite con raggi X di energia diversa o con raggi γ su oggetti di diversa natura, a partire da dipinti su tela e su tavola.

Riferimenti bibliografici

- Capitolo riadattato dall'articolo di Giovanni E. Gigante *La tecnica della radiografia in Metodologie Fisiche non distruttive per le indagini sui Beni Culturali*, Università degli Studi di Roma La Sapienza, 2005
- Le radiografie presentate oltre sono state riprese dal volume: A. Gilardoni, *X-rays in art*, 1994.



Figura 8.10: Esempio di riutilizzo di una tela: Rembrandt: autoritratto - XVII sec. L'esame radiografico rivela un ritratto femminile sotto l'autoritratto.



Figura 8.11: Tiziano Vecellio: La Vanità - XVI sec. La radiografia mostra numerosi pentimenti: il capo era più dritto, spostato l'atteggiamento del busto, rifatto lo scollo con diverso aspetto delle vesti.

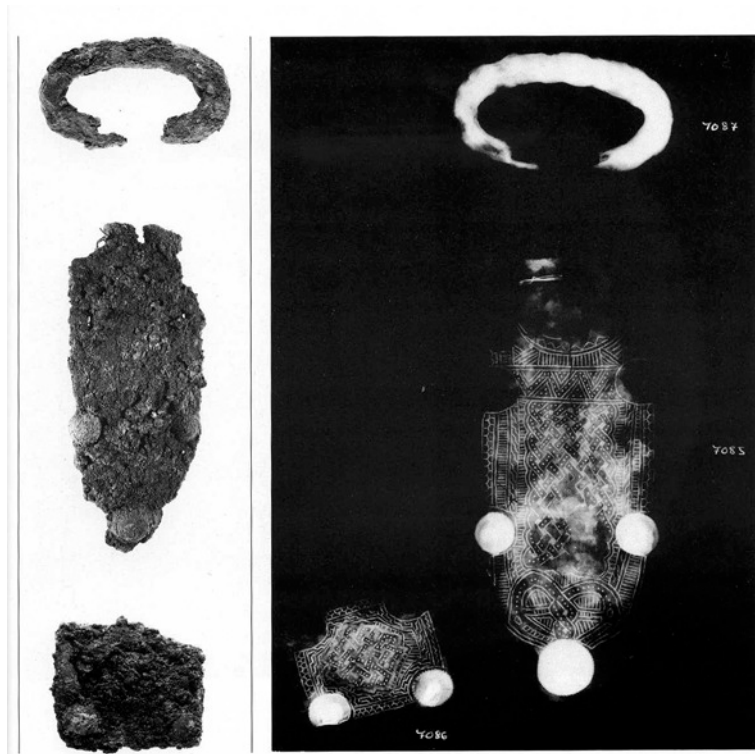


Figura 8.12: Placche e fibbie di una cintura in ferro damascato d'argento - VII sec. L'immagine radiografica rivela la damascatura originale, invisibile sotto la profonda ossidazione determinata dalla lunga permanenza degli oggetti in suolo umido.

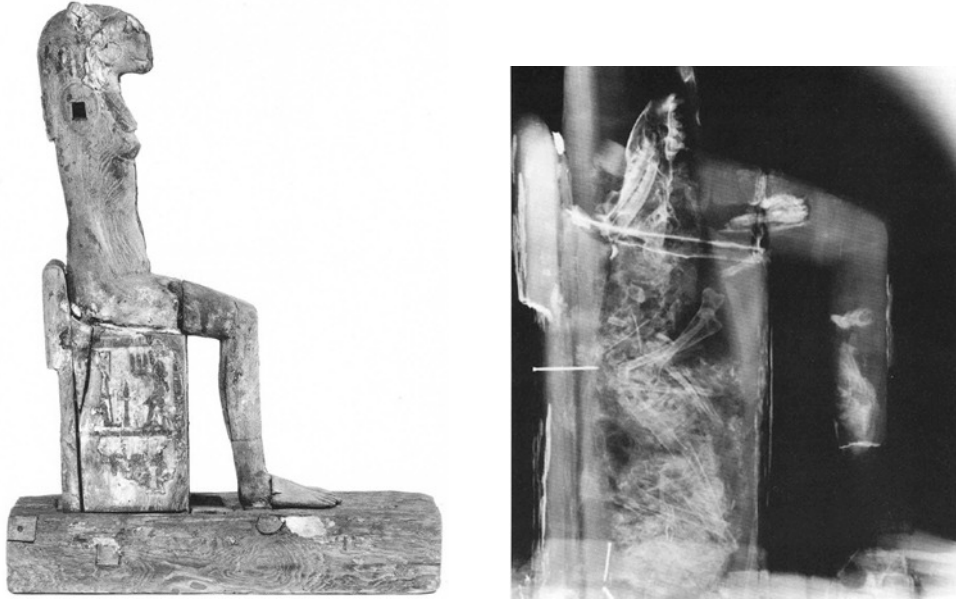


Figura 8.13: Figura lignea di una divinità con testa di leone - Egitto 550 a.C. La radiografia rivela al suo interno la mummia di una mangusta.

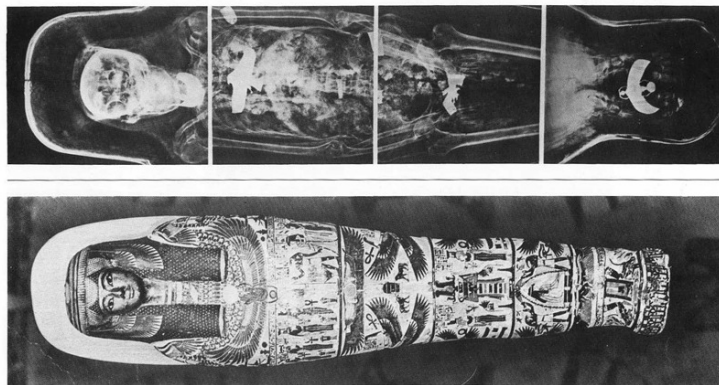


Figura 8.14: Involucro di cartone contenente la mummia di Tjentmutengebtu, sacerdotessa di Amen-Ré, il grande dio tebano (circa 1000 a.C.) Sono state necessarie varie radiografie per coprire l'intera mummia. Le radiografie mostrano sotto le bende la presenza di numerosi amuleti ben lavorati: uno intorno al collo, la protezione opaca sul fianco e lo scarabeo alato sul dorso dei piedi.

Capitolo 9

Esempi di indagini sui beni culturali

9.1 Vero - falso: lo strano caso della coppa di Eufronio

In questo esempio sull'uso delle metodologie fisiche applicate allo studio dei beni culturali, si affronta il problema dell'autenticazione delle opere d'arte, presentando un caso particolarmente emblematico in cui è stato coinvolto il Laboratorio di Analisi Non Distruttive ed Archeometria del Dipartimento di Energetica di questa Università.

Il commercio clandestino, nazionale ed internazionale, di materiale archeologico provoca un grosso danno economico e culturale al nostro patrimonio: non solo questo ne risulta impoverito, ma cresce anche il numero di furti nei musei e di saccheggi nelle aree archeologiche; infine vengono incentivati gli scavi clandestini, per cui importanti reperti archeologici vengono prelevati dal loro sito e, quindi, sottratti dal loro contesto storico. L'immissione di falsi sul mercato aggrava il problema, sia per il danno economico subito dall'incauto acquirente, sia per il messaggio culturale fasullo trasmesso al pubblico - ristretto nel caso si tratti di un collezionista privato, o molto ampio nel caso si tratti di una collezione museale. Pertanto, combattere la produzione ed il commercio di opere false è uno dei compiti più importanti svolti da reparti speciali della Guardia di Finanza e dei Carabinieri a salvaguardia sia del pubblico che dei commercianti di opere d'arte e di antichità. Inoltre, in commercio è possibile trovare anche numerose imitazioni o copie di ceramiche e di porcellane di tutte le epoche e delle più prestigiose fabbriche dal tardo medioevo fino quasi a giorni nostri, riprodotte per essere poste in commercio con l'evolversi del gusto per l'antico del pubblico.

Molto spesso l'occhio esperto dell'archeologo o dello storico dell'arte è sufficiente a riconoscere un falso o una copia. Tuttavia, sono noti reperti falsi eseguiti da artigiani molto abili che hanno ingannato anche i maggiori esperti. In vari musei sono esposti dei veri capolavori sulla cui autenticità vi è un'ampia discussione. In questi casi, e comunque quando rimangono dei dubbi, è assolutamente necessario ricorrere ad indagini scientifiche che mettano in luce le caratteristiche del manufatto ceramico.

In genere, vari tipi di analisi sui diversi aspetti del manufatto sono necessari per riconoscere un'opera falsa o una riproduzione da un'opera autentica.

1. **Caratteri stilistici ed iconografici.** L'analisi dei caratteri stilistici e iconografici è com-

pito dell'umanista - archeologo, storico dell'arte, esperto - ed il più delle volte è sufficiente per discriminare una copia o un'imitazione da un originale. Da questo punto di vista il falsario, soprattutto se è un artista egli stesso, ha raggiunto capacità notevoli e riesce a produrre ceramiche antiche che ricordano molto da vicino quelle autentiche, con raffigurazioni ed iconografie ispirate e studiate accuratamente da modelli classici esistenti nei musei. Ovviamente, curare l'aspetto stilistico - iconografico è stato il primo passo compiuto dai falsari per ingannare gli acquirenti, in particolare quelli poco esperti.

2. **Segni d'invecchiamento.** Un'opera antica deve apparire tale, sia essa un quadro o un vaso di ceramica o un manufatto metallico. Pertanto deve presentare le tracce lasciate dal tempo. Per esempio, un vaso antico di ceramica in genere è rotto, le fratture sono sporche di terra e hanno spigoli arrotondati; vi sono parti mancanti o perché dei frammenti sono andati persi o del materiale decorativo si è staccato o corroso durante l'interramento; altre parti sono coperte da incrostazioni calcaree, segni di radici, ecc. Tutto questo viene riprodotto con abilità dal falsario ricorrendo a varie tecniche, non ultima quella di interrare il manufatto per un certo periodo di tempo in ambienti adeguati, dove i vari processi di invecchiamento sono ricreati ed accelerati.
3. **Materiale.** L'analisi del materiale con cui è stata realizzata l'opera può essere determinante nell'eseguire un'autenticazione. È noto che molti colori usati in pittura sono stati introdotti con lo sviluppo della chimica industriale nel XIX secolo. Di conseguenza, trovare questi colori su quadri più antichi è da attribuirsi o ad un restauro recente oppure è indice di un falso. Per quanto riguarda le opere fittili, la composizione delle argille impiegate dipende dal luogo da cui sono state prelevate e da come sono state trattate. Esse differiscono per l'aspetto, presentando granulosità, inclusioni ed impurezze diverse, cui fa riscontro una diversa composizione mineralogica ed elementale.
4. **Tecnica di fabbricazione.** Lo studio della tecnica di fabbricazione coinvolge gli strumenti impiegati, cambiati e perfezionati nel corso del tempo e che hanno lasciato dei segni caratteristici. A ciò si affiancano i metodi di decorazione e le tecniche di cottura delle ceramiche o di fusione delle opere in lega metallica. Esperti contraffattori sanno ormai come riprodurre tutto questo, in modo che ad occhio non si notino differenze rispetto ai manufatti autentici.
5. **Datazione.** Determinare l'epoca di realizzazione di molti manufatti presi al di fuori del loro contesto archeologico è uno dei punti più delicati. Essa è determinata dall'archeologo o dall'esperto in base all'aspetto, allo stile, ai caratteri iconografici dell'opera d'arte, che però, come abbiamo visto, sono abilmente imitati dai falsari. Questi metodi sono affiancati correntemente da tecniche di datazione. Opere in cui è presente del materiale organico, per esempio il legno, sono datate con la tecnica del Carbonio 14; per i manufatti fittili si usa la termoluminescenza. Tuttavia questi metodi non sono totalmente sicuri, perché il falsario potrebbe avere impiegato materiali antichi come supporto della loro opera: sono noti dipinti su tavola o opere lignee false eseguite con vecchi legni d'epoca.

Le poche righe scritte sopra sono volutamente dei cenni sui metodi impiegati per riconoscere dei falsi. Per gli stessi motivi non si è voluto parlare delle numerose metodologie d'indagine impiegate nei singoli studi. Si è soltanto cercato di evidenziare come i falsari abbiano dedicato i propri sforzi principalmente nel migliorare le tecniche di produzione dell'oggetto copiato/imitato in modo da

renderlo il più verosimile possibile, innanzitutto agli esami visivi - forma, iconografia, segni di invecchiamento,... - e poi alle indagini scientifiche. D'altra parte, sia le analisi visive che quelle scientifiche consentono di ottenere un insieme d'informazioni non conclusive sull'opera d'arte, la cui interpretazione diviene oggetto di discussione. E' questo il caso di note opere o di reliquie antiche, di cui non si conosce la provenienza. L'ultimo esempio è quello della celebre statua di bronzo della Lupa Capitolina, simbolo di Roma, correntemente attribuita dai maggiori studiosi etruscologi ad un artista etrusco del IV-V secolo a.C. sulla base di numerose osservazioni stilistiche ed iconografiche. Tale attribuzione è stata recentemente messa in discussione dallo studio delle tecniche usate per la fabbricazione, che, invece, fanno pensare al periodo carolingio, cioè al IX secolo d.C.

Quanto detto sopra porta a concludere che è più facile riconoscere i pezzi falsi piuttosto che affermarne l'autenticità. Infatti, già nella maggioranza dei casi, l'occhio di un esperto archeologo o di uno studioso di storia dell'arte è in grado di individuare quelle differenze stilistiche o del materiale usato o della tecnica di fabbricazione, rispetto a opere dello stesso tipo e sicuramente autentiche, che consentono di escludere l'autenticità del pezzo in esame. Nei casi dubbi, la datazione dell'opera, quando possibile, dovrebbe dare una risposta risolutiva. In effetti, la termoluminescenza è considerata dagli archeologi, dai mercanti di antichità e dalle forze dell'ordine un metodo molto affidabile per datare materiale fittile, come ceramiche, mattoni, ecc. e, di conseguenza, per risolvere problemi di autenticità. Tuttavia, ogni affermazione in questo campo va sempre presa con cautela: non per niente, i laboratori di termoluminescenza riportano sui certificati di autenticazione la frase "N.B. Il risultato dell'analisi si riferisce ai punti di prelievo. Irraggiamenti artificiali o riscaldamenti dell'oggetto a temperature elevate ($T > 400^\circ$) possono alterare il risultato dell'analisi."

Nel 2003 il Nucleo per la Tutela del Patrimonio Archeologico della Guardia di Finanza ha sequestrato nei pressi di Cerveteri una grossa coppa attica a figure rosse, una *kylix*, di pregevole fattura, attribuibile al V-VI secolo a.C. La *kylix* era rotta in vari frammenti che potevano essere ricomposti in modo da formare un cratere quasi integro di circa 45 cm di diametro, completo dei manici e del piedistallo, mostrato in figura 9.1. Le fratture dei frammenti erano sporche, arrotondate, e leggermente slabbrate da non combaciare perfettamente; inoltre vi erano vari punti con incrostazioni calcaree ed altri segni di invecchiamento. Le decorazioni, ispirate ad un'iconografia classica nota, mostravano una precisa coerenza narrativa. Nel tondo interno è rappresentato Peleo che rapisce Teti; tutto intorno, lungo il bordo, sono rappresentate delle nereidi danzanti. Sul lato esterno è raffigurato Priamo, che, portando dei doni, si reca supplice da Achille, il figlio di Peleo e Teti, per riscattare il corpo di Ettore morto.

Vicino alla scena di Peleo e Teti c'è l'iscrizione "Onesimos egrapsen - pais kalòs" (mi ha dipinto Onesimo - bel giovane!) e sul bordo del piede della coppa (figura 9.2) c'è l'iscrizione "Euphronios epoiesen" (mi ha fatto Eufronio). Eufronio è stato uno dei più famosi ceramisti e pittori di vasi attici, attivo a cavallo tra il VI ed il V secolo a.C.; Onesimo è stato uno dei suoi più importanti scolari e decoratori. Ci sono pervenuti solo 19 vasi firmati da Eufronio, ed uno solo con la firma di tutti e due gli artisti, conservato al Museo del Louvre. Pertanto, la presenza delle due firme, unita alle dimensioni grandiose, che superano tutti gli esempi delle coppe di ceramica attica finora conosciute, avrebbe reso questa *kylix* un reperto di rilevanza, rarità e valore economico del tutto eccezionale.

Lo studio stilistico e iconografico della *kylix*, eseguito dall'Archeologa dr.ssa Sandra Gatti, ha sollevato alcuni dubbi sulla sua autenticità. Per esempio, come mostrato nella figura 9.3, le



Figura 9.1: Interno della coppa attica a figure rosse confiscata dalla Guardia di Finanza nel 2003.

raffigurazioni erano ispirate a scene riportate in vasi attici conservati nel Museo di Monaco. Lo stile non era all'altezza degli altri vasi di Eufonio e di Onesimo: per esempio, le Nereidi danzanti rappresentate sul vaso di Monaco sono molto più leggiadre di quelle riportate su questa *kylix*. Il nome di alcune Nereidi non si accordava con quelli noti dai testi o iscrizioni antiche.

Tuttavia tutto ciò contrastava con il certificato di autenticazione rilasciato dal Laboratorio ARCADIA di Milano, che aveva datato la *kylix* con la termoluminescenza eseguita con la tecnica delle polveri sottili, che accompagnava la coppa quando era stata confiscata. Una tecnica impiegata



Figura 9.2: Frammento del piede della *kylix* con una parte dell'iscrizione "Euphronios epoiesen".

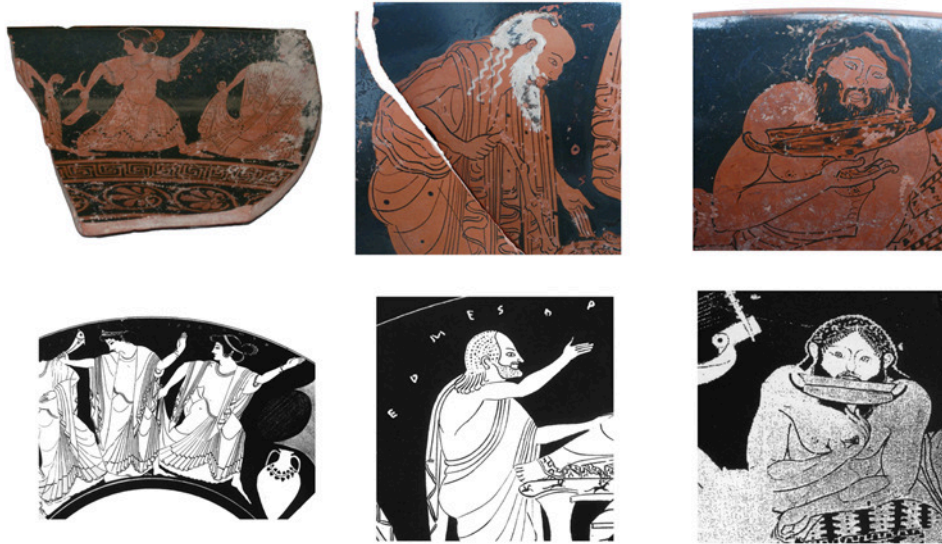


Figura 9.3: Alcune scene riportate sulla *kylix* sequestrata, confrontate con immagini simili che decorano un vaso attico conservato nel Museo di Monaco. Sul bordo del frammento di sinistra si notano diverse concrezioni calcaree.

a volte dai falsari è quella di inserire nelle loro opere dei frammenti antichi, da cui prelevare la polvere necessaria per eseguire l'analisi di termoluminescenza. E' stato questo il caso? Per togliere questo dubbio, gli investigatori della Guardia di Finanza hanno fatto rifare l'analisi di termoluminescenza col metodo delle polveri sottili al Laboratorio di Termoluminescenza dell'Università La Bicocca di Milano, utilizzando del materiale prelevato da zone diverse rispetto alle precedenti. Le nuove misure hanno confermato la datazione fornita dal Laboratorio ARCADIA. La *kylix* sembra

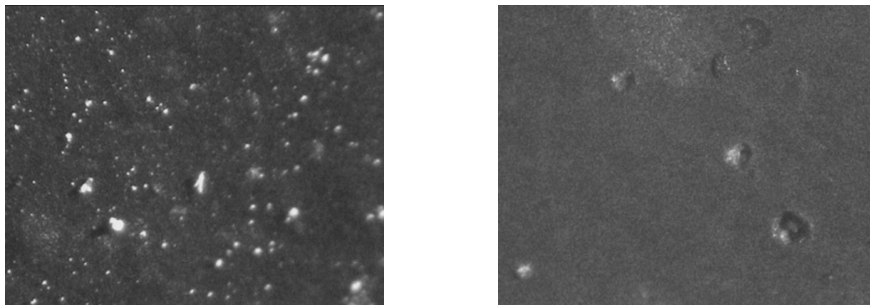


Figura 9.4: Confronto della vernice nera di un vaso Attico autentico (sinistra) conservato nel Museo di Villa Giulia e quella della *kylix* sequestrata (destra), dove sono presenti numerosi piccoli crateri (ingrandimento 200x).



Figura 9.5: Esempi di lettere presenti su vasi attici autentici (colonne di destra e di sinistra) e sulla *kylix* confiscata (colonna centrale).

autentica!

A questo punto delle indagini gli investigatori si sono rivolti al Laboratorio di Analisi non Distruttive ed Archeometria per verificare l'autenticità della *kylix* mediante altri studi. Abbiamo sottoposto sia i frammenti della *kylix* che alcuni vasi Attici sicuramente autentici conservati nel Museo Nazionale Etrusco di Villa Giulia (Roma) a varie indagini archeometriche: osservazione della superficie con un microscopio con ingrandimento fino a 200x, misure di riflettanza delle decorazioni rosse e nere, analisi di fluorescenza dei raggi X. L'analisi della superficie e le misure di riflettanza hanno fornito vari indizi di una diversa capacità tecnica nell'esecuzione della *kylix*. Per esempio, l'argilla impiegata per la *kylix* è più raffinata, con meno inclusioni grigie e nere rispetto ai vasi attici autentici; la superficie vetrificata nera è molto più ricca di piccoli crateri, mostrati in figura 9.4, probabilmente dovuti a piccole bolle d'aria scoppiate durante il raffreddamento della pasta, indicando un modo o una temperatura diversa di cottura. Le lettere dei nomi dei vari personaggi sono stati scritti diversamente, come mostrato in figura 9.5. I caratteri sui vasi autentici sono stati ottenuti con un unico tratto continuo e deciso del pennello, mentre sulla *kylix* le lettere sono state eseguite con più pennellate, ciascuna recante un ispessimento dove si fermava la gocciolina di vernice: sembra quindi il modo di scrivere di una persona poco familiare con la scrittura in caratteri greci. Le analisi spettroscopiche sulle zone rosse hanno dato risultati tra loro coerenti su tutte le ceramiche analizzate, a differenza delle analisi eseguite sulla vernice nera: in figura 9.6 si confrontano uno spettro tipico tra quelli misurati sul vaso attico autentico firmato da Eufronio di Villa Giulia (curva a) con due spettri misurati in zone diverse della *kylix*: come si può vedere, la curva c di figura 9.6 è decisamente diversa.

Tutte queste analisi indicano chiaramente una certa differenza nel materiale usato e nella tecnica di fabbricazione della *kylix* rispetto agli altri vasi attici autentici. Questi indizi tuttavia non sono sufficienti per concludere sull'autenticità del pezzo sequestrato. Invece le analisi XRF degli elementi che compongono la ceramica, riportate in Tabella 9.1, hanno dimostrato inequivocabilmente che la *kylix* non è un vaso Attico, come vorrebbe apparire. Le ceramiche sono costituite da un impasto di vari minerali, la cui concentrazione dipende da molte cause, tra cui la cava di provenienza dell'argilla. I minerali, oltre agli elementi chimici che li compongono, presentano piccole quantità di altri elementi chimici sottoforma di impurezze, anch'esse tipiche del luogo di provenienza. Da

questo punto di vista, è noto che le ceramiche attiche sono caratterizzate da un elevato tenore di nichel e di cromo (centinaia di microgrammi su grammo), a differenza delle ceramiche di produzione etrusco - romana e, più in generale, di produzione italiana. Questa peculiarità è una discriminante importante per riconoscere le ceramiche importate dalla Grecia rispetto a quelle simili, ma di produzione locale, che si rinvencono in molti scavi eseguiti nelle zone della Magna Grecia. Le analisi XRF che abbiamo eseguito in situ con strumentazione portatile hanno evidenziato l'elevata concentrazione di nichel e cromo nei vasi attici del Museo di Villa Giulia, in accordo con quanto detto sopra. Invece nella *kylix* si sono trovate tracce piccolissime (ai limiti della nostra sensibilità) di nichel e di cromo; inoltre sono presenti anche tracce di bario, elemento assente nei vasi attici. Tutto ciò porta a concludere che la *kylix* non è un vaso attico.

Una volta appurato senza ombra di dubbio che la *kylix* è un falso, ulteriori indagini effettuate dagli Investigatori della Guardia di Finanza hanno consentito di individuare un Laboratorio di Medicina Nucleare per il trattamento dei tumori dove le copie moderne venivano irraggiate in modo da ingannare i metodi di autenticazione basati sulla termoluminescenza col metodo delle polveri sottili.

L'esempio riportato mostra come un buon falsario non solo sappia riprodurre lo stile e l'iconografia dei reperti autentici, ma abbia anche studiato le varie tecniche per realizzare ceramiche antiche di ogni epoca e sappia come antichizzarle. In fatti, egli, e l'equipe con cui ha collaborato, ha dimostrato di essere aggiornato sui metodi scientifici più comunemente usati per riconoscere le ceramiche false e ha anche svolto un'accurata ricerca scientifica per arrivare a determinare la dose giusta, distribuita uniformemente in tutto il reperto archeologico di recente produzione, per

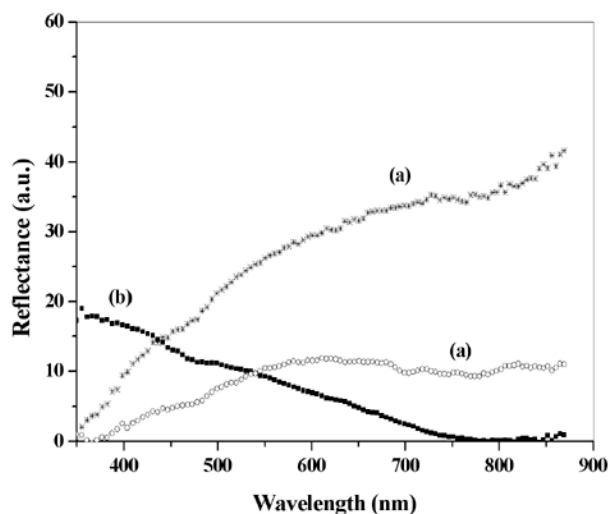


Figura 9.6: Esempi di spettri di riflettanza misurati sul fondo nero del vaso attico firmato da Eufronio del Museo Nazionale Etrusco di Villa Giulia (curva a) e su punti neri diversi della *kylix* confiscata (curve b e c).

Tabella 9.1: Concentrazione media degli elementi rivelati in varie ceramiche. tr indica che il segnale per quell'elemento è ai limiti della sensibilità della strumentazione XRF usata. I dati riportati per le ceramiche romane si riferiscono a misure eseguite su vari reperti conservati nel Museo Archeologico di Segni.

	<i>kylix</i> confiscata	<i>kylix</i> di Villa Giulia	Vasi attici di Villa Giulia	Ceramiche romane
Elementi maggioritari (concentrazione % in peso)				
K	4.04	3.70	4.32	2.86
Ca	10.36	10.09	6.61	11.77
Ti	0.85	0.61	0.78	0.72
Mn	0.07	0.07	0.15	0.12
Fe	9.43	10.53	13.15	9.53
Ba	0.24			
Elementi in traccia (ppm)				
Cr	0	614	760	tr
Ni	tr	335	498	0
Cu	281	320	616	357
Zn	523	387	783	371
Rb	131	129	216	156
Sr	204	219	357	322
Zr	173	162	268	218
Pb	108	76	402	tr

farlo apparire del periodo corretto alle analisi di termoluminescenza. Inoltre egli sa adeguare il proprio sforzo, e quindi il proprio prodotto, in base all'acquirente cui è destinato. In effetti, per i falsi più raffinati, il contraffattore svolge accurate ricerche accademiche e bibliografiche ed usa le più moderne tecniche di laboratorio. Si impegna per anni per creare un pezzo e "invecchiarlo" e ne aspetta anche 10-15 per immetterlo sul mercato. Tale consistente impiego di tempo e risorse è giustificato dall'enorme rientro economico che ne deriva.

Per approfondire l'argomento:

- Adattato dall'articolo di M. Piacentini: *Vero Falso nei materiali ceramici*, Accademia dei Lincei 2008
- Felici A.C., Fronterotta G., Gatti S., Nicolais C., Piacentini M., Rossi M., Stabile L, Urso G., Vendittelli M., 2007b. *Pre-dated false ceramics: the case of an attic kylix.*, Atti del IV Congresso di Archeometria, Pisa (in corso di stampa).
- Mirti P., Gulmini M., Pace M, and Elia D., 2004, *The provenance of red figure vases from Locri Epizephiri (southern Italy): new evidence by chemical analysis*, *Archaeometry* 46: 183-200.
- Barone G., Lo Giudice A., Mazzoleni P., Pezzino A., Barilaro D., Crupi V., Triscari M.

2005. *Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily)*, *Archaeometry* 47: 745-762.

- Felici A.C., Fronterotta G., Nicolais C., Piacentini M., Vendittelli M, 2002. *Studi archeometrici del nuovo poconom dell'acropoli di Segni*, *Rendiconti della Pontificia Accademia Romana di Archeologia*, vol. LXXV: 320-325.

9.2 Le Insegne Imperiali dal Palatino



Figura 9.7: In uno scavo diretto dalla Prof. C. Panella al Palatino, vicino all'arco di Costantino,



Figura 9.8: in un sottoscala sono stati trovati diversi reperti molto interessanti: punte di lancia, aste di metallo forate, sfere di vetro e di calcedonio, ecc. I vari reperti erano avvolti in una stoffa e contenuti all'interno di una scatola di legno, ambedue mineralizzati.

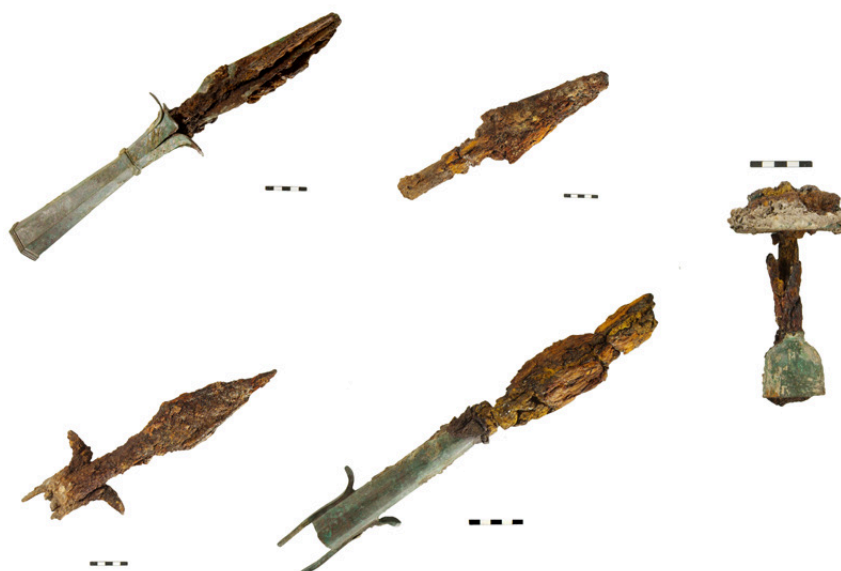


Figura 9.9: Alcune punte di lancia e aste trovate.

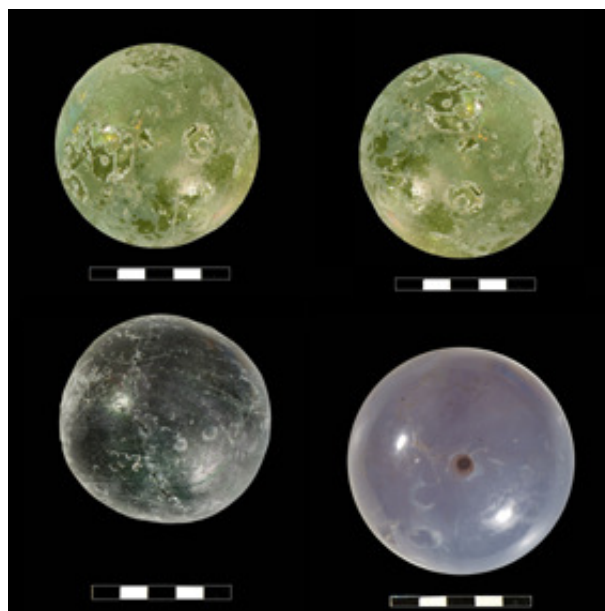


Figura 9.10: Le sfere di vetro chiaro, di vetro scuro e di calcedonio (in basso a destra).

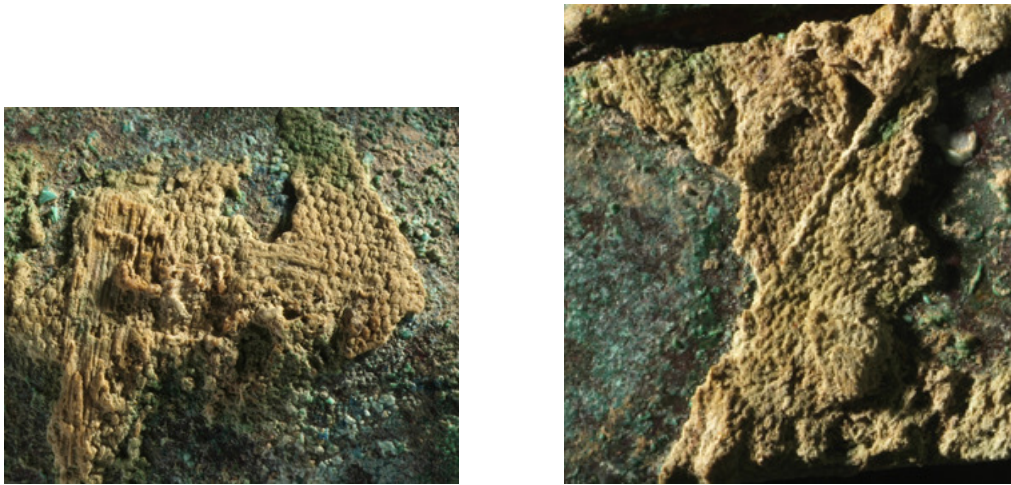


Figura 9.11: Esempi dei pezzi di stoffa in cui erano avvolti alcuni reperti.

I reperti trovati sono stati oggetto di indagini archeometriche da parte di vari studiosi. I risultati sono riassunti sotto.

stratigrafia	inizio del IV secolo d.C.
datazione con ^{14}C	195-317 d.C. con 68% di probabilità
analisi delle stoffe	lino e seta
radiografia	no ageminazione o damascatura
analisi paleobotaniche	legno di pino
fluorescenza RX sulle sfere	composti usati per dare la colorazione ai vetri

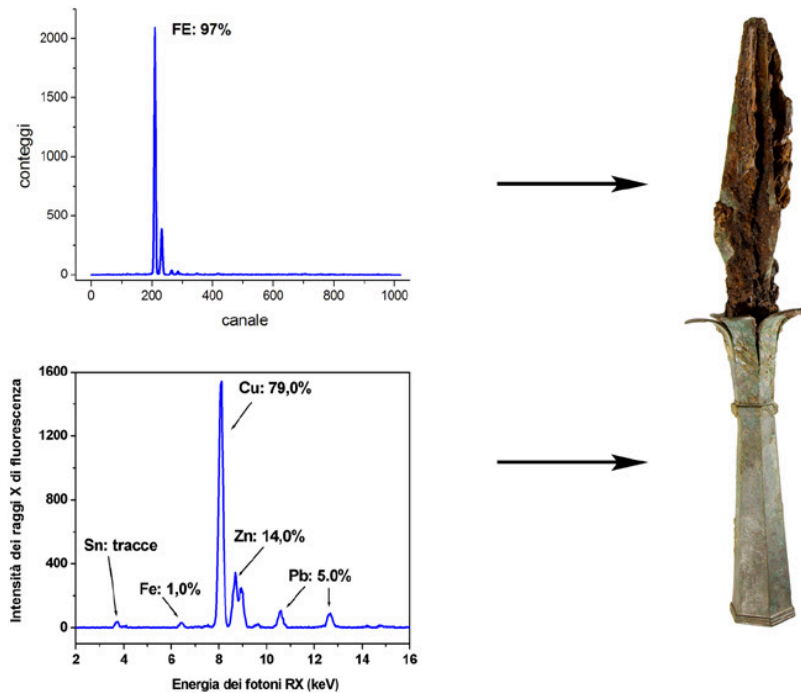


Figura 9.12: Analisi di fluorescenza dei raggi X sui reperti metallici.

Alcuni reperti metallici (o loro parti) presentano un notevole stato di degrado e di corrosione; le punte di lancia, ricoperte da uno strato consistente di ruggine, sottoposte a radiografia, non hanno mostrato damascatura ed all'analisi XRF sono risultate di Ferro. Altre parti invece si presentano in ottimo stato di conservazione. L'analisi XRF ha evidenziato una lega a base di Rame e Zinco (figura 9.12), chiamata dai romani ORICALCO, oggi nota come ottone. L'oricalco era difficile da produrre, per cui era una lega preziosa. Vi sono pochi ritrovamenti archeologici di epoca Romana di oggetti in oricalco, principalmente monete, fibulae, decorazioni militari, tutti oggetti che dovevano apparire lucidi e dorati, il cui costo non raggiungeva quello dell'oro. La produzione dell'oricalco era Monopolio Imperiale.

Lo studio fatto dagli Archeologi dei testi, monumenti, monete antiche hanno portato a riconoscere nei reperti trovati al Palatino degli scettri e le punte delle aste porta stendardo, come mostrato nelle figure successive.



Figura 9.13: Ricostruzione di una punta di lancia porta-stendardo.



Figura 9.14: Ricostruzione di uno scettro con due sfere di vetro giallo agli estremi.

- I reperti trovati sono oggetti preziosi (oricalco, seta, ecc), legati ad un Imperatore
- sono datati all'inizio del IV secolo d.C.
- sono stati nascosti accuratamente, probabilmente come conseguenza di un evento traumatico
- l'evento più traumatico all'inizio del IV secolo d.C.: la guerra tra Costantino e Massenzio - durante la battaglia del Ponte Milvio (312 d.C.) Massenzio fu sconfitto ed ucciso

Quanto trovato è stato attribuito alle Insegne Imperiali di Massenzio

Fin'ora non erano mai state trovate delle insegne imperiali, perché esse venivano bruciate o distrutte quando moriva l'Imperatore

Capitolo 10

Colorimetria

Il colore è una sensazione soggettiva che deriva dallo stimolo dei nostri centri nervosi contenuti nella retina da parte della luce e delle sue caratteristiche. Il colore non è "contenuto" negli oggetti ma è "reso visibile" dalla luce che, dopo aver colpito un oggetto, entra nel nostro occhio. È necessario considerare la stretta interazione tra luce, oggetto colorato ed osservatore per poter cominciare a definire il colore. Nessuno di questi tre elementi, discusso singolarmente, è esaustivo per la sua descrizione. L'interazione tra questi tre aspetti è complessa e, in parte, ancora sconosciuta.

Il fatto che il colore sia una sensazione soggettiva si nota in diversi atteggiamenti della vita quotidiana: lo stesso "colore" ci appare diverso a seconda dello sfondo su cui è dato e delle condizioni di illuminazione. Quando compriamo un capo d'abbigliamento e desideriamo accordare il suo colore con quello di qualche altro capo, usciamo dal negozio per vedere l'accostamento dei colori alla luce solare e non a quella artificiale di una lampada al neon. I vecchi pittori ed artigiani erano in grado di riprodurre ad occhio una "tinta" in via empirica per completare una parete, mescolando tra di loro colori diversi; ma trovare il colore adatto per tinteggiare ex novo le pareti di una stanza non era sempre semplice: i provini erano eseguiti su piccoli tratti di muro bianco, per cui, a volte, l'effetto finale a stanza ultimata era diverso da quello del provino.

La situazione per il colore può essere paragonata a quella della temperatura, che è associata alla sensazione di "caldo" e "freddo", molto soggettiva e dipendente dalle condizioni in cui viene provata: lo stesso corpo ci appare "caldo" se toccato con la mano fredda e viceversa. Dalle nostre sensazioni è possibile definire soltanto corpi "molto freddi", "tiepidi", "molto caldi". Lo studio delle proprietà dei corpi che dipendono dalla temperatura (dilatazione termica, resistenza elettrica, ecc.) ha permesso di costruire degli strumenti, i termometri, con cui *misurare* la temperatura di altri corpi, cioè di associare un *numero oggettivo* ad una *sensazione soggettiva*. Dovremo seguire un procedimento analogo nel caso del colore, in modo da associare dei numeri ad una sensazione soggettiva.

Come detto sopra, la sensazione di colore nasce dall'interazione tra la luce fornita da una sorgente luminosa, il corpo colorato e i centri nervosi presenti nella retina. Ciascuno dei tre aspetti dipende dalla lunghezza d'onda della luce, cioè dalla distribuzione spettrale della luce emessa dalla sorgente e dalla risposta spettrale del corpo esaminato e da quella dei centri nervosi.

10.1 Curve spettrali di emissione ed additività dei colori

La distribuzione spettrale della luce solare è continua su tutto lo spettro, con un massimo nel blu come mostrato in figura 10.1. Una sorgente luminosa il cui spettro è piatto, con l'intensità uguale a tutte le lunghezze d'onda, ci appare perfettamente "bianca". Una luce la cui intensità sia concentrata in una o più zone dello spettro (che chiamiamo bande di emissione) ci appare invece colorata. Per esempio, le lampade ai vapori di sodio usate nell'illuminazione stradale emettono soprattutto in bande molto strette, intorno ai 590 nm, e ci appaiono gialle. Mescolando luci colorate diverse, si ottengono dei nuovi colori, somma di quelli di partenza (combinazione additiva dei colori). È quanto si fa normalmente in pittura mescolando dei pigmenti. Per esempio, sommando un viola con un verde si ottiene una banda centrata nel blu. Tuttavia vi sono tre colori che non possono essere ottenuti come somma di altri colori. Questi sono il rosso, il verde ed il blu (in inglese: Red, Green, Blue, rispettivamente): questi costituiscono i colori primari additivi: ogni altro colore può essere ottenuto da una loro combinazione; in particolare, una loro combinazione opportuna dà la luce bianca (tricromia o sistema RGB). Due luci che, sommate, danno come risultante la luce bianca, vengono dette complementari additive. Sommando due luci con bande ben separate (per esempio un blu ed un rosso) si ottengono dei colori (nel nostro esempio il magenta), che possono pensarsi come una luce bianca cui è stato sottratto il verde.

10.2 Interazione fra la luce ed un corpo

Nella figura 10.2 sono mostrati schematicamente i vari fenomeni che avvengono quando un fascio di luce colpisce un corpo. Sulla superficie ideale (perfettamente liscia) di separazione tra l'aria e il corpo la luce viene in parte riflessa specularmente e in parte rifratta. Se la superficie è ruvida, con asperità da poco più piccole a molto più grandi della lunghezza d'onda della luce, si ha anche

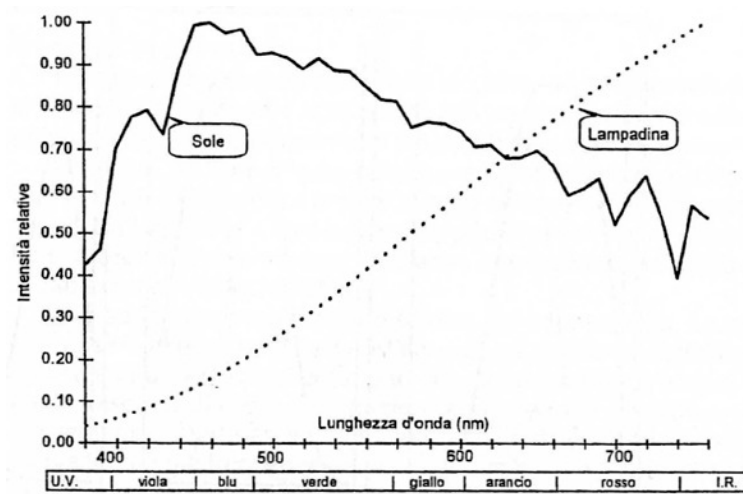


Figura 10.1: Spettri di emissione di due diverse sorgenti.

la diffusione della luce in tutte le direzioni: è come se ogni tratto infinitesimo di superficie fosse uno specchio ideale orientato a caso. L'intensità della luce riflessa o di quella diffusa, rapportata all'intensità della luce incidente, dipende dalle caratteristiche del mezzo di cui è costituito il corpo ed è funzione della lunghezza d'onda. Se il corpo fosse perfettamente trasparente, la luce rifratta lo attraverserebbe ed uscirebbe dalla superficie posteriore subendo solo la rifrazione. Tuttavia, all'interno del corpo, la luce è assorbita ed anche diffusa dalle micro-particelle di cui è costituito il corpo. In genere l'assorbimento non è uniforme su tutto lo spettro, ma avviene solo su alcune bande spettrali. La luce diffusa dall'interno eventualmente riesce ad uscire, completamente modificata rispetto a quella entrata, e va a sommarsi alla luce diffusa dalla superficie. Quando noi osserviamo un corpo, osserviamo la luce diffusa dal medesimo, che penetra nei nostri occhi stimolando le cellule nervose della retina. La composizione della luce che noi riceviamo differisce da quella incidente sul corpo, mancando della parte assorbita dal corpo stesso. Pertanto, il colore di un oggetto che non emette luce propria, ma che riflette quella che riceve da una sorgente esterna, è un colore sottrattivo. Per esempio, se si fa lo spettro della luce che un limone illuminato con luce bianca rimanda a noi, si può notare che esso non è completo, ma manca di ampie regioni comprese nella zona del rosso, del blu e del violetto; ciò dimostra che la buccia del limone assorbe quasi interamente queste componenti. Essa rimanda invece le componenti gialle e parte di quelle verdi. Pertanto, il colore con cui ci appare un dato oggetto è il risultato dell'assorbimento di una zona più o meno ampia dello spettro della luce bianca che incide su di esso. Un oggetto ci appare del colore che non viene da esso assorbito. Un oggetto che rimandi verso di noi tutte le componenti dello spettro ci appare bianco; uno invece che le assorba tutte ci appare nero. Le regole di combinazione dei colori che si sono viste sopra nel caso delle combinazioni additive valgono, ma in senso opposto, anche per le combinazioni sottrattive.

Due pigmenti che, miscelati, diano il nero, si dicono complementari sottrattivi. Il nero si può ottenere da una opportuna mescolanza di pigmenti che assorbono rispettivamente il blu, il verde ed il rosso. I colori di tali pigmenti sono complementari rispetto ai tre colori primari additivi e vengono detti colori primari sottrattivi, perché da loro miscele si ottengono gli altri colori sottrat-

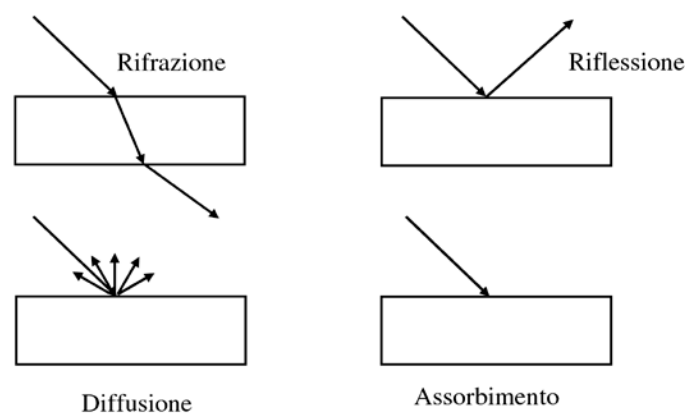


Figura 10.2: Diversi tipi di interazione della luce con un corpo.

tivi. I complementari delle luci primarie rosso, verde e blu sono il ciano, il magenta ed il giallo, rispettivamente.

10.3 I nomi e gli attributi dei colori

I singoli colori vengono chiamati **TINTE** e gli associamo dei nomi, spesso dettati dalla fantasia o da motivi non meglio definibili: così possiamo parlare di rosso e di verde, come tinte ben distinte, ma anche di rosso pompeiano o di rosso veneziano come diversi tipi di rossi.

Molto usate in pittura sono le mescolanze con il bianco o con il nero, che danno origine a colori che non sembrano far parte dello spettro della luce bianca, come il rosa, il bruno, il grigio. In realtà, il rosa, che si ottiene aggiungendo al bianco un po' di rosso, non è che un bianco impoverito delle sue componenti non rosse, le quali vengono assorbite dalle particelle di pigmento rosso mescolate alle particelle di pigmento bianco. Il bianco ed il nero sono detti acromatici. Il bruno, che si ottiene dalla mescolanza dell'arancio col nero, non è invece che un arancio poco luminoso, per effetto delle particelle di pigmento nero, che assorbono indistintamente tutte le componenti dello spettro ed impediscono ad una parte più o meno grande della luce incidente di giungere sulle particelle del pigmento arancio. Queste considerazioni ci portano a definire in maniera intuitiva altri due attributi dei colori: la **SATURAZIONE** e la **LUMINOSITÀ**. Un rosso mescolato con quantità via via maggiori di bianco dà origine a dei rosa sempre più chiari, cioè a dei rossi sempre meno saturi, fino a raggiungere idealmente il bianco, a cui corrisponde saturazione nulla. Un arancio mescolato con quantità via via maggiori di nero dà origine ad aranci di luminosità sempre minore, fino a raggiungere idealmente il nero, a cui corrisponde luminosità nulla.

Da quanto detto segue che se mescoliamo due colori, ognuno dei quali assorbe interamente la parte dello spettro che l'altro non assorbe, otteniamo come risultato il nero. Tali colori sono detti complementari rispetto alla sottrazione cromatica (rosso e verde, arancio e blu, giallo e violetto). Lo spettro visibile può essere rappresentato (modello RGB) miscelando in diverse proporzioni e intensità le tre componenti principali: il rosso (R), il verde (G) ed il blu (B). Poiché i colori RGB si sommano per creare il bianco, vengono anche detti colori additivi. Con il modello RGB, viene assegnato un valore di intensità ad ogni pixel compreso fra 0 (nero) e 255 (bianco) per ognuna delle componenti RGB di un'immagine a colori. Ad esempio, un colore rosso luminoso può avere un valore R di 246, un valore G di 20 e un valore B di 50. Quando i valori di tutte le tre componenti sono uguali, si ottiene una sfumatura di grigio. Quando il valore di tutte le componenti è 255, si ottiene il bianco puro, mentre quando il valore di tutte le componenti è 0, si ottiene il nero puro. I colori additivi vengono utilizzati per l'illuminazione, i video e i monitor. Il monitor, ad esempio, crea il colore emettendo la luce attraverso i fosfori rossi, verdi e blu. Quando questi colori si sovrappongono a coppie, vengono creati il ciano, il magenta e il giallo. Quindi:

$$R + G + B = W \text{ (bianco)}$$

$$R + G = Y \text{ (giallo)}$$

$$R + B = M \text{ (magenta)}$$

$$B + G = C \text{ (ciano)}$$

Questi tre nuovi colori possono essere visti come la sottrazione dal bianco di uno dei colori principali e si ha così la tecnica sottrattiva o modello CMYK. Il giallo è infatti il bianco meno il blu. Il magenta è il bianco meno il verde ed il ciano è il bianco meno il rosso.

Il modello CMYK si basa sulla capacità di un pigmento o di un inchiostro di assorbire la luce. Idealmente, i pigmenti puri di ciano (C, azzurro brillante), magenta (M, rosso porpora) e giallo (Y) dovrebbero combinarsi per assorbire tutto il colore e produrre il nero; per tale motivo sono chiamati anche colori sottrattivi. Per la presenza di impurità, in realtà questi tre inchiostri producono un marrone scuro, mentre per dare luogo a un vero nero devono essere combinati con un inchiostro nero (K). I colori sottrattivi (CMYK) e additivi (RGB) sono colori complementari. Ogni coppia di colori sottrattivi crea un colore additivo, e viceversa. Ai colori più chiari (luci) vengono assegnate piccole percentuali di colori di quadricromia, mentre ai colori più scuri (ombre) vengono assegnate percentuali più alte. Ad esempio, un rosso brillante può contenere 2% di ciano, 93% di magenta, 90% di giallo e 0% di nero. Nelle immagini CMYK, il bianco puro si ottiene quando tutte le quattro componenti hanno valore 0%.

La combinazione dei colori CMYK per riprodurre ogni altro colore viene chiamata stampa in quadricromia. Sul foglio bianco vengono depositati tre strati sovrapposti di inchiostro colorato, corrispondenti ai colori magenta, giallo e ciano, ognuno dei quali assorbe circa un terzo dell'intero spettro della luce bianca incidente. Pertanto, nelle zone dell'immagine in cui i tre strati sono presenti tutti con la massima intensità si ottiene il nero (tutta la luce viene assorbita); nelle zone in cui si riduce la presenza del magenta, del giallo o del ciano si ottengono i rispettivi colori complementari, ossia il verde, il blu-violetto e il rosso. Dosando in modo opportuno le tre inchiostrazioni si ottiene l'intera gamma dei colori. Inoltre, per aumentare il contrasto fra le parti scure dell'immagine e quelle chiare si aggiunge di solito un quarto strato di inchiostro nero, che rinforza i colori e le ombre.

10.4 Misurare il colore: che cosa c'è dietro i numeri?

Il concetto della definizione del colore attraverso dei numeri si basa sull'introduzione di uno spazio cromatico tridimensionale le cui coordinate sono legate alla percezione tricromatica dell'occhio umano. Tutti i numerosi spazi cromatici ideati dall'uomo sono stati creati nel tentativo di trovare il modo più conveniente per legare le tre coordinate spaziali con la sensibilità dell'occhio umano, per il quale qualsiasi colore visibile è dato come una combinazione di tre colori principali prescelti.

In alcuni di questi spazi cromatici le coordinate introdotte derivano da una formula matematica che combina opportunamente la risposta di un occhio 'medio' e le proprietà ottiche dell'oggetto in misura. Tali relazioni matematiche seguono le leggi di spazi matematici lineari. Così sono gli spazi XYZ, Yxy, ecc. Formati in tale modo, questi spazi sono comodi per lo scopo matematico e sono gli unici collegamenti diretti tra le proprietà ottiche (assorbimento, riflettanza ecc.) misurabili con apparecchi, e dall'altro lato la nozione di valore colorimetrico percepibile dall'occhio umano. Ma purtroppo essi non riflettono la natura fisiologica non-lineare della percezione dell'occhio umano.

Altri spazi cromatici, nati per affrontare l'esigenza di valutare la differenza di colore, aderiscono meglio alla fisiologia della percezione: si sa che, ad esempio, nel verde distinguiamo meglio le tonalità, mentre nel rosso o blu è più critica la saturazione del colore. Così sono gli spazi CIELAB, CIELCH, ecc. A questo punto uno spazio così formato perde la sua linearità matematica, ma acquista l'altra caratteristica preziosa, l'isotropia - una proprietà indispensabile per introdurre il concetto di differenza oggettiva di colori. Questo è un passaggio molto importante, visto che una esigenza fondamentale della colorimetria è anche la determinazione di tale differenza. Nel paragrafo successivo parliamo degli spazi cromatici più importanti e del significato della misura colorimetrica: che cosa è un colorimetro e che cosa si deve vedere nei numeri forniti da un colorimetro.

10.5 Tristimoli e spazi cromatici della CIE

La sensazione di colore nasce dall'interazione tra la luce fornita da una sorgente luminosa, il corpo colorato e i centri nervosi presenti nella retina. Ciascuno dei tre aspetti dipende dalla lunghezza d'onda della luce, cioè dalla distribuzione spettrale della luce emessa dalla sorgente, dalla risposta spettrale del corpo esaminato e da quella dei centri nervosi. Il segnale luminoso che noi percepiamo e che viene trasmesso al cervello tramite le fibre nervose, sarà dato dalla distribuzione spettrale della sorgente luminosa $I(\lambda)$ per la probabilità $R(\lambda)$ di venire diffusa dal corpo verso l'occhio per l'efficienza delle cellule nervose presenti sulla retina.

10.5.1 La sensibilità dell'occhio

La sensibilità dell'occhio alla luce è definita dalla struttura della retina le cui cellule, preposte alla trasformazione della sollecitazione luminosa in segnale visivo, sono di due tipi: i bastoncelli ed i coni.

I bastoncelli sono sensibili ai livelli molto bassi della luce e pertanto sono utilizzati per la visione a bassa intensità (per esempio di notte). Essi sono tutti dello stesso tipo e, quindi, non sensibili al colore: ci forniscono un'immagine acromatica. I coni sono meno sensibili dei bastoncelli e cominciano a trasmettere i propri impulsi solo quando la luce aumenta. Inoltre esistono tre tipi di coni, sensibili rispettivamente al rosso, al verde ed al blu, e, di conseguenza, sono preposti alla rivelazione dei colori. Infatti la diversa sensibilità alla luce dei tre tipi di coni consente all'occhio di scomporre il segnale visivo nei contributi relativi ai tre colori primari.

Indubbiamente, la sensibilità dei coni ai tre colori fondamentali cambia da una persona all'altra, e di conseguenza, la definizione dell'osservatore 'medio' è il punto più delicato tra tutte le nozioni sulle quali si basa la misura oggettiva del colore. Tuttavia, con l'invenzione dei rivelatori fotoelettronici, la misura dell'intensità luminosa, sia proveniente dalla sorgente della luce che quella riflessa dall'oggetto in considerazione, è diventata una questione quasi di routine.

Dall'inizio del '900 presso vari laboratori del mondo sono stati condotti numerosi esperimenti per stabilire statisticamente la sensibilità cromatica umana media, mettendo a confronto le risposte di volontari (non affetti da disturbi visivi) alla luce di varie lunghezze d'onda. Per l'esame erano utilizzate delle sorgenti luminose la cui composizione cromatica era fisicamente nota e si registrava ciò che riferivano le persone sottoposte ai test. Basandosi sui dati ottenuti sono state definite, per convenzione, tre curve spettrali rappresentanti la sensibilità dei coni di un osservatore medio ai tre colori fondamentali (Figura 10.3). Nessuna di queste curve può essere ottenuta sommando tra di loro le altre due e le tre curve sottengono la stessa area. In più, la curva centrata nel campo del verde corrisponde alla sensazione di luminosità, ed ha lo stesso andamento della sensibilità dei coni alla intensità della luce.

Il fatto che la densità dei coni della retina non sia omogenea (la zona centrale della retina è più popolata e di conseguenza, la visione cromatica centrale è diversa da quella ad angolo ampio) trova corrispondenza nella necessità di introdurre due tipi di osservatori standard: l'osservatore a 2° e quello a 10° , adottati dalle CIE rispettivamente nel 1931 e nel 1964. L'angolazione indicata corrisponde all'ampiezza dell'arco visivo nel quale erano mostrate le aree luminose durante i test. Le tre curve fondamentali si indicano come \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} per l'osservatore a 2° e \bar{x}_{10} , \bar{y}_{10} , \bar{z}_{10} per l'osservatore a 10° .

Le curve spettrali dell'osservatore standard costituiscono la base di tutte le misure di colore. Su di esse si basa la colorimetria tristimolo, che è, a sua volta la base da cui partono tutti i calcoli per

ottenere le coordinate in qualsiasi spazio cromatico. Per avere la comodità matematica di definire qualsiasi colore come combinazione lineare dei vettori di base in uno spazio tridimensionale, tali curve di base sono state definite in modo artificiale, cioè nessuna di esse rappresenta un colore reale, poiché le loro intensità relative sono calcolate in modo da individuare colori più "saturi" di quelli dello spettro visibile. Cioè è impossibile creare un oggetto fisico che riproduca il colore descritto da una delle curve \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} o \bar{x}_{10} , \bar{y}_{10} , \bar{z}_{10} . In anticipo notiamo che questo artificio matematico troverà la sua corrispondenza nel fatto che il diagramma di cromaticità, cioè l'insieme di colori percepibili dall'uomo, non coincida con il triangolo formato dai colori definibili come combinazioni dei valori tristimolo.

L'aspetto più oggettivo della questione riguarda le caratteristiche spettrali dell'oggetto osservato. Se esso non emette la luce, bisogna in più definire le caratteristiche della sorgente di luce che lo illumina. Tutto ciò è oggettivamente determinabile: ad ogni lunghezza d'onda il campione "emette" oppure "assorbe", "riflette", "trasmette" e "disperde" una quantità misurabile della luce.

10.5.2 Le sorgenti luminose

L'altro aspetto importante riguarda la determinazione degli illuminanti standard, visto che la maggior parte dei campioni, cioè degli oggetti che dobbiamo misurare, non emette la luce propria. Sottolineiamo l'indispensabilità di definire ogni volta quale sorgente luminosa è stata utilizzata per la misura colorimetrica. Per rendersene conto basta ricordare la nostra esperienza quotidiana di acquistare dei capi di abbigliamento i cui colori si intonano sotto le lampade del negozio, e di scoprire che non si intonano affatto appena ci si avvicina alla finestra e si esegue il confronto alla luce solare. Questo fenomeno è noto come "metamerismo": il colore dell'oggetto dipende dall'illuminante. In genere, due colori che sembrano uguali sono sempre in qualche misura metameri, a meno che i loro spettri di assorbimento (ed anche di riflessione e trasmissione) non coincidano per-

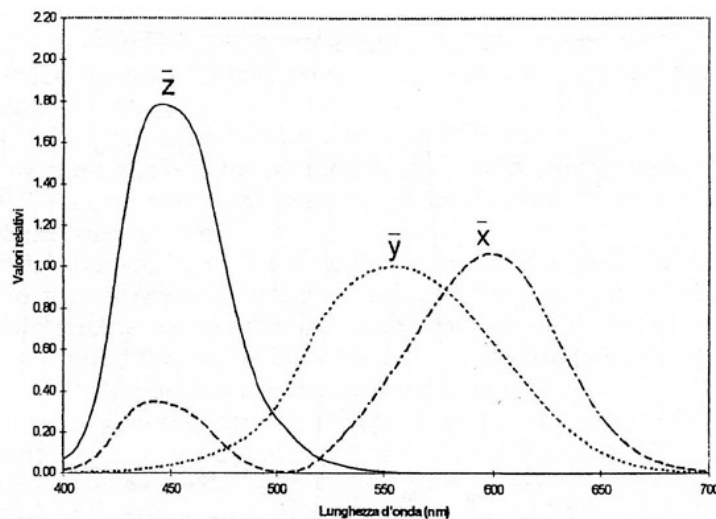


Figura 10.3: Funzioni spettrali tristimoli relative all'osservatore standard CIE 1931, campo visivo di 2°

fettamente nella zona della luce visibile. E questo per non parlare dei colori fluorescenti che spesso ingannano per la loro capacità di riemettere la parte ultravioletta della radiazione nello spettro visibile, cioè percepibile dall'occhio umano. E' chiaro che in questo caso l'oggetto esposto alla luce solare apparirà ben diverso rispetto a come esso sembrava sotto una lampada ad incandescenza o peggio a fluorescenza. Di conseguenza, nel caso di colori fluorescenti il discorso di coincidenza degli spettri per i colori metamerici di cui sopra, va esteso anche nella zona ultravioletta.

Sempre per convenzione, come nel caso dell'osservatore standard, nel 1931 la CIE definì tre primi illuminanti standard, onde eliminare le differenze che possono avere varie sorgenti nelle concrete condizioni sperimentali. Furono chiamati A, B e C e rappresentano, rispettivamente, le curve di emissione della luce di una lampada ad incandescenza opportunamente tarata (A), della luce diretta del sole verso mezzogiorno (B), e della luce solare a mezzogiorno nelle condizione del cielo uniformemente coperto dalle nuvole (C).

In seguito gli illuminanti vennero ridefiniti e le definizioni riportate sopra in pratica sono la versione moderna delle nozioni di questi illuminanti, non quella del 1931. In più furono aggiunte le cosiddette serie D, o illuminanti diurni, gli spettri dei quali contengono tutto lo spettro dell'illuminante C e una certa componente ultravioletta della luce solare. Gli illuminanti della serie D possiedono un sottoindice indicante quanta è la parte dello spettro ultravioletto in essi inclusa. Con un pedice di due cifre si indica la temperatura di colore apparente dell'illuminante, misurata in centinaia di gradi Kelvin. Ad esempio, D_{50} corrisponde al corpo nero riscaldato a 5000 K e quindi emettente una definita porzione della radiazione ultravioletta. Per la sorgente D_{65} la temperatura è 6500 K e lo spettro di emissione è ancora più esteso nell'ultravioletto.

Teniamo presente però che negli apparecchi per la misura colorimetrica di cui parleremo più avanti, non ci sono sorgenti luminose che siano l'uno o l'altro illuminante standard. Si usa una sorgente con lo spettro noto ed agli illuminanti standard si risale attraverso il calcolo.

10.5.3 Le coordinate tristimolo

Definite le caratteristiche dell'occhio, le caratteristiche dell'oggetto e le caratteristiche della luce che lo illumina, abbiamo tutti gli strumenti matematici per valutare i colori e per definirli in modo non ambiguo con una sequenza di numeri. La luce che illumina l'oggetto interagisce con la materia che compone l'oggetto stesso, e la radiazione emergente, a sua volta, interagisce con i tre tipi di coni nell'occhio. Quindi lo spettro di emissione dell'illuminante $I(\lambda)$ si combina con lo spettro di riflessione $R(\lambda)$ (o trasmissione $T(\lambda)$) dell'oggetto e di seguito con le curve che descrivono la sensibilità dell'osservatore standard verso i tre colori principali. Dal punto di vista matematico per descrivere un processo del genere è necessario seguire i successivi passi:

a. per ciascuna curva di percezione $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (o $\bar{x}_{10}, \bar{y}_{10}, \bar{z}_{10}$, in funzione di quale osservatore standard vogliamo considerare), occorre moltiplicare le tre grandezze in gioco per ogni lunghezza d'onda λ_i :

$$I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i), I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i), I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{z}(\lambda_i);$$

b. si sommano tutti i contributi spettrali, dalla λ_{min} alla λ_{max} , rappresentanti, rispettivamente l'inizio e la fine dell'intervallo spettrale in considerazione:

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i)d\lambda_i,$$

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i)d\lambda_i,$$

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{z}(\lambda_i)d\lambda_i;$$

c. si ottengono i valori tristimolo moltiplicando gli integrali di cui sopra per dei coefficienti di proporzionalità k_x , k_y e k_z per normalizzare al 100% la componente verde tarata ad una superficie idealmente bianca (in accordo alla regola per cui la curva della sensibilità al verde ha lo stesso andamento della curva di sensibilità dell'occhio all'intensità luminosa):

$$X = k_x \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i)d\lambda_i$$

$$Y = k_y \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i)d\lambda_i$$

$$Z = k_z \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda_i)R(\lambda_i)\bar{z}(\lambda_i)d\lambda_i$$

Lo spazio generato dai valori tristimolo è detto spazio CIE 1931. Le terne di valori tristimolo relative ad un certo campione sono comunque e sempre la base da cui partono tutti i calcoli per ottenere le coordinate in qualsiasi altro spazio cromatico e sono gli unici valori che contengono tutta l'informazione fisica sull'oggetto, l'illuminante ecc. Come vedremo dopo, molte trasformazioni delle coordinate perdono una parte di questa informazione matematicamente definita, togliendo la possibilità di tornare, attraverso una trasformazione inversa, ai valori tristimolo in modo preciso e non ambiguo. I valori tristimolo non sono molto intuitivi, cioè dai valori X , Y e Z misurati risulta difficile capire la tonalità dominante del colore o se essi rappresentano un colore più o meno saturo. Tuttavia, pur essendo "sufficienti e necessari" per la descrizione matematica precisa del colore, i valori tristimolo non sono facilmente correlabili alla percezione fisiologica del colore stesso. Con lo scopo di avere le coordinate più correlabili al processo visivo, oltre a visualizzare la differenza in percezione cromatica tramite la distanza fra due punti corrispondenti, sono stati definiti vari spazi colorimetrici.

Riassumendo il discorso precedente, possiamo dire che ogni tristimolo di colore $Q = (X, Y, Z)$ contiene due informazioni: la luminanza, rappresentata dalla componente Y , e la cromaticità, definita dalla direzione del vettore tristimolo. I punti di intersezione fra i vettori tristimolo (o il loro prolungamento sulle rette su cui giacciono) con un prefissato piano (si è soliti considerare il piano dato dall'equazione $X + Y + Z = 1$) sono in corrispondenza biunivoca con le direzioni dei vettori e quindi con le cromaticità. La figura che si ottiene su tale piano mediante le intersezioni di questo piano con i vettori tristimolo prende il nome di Diagramma di Cromaticità (Figura 10.4).

Per ragioni pratiche però, si considera la proiezione di tale figura sul piano $Z = 0$ dall'infinito, e quindi su questo diagramma la cromaticità di un vettore $Q = (X, Y, Z)$ risulta definita dal punto $q = (x, y)$, essendo:

$$x = X/(X + Y + Z), \quad y = Y/(X + Y + Z), \quad z = Z/(X + Y + Z) = 1 - x - y.$$

Anche se il diagramma di cromaticità è definito come la proiezione sul piano $Z = 0$, l'informazione contenuta nella coordinata Z non si perde in tale modo. Infatti, tramite la normalizzazione sul

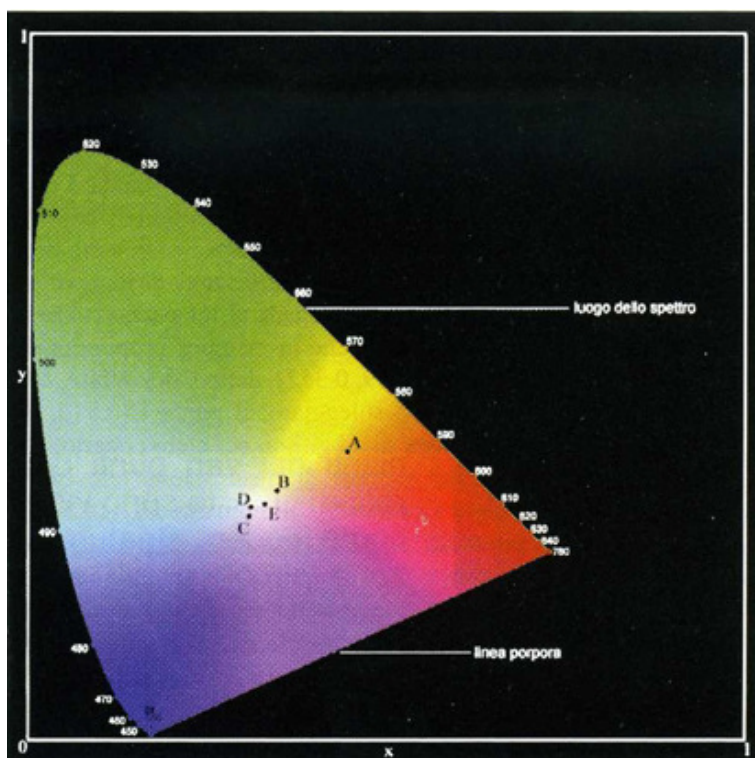


Figura 10.4: Diagramma di cromaticità CIE 1931, proiettato sul piano $Z = 0$.

termine $X + Y + Z$ il valore Z risulta preso in considerazione nelle nuove coordinate x e y . Chiaro però, che per conservare l'informazione sulla luminosità, ai valori x e y si deve aggiungere la terza dimensione, che non può essere z (da com'è definita) ma X , Y , o Z . Sopra abbiamo già detto che la curva spettrale della sensibilità dell'occhio umano all'intensità luminosa è più vicina alla curva verde. Per questo la coordinata Y è la scelta naturale per il ruolo della terza coordinata per formare lo spazio tridimensionale assieme con x e y , dove essa rappresenta la luminanza del colore. Di conseguenza, il piano xy (la cromaticità) e l'asse Y (la luminanza) sono sufficienti per dare una rappresentazione del colore in termini direttamente legati alla percezione visiva. Queste tre coordinate di cromacità formano lo spazio Yxy .

Il bordo curvo del diagramma di cromaticità, noto col nome di spectrum locus, rappresenta le cromaticità delle radiazioni monocromatiche e, nel tratto rettilineo delle radiazioni di tinta porpora (miscele di radiazioni di corte e lunghe lunghezze d'onda). Poiché la saturazione del colore equivale alla diluizione della luce spettrale con luce bianca o/e altre lunghezze d'onda, lo spectrum locus, per definizione, è l'insieme dei colori più saturi possibile. La parte del triangolo definito dalle rette $x = 0$, $y = 0$ e $x + y = 1$, senza la zona circondata dallo spectrum locus, rappresenta i colori irreali, la cui esistenza artificiale abbiamo accennato sopra.

Il bianco ideale (punto C sul diagramma di cromaticità, figura 10.4), che pure non esiste in realtà, ha le coordinate $x = 1/3$ e $y = 1/3$. In prossimità di C si trovano i punti rappresentanti gli

illuminanti standard, essendo A il più spostato verso il giallo-arancio. Tutti gli illuminanti di serie D si trovano lungo la curva di emissione del corpo nero a diverse temperature, che parte dalla zona rossa, passa per il bianco e va all'azzurro.

Il diagramma di cromaticità è utile per effettuare alcune operazioni sul colore. Abbiamo visto che il colore può essere caratterizzato tramite:

- lunghezza d'onda dominante o tono cromatico
- purezza o saturazione (le radiazioni monocromatiche hanno purezza 100%, il colore bianco ha purezza 0)
- luminanza o brillantezza (quantità di energia riflessa o trasmessa)

La lunghezza d'onda dominante λ_D si ottiene congiungendo il punto C che rappresenta la sorgente luminosa (figura 10.5) con il punto S che rappresenta il campione e prolungando tale segmento fino alla linea continua, spectrum locus, (punto M). La purezza P è il rapporto tra le misure dei due segmenti CS e CM. Questi valori individuano quale radiazione monocromatica prevale nel colore (D) e in quale misura (P). Si nota che essendo i colori sulla parte rettilinea del diagramma non corrispondenti alle radiazioni dello spettro, per essi viene definita una lunghezza d'onda complementare nella zona del verde (λ_C).

Un altro esempio di operazioni sul colore utilizzando il diagramma di cromaticità riguarda le applicazioni nel campo degli schermi PC o televisivi dove si utilizzano tre sorgenti luminose rappresentabili con coordinate sul diagramma disposte in triangolo. Le tonalità ottenibili con queste tre sorgenti sono all'interno di questo triangolo.

Lo spazio Yxy è un metodo semplice e intuitivo per rappresentare il colore su un diagramma bidimensionale. Esso non risponde però alla richiesta di avere una corrispondenza isotropa tra il colore percepito e il punto sul diagramma. Si vede infatti che la zona del verde sul diagramma di cromaticità ha la separazione dei punti spettrali notevolmente maggiore rispetto a quella agli estremi dello spettro. Per ovviare a questo problema, dal punto di vista matematico, è necessario

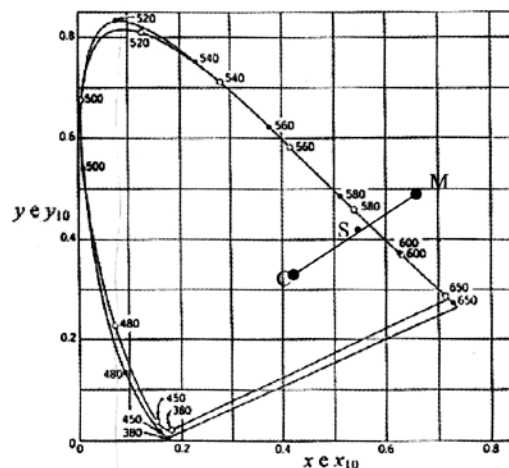


Figura 10.5: Operazioni sul diagramma di cromaticità.

deformare lo spazio in modo tale che tutti i punti percepiti come equidistanti da un punto scelto siano equidistanti anche graficamente. Così si perde la linearità dello spazio e quindi la corrispondenza univoca coi valori tristimolo, ma si acquisisce in compenso l'omogeneità. Di fatto si perde anche il concetto del diagramma di cromaticità, visto che bisogna arrendersi al fatto che, per l'occhio, nel verde sia più importante la tinta e nel rosso e blu invece la saturazione.

In pratica lo spazio più utilizzato tra quelli omogenei è indubbiamente il CIELAB. Le sue tre coordinate L^* , a^* e b^* sono definite nel modo seguente. Sia l'illuminante scelto individuato dal vettore tristimolo $(X_n, Y_n = 100, Z_n)$ e il vettore tristimolo corrispondente all'oggetto illuminato sia valutato come (X, Y, Z) , allora:

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \text{ per } (Y/Y_n) > 0.008856$$

$$L^* = 903.3(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \text{ per } (Y/Y_n) < 0.008856$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}],$$

dove, se uno dei rapporti (X/X_n) , (Y/Y_n) e (Z/Z_n) risulta minore o uguale a 0.008856, la sua radice cubica viene sostituita da $[7.787F + 16/116]$, dove F è il rapporto stesso. La forma risultante che prende lo spazio è molto semplice visivamente: sui due diametri del cerchio, che si intersecano perpendicolarmente in corrispondenza dell'asse L^* , si trovano i valori positivi e negativi di a^* e b^* , essendo a^* la linea 'rossa-verde' e b^* la linea 'giallo-blu'. $a^* > 0$ rappresenta la componente rossa, $a^* < 0$ invece la componente verde. Analogamente $b^* > 0$ rappresenta la componente gialla e $b^* < 0$ quella blu. L^* è sempre non negativo e rappresenta la luminosità. La sua retta 'bianco-nero' attraversa il centro del piano a^*b^* , perpendicolarmente al piano stesso. Tale costruzione dello spazio CIELAB basata sulla contrapposizione di opposti ha grande utilità per gli specialisti che sono abituati a pensare il colore in percentuale dei composti di blu-giallo e di rosso-verde. Si crea un colore aggiungendo o togliendo da una miscela percentuali di questi colori primari. Nel campo del restauro questo approccio dà la possibilità di esprimere il risultato del lavoro in termini di prevalenza di uno (o più) dei quattro primari, se vogliamo utilizzare la terminologia relativa ai pigmenti. In effetti, esistono programmi specifici che permettono di sviluppare delle ricette per le miscele di pigmenti impostandole grazie alle coordinate nello spazio cromatico CIELAB. Sottolineiamo di nuovo che la trasformazione valori tristimolo \Rightarrow CIELAB è possibile in una sola direzione: dalle coordinate L^* , a^* e b^* non è possibile ottenere in modo univoco quelle X , Y e Z . In pratica spesso servono tutti e due i tipi di coordinate, e la scelta dello spazio cromatico dipende dal tipo dell'applicazione colorimetrica.

Per approfondire l'argomento:

- A. Krasilnikova, F. Attorre, C. Coluzza: *Il Colore messaggero delle proprietà della materia*, Metodologie Fisiche non distruttive per le indagini sui beni culturali (Università degli Studi di Roma La Sapienza, 2005) - Articolo da cui è stato adattato il presente capitolo.
- *Misurare il colore*, a cura di Gianni Oleari (Hoepli 2008).
- Sergio Palazzi, *Colorimetria* (Nardini Editore, 1995)

Capitolo 11

La riflettografia infrarossa

Un dipinto è un oggetto costituito da vari strati: il supporto su cui viene fatto il dipinto, che può essere o una tela, o una tavola di legno o una parete nel caso di un dipinto murale, o altri ancora (carta, stoffa, ecc). Sul supporto il pittore stendeva uno strato preparatorio, in genere a base di gesso e colla oppure biacca, oppure intonaco, ecc. Sullo strato preparatorio il pittore poi trasferiva il disegno preparatorio del dipinto, in genere tracciato o con una punta, oppure a carboncino o in altre maniere, a seconda delle epoche e dei vari autori. Non è raro che uno stesso autore abbia cambiato tecnica nel corso della sua vita artistica o ne abbia utilizzate diverse nell'ambito di una stessa opera. Talora costituito da poche tracce essenziali, il disegno preparatorio appare in altri casi eseguito con grande dettaglio e grado di finitura, che si spinge fino al tratteggio delle ombre. In casi come questo ci troviamo di fronte a vere opere d'arte nascoste sotto lo strato di pittura. Infine, sul disegno preparatorio, il pittore dava i colori, che formano il dipinto che noi ammiriamo. A volte l'artista affidava a qualche discepolo della bottega l'incarico di dipingere alcuni particolari del dipinto. Non era infrequente che, durante l'esecuzione, l'artista modificasse il disegno, dando luogo a dei pentimenti. A volte è successo che una stessa tela venisse usata più volte o per eseguire degli schizzi o per degli esercizi; in alcuni casi, un precedente dipinto veniva ricoperto per eseguirci sopra un nuovo dipinto totalmente differente. Lo studio della tecnica di esecuzione del dipinto è di notevole interesse per gli storici dell'arte, per prima cosa per conoscere la personalità dell'artista: se dipingeva di getto oppure se studiava il quadro a lungo; se faceva molti ripensamenti o no; in secondo luogo, le copie di un dipinto dovrebbero mostrare pochi ripensamenti, a differenza dell'opera originale, che ovviamente ha un valore intrinseco molto più alto.

Per scoprire questi aspetti, si ricorre sia alla radiografia, già discussa precedentemente, sia alla riflettografia infrarossa. Le due tecniche danno informazioni simili, ma non devono considerarsi in competizione tra di loro; in realtà esse sono complementari: infatti, quello che vede l'una può non essere visibile all'altra. In ogni caso non è possibile eseguire la radiografia di un dipinto murale! Quindi, *la riflettografia infrarossa è una tecnica non distruttiva che consente di rivelare la presenza di disegni preparatori o di pentimenti al di sotto di uno strato pittorico, ha il vantaggio di essere trasportabile e di poter investigare anche le pitture murali.* Per tutti questi motivi, la riflettografia infrarossa è molto richiesta dagli storici dell'arte.

La riflettografia infrarossa consiste nell'illuminare il dipinto con radiazione infrarossa e nel raccogliere con un opportuno sensore la radiazione retrodiffusa da esso. Questa tecnica si basa sul fatto che nel vicino infrarosso molti dei pigmenti che possono costituire lo strato pittorico

risultano più o meno trasparenti. In questa regione spettrale, inoltre, alcuni materiali con cui vengono solitamente realizzati i disegni preparatori, come il nero di carbone o il nero d'osso, risultano fortemente assorbenti mentre la preparazione, se ad esempio costituita da gesso o biacca, è fortemente riflettente. Ne consegue, quindi, che in un riflettogramma infrarosso possa, in via di principio, essere evidenziato il contrasto tra il fondo e il disegno preparatorio o tra le diverse parti di un eventuale dipinto sottostante, come si può osservare, ad esempio, in figura 11.1. Questa figura mostra un quadretto di prova; su una tela è stato dato uno strato preparatorio, sul quale sono stati poi stesi vari colori dal nero ai bianchi ai rossi ai gialli ai blu; ciascun colore occupa un piccolo riquadro rettangolare numerato a carboncino da 1 a 21. Il numero è ricoperto dal colore e non si vede o si vede con difficoltà nella fotografia ripresa nel visibile. Accanto all'immagine visibile del quadretto è mostrata la sua immagine infrarossa. Ovviamente non si notano più i vari colori e l'immagine è in bianco e nero; questa volta il numero che individua i vari riquadri è evidente nella maggior parte dei casi.

Un secondo esempio mostra il caso di riutilizzo di una tela già dipinta, rivelata dalla fotografia infrarossa. Infatti, nel pannello di destra di figura 11.2 è riportato il riflettogramma infrarosso di un particolare del quadro ottocentesco mostrato nel riquadro di sinistra di figura 11.2. Mentre il dipinto mostra un paesaggio agreste, nel riflettogramma infrarosso si osserva, al di sotto di una delle due case, un volto maschile ruotato di 90° rispetto al paesaggio.

La possibilità di evidenziare in un riflettogramma infrarosso un disegno preparatorio od un altro dipinto dipende non solo dalla capacità di riflettere o assorbire la radiazione delle varie parti dello strato sottostante ma anche dalle proprietà ottiche e dallo spessore dello strato pittorico. Un semplice modello che consente di comprendere i fenomeni fisici implicati in una analisi con riflettografia infrarossa è quello utilizzato da Kubelka e Munk per sviluppare una teoria in grado di descrivere la riflettanza di un sistema costituito da particelle che diffondono e assorbono la radiazione depositate su un substrato. In questo modello il dipinto è schematizzato come uno strato, costituito dal pigmento miscelato al legante, sovrapposto alla preparazione di fondo su cui è tracciato il disegno preparatorio. Poiché i processi coinvolti nella trasmissione, nella diffusione e nell'assorbimento del-

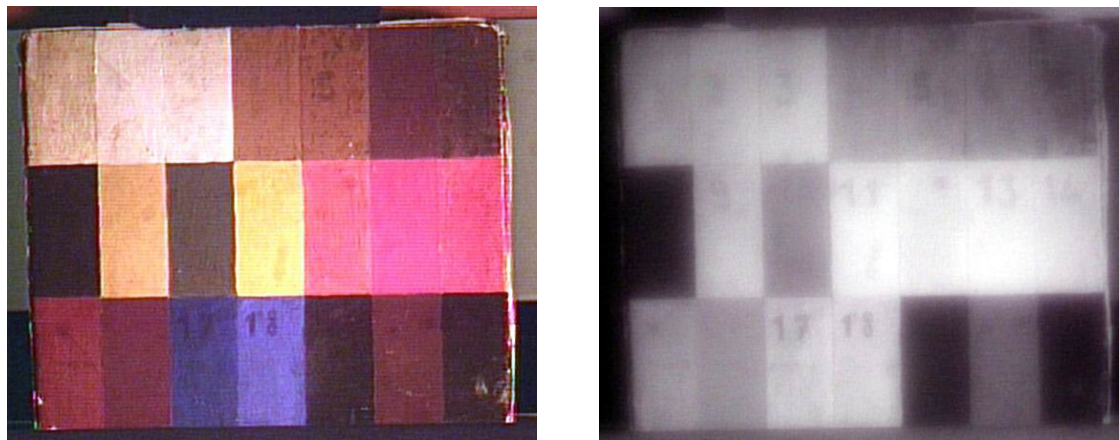


Figura 11.1: Sinistra: Fotografia ripresa nel visibile di un quadretto di prova. Destra: Fotografia dello stesso ripresa nell'infrarosso.

la radiazione attraverso lo strato pittorico sono molto complessi, nella teoria di Kubelka e Munk vengono fatte alcune assunzioni: la diffusione avviene in modo isotropo e, quindi, viene ignorata la riflessione speculare; i granuli di pigmento sono casualmente distribuiti all'interno dello strato e le loro dimensioni sono molto minori dello spessore dello strato stesso e della lunghezza d'onda della radiazione; infine, lo strato pittorico è soggetto solo ad un'illuminazione diffusa. In figura 11.3 è riportata una rappresentazione schematica del fenomeno. Consideriamo un flusso di radiazione diffusa monocromatica che si propaga lungo la direzione x e incide su uno strato piano e parallelo di spessore d . Al di là dello strato, parallelamente ad esso, è disposta una superficie di riflettanza R_f . Sia I_0 l'intensità della radiazione incidente sulla superficie superiore e J quella della radiazione che da essa riemerge dopo essere stata assorbita, trasmessa e diffusa. Considerando una lamina infinitesima dello strato, di spessore dx e posta a distanza x dalla superficie superiore, sia I_T l'intensità della radiazione che si propaga attraverso di essa nella direzione positiva delle x e J_R quella della radiazione che si propaga nel verso negativo. Poiché, a causa dell'ipotesi di illuminazione diffusa, la radiazione attraversa la lamina infinitesima in tutte le possibili direzioni rispetto ad x , il cammino medio della radiazione risulta pari a $2dx$. Attraversando la lamina di spessore dx il flusso della radiazione che si propaga nel verso positivo decresce a causa dell'assorbimento e della diffusione all'interno della lamina in esame, ma, al contempo, aumenta a causa della diffusione subita dalla radiazione che si propaga nel verso opposto. Indicando con k il coefficiente di assorbimento e con s quello di diffusione, si avrà:

$$dI_T = -kI_T 2dx - sI_T 2dx + sJ_R 2dx \quad (11.1)$$

Analogamente, per la radiazione che si propaga nel verso negativo delle x :

$$-dJ_R = -kJ_R 2dx - sJ_R 2dx + sI_T 2dx \quad (11.2)$$

dove il segno negativo è legato al verso di propagazione della radiazione. Le due equazioni 11.1 e 11.2 costituiscono un sistema di equazioni differenziali lineari, la cui soluzione è laboriosa. La



Figura 11.2: Sinistra: fotografia nel visibile di un dipinto ottocentesco. Il riquadro evidenzia la zona relativa al riflettogramma infrarosso mostrato a destra, dopo averlo ruotato di 90° .

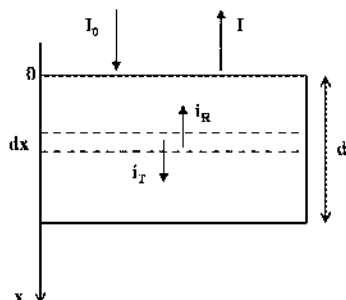


Figura 11.3: Rappresentazione schematica della propagazione della radiazione all'interno di uno strato pittorico.

grandezza che interessa dal punto di vista della riflettografia è la riflettanza della superficie pittorica $R(0)$. Introducendo la riflettanza della lamella di spessore infinitesimo dx

$$r(x) = \frac{J_R(x)}{I_T(x)} \quad (11.3)$$

e la sua derivata rispetto a x

$$\frac{dr}{dx} = \frac{1}{I_T^2} \left(I_T \frac{dJ_R}{dx} - J_R \frac{dI_T}{dx} \right), \quad (11.4)$$

si ottiene dalle equazioni 11.1 e 11.2:

$$\frac{1}{2s} \frac{dr}{dx} = -(r^2 - 2ar + 1) \quad \left(a = 1 + \frac{k}{s} \right) \quad (11.5)$$

Integrando questa equazione ed imponendo le seguenti condizioni al contorno

$$\begin{aligned} r(x=0) &= R(0) && \text{riflettanza della superficie pittorica} \\ r(x=d) &= R_f && \text{riflettanza del fondo di preparazione} \end{aligned}$$

si ottiene, infine:

$$\ln \frac{(R(0) - a - b)(R_f - a + b)}{(R_f - a - b)(R(0) - a + b)} = 4bsd \quad (b = \sqrt{a^2 - 1}) \quad (11.6)$$

Per uno strato molto spesso ($d \rightarrow \infty$) $R(0)$ è indipendente dal valore di R_f , in quanto la radiazione non riesce a raggiungere lo strato preparatorio, e si può quindi porre $R_f = 0$. Inoltre, dovendo essere il secondo membro dell'equazione 11.6 infinito, dovrà risultare nullo il denominatore al primo membro:

$$(-a - b)(R_\infty - a + b) = 0 \quad (11.7)$$

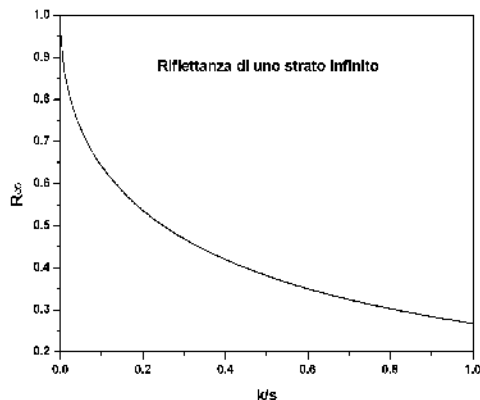


Figura 11.4: Riflettanza di uno strato di spessore infinito in funzione del rapporto k/s .

e quindi

$$R_{\infty} = a - b = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k^2}{s^2} + 2\frac{k}{s}} \quad (11.8)$$

La riflettanza di uno strato molto spesso dipende, quindi, dal solo rapporto k/s tra i coefficienti di assorbimento e di diffusione del materiale che lo costituisce e non dai loro valori assoluti; per materiali assorbenti risulta sempre < 1 . L'equazione 11.8 è graficata in figura 11.4.

La riflettanza di uno strato pittorico di spessore finito in funzione di R_{∞} , R_f e del potere di diffusione sd si ottiene dalle equazioni 11.6 e 11.8:

$$R(0) = \frac{(1/R_{\infty})(R_f - R_{\infty}) - R_{\infty}(R_f - 1/R_{\infty}) \cdot \exp[2sd(1/R_{\infty} - R_{\infty})]}{(R_f - R_{\infty}) - (R_f - 1/R_{\infty}) \cdot \exp[2sd(1/R_{\infty} - R_{\infty})]} \quad (11.9)$$

In figura 11.5 sono riportati gli spettri di riflettanza di alcuni pigmenti depositati su un fondo bianco. Come si può osservare, nella regione del visibile la riflettanza dei vari pigmenti risulta molto diversa e per alcuni di essi, quali ad esempio il blu oltremare e la terra d'ombra, molto bassa. Ciò denota un maggiore oscuramento del fondo da parte di questi pigmenti rispetto a quelli per cui la riflettanza è più elevata. Nell'infrarosso la riflettanza di tutti i pigmenti cresce e per alcuni di essi, quali il giallo e il rosso di cadmio, raggiunge un valore prossimo a quello della riflettanza del fondo. In questa regione, quindi, l'oscuramento del fondo da parte dello strato pittorico può risultare molto basso. Ciò può essere facilmente spiegato tenendo conto che all'aumentare della lunghezza d'onda il coefficiente di diffusione diminuisce. C'è da notare, tuttavia, che per alcuni pigmenti, come ad esempio le terre, la riflettanza nella regione dell'infrarosso risulta comunque bassa e ciò limita le possibilità della riflettografia infrarossa di evidenziare disegni preparatori o pentimenti in dipinti nei quali sia stato fatto ampio uso di questi pigmenti.

Poiché lo scopo di un'analisi con riflettografia infrarossa è quello di evidenziare differenze nella riflettanza della superficie al di sotto dello strato pittorico una grandezza che è fondamentale introdurre è il *contrast*. La sua definizione in riflettografia è l'inverso di quella utilizzata in ottica

e, cioè, in riflettografia il contrasto viene definito come il rapporto tra la riflettanza di una linea nera e quella di un fondo bianco:

$$C = \frac{R_n}{R_b}. \quad (11.10)$$

Il suo valore è compreso tra 0 e 1 e più è elevato minore è la differenza tra il fondo e la linea.

Per eseguire le riflettografie infrarosse si impiegano comunemente le macchine fotografiche digitali a cui viene rimosso il filtro infrarosso montato di serie, per poi applicarci dei filtri passabanda o per l'infrarosso o per il visibile. La scelta di un buon apparecchio si deve basare, oltre che sul numero elevato di pixel del sensore, che consente una buona definizione dell'immagine, anche sull'elettronica di conversione del segnale raccolto dal sensore. Infatti, un parametro cruciale è il massimo contrasto (C_{max}) rivelabile dalla strumentazione. Questo, a sua volta, è legato alla minima differenza di riflettanza (ΔR_{min}) che il sensore è in grado di apprezzare dalla relazione

$$C_{max} = 1 - \frac{\Delta R_{min}}{R_b}. \quad (11.11)$$

Un buon apparato dovrà quindi utilizzare un sensore a basso rumore ma anche l'elettronica di conversione analogico-digitale risulta cruciale.

In figura 11.6 è riportato, al variare del potere di diffusione sd e per diversi valori di R_∞ , il contrasto C , calcolato a partire dall'equazione 11.9, per un fondo di riflettanza $R_{fb} = 0.9$ ed una linea nera di riflettanza $R_{fn} = 0.1$. In figura 11.6 sono riportati per confronto i valori di C_{max} nel caso di un convertitore analogico-digitale a 8 e a 16 bit, rispettivamente; valori di C maggiori di C_{max} non sono rivelabili dal sensore. Dalla figura si evidenzia come, per lo stesso pigmento e alla stessa lunghezza d'onda (cioè, stesso s e stessa R_∞), passando da un'elettronica di conversione a 8 bit a quella a 16 bit, lo spessore dello strato pittorico in grado di nascondere la riga (spessore di oscuramento) all'incirca raddoppia.

Nel Laboratorio di Analisi non Distruttive ed Archeometria si è realizzata della strumentazione per eseguire delle riflettografie infrarosse, costituita essenzialmente da una telecamera digitale

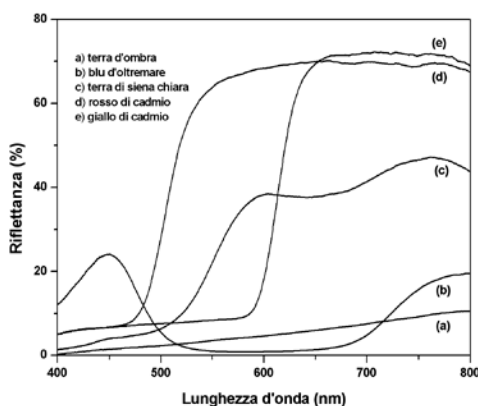


Figura 11.5: Spettri di riflettanza misurati su alcuni pigmenti depositati su un fondo bianco.

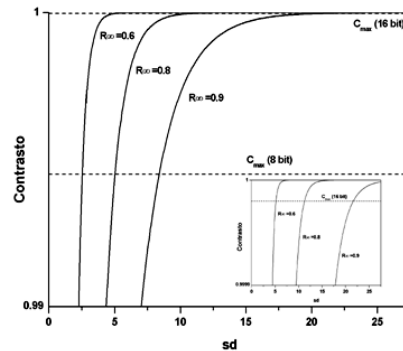


Figura 11.6: Contrasto in funzione del potere di diffusione sd calcolato per diversi valori di R_∞ utilizzando per il fondo bianco la riflettanza $R_{fb} = 0.9$ e per la linea nera la riflettanza $R_{fn} = 0.1$. Il riquadro mostra, su scala espansa, le curve nelle vicinanze di $C = 1$. Per confronto sono riportati i valori di C_{max} nel caso di un convertitore analogico-digitale a 8 e a 16 bit (linee tratteggiate).

cui è stata tolta una lente infrarossa. L'immagine è mostrata su un piccolo schermo televisivo. Mediante la telecamera si fanno delle rapide osservazioni sul dipinto da esaminare usando o un filtro che taglia il visibile e trasmette solo l'infrarosso, oppure usando un filtro che trasmette solo il visibile. La differenza tra le due immagini permette di evidenziare zone di particolare interesse da esaminare con strumentazione più sofisticata. Usando opportune interfacce, è possibile visualizzare l'immagine della telecamera con un PC portatile e memorizzare eventualmente un singolo fotogramma dell'immagine televisiva. La strumentazione più sofisticata consiste in una macchina fotografica dotata di sensore a matrice raffreddato mediante effetto Peltier per diminuire il rumore di fondo del sensore e dell'elettronica associata. Questa macchina è molto sensibile e consente riprese nel visibile e nell'infrarosso di alta qualità. A causa della dipendenza dell'indice di rifrazione dalla lunghezza d'onda, la distanza focale del sistema di lenti varia leggermente tra il visibile e l'infrarosso, e di questo bisogna tener conto quando si fanno le riprese. È buona pratica eseguire sempre, dalla stessa posizione, sia l'immagine visibile (che viene in bianco e nero) che quella infrarossa. Se il dipinto è grande, occorre eseguire varie riprese, spostando la macchina fotografica parallelamente al dipinto di quantità note, in modo poi da poter ricostruire l'intera immagine del dipinto incollando insieme le singole immagini dei vari particolari.

Per approfondire l'argomento:

- Capitolo adattato dall'articolo di Anna Candida Felici e Mario Piacentini: Spettroscopie dei Beni Culturali con strumentazione portatile, Il Nuovo Saggiatore.
- J. R. J. van Asperen de Boer, Applied Optics 7(9), 1711 (1968)
- P. Kubelka and F. Munk, Zeits. f. tech. Physik 12, 593 (1931)
- P. Kubelka, J. Opt. Soc. Amer. 38, 448 (1948)

Capitolo 12

Termoluminescenza

Il fenomeno della termoluminescenza (TL) consiste nell'emissione luminosa che si osserva durante il riscaldamento di un isolante o di un semiconduttore precedentemente irraggiato con radiazioni ionizzanti [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Esso è presente nella maggior parte dei materiali isolanti, in particolare negli alogenuri alcalini (KCl, NaCl, LiF ecc.) e in molti minerali, come il diamante e la fluorite (CaF_2). Poiché il fenomeno della TL è connesso intrinsecamente alla presenza di difetti nei solidi, la TL è un metodo di ricerca molto interessante che consente di studiare la distribuzione dei livelli elettronici nei solidi [7]. Tuttavia, più che alle applicazioni in ambiti di ricerca di tipo fondamentale, la sua diffusione è legata alle applicazioni nel campo della dosimetria delle radiazioni [6], che consiste nella registrazione della quantità di energia rilasciata dalle radiazioni ionizzanti in un materiale. Questa applicazione è diventata di fondamentale importanza nel campo della Radioprotezione, disciplina che si occupa della misura e della limitazione delle dosi di radiazione assorbite dall'uomo a seguito di attività lavorative, di esami e terapie radiologiche e di incidenti nucleari.

La datazione di ceramiche è, in pratica, un'applicazione particolare della dosimetria. I minerali che rivestono la maggiore importanza ai fini delle datazioni sono il quarzo (SiO_2) e i feldspati, che sono presenti nel terreno, nelle rocce e nelle argille con cui vengono realizzate le ceramiche e i mattoni. L'intensità della TL varia da materiale a materiale; in generale è piuttosto debole (non è visibile a occhio nudo se non in rari casi) e dipende dalla quantità di radiazione ionizzante assorbita dal campione.

12.1 La termoluminescenza

Per descrivere il fenomeno dell'emissione di luce da parte di un solido irraggiato e di come questa emissione possa essere usata per datare il campione, dobbiamo accennare allo schema dei livelli di energia degli elettroni in un cristallo.

Un cristallo perfetto è un agglomerato di atomi o molecole uguali legati tra loro e disposti in modo regolare e periodico lungo le tre dimensioni spaziali, generando il reticolo cristallino. La Fig. 12.1A rappresenta il caso di un alogenuro alcalino come il cloruro di sodio NaCl (sale da cucina), dove gli ioni Na^+ e Cl^- si alternano ai vertici di tanti cubi, tutti uguali tra di loro. Questo aspetto microscopico si riflette nell'aspetto macroscopico dei cristalli naturali di NaCl, che hanno appunto

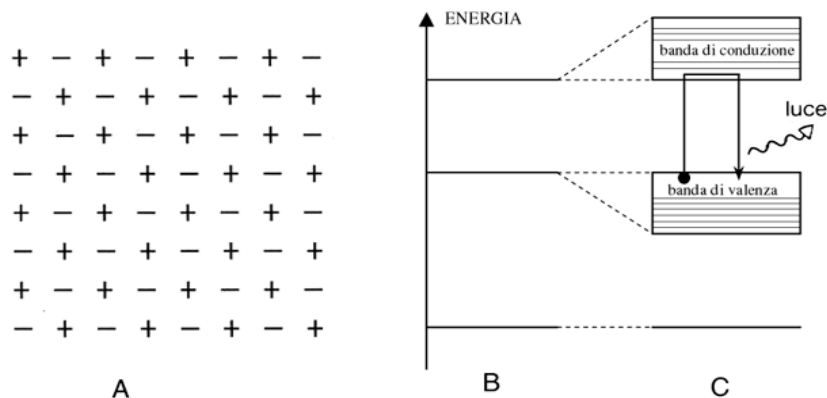


Figura 12.1: A: schema del reticolo cristallino di un cristallo ionico perfetto; B: schema dei livelli energetici degli ioni; C: formazione delle bande di energia e delle transizioni elettroniche.

la forma di cubi. Altri materiali assumono configurazioni diverse, dando luogo alle molteplici varietà di bellissimi cristalli naturali che spesso si trovano nelle miniere.

Gli stati elettronici più legati, di energia più bassa, mantengono il loro carattere atomico: su questa proprietà si basa la tecnica della fluorescenza X per le analisi composizionali del campione. Le funzioni d'onda corrispondenti agli stati di energia più alta, responsabili dei legami chimici, invece si sovrappongono in parte; i livelli atomici dei singoli atomi, schematicamente rappresentati in Fig. 12.1B, si separano leggermente uno dall'altro, raggruppandosi in bande di energia permesse separate da bande di energia proibite, come mostrato in Fig. 12.1C. In altre parole, una banda di energia permessa contiene un numero elevatissimo di livelli energetici, almeno uno per atomo presente nel cristallo, che praticamente formano un continuo di valori dell'energia. In un isolante la banda più bassa (*banda di valenza*) è completamente piena di elettroni, le cui funzioni d'onda sono ancora abbastanza localizzate intorno agli atomi d'origine, ben separata dalla *banda di conduzione*, che è completamente vuota. Un elettrone della banda di valenza può saltare nella banda di conduzione se riceve sufficiente energia per superare la zona di energie proibite, come indicato nello schema della Fig. 12.1C; questa energia può essergli fornita o per urto da parte di un'altra particella (elettrone, protone, particella alfa, ecc.) sparata dall'esterno oppure da fotoni di lunghezza d'onda corta, in genere nell'ultravioletto lontano. Per questo motivo moltissimi materiali isolanti sono trasparenti alla luce visibile. Una volta che l'elettrone si trova in banda di conduzione, è libero di muoversi per tutto il cristallo. Il ritorno allo stato fondamentale avviene in tempi brevissimi: in meno di un centomillesimo di secondo (10^{-8} s) l'elettrone ricade nella banda di valenza e l'energia in eccesso è liberata attraverso l'emissione di un fotone di fluorescenza, come rappresentato nello schema di Fig. 12.1C. In pratica la *fluorescenza* è l'emissione di luce che si osserva contemporaneamente all'irraggiamento di un materiale.

I cristalli perfetti sono solo ideali. Qualunque deviazione dalla struttura periodica perfetta costituisce un'imperfezione o *difetto reticolare*. Per esempio, quando il sale da cucina si forma nelle saline per evaporazione dell'acqua di mare, alcuni degli altri atomi disciolti nell'acqua di mare entrano a far parte dei cristallini di cloruro di sodio. In prima approssimazione, i difetti possono

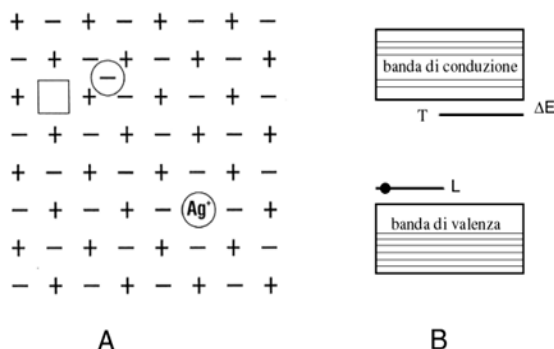


Figura 12.2: A) Tipi di difetti in un cristallo ionico. Da sinistra a destra: vacanza di ione negativo, ione negativo interstiziale, impurezza sostituzionale. B) Presenza di due nuovi livelli energetici nella banda proibita di energie.

essere classificati come *intrinseci* ed *estrinseci*. I primi si verificano quando un atomo del materiale non si trova nella sua posizione regolare all'interno della struttura cristallina, come nel caso di vacanze (assenza di un atomo) o di interstiziali (un atomo inserito in una posizione non propria del cristallo perfetto). I difetti estrinseci (atomi di tipo diverso da quelli del cristallo) sono invece causati dalla presenza di impurezze sostituzionali o interstiziali. Nella Fig. 12.2A sono mostrati alcuni tipi di difetti semplici nella struttura di un cristallo ionico. Esistono moltissimi altri tipi di difetti, ma ai fini di questa discussione ci limitiamo ai difetti isolati, che non interagiscono tra di loro, descritti sopra.

La presenza di difetti reticolari nel cristallo comporta la presenza di nuovi livelli energetici nella banda proibita; alcuni di questi livelli si trovano vicino alla banda di conduzione, altri vicino alla banda di valenza, come mostrato schematicamente in Fig. 12.2B, dove si è fatta l'ipotesi semplificativa che esistano solo due livelli energetici. Il livello vicino alla banda di valenza è chiamato *centro luminescente* ed è occupato dagli elettroni in più forniti dai difetti. Si potrebbe avere assorbimento (o emissione) di luce se gli elettroni potessero compiere transizioni tra questi due nuovi livelli. Tuttavia, in moltissimi materiali, queste transizioni sono proibite. In questo caso il livello più alto si dice *metastabile*: se un elettrone della banda di valenza riesce a raggiungere questo livello, non ne esce più, rimanendoci per tempi lunghissimi. In altre parole, l'elettrone rimane intrappolato vicino al difetto reticolare corrispondente. Si parla quindi di livelli *trappola* e si chiama *profondità della trappola*, indicata con ΔE , la differenza di energia tra il fondo della banda di conduzione ed il livello trappola.

Come fanno gli elettroni a riempire il livello trappola? Quando un cristallo è sottoposto a radiazioni ionizzanti,¹ queste ultime forniscono a un elettrone della banda di valenza l'energia necessaria per attraversare l'intervallo proibito. A questo punto abbiamo un elettrone nella banda di conduzione e un buco nella banda di valenza. Dato che in natura tutto tende a raggiungere

¹Per radiazioni ionizzanti si intendono fotoni di alta energia (raggi X o raggi γ), particelle β (elettroni) e particelle α (nuclei di atomi di elio) energetiche, in genere emesse nel decadimento di isotopi radioattivi. Le particelle β e i fotoni γ percorrono in aria, prima di interagire, distanze dell'ordine delle decine di centimetri e del metro rispettivamente, le particelle α invece pochi millimetri.

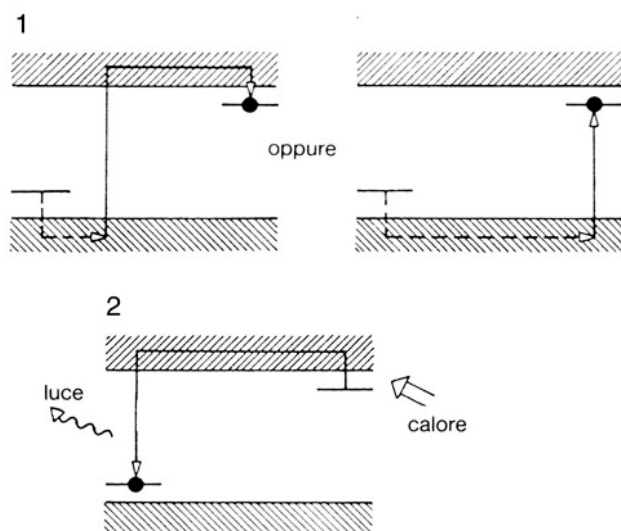


Figura 12.3: Livelli di energia in un cristallo con difetti e spiegazione della termoluminescenza.

uno stato di energia minima, il centro luminescente libera il suo elettrone per riempire il buco e completare nuovamente la banda inferiore. Perciò il primo elettrone, passato alla banda di conduzione grazie alla radiazione ionizzante, è impossibilitato a ricadere nella banda inferiore nuovamente piena. Dopo una qualche diffusione nella banda di conduzione, in tempi brevissimi può ricadere nel livello luminescente rimasto vuoto con emissione di luce di fluorescenza, oppure può incontrare una trappola nella quale cadere e restare. In alternativa, ma con il medesimo risultato, la trappola viene direttamente riempita con un elettrone proveniente dalla banda di valenza, senza la deviazione attraverso la banda di conduzione.

Supponendo che i) il livello trappola sia inizialmente vuoto; ii) il bombardamento con radiazione ionizzante sia costante nel tempo, cioè che il numero di particelle che colpiscono il reperto ogni anno non cambi; iii) per ogni particella incidente un elettrone di valenza viene intrappolato, allora i livelli trappola si riempiono più o meno lentamente nel tempo, in maniera proporzionale al tempo trascorso dall'istante in cui è iniziato il bombardamento o, in alternativa, dall'istante in cui è stata svuotata la trappola.

Affinché la trappola si svuoti, occorre che l'elettrone torni in banda di conduzione. Per far questo, l'elettrone deve ricevere l'energia necessaria ad attraversare ΔE . In un materiale che si trova ad una temperatura T , gli atomi oscillano intorno alle loro posizioni ideali di equilibrio. L'ampiezza delle oscillazioni, e quindi l'energia loro associata, cresce al crescere della temperatura T . Questa energia termica può essere ceduta agli elettroni intrappolati: in pratica si può facilitare la fuoriscita degli elettroni dal livello trappola e farli risalire in banda di conduzione semplicemente riscaldando il campione. Infatti, la probabilità p che, nell'unità di tempo, un elettrone lasci il livello trappola per effetto termico è data dalla relazione:

$$p = \frac{1}{\tau} = s \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (12.1)$$

dove $k = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta del campione² e s è il fattore di frequenza, che rappresenta il numero di volte al secondo che l'elettrone tenta di sfuggire dalla trappola (s dipende dalle vibrazioni reticolari ed è dell'ordine di $10^{10} - 10^{12} s^{-1}$). τ è l'inverso della probabilità p e rappresenta la *vita media* delle cariche intrappolate (tempo di permanenza degli elettroni nel livello trappola). Dall'equazione (12.1) si nota che la probabilità di emissione dell'elettrone aumenta esponenzialmente con la temperatura, ma diminuisce con la profondità ΔE della trappola.

Per meglio evidenziare la dipendenza della vita media della trappola dalla sua profondità e dalla temperatura, nella Tab.12.1 sono riportati alcuni valori di τ per valori diversi di ΔE e di T . Per esempio, una trappola profonda 1,5 eV ha una vita media dell'ordine di cento milioni di anni a temperatura ambiente, il che significa che a questa temperatura non si ha lo svuotamento delle trappole e, quindi, non si osserva fosforescenza. Per osservarla come TL, occorre innalzare la temperatura del materiale ad alcune centinaia di gradi, aumentando la probabilità di svuotamento delle trappole.

Con l'aumento della temperatura, l'elettrone intrappolato è spinto indietro, verso la banda di conduzione; a questo punto diffonde fino a trovare un centro luminescente vuoto, dove avviene la ricombinazione con emissione di luce di lunghezza d'onda caratteristica del centro di ricombinazione stesso, che potrà quindi essere osservata a irraggiamento avvenuto. L'intensità della luce emessa, cioè il numero di fotoni emessi, dipende non solo dalla temperatura del campione, ma anche dal numero di elettroni presenti nella trappola.

12.2 Misure di termoluminescenza

Le misure di TL vengono eseguite innalzando la temperatura del materiale in modo lineare nel tempo, dalla temperatura ambiente fino a qualche centinaio di gradi centigradi (la massima temperatura da raggiungere dipende dalla profondità delle trappole presenti). Registrando contemporaneamente l'intensità della luce emessa, per una data trappola si osserva prima un aumento di emissione luminosa, poiché al crescere della temperatura aumenta il numero di elettroni che si liberano, seguito poi da una diminuzione che corrisponde alla situazione in cui la popolazione di elettroni nel livello trappola è notevolmente diminuita. Riportando in un grafico l'intensità di TL in funzione della temperatura, si ottiene un picco di termoluminescenza, avente il massimo dell'intensità ad un valore della temperatura T_M caratteristico della trappola. Siccome in un materiale esistono diversi tipi di difetti reticolari e i processi cui va incontro l'elettrone possono essere più complicati di quanto descritto sopra, i cristalli reali, sia quelli preparati in laboratorio per scopi dosimetrici, sia quelli naturali presenti nel terreno, presentano diversi picchi di termoluminescenza. Come esempio, nella Fig. 12.4 è mostrata l'emissione della fluorite naturale (CaF_2), caratterizzata da tre picchi principali a circa 100 °C, 200 °C e 300 °C rispettivamente. Una volta svuotate le trappole mediante riscaldamento a temperatura sufficientemente elevata, il materiale ritorna alla sua condizione originaria ed è pronto per registrare un'altra esposizione alle radiazioni.

L'area compresa tra ciascun picco della curva di TL e l'asse orizzontale del grafico (asse delle temperature), è proporzionale a tutta la luce emessa dal corrispondente livello trappola durante il riscaldamento; a sua volta questa è proporzionale al numero di cariche intrappolate e quindi

²La temperatura assoluta è l'unità di temperatura usata comunemente in fisica, chimica, ecc. Si misura in gradi Kelvin e il suo valore è uguale a quello misurato in gradi centigradi, cui si somma il valore di 273.

Tabella 12.1: Vita media della fosforescenza in funzione della temperatura e della profondità della trappola (cinetica del primo ordine, fattore di frequenza 10^{10} s^{-1}).

Energia eV	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
	-40	20	100	200	300
0,75	19 giorni	13 min	1,3 s	9,7 ms	0,4 ms
1,00	13300 a	181 g	54 min	4,5 s	62 ms
1,25	$3,4 \times 10^9$ a	9900 a	88,6 g	34 min	10,0 s
1,50	$8,6 \times 10^{14}$ a	$2,0 \times 10^8$ a	578 a	11 g	26 min

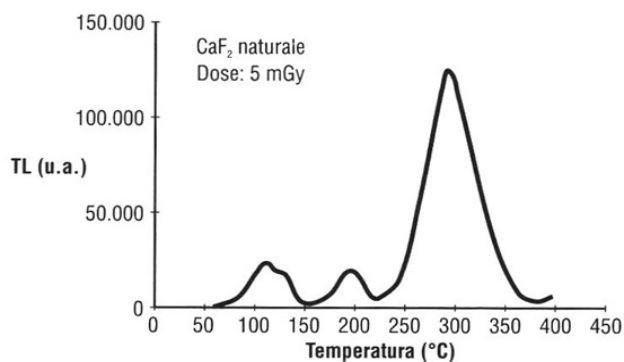


Figura 12.4: Curva di TL di fluorite naturale.

alla quantità di radiazione assorbita dal campione. Sia l'integrale della luce emessa durante il riscaldamento sia l'altezza dei picchi possono essere utilizzati per risalire alla dose assorbita.

FACOLTATIVO: approfondimenti matematici!

Il primo e più semplice modello per descrivere la fosforescenza e la TL è dovuto a Randall e Wilkins [8], che considerano l'esistenza di un solo livello trappola e nulla la probabilità di reintrappolamento di un elettrone liberato. Questo modello descrive abbastanza bene il comportamento di materiali nei quali predomina un solo tipo di trappole, correlate spazialmente ai centri di ricombinazione. Fissata la temperatura T del campione, il numero di elettroni presenti nella trappola diminuisce nel tempo secondo l'espressione:

$$-\frac{dn}{dt} = np \quad (12.2)$$

dove n è il numero di elettroni intrappolati e p è la probabilità per unità di tempo che hanno gli elettroni di lasciare la trappola, data dall'equazione (12.1). Integrando la (12.2), si ottiene come varia nel tempo il numero di elettroni intrappolati:

$$n(t) = n_0 \exp(-pt) = n_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (12.3)$$

dove n_0 è il numero di elettroni intrappolati a $t = 0$. L'intensità di emissione luminosa $I(t)$ è proporzionale alla frequenza di ricombinazione e quindi al numero di elettroni che sono stati liberati:

$$I(t) = cn(t)p = I_0 \exp(-pt) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (12.4)$$

essendo c la costante di proporzionalità e I_0 l'intensità emessa all'istante iniziale. Il numero di elettroni intrappolati, e quindi anche l'intensità della luce emessa, decade nel tempo secondo un esponenziale semplice (il fenomeno si definisce governato da cinetica del primo ordine). Quando, invece, sono presenti più trappole, e/o quando la probabilità di reintrappolamento non è trascurabile, il decadimento della fosforescenza non è più un esponenziale semplice, ma è governato da cinetiche di ordine superiore.

Il riscaldamento del cristallo avviene in modo che la temperatura aumenti linearmente nel tempo con una ben determinata velocità costante $\beta = dT/dt$, espressa in °C al secondo. Questo ci permette di ricavare come varia l'intensità della TL in funzione della temperatura del campione combinando le equazioni (12.1) e (12.4):

$$I(T) = n_0 s \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (12.5)$$

L'equazione (12.5) può essere calcolata tramite integrazione numerica e descrive matematicamente la tipica forma a campana di un picco di termoluminescenza, avente il massimo dell'intensità ad un valore della temperatura T_M caratteristico della trappola. Integrando l'equazione (12.5) si ricava l'area Φ sottesa dal picco di TL, che è direttamente proporzionale alla quantità n_0 di elettroni inizialmente intrappolati. Questa proprietà ci permette di collegare direttamente la dose D di radiazione ricevuta dal cristallo con la quantità di luce emessa Φ :

$$\Phi = SD \quad (12.6)$$

avendo introdotto la sensibilità S del materiale termoluminescente come il rapporto:

$$S = \frac{\text{segnale TL}}{\text{dose}} \quad (12.7)$$

Queste ultime considerazioni sono valide anche per materiali che hanno diverse trappole e cinetiche più complesse, e quindi assumono un valore del tutto generale.

Si è parlato ripetutamente di *radiazioni ionizzanti*, di *dose assorbita* e di altre grandezze associate all'interazione tra radiazioni e materia. Per esprimere in termini quantitativi quanto segue, in particolare le grandezze che occorrono per capire bene i metodi usati per eseguire delle datazioni, i loro vantaggi e svantaggi, conviene introdurre alcune definizioni ed unità di misura.

La grandezza utilizzata per caratterizzare una sorgente radioattiva è la sua *attività*, cioè il numero di decadimenti radioattivi che in essa avvengono per unità di tempo. La sua unità di misura è s^{-1} ed è chiamata Becquerel (Bq); 1 Bq corrisponde ad 1 decadimento al secondo. L'interazione delle radiazioni con la materia ha come effetto finale una cessione di energia, la cui entità dipende sia dal tipo di radiazione sia dal mezzo interagente. L'energia media impartita per unità di massa è utilizzata come unità di misura del processo di interazione e assorbimento della radiazione nella materia, e viene chiamata *dose assorbita*. La sua unità di misura è il Gray (Gy), che corrisponde all'assorbimento di un Joule (J) di energia per 1 kg di massa: $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} / 1 \text{ kg}$. Il fatto che i materiali termoluminescenti intrappolino elettroni se irraggiati con radiazioni ionizzanti li rende adatti a misurare la quantità di energia da essi assorbita a seguito dell'interazione con radiazioni ionizzanti. Un campione di materiale termoluminescente, opportunamente scelto e preparato, prende il nome di *dosimetro*. Anche i campioni preparati per eseguire una datazione possono essere considerati dei dosimetri.

Le caratteristiche di un buon dosimetro termoluminescente sono:

- deve presentare picchi di TL a temperature comprese tra 200°C e 400°C perché siano stabili a temperatura ambiente, e per evitare l'interferenza con l'emissione di incandescenza;
- deve mostrare linearità di risposta in funzione delle dose assorbita nel più ampio possibile intervallo di dosi (il LiF ha, per esempio, risposta lineare per dosi comprese tra $100 \mu\text{Gy}$ e 5 Gy);
- non deve presentare variazioni di sensibilità TL a seguito di riscaldamento e/o irraggiamento.

Inoltre, per le applicazioni di dosimetria personale, dove, fra l'altro, è importante misurare livelli di dose anche molto bassi,

- deve trattarsi di un materiale tessuto-equivalente, per ben rappresentare quel che avviene nel corpo umano quando è esposto a radiazioni;
- devono essere aggiunti attivatori per ottenere centri luminescenti caratterizzati da lunghezze d'onda corta (di norma tra 300 e 450 nm);
- deve avere elevata sensibilità, caratteristica definita come la quantità di luce emessa per unità di dose assorbita. Dalla sensibilità di un materiale dosimetrico dipende una grandezza molto importante: la minima dose rivelabile. Con materiali molto sensibili è possibile misurare dosi dell'ordine di decine di milionesimi di Gy.

A titolo di esempio della riproducibilità e della linearità dei segnali di termoluminescenza, nella Fig. 12.5 sono riportate alcune curve di TL [1] ottenute irraggiando con una sorgente di elettroni ($^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, attività 1400 MBq, dose impartita 1,4 Gy/min) una stessa aliquota di quarzo naturale: le buone caratteristiche dosimetriche del materiale sono evidenziate dal fatto che a irraggiamenti uguali corrispondono emissioni di TL uguali (Fig. 12.5a) e che la crescita del segnale in funzione delle dose è lineare. Quest'ultima caratteristica è messa in evidenza in Fig. 12.5b, che riporta le medie degli integrali delle curve di Fig. 12.5a in funzione della dose impartita (intervallo di integrazione: 230-380 °C).

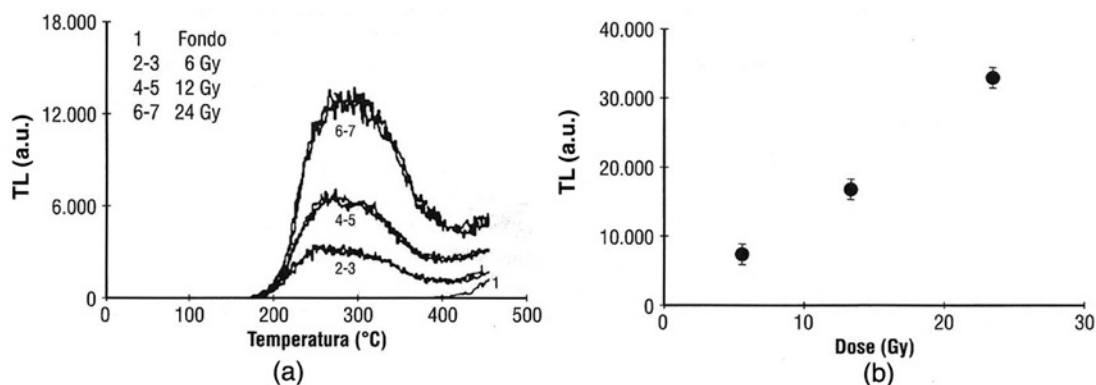


Figura 12.5: Caratteristiche TL di quarzo naturale: sensibilità costante (a) e linearità (b) (da ref.[1]).

12.3 Datazione con TL

La datazione con TL consiste nel misurare la dose che il materiale ceramico ha assorbito a seguito dell'esposizione all'irraggiamento naturale. Tutto ciò che si trova sulla terra, animali ed esseri umani compresi, è sottoposto a un flusso costante di radiazioni ionizzanti che proviene sia dall'esterno della terra (i raggi cosmici) sia dalla terra stessa (i radionuclidi naturali). Questi ultimi sono principalmente ^{40}K , ^{238}U e ^{232}Th . Gli ultimi due, con i loro prodotti di decadimento, anch'essi radioattivi, costituiscono due distinte famiglie di isotopi radioattivi, dando origine a svariate emissioni di particelle alfa, beta e raggi gamma. Nella tabella 12.2 sono riportate le dosi emesse da questi isotopi e dalle loro famiglie e i loro tempi di dimezzamento. Poiché questi radionuclidi hanno tempi di dimezzamento dell'ordine di miliardi di anni, come si può vedere dalla tabella 12.2, l'intensità dell'irraggiamento che essi impartiscono è praticamente costante per i periodi di interesse storico-archeologico. In altre parole, la dose annua può essere considerata costante su tempi dell'ordine delle centinaia o migliaia di anni. Pertanto, la dose assorbita da un oggetto per effetto di questo irraggiamento è proporzionale alla durata dell'irraggiamento stesso. Nel caso della datazione, questa dose viene chiamata *dose archeologica*, perché è la dose assorbita dall'oggetto di

Tabella 12.2: Intensità di dose in $\mu\text{Gy/a}$ prodotte da tutti gli isotopi di una serie di decadimento radioattivo, derivate da un'unità di concentrazione di isotopi capostipiti noti, e loro tempi di dimezzamento.

	α	β	γ	tempo di dimezzamento
^{238}U (1 ppm)	2783	146	115	$4,5 \times 10^9$ a
^{232}Th (1 ppm)	738	28,6	51,4	$1,4 \times 10^9$ a
^{40}K (1% K_2O)	–	689,0	207	$1,3 \times 10^9$ a
Rubidio naturale	–	46,4	–	–

interesse archeologico da quando esso esiste come tale sulla terra. L'età del manufatto si ricava utilizzando la semplice relazione:

$$\text{Età (anni)} = \frac{\text{Dose archeologica}}{\text{Dose annua}}. \quad (12.8)$$

Concentriamoci per ora sulla ceramica, che è un manufatto di argilla modellato a freddo e consolidato a caldo attraverso la cottura in fornace. L'argilla è in genere ricca di granuli di quarzo (SiO_2), che costituiscono il dosimetro per la datazione. Durante la cottura in fornace ad alte temperature si verifica lo svuotamento di tutte le trappole di TL riempite dall'irraggiamento subito dall'argilla nel suo giacimento (*termoluminescenza geologica*). La dose archeologica è la dose assorbita, sempre a seguito dell'irraggiamento naturale, tra il momento della cottura in fornace (o l'ultimo riscaldamento a temperature elevate subito dal manufatto) e la misura in laboratorio. Il segnale di TL corrispondente viene chiamato *TL naturale*, ed è l'effetto della dose impartita nel tempo alla ceramica dalle impurezze radioattive presenti al suo interno e da quelle dell'ambiente esterno, che è di solito il terreno di scavo.

L'andamento ipotetico dell'intensità del segnale di TL in una ceramica in funzione del tempo è raffigurato in Fig. 12.6. Nella prima parte è mostrata la situazione prima della cottura (TL

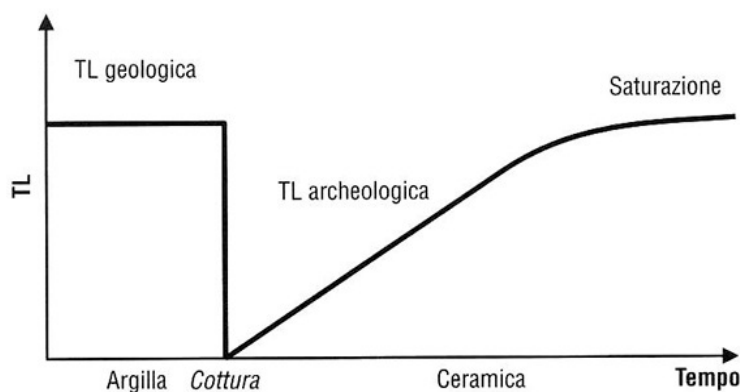


Figura 12.6: Rappresentazione schematica della crescita del segnale di TL nel tempo in una ceramica archeologica.

geologica). Siccome il numero di trappole in un cristallino è limitato, circa uguale al numero di difetti reticolari, su periodi di tempo molto lunghi, dell'ordine di centinaia di milioni di anni, l'irraggiamento naturale riesce a riempirle totalmente e il segnale di TL risulta saturato. Dopo la cottura, cui corrisponde lo svuotamento di tutte le trappole, la ceramica ricomincia ad accumulare TL in modo approssimativamente lineare con il tempo. Se il manufatto rimane esposto troppo a lungo alla radiazione naturale, si giunge nuovamente alla saturazione, che si instaura quando tutte le trappole disponibili sono nuovamente piene: la TL non aumenta più all'aumentare della dose. L'insorgere della saturazione restringe le applicazioni archeologiche a contesti non più antichi di 10.000 anni circa.

Valori tipici di dose archeologica sono compresi tra pochi Gy e qualche decina di Gy. Le dosi annue invece variano tra 1 mGy/anno e 10 mGy/anno. La dose annua è dovuta al decadimento radioattivo dei radioisotopi naturali. Questi possono essere presenti nella ceramica stessa e danno luogo al contributo interno, provocato soprattutto dalle radiazioni α e β ; il contributo esterno consiste essenzialmente nella radiazione γ proveniente da una sfera di circa 0,3 m di diametro centrata sulla ceramica, cui va aggiunto un modesto contributo di raggi cosmici (normalmente inferiore a 0,2 mGy/anno).

Il metodo usato per ottenere i campioni su cui si fa la misura verrà presentato più avanti; è però evidente che ogni campione da datare contiene quantità ignote di minerali termoluminescenti. Come si può determinare la dose archeologica assorbita dal campione una volta misurato il segnale di termoluminescenza? Per far questo occorre preparare più provini (per esempio 20) dallo stesso oggetto, quanto più simili in spessore e quantità tra di loro. Alcuni provini (per esempio 10) vengono misurati così come sono. I valori delle intensità che si ottengono vengono riportati su un grafico in funzione della *dose additiva* data al campione; in questo caso la dose additiva è zero e si parla di termoluminescenza naturale (vedi Fig. 12.7). Altri provini (per esempio 5) sono irraggiati per un tempo prefissato con una sorgente β calibrata, per esempio di $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$, la cui attività è nota, in modo da aggiungere alla dose naturale già assorbita dal campione una dose nota; questa operazione viene ripetuta su altri provini con dosi aggiuntive diverse. I risultati delle misure di TL sono riportati sullo stesso grafico e i dati sono interpolati con una retta, come mostrato in Fig. 12.7. Il punto dove questa retta interseca l'asse delle ascisse fornisce il valore della dose beta equivalente $D_{e\beta}$; questo valore va usato al posto della "dose archeologica" nell'eq. 12.8.

12.4 Strumentazione

Per effettuare misure di TL occorre una strumentazione che consenta il riscaldamento del materiale e la contemporanea misura della sua emissione luminosa. In Fig. 12.8 è illustrato il diagramma schematico di un tale apparato, costituito da tre parti fondamentali: il sistema di riscaldamento, il sistema di rivelazione del segnale e quello della sua elaborazione.

Il metodo di riscaldamento più comune consiste nel far passare corrente elettrica in una striscia sottile di tantalio o di nichel-cromo, materiali altamente resistivi. Sulla striscia viene appoggiato un dischetto di acciaio (diametro 10 mm, spessore 0,1-0,2 mm circa) su cui è depositato il campione in quantità variabili da frazioni di milligrammo al grammo. La temperatura del campione è misurata mediante una termocoppia attaccata alla striscia, in corrispondenza alla posizione del campione. L'erogazione di corrente viene controllata da un sistema elettronico che produce un innalzamento costante e regolare nel tempo della temperatura. Le velocità di riscaldamento è di circa una decina di gradi al secondo. Non è conveniente eseguire le misure in aria, perché la presenza dell'ossigeno

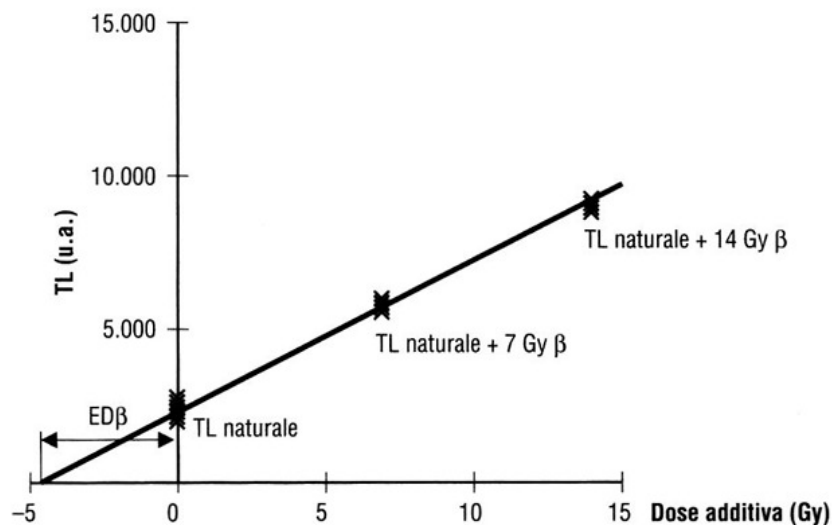


Figura 12.7: Metodo additivo per la misura della dose beta equivalente (da ref.[1]).

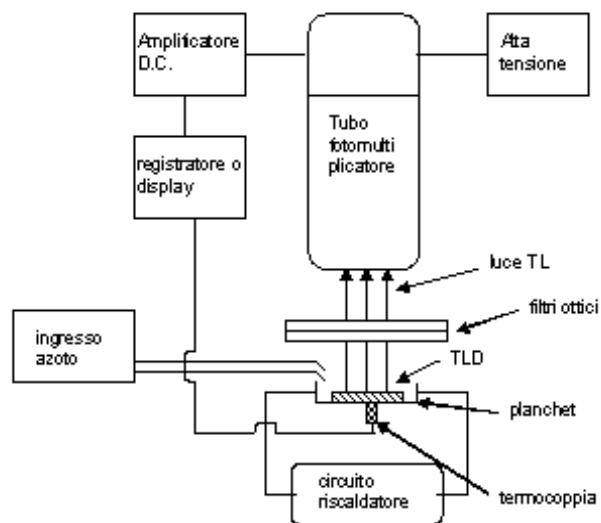


Figura 12.8: Rappresentazione schematica di un tipico sistema di misura di TL (da ref.[3]).

favorisce reazioni chimiche che producono la cosiddetta *TL spuria*. Pertanto si pone la striscia riscaldante in una cameretta di alluminio da cui viene tolta l'aria e inserito azoto purificato, a bassissimo contenuto di ossigeno. L'effetto della TL spuria è mostrato nella Fig. 12.9: le curve 2

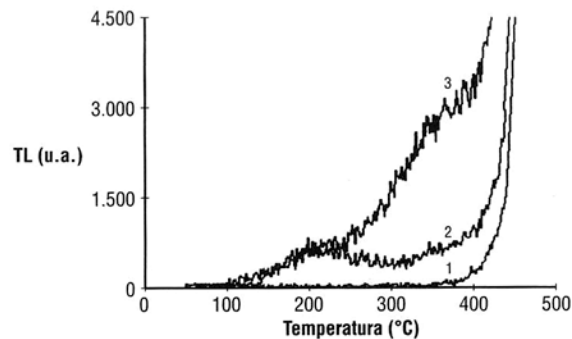


Figura 12.9: Confronto tra le emissioni di TL di una stessa aliquota di quarzo naturale (dose 1 Gy). Curva 1, fondo; curva 2, misura in atmosfera di azoto; curva 3, misura in aria (da ref.[1]).

e 3, entrambe relative a quarzo naturale irraggiato con 1 Gy, sono state misurate in atmosfera di azoto e in aria, rispettivamente.

Per rivelare la TL si utilizza un fotomoltiplicatore, strumento elettronico che consente di misurare, attraverso un complesso sistema di amplificazione, anche emissioni luminose molto basse, al limite di qualche fotone al secondo. Il fotomoltiplicatore fornisce un impulso di corrente elettrica per ogni fotone raccolto; gli impulsi così generati vengono contati per intervalli di tempo prestabiliti. È importante scegliere fotomoltiplicatori a basso rumore di fondo (conteggi spuri in assenza di luce), la cui efficienza di rivelazione sia massima in corrispondenza della lunghezza d'onda della luce da rivelare. Occorre inoltre minimizzare il segnale dovuto alla radiazione termica del campione e dell'elemento riscaldante. Ciò si ottiene restringendo, con opportuni otturatori, l'area di rivelazione alla sola area del campione e interponendo filtri ottici appropriati.

Il *personal computer* (PC) è utilizzato per controllare i parametri della misura e per memorizzare gli spettri di termoluminescenza (valori della temperatura del campione misurati ad intervalli di tempo costanti e numero di fotoni contati negli stessi intervalli di tempo) per una successiva elaborazione.

Nella figura 12.10 è mostrato l'apparato di termoluminescenza realizzato presso il Laboratorio di Analisi non Distruttive ed Archeometria (Sapienza Università di Roma): sono indicati il fotomoltiplicatore, il tubo da cui si pompa l'aria e quello da cui si fa entrare l'azoto; i circuiti di alimentazione della striscia riscaldante e quelli relativi al controllo e all'acquisizione delle misure. La fotografia a destra della figura 12.10 mostra l'interno della camera di misura, con il particolare della striscia riscaldante e dei conduttori che portano la potenza elettrica necessaria.

Occorre tener presente che, per studiare le caratteristiche dosimetriche di un materiale termoluminescente da utilizzare come dosimetro e per eseguire datazioni, occorre disporre anche di una sorgente di radiazione calibrata, di cui si conosca l'attività e l'entità dell'irraggiamento impartito.

12.5 Preparazione del campione

Sono state sviluppate diverse tecniche per la preparazione del campione per datare un reperto ceramico. Le più comunemente utilizzate sono la tecnica della *grana fine* (fine-grain method) [9] e quella delle *inclusioni di quarzo* (quartz inclusion method) [10], le cui procedure sperimentali sono illustrate in Fig. 12.11 per quanto riguarda la fase di preparazione dei campioni.

La tecnica della grana fine prevede la selezione dei grani della matrice con diametro compreso tra 1 e 10 μm circa. Per il prelievo si pratica nella ceramica, in genere in una zona nascosta del manufatto, un piccolo foro di 1-2 mm di diametro e si raccoglie la polvere che si genera. La polvere viene posta in sospensione in acetone; dopo circa due minuti i grani più grossi si sono depositati sul fondo del contenitore e rimangono in sospensione quelli più fini, di dimensioni inferiori a circa 10 μm . Si separa questa sospensione e si lascia depositare per ancora una ventina di minuti, in modo che i granuli di dimensioni maggiori di circa 1 μm si depositano sul fondo. La parte restante della sospensione, contenente la polvere più sottile, viene buttata, mentre il contenuto del secondo deposito viene riportato in sospensione in acetone e versato in dosi uguali in numerose provette (20-25), ciascuna con un disco d'acciaio sul fondo, sul quale si deposita uno strato sottile di polvere con i grani di dimensione controllata. I provini così ottenuti sono poi utilizzati per le misure di termoluminescenza. Questo metodo ha il vantaggio di usare piccole quantità di campione, dell'ordine delle centinaia di milligrammi, e viene spesso utilizzato per definire l'autenticità di un manufatto. Con questo metodo si assume che la dose assorbita dai grani sia uniforme e sia causata da tutte le componenti α , β e γ del campo di radiazione. Per effettuare gli irraggiamenti artificiali sono quindi necessarie sorgenti calibrate α e β . Poiché la matrice di grani fini è composta di minerali di natura diversa, in particolare di feldspati, la TL relativa può essere affetta da TL anomala o da fading anomalo.

La tecnica delle inclusioni di quarzo (Fig. 12.11, a destra) utilizza esclusivamente i grani di

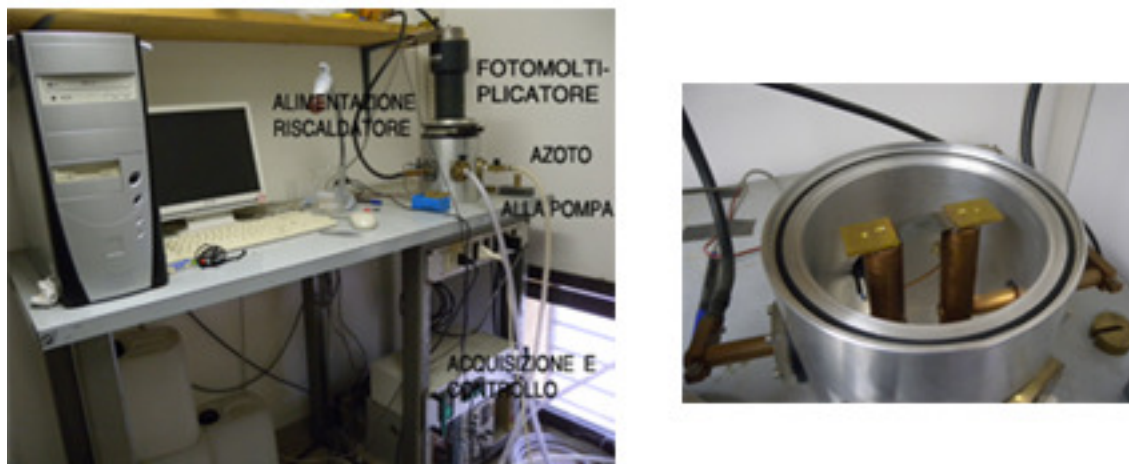


Figura 12.10: Sinistra: Fotografia di un apparato di misura per termoluminescenza (Laboratorio di Analisi non Distruttive ed Archeometria). Destra: Particolare dell'interno della camera di misura, che mostra la striscia riscaldante.

quarzo di dimensioni dell'ordine di $100 \mu\text{m}$, di norma privi di radioattività interna. Oltre a una selezione granulometrica, in questo caso si effettua anche una separazione mineralogica. Poiché le dimensioni dei grani sono grandi rispetto al percorso che le particelle α effettuano in essi, eliminandone la scorza esterna tramite attacco con acido fluoridrico, si ottiene materiale che ha ricevuto la dose archeologica esclusivamente da parte delle radiazioni β e γ . Per l'applicazione di questa tecnica si effettuano esclusivamente irraggiamenti con sorgenti β , non sussistendo più la necessità di misurare il contributo delle particelle α . Ulteriore vantaggio è che il quarzo si è dimostrato sostanzialmente privo di fading anomalo. Difficoltà sperimentali possono però insorgere se i grani di quarzo contengono radioattività, e se l'effetto dell'attacco acido non è uniforme. Poiché, inoltre, anche la radiazione β subisce una certa attenuazione in grani di queste dimensioni, va applicato un opportuno fattore di correzione. La quantità di materiale necessario per questa tecnica dipende dall'abbondanza di quarzo nella ceramica, ma è comunque dell'ordine delle decine di grammi, molto maggiore che per la tecnica della grana fine.

Una terza tecnica implica la sottrazione dei dati derivati dalle due precedenti tecniche. Dalla dose presente nelle matrici d'argilla, dovuta alle radiazioni α , β e γ , calcolata tramite la tecnica dei granuli fini, vengono sottratte le dosi di β e γ ricavate tramite la tecnica a inclusione del quarzo. Sebbene alla sottrazione si accompagni necessariamente una riduzione dell'accuratezza, il metodo ne guadagna in importanza perché permette l'investigazione isolata delle radiazioni α . A causa della portata limitata dei raggi α , ne consegue che la dose α deve essere originata dalle impurità radioattive presenti nel campione. Al contrario, gli altri tipi di radiazione, in particolare quella γ , possono trovare la loro origine nell'ambiente. Se quest'ultimo non è più accessibile alle misurazioni dell'intensità di dose - cosa che normalmente accade per oggetti comprati da commercianti di opere d'arte o musealizzati o chiusi per decenni nei depositi dei musei - la dose di γ e forse anche la dose di β non possono essere determinate e si possono ottenere soltanto dati grossolanamente errati. Anche un metodo meno accurato che si basi solo sulla dose α , come la tecnica di sottrazione, ha quindi un suo valore.

Un approccio simile è stato seguito nella messa a punto della tecnica degli inclusi di zirconio. Questo minerale, non di rado presente nell'argilla, contiene molto più uranio e, in genere, più isotopi radioattivi della matrice circostante. I granuli di zirconio con circa $100 \mu\text{m}$ di diametro hanno subito prevalentemente gli effetti dei raggi α generati nel loro interno; sebbene nella serie dell'uranio troviamo isotopi con attività di α , β e γ , i raggi β e γ , originati nei granuli stessi, lasceranno il granulo senza provocare al suo interno troppi danni. In altre parole tutti gli effetti dell'irradiazione possono essere attribuiti ai raggi α . Poiché la dose totale assorbita nel grano è quasi totalmente originata dall'interno del grano stesso, non è necessario valutare la dose annua ambientale, mentre occorre fare un'analisi accurata del contenuto di radioisotopi di ciascun grano.

12.6 Difficoltà delle analisi

La datazione con TL è, nella pratica, molto più complessa di quanto la semplicità dei suoi principi suggerisca. Ci sono molte difficoltà e problemi da superare, e qui discutiamo i principali problemi da valutare, divisi in due gruppi: quelli relativi alle misure di TL e quelli legati alla valutazione della dose annua.

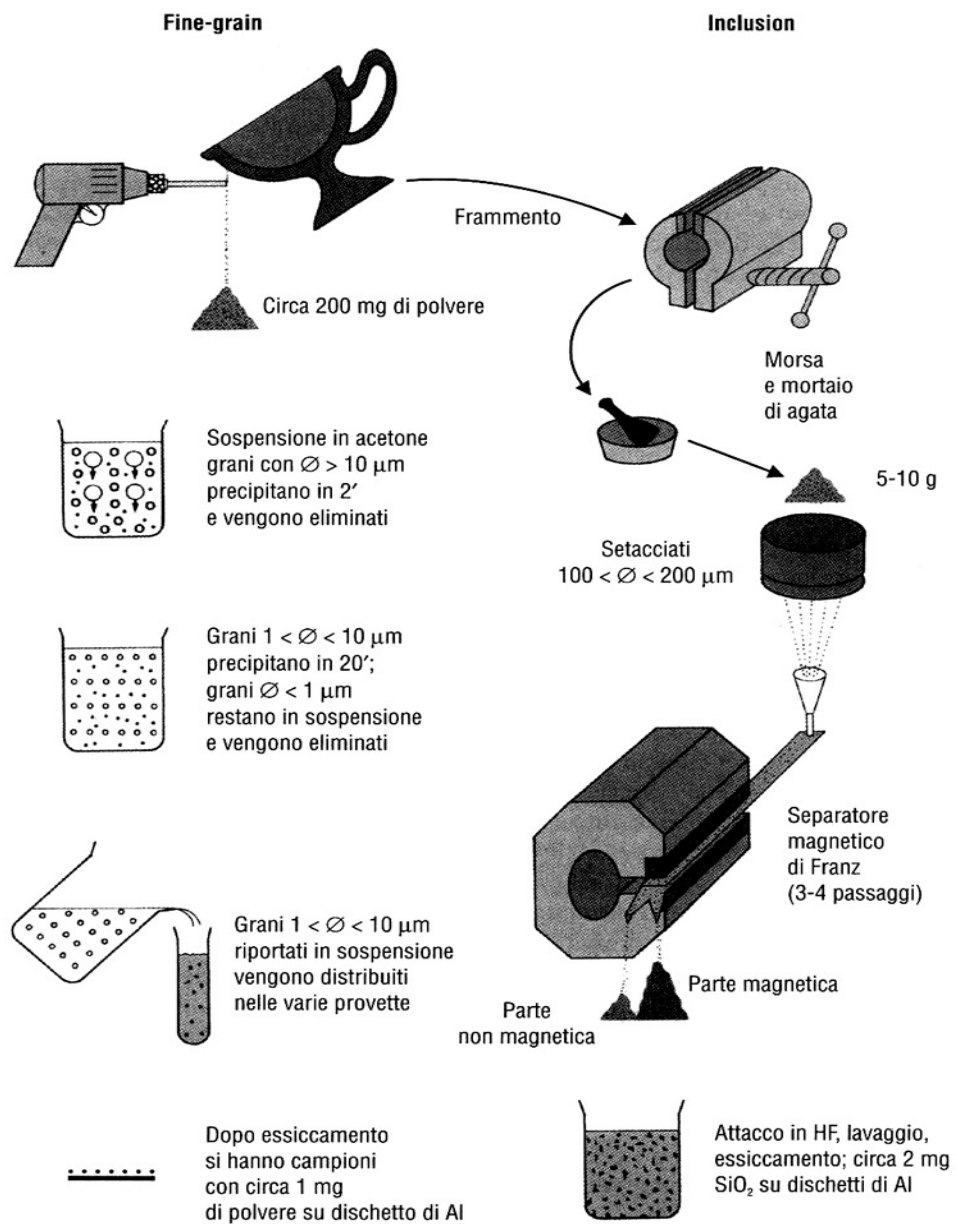


Figura 12.11: Illustrazione delle principali tecniche di preparazione dei campioni (Ref. [1]).

12.6.1 Problemi associati alle misure di TL

I principali problemi associati alle misure di TL sono: diversa efficienza della radiazione α rispetto alla β o alla γ nell'indurre TL, variazioni di sensibilità indotte dal riscaldamento, in particolare l'effetto *pre-dose*, la crescita non-lineare della TL in funzione della dose assorbita (sopralinearità, saturazione), la TL spuria e il fading.

Efficienza - La minor efficienza della radiazione α nel produrre TL è conseguenza dell'alta densità di ionizzazione che essa produce lungo la traccia, che ha l'effetto di saturare le trappole disponibili. Il rapporto tra l'efficienza delle alfa e quella delle beta in un dato materiale viene espresso come *fattore a*. L'equazione generale dell'età risulta di conseguenza così modificata:

$$\text{Età} = \frac{D_{e\beta}}{aD_{a\alpha} + D_{a\beta} + D_{a\gamma}}, \quad (12.9)$$

dove $D_{e\beta}$ è la dose artificiale di radiazioni β che produce un segnale di TL pari alla TL naturale (dose beta equivalente), ricavato col metodo descritto sopra; $D_{a\alpha}$, $D_{a\beta}$ e $D_{a\gamma}$ sono le componenti α , β e γ della dose annua.

Per la misura del fattore *a* occorrono sorgenti alfa calibrate (di solito ^{241}Am o ^{244}Cm). La taratura delle sorgenti costituisce un aspetto molto importante e delicato, in quanto la dose impartita dipende da svariati parametri quali il tipo, le dimensioni e l'attività della sorgente, la geometria dell'irraggiamento, il tipo e lo spessore del materiale irraggiato. Da errori nella calibrazione possono derivare errori sistematici di non trascurabile entità nella datazione.

Variazioni di sensibilità - Spesso si determinano variazioni di sensibilità in un campione semplicemente a seguito del riscaldamento eseguito per misurarne la TL. Questo fenomeno può essere attribuito sia a variazioni di trasparenza indotte dal calore che al cosiddetto effetto *pre-dose*. Esso si manifesta come un aumento di sensibilità tra la prima e la seconda lettura di una stessa aliquota di materiale sottoposta a irraggiamento, ed è proporzionale alla quantità di dose di radiazione che il campione ha assorbito nel passato. In alcuni casi questo fenomeno può esser molto pronunciato. A causa della variazione della sensibilità dei materiali non è possibile, come invece sarebbe lecito pensare, valutare la dose equivalente utilizzando un solo campione di materiale, leggendone prima la TL naturale e poi la TL prodotta da dosi note di radiazione. Per questo motivo si ricorre al metodo delle dosi aggiuntive descritto precedentemente, in cui si utilizzano esclusivamente campioni mai scaldati prima (Fig. 12.7).

Sopralinearità - La sopralinearità è l'aumento della sensibilità termoluminescente durante l'assorbimento delle prime centinaia di mGy. Esistono test specifici per verificarne la presenza e per valutarne l'entità, in modo da introdurre una correzione alla dose, come illustrato in Fig. 12.12. Utilizzando aliquote di materiale di cui è stata già misurata la TL naturale, si ricostruisce la curva di crescita di TL con la dose a basse dosi: l'eventuale sopralinearità è indicata dal fatto che la retta non passa per lo zero.

TL spuria - La TL spuria può esser attribuita a diverse cause tra cui pressione, frizioni, esposizione alla luce e reazioni chimiche che avvengono durante il riscaldamento, in particolare in materiali ricchi di carbonati. Trascurare questo effetto, che determina un'emissione che si aggiunge a quella propria del campione, condurrebbe a sovrastimare la dose assorbita e quindi l'età.

Fading - Il fading termico è uno svuotamento spontaneo delle trappole di TL a temperatura ambiente. La sua presenza determinerebbe, al contrario della TL spuria, una sottostima dell'età del campione. L'esistenza di questo effetto può esser rivelata attraverso il cosiddetto *plateau test* [4, 3], che consente anche di individuare l'intervallo di temperature in cui il segnale di TL è stabile.

Particolarmente insidioso è il fading anomalo [11], indipendente dalla temperatura e osservato comunemente nei feldspati e nello zirconio. Esso può esser rivelato confrontando la TL emessa da campioni irraggiati e misurati immediatamente con quella emessa da campioni analoghi, irraggiati con la stessa dose, e misurati dopo un intervallo di tempo dell'ordine di qualche mese.

12.6.2 Problemi associati alla valutazione della dose annua

I problemi principali associati alla valutazione della dose annua sono legati alle modalità di interazione dei diversi tipi di radiazione con la materia, alla disomogeneità della distribuzione spaziale della radioattività, a disequilibri nelle catene radioattive e alla presenza di acqua nel campione.

I problemi legati al tipo di radiazione si comprendono se si rappresenta, semplificando, la ceramica come un materiale che contiene grani di quarzo di $100\ \mu\text{m}$ di diametro, distribuiti in una matrice uniforme di grani di $10\ \mu\text{m}$ di diametro, a sua volta immersa in una matrice di grani di diametro inferiore a $10\ \mu\text{m}$.

Immaginiamo che tutta la radioattività sia contenuta nella matrice e distribuita uniformemente in essa. Le radiazioni β e γ , che percorrono nella ceramica rispettivamente pochi millimetri e poche decine di centimetri prima di venire assorbiti, attraversano allo stesso modo i grani di quarzo e la matrice fine. Le particelle α , al contrario, che percorrono in media $25\ \mu\text{m}$, raggiungono soltanto lo strato più esterno dei grani di quarzo più grandi. Questi ricevono pertanto globalmente una dose inferiore a quella ricevuta dalla matrice. Si comprende pertanto innanzitutto che la dose debba esser valutata solo per grani di dimensioni ben definite, il che implica la necessità di frantumare la ceramica per operare in essa selezioni granulometriche. Se poi la radioattività non è distribuita omogeneamente nel materiale (su scale confrontabili o maggiori del percorso della radiazione), la

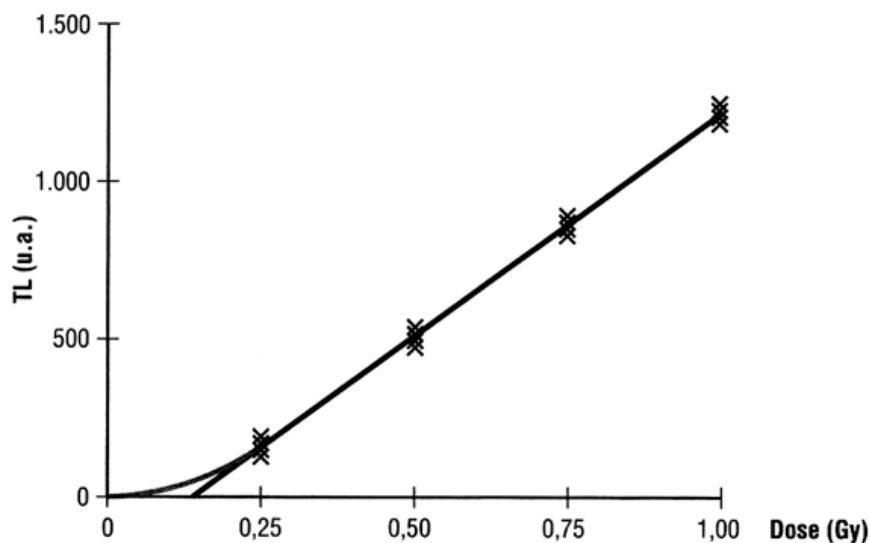


Figura 12.12: Correzione per la sopralinearità (da ref.[1]).

misura della dose annua deve essere ricavata a seguito di considerazioni microdosimetriche, che tengono conto delle modalità locali di interazione e di cessione di energia.

Per una corretta valutazione del disequilibrio tra le catene radioattive occorre poter determinare a che punto della catena esso è avvenuto. Uno degli elementi dove è più probabile che il disequilibrio avvenga è il ^{222}Rn nella catena del ^{238}U : essendo un gas, con vita media di 3,8 giorni, esso può diffondere facilmente dal campione.

Da ultimo, rimangono da considerare i problemi legati alla valutazione del contenuto di umidità tanto del campione che dell'ambiente circostante: l'acqua infatti assorbe anch'essa radiazione, e le valutazioni di dose annua vengono effettuate di regola su campione secco. Per la valutazione dei necessari fattori di correzione, è importante conoscere le condizioni di umidità del sito e misurare le caratteristiche di porosità delle ceramiche. Tali valutazioni si basano inevitabilmente sulle condizioni attuali: ogni informazione disponibile sulle caratteristiche idrogeologiche dell'ambiente, sul microclima, su fluttuazioni climatiche stagionali e su eventuali variazioni climatiche nel passato sono di grande importanza e consentono di aumentare l'affidabilità delle stime effettuate.

Facciamo ora brevemente cenno alle principali tecniche utilizzate per misurare la dose annua, che, come introdotto nella 12.9, consiste nella somma dei contributi α , β e γ .

Come detto precedentemente, i contributi α e β sono dovuti all'irraggiamento interno alla ceramica, mentre quello γ è invece esterno. In una ceramica di composizione tipica in condizioni tipiche di sepoltura (concentrazioni di radioattività di ceramica e terreno: 1 per cento di potassio, 10 ppm di torio, 3 ppm di uranio, fattore $a=0,15$) i contributi α , β e γ alla dose annua in grani di quarzo di $5\ \mu\text{m}$ di diametro sono rispettivamente il 45, 30 e 25 per cento del totale.

Le dosi α e β dovute all'uranio e al torio si misurano solitamente in modo indiretto, utilizzando rivelatori a scintillazione che consentono di ottenere la concentrazione globale di radioattività di una ceramica a partire dalla misura della sua attività α totale. Per questa misura occorre circa un grammo di materiale. Il contributo del ^{40}K , che emette solo radiazioni β e γ , si ottiene dalla sua abbondanza isotopica (il ^{40}K costituisce lo 0,012 per cento del potassio totale), una volta misurata con tecniche chimiche la concentrazione totale di potassio nella ceramica. Le concentrazioni totali di radioattività possono anche esser misurate con elevata precisione tramite spettrometria γ , tecnica che però richiede quantità piuttosto abbondanti di materiale e tempi di misura piuttosto lunghi, dell'ordine di qualche giorno.

Vengono spesso effettuate anche misure dirette di dose, particolarmente indicate per la valutazione del contributo esterno: si eseguono collocando per alcuni mesi nello scavo, nella posizione in cui si trovava la ceramica da datare, opportuni dosimetri di fluorite che registrano la dose γ ambientale.

12.7 Autenticazione

Un caso particolare di applicazione delle tecniche di datazione è quello dell'autenticazione. Su oggetti di valore artistico, storico o documentario, che non provengono da scavi, ma da collezioni private o da mercati di opere d'arte, grava spesso il dubbio se si tratti di originali o di copie eseguite in epoca recente. In questi casi, quando si tratta cioè di stabilire se un oggetto ha pochi anni oppure diverse centinaia, se non qualche migliaio d'anni, è possibile effettuare un test di autenticità derivato dalle tecniche standard di datazione. Si procede alla misura della dose archeologica con la tecnica della grana fine, e si verifica se essa è compatibile o no con la datazione stilistica dell'oggetto. L'esito del test, che è di tipo sì/no, è spesso di importanza cruciale: di

conseguenza, se l'accuratezza delle misure non è importante come nel caso della datazione, la loro affidabilità deve essere elevatissima, e il test deve essere eseguito con la massima cura da personale qualificato. Occorrono infatti diversi anni di esperienza nel campo delle datazioni per acquisire la competenza necessaria a effettuare corrette analisi di autenticazione ed evitare risposte errate. Il problema della contaminazione del prelievo con sporcizia, terreno o incrostazioni superficiali, per quanto ovvio, è spesso sottovalutato così come la presenza di carbonati nell'impasto, che danno luogo ad emissioni spurie che l'operatore non esperto può non riconoscere. Per oggetti ricostruiti non è poi da escludere la possibilità che siano un collage di frammenti antichi e moderni: in questi casi è necessario effettuare più prelievi rappresentativi della composizione dell'oggetto.

12.8 Valutazione dell'errore

Come abbiamo sin qui descritto, le tecniche di datazione con TL richiedono un numero elevato di valutazioni sperimentali per giungere all'età del campione: a ciascuna di queste è associato un errore di misura. Tutti questi errori contribuiscono all'errore totale sulla singola datazione. Le datazioni in genere sono eseguite su almeno 3 campioni supposti coevi: in questo caso viene calcolato un secondo errore, che fornisce indicazioni sulla precisione della datazione di un contesto. Esso è di solito inferiore al primo, e corrisponde all'errore standard della media. Al presente, l'accuratezza delle datazioni nel campo classico delle ceramiche archeologiche è compresa tra ± 7 per cento e ± 10 per cento dell'età, riducibile soltanto in casi particolari a ± 5 per cento.

12.9 Campi di applicazione (da ref.[1])

Le tecniche di datazione con TL sono state sviluppate specificamente per il materiale ceramico ma la loro applicazione può essere estesa, in via di principio, a ogni materiale di interesse archeologico contenente quarzo o feldspati e che abbia subito un riscaldamento prolungato a temperature dell'ordine di diverse centinaia di gradi. Vari sono i materiali e gli oggetti di interesse archeologico, storico o artistico che possono essere datati: ovviamente ceramiche, terrecotte, laterizi e porcellane, ma anche fornaci, focolari, terre di fusione, selci bruciate, scorie di metallurgia e vetri. Nel seguito descriveremo brevemente i principali problemi legati alla datazione di alcuni di questi materiali non ceramici.

Terre di fusione - Le prime applicazioni della termoluminescenza alla datazione di bronzi risalgono ai primi anni Settanta, quando Zimmermann [12] riuscì a datare una statua bronzea valutando l'età di alcuni frammenti di terra di fusione rinvenuti al suo interno. Tale risultato fu giudicato di estremo interesse, costituendo il primo caso di datazione assoluta di oggetti metallici, per i quali non esistono tecniche specifiche di datazione. Le successive sperimentazioni hanno però portato alla luce una serie di difficoltà, problemi e limitazioni. In primo luogo, l'applicabilità delle tecniche è limitata agli oggetti metallici ottenuti tramite fusione a cera persa, per la necessità di disporre di materiale termoluminescente (la terra di fusione appunto), che risulti cotto contemporaneamente al manufatto.

Un'ulteriore difficoltà è legata alle caratteristiche termoluminescenti delle terre di fusione: si tratta infatti di residui di semplice terra scaldata, le cui proprietà termoluminescenti non sono sempre buone, al punto che in molti casi non possono essere utilizzate per la datazione. Infatti, si riscontra spesso il fenomeno della TL spuria e, con frequenza relativamente più alta che nelle cera-

niche, il fenomeno del fading. Anche la valutazione della dose annua può presentare dei problemi, specialmente per quanto riguarda l'irraggiamento ambientale: quando la "storia archeologica" della statua non è nota, circostanza piuttosto frequente quando si tratti di oggetti conservati in museo, risulta complessa, se non impossibile, la valutazione della dose ambientale, a scapito della precisione del risultato. In assenza di informazioni sulla dose ambientale, infatti, non si può ottenere una precisione migliore del 15-20 per cento.

Un'ulteriore considerazione riguarda i bronzi sottoposti a indagini radiografiche: a causa della loro esecuzione, viene impartita al materiale una dose non trascurabile di radiazione, e si accumula quindi della TL che va a sommarsi, snaturandone il significato, a quella archeologica. Questo è stato il caso dei cavalli di San Marco, dei Bronzi di Riace, delle porte della chiesa di San Zeno a Verona e della Corona Ferrea di Monza.

Da ultimo va ricordato che le datazioni con termoluminescenza si riferiscono all'ultimo riscaldamento subito: occorre quindi cautela nell'attribuire all'oggetto l'età ottenuta per la sua terra di fusione, tenendo conto della possibilità di restauri anche antichi eseguiti a caldo.

Selci bruciate - Il termine selce indica noduli e agglomerati di calcedonio, che è una forma di quarzo. Utensili e attrezzi di selce (lame, raschiatoi, punte di freccia), abbondantemente utilizzati in epoca paleolitica, vengono frequentemente rinvenuti nel corso degli scavi.

Alcuni di questi oggetti risultano bruciati per essere accidentalmente caduti nel fuoco, altri invece venivano scaldati deliberatamente per aumentarne la durezza e la resistenza meccanica. Per datare con TL una selce occorre che il riscaldamento sia avvenuto a temperature sufficienti ad azzerare completamente il segnale di TL geologica: l'aspetto bruciato rappresenta il primo criterio visivo per la selezione del materiale da datare, ma la conferma avviene in laboratorio attraverso test specifici. Particolarmente importante è la fase di preparazione dei campioni: la durezza del materiale impone operazioni piuttosto violente di frantumazione e polverizzazione che possono alterare il segnale di TL naturale, liberando elettroni dalle trappole stabili o variando il numero delle trappole stesse.

La radioattività interna delle selci è generalmente molto bassa in conseguenza delle minime concentrazioni di isotopi naturali in esse contenute: i valori medi sono circa 10 volte inferiori a quelli caratteristici delle ceramiche. Le dosi annue sono corrispondentemente inferiori, e risultano comprese tra 0,05 e 1 mGy/anno. Poiché il contributo medio alla dose annua dovuto all'ambiente esterno è compreso tra 0,5 e 1,5 mGy/anno, si potranno verificare situazioni in cui la dose interna diventa addirittura trascurabile. In questi casi risulta particolarmente importante una precisa valutazione della dose ambientale, ottenibile a seguito di accurate misure di radioattività del terreno di scavo. La datazione delle selci costituisce ormai un campo di applicazione consolidato della termoluminescenza, e ha fornito utili risultati in moltissimi casi, e all'interno di un amplissimo intervallo temporale: da selci bruciate circa 2000 anni fa a selci del Mesolitico e del Paleolitico.

Vetri archeologici - Le caratteristiche chimico-fisiche dei vetri silicati hanno suggerito la possibilità di estendere a questi materiali l'applicabilità delle tecniche di datazione con TL. In realtà, in conseguenza della natura amorfa del vetro, la sua sensibilità TL è molto bassa e questo, unito alla presenza di bleaching ottico (svuotamento delle trappole indotto dall'esposizione alla luce), fa sì che la datazione sia stata possibile solo in pochissimi casi. Numerosi studi sono stati focalizzati sulle tessere musive in pasta vitrea.



Figura 12.13: Sinistra: le tre urnette cinerarie viste dal lato lungo; destra: le tre urnette cinerarie viste dal lato corto.

12.10 Un caso particolare

In questo paragrafo presentiamo un caso particolare di impiego della termoluminescenza per capire l'autenticità di manufatti ceramici: è il caso di tre urnette fittili cinerarie funebri, mostrate in figura 12.13 [13]: una è conservata presso il museo Archeologico Etrusco di Tarquinia, la seconda fa parte della collezione Gorga e la terza appartiene al Museo dell'Opera del Duomo di Orvieto ma è conservata presso il Museo Archeologico Nazionale di Perugia. Le tre urnette sono molto simili tra di loro per forma e dimensioni (lati lunghi circa 50 cm, lati corti circa 27 cm, altezza circa 38 cm compresi i piedini ed il coperchio), modo di realizzazione (sono state realizzate assemblando i quattro lati ed il fondo prodotti entro casseforme più i piedini lavorati separatamente) e decorazioni.

L'urnetta cineraria conservata a Tarquinia è stata rinvenuta nel 1885 in una tomba a camera presso l'acquedotto di Tarquinia, a circa 80 m nord dai Secondi Archi, insieme ad altre suppellettili, databili alla fine del VI e all'inizio del V secolo a.C. [14] È tutta decorata con pitture a vernice rossa e nera data su un sottilissimo strato di scialbatura bianca; le scene rappresentate si rifanno ad una iconografia ben nota per quel periodo, essendo presente nelle pitture di varie tombe e nei bassorilievi di sarcofagi etruschi. Alcuni mesi dopo il ritrovamento furono eseguiti degli acquerelli, riproducenti i singoli lati, conservati presso l'Istituto Archeologico Germanico di Roma.

L'urnetta Gorga è stata rinvenuta in un magazzino del Chiostro Ludovisi del Museo Nazionale Romano circa una decina di anni fa [14]; essa era stata inserita negli elenchi del materiale donato dal tenore E. Gorga allo Stato Italiano. Essa presenta una spessa scialbatura bianca, data solo su due lati, che aderisce male alla terracotta e si sta sfogliando in più punti. Le pitture sono state eseguite sulla scialbatura, eccettuata un'ampia zona del lato corto dove è raffigurato un cavallo, all'interno della quale il colore è stato dato direttamente sulla terracotta e la pittura presenta un alone, come se il colore avesse diffuso nel corpo ceramico; secondo un'altra interpretazione, questa "macchia", ben visibile nella figura 12.14, fa pensare ad una maldestra pulizia effettuata in data imprecisabile con acido cloridrico. Le decorazioni sono molto simili a quelle dell'urnetta conservata

a Tarquinia; solo il cavallo sul lato lungo è retrospiciente anziché rivolto in avanti.

L'urnetta conservata a Perugia è, nel suo insieme, molto simile a quella conservata a Tarquinia [13], come si nota nella figura 12.13, pur essendo leggermente più piccola. Anche di questa non si conosce la provenienza, anche se la sua presenza era stata menzionata dal Buranelli nel 1985 [15].

Mentre sull'autenticità dell'urnetta conservata a Tarquinia non vi sono dubbi, essendo un oggetto rinvenuto durante uno scavo, le analisi autoptiche eseguite sulle altre due urnette hanno dato adito a seri dubbi. Pertanto le tre urnette sono state oggetto di studi archeometrici [13, 14]: fluorescenza di raggi X (XRF) per vedere la composizione elementale del materiale ceramico e dei pigmenti impiegati per le decorazioni, analisi fotografiche nell'infrarosso per mettere in risalto eventuali disegni e/o incisioni preparatorie alle decorazioni, e termoluminescenza per la datazione. Le analisi XRF e fotografiche sono state compiute dai ricercatori del Laboratorio di Analisi Non Distruttive ed Archeometria della Sapienza, Università di Roma, e quelle di termoluminescenza dai ricercatori del Centro Universitario Datazioni dell'Università di Milano Bicocca.

Le analisi fotografiche nell'infrarosso non hanno dato alcun risultato, indicando che le figure erano dipinte dall'artista direttamente sulla ceramica, senza tracciarne i contorni, ad eccezione delle rosette sul lato lungo posteriore, dove si vedono i cerchi tracciati nella ceramica con un compasso. Invece le analisi di fluorescenza dei raggi X hanno mostrato delle differenze tra i pigmenti usati nelle tre urnette, come si può vedere nella tabella a sinistra di figura 12.15, dove sono riportati i valori delle percentuali relative degli elementi principali presenti nel corpo ceramico, nei rossi e nei neri ³ Per il corpo ceramico i valori delle percentuali relative degli elementi principali erano molto simili per tutte e tre le urnette e nella tabella 12.15 si riporta il valor medio calcolato su tutte e tre le urnette. Per i rossi e i neri si riportano i valori medi delle misure eseguite in vari punti di ciascuna urnetta. Si può notare che nell'urnetta conservata a Tarquinia ed in quella di Perugia nei rossi il calcio diminuisce ed il ferro aumenta. Questo indica l'uso di una terra rossa, applicata sopra il corpo ceramico; il segnale di fluorescenza emesso dal calcio presente nel corpo ceramico è attenuato nell'attraversare lo strato pittorico rosso. Nell'urnetta Gorga questo effetto stranamente

³Per percentuale relativa si intende il rapporto tra l'intensità di un singolo picco di fluorescenza, associato ad un singolo atomo, e l'intensità totale emessa dal campione esaminato. Nell'esaminare i dati occorre tenere presente che le intensità relative non forniscono la concentrazione di un certo elemento nel campione esaminato.



Figura 12.14: Confronto di alcuni particolari della decorazione dell'urnetta conservata a Tarquinia (figure in alto) e di quella Gorga (figure in basso).

non si riscontra. Grosse differenze si riscontrano per i neri. Il pigmento usato per i neri dell'urna di Tarquinia è a base di ossidi di manganese e di ferro, coerentemente ad altre ceramiche dipinte di origine etrusca e alle pitture parietali [16]. I risultati ottenuti sull'urna di Orvieto differiscono di poco da quelli dell'urna conservata a Tarquinia. Invece i neri usati per decorare l'urna Gorga sono sostanzialmente diversi e differiscono da punto a punto: innanzitutto non vi è diminuzione del calcio; il ferro diminuisce sensibilmente, come se fosse quello della terracotta attenuato dalla scialbatura o dal pigmento nero; il nero è stato ottenuto mescolando in quantità diverse ossidi di manganese e di cobalto; i capelli della figura maschile di sinistra, indicati con "neri G2" in 12.15, hanno dei riflessi azzurrini, ottenuti con un colore più ricco di cobalto, a differenza degli altri neri dominati dall'ossido di manganese. Nella tabella a sinistra di figura 12.15 non sono riportati gli elementi in traccia, che forniscono ulteriori informazioni sulle differenze tra le tre urnette. Per esempio, nell'urnetta Gorga la ceramica manca di elementi in traccia caratteristici, quali lo stronzio, il rubidio e lo zirconio; invece c'è del cadmio, diffuso un po' ovunque. Le analisi di fluorescenza X sull'urnetta di Orvieto hanno dato dei risultati compatibili con la ceramica ed i colori usati per l'urnetta di Tarquinia, ad eccezione della fascia violacea dipinta sul retro. In questa fascia si è trovata una elevata quantità di arsenico e di bario, che lasciano pensare a colori moderni. Questa peculiarità potrebbe essere spiegata con un restauro recente, di cui non si è a conoscenza.

L'interpretazione delle analisi XRF ci portano a concludere che l'urna Gorga sia una grossolana copia moderna. Tuttavia non portano ad alcuna conclusione per quanto riguarda l'urnetta di Orvieto. Per riuscire ad avere una risposta definitiva sull'autenticità delle due urnette trovate recentemente si è ricorsi alle misure di termoluminescenza affidate al laboratorio del Centro Universitario Datazioni dell'Università di Milano Bicocca. Da ciascuna delle tre urnette, sono state prelevate delle piccole quantità di ceramica da vari punti poco visibili (soprattutto nel caso delle urnette ricostruite da frammenti), eseguendo un foro con un trapano a bassa velocità con punta da 3 mm di diametro ed altrettanti di profondità. I campioni sono stati preparati con la tecnica dei grani fini. Alcuni spettri di termoluminescenza misurati sulle tre urnette sono riprodotti in figura 12.16. I campioni prelevati da ciascuna delle tre urnette presentano buone proprietà termo-

	Ca	Mn	Fe	Co	Pb
corpo ceramico	24	2	68	—	—
rossi T	12	3	79	—	—
rossi G	26	1	68	—	—
rossi O	18	1	75	—	—
neri T	7	22	68	—	—
neri G	25	14	49	6	3
neri G2	43	2	39	10	4
neri O	17	13	64	—	—

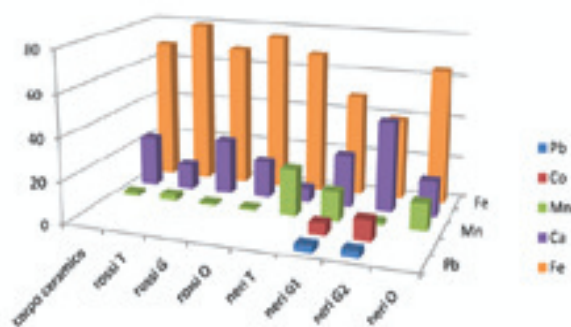


Figura 12.15: Sinistra: tabella con le percentuali relative degli elementi più importanti presenti nel corpo ceramico, nei rossi e nei neri delle tre urnette cinerarie. T = Tarquinia, G = Gorga; G2 = capelli neri dell'uomo di destra dipinto sull'urna Gorga; O = Orvieto. Destra: istogramma tridimensionale delle percentuali relative riportate nella tabella di sinistra.

luminescenti, caratterizzate da elevata sensibilità e linearità. Nel caso dell'urnetta conservata a Tarquinia il segnale di termoluminescenza naturale è elevato, con un'emissione pronunciata con un picco a circa 300 °C. La risposta agli irraggiamenti artificiali è lineare e il segnale è stabile fino a circa 400 °C. I risultati ottenuti consentono di assegnare all'oggetto una datazione compresa tra il nono ed il quarto secolo a.C., del tutto congruente con la sua datazione stilistica.

Nel caso dell'urna Gorga il segnale di termoluminescenza naturale, proporzionale all'età dell'oggetto, è risultato praticamente indistinguibile dal fondo di misura, mentre quello relativo agli irraggiamenti artificiali è risultato elevato, indicando inequivocabilmente che si tratta di materiale di fabbricazione recente.

Nel caso dell'urnetta di Orvieto, la dose naturale assorbita nei vari punti di prelievo è praticamente costante (circa 1.0 ± 0.1 Gy), indicando che i vari frammenti sono coevi tra di loro; Il basso valore ottenuto indica che la loro cottura è recente, con la massima probabilità è avvenuta durante il XIX secolo, e comunque non prima del XVIII secolo.

Per concludere, i risultati ottenuti hanno posto in evidenza che le due urnette rinvenute di recente sono dei falsi moderni, di cui quella Gorga è più grossolana rispetto a quella di Orvieto. Pertanto l'urnetta trovata e conservata a Tarquinia rimane un *unicum*, essendo l'unico esemplare autentico finora rinvenuto; la sua importanza nel contesto storico - archeologico non viene quindi modificata dai recenti ritrovamenti.

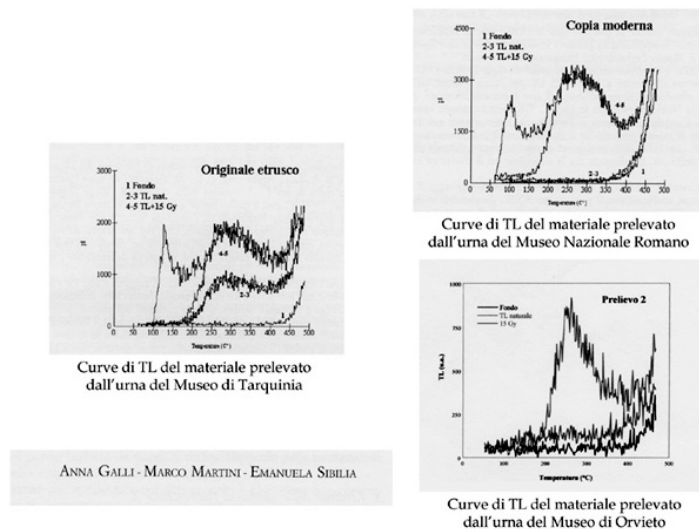


Figura 12.16: Gli spettri di termoluminescenza delle tre urnette.

Bibliografia

- [1] M. Martini e E. Sibilìa, *Datazione con termoluminescenza: principi, tecniche, campi di applicazione* pubblicato sul libro *Elementi di archeometria, metodi fisici per i Beni Culturali* cap.5, pag. 83-114 (a cura di A. Castellano, M. Martini, E. Sibilìa - Egea Milano 2002).
- [2] U. Leute, *Archeometria - Un'introduzione ai metodi fisici in archeologia e storia dell'arte*, cap.3.3, pag.102-115 (La Nuova Italia Scientifica, Roma 1993).
- [3] C. Furetta e P. R. Gonzalez Martinez, *Termoluminescenza e datazione*, (Bagatto Libri 2007, Roma).
- [4] M. J. Aitken, *Thermoluminescence Dating*, (Oxford, Academic Press, 1985).
- [5] M. J. Aitken, *Science-based Dating in Archaeology*, (Londra e New York, Longman, 1990).
- [6] S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P. D. Townsend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials - Properties and Uses*, (Nuclear Technology Publishing, 1995).
- [7] M. Martini, F. Meinardi, *La Rivista del Nuovo Cimento* Vol. 8, pag. 1, 1997.
- [8] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 84, 1945.
- [9] D.W. Zimmermann, *Archaeometry* Vol. 13, 1971.
- [10] S.J. Fleming, *Archaeometry* Vol. 12, 1970.
- [11] A.G. Wintle, *PACT Jnl*, 2, 1978.
- [12] D.W. Zimmermann, M.P. Yuhas, R. Meyers, *Archaeometry*, 16, 1974.
- [13] L. Ambrosini, G. Bandini, A. C. Felici, G. Fronterotta, A. Galli, M. Martini, C. Nicolais, M. Pagliaro, M. Piacentini, S. Sciuti, E. Sibilìa, M. Vendittelli, *Indagini archeometriche su tre urnette fittili dipinte*, in *Le classi ceramiche. Situazione degli studi*, pp 99-110, a cura di S. Gualtieri, B. Fabbri e G. Bandini, Edipuglia, Bari 2009.
- [14] L. Ambrosini *et alii*, *L'urnetta fittile di Tarquinia ed una copia moderna della collezione Gorga. Un'analisi pluridisciplinare*, in *Studi Etruschi LXIX*, 77-112 (2003).
- [15] F. Buranelli, *L'urna Calabresi di Cerveteri*, in *Studia Archaeologica* 41, Roma 1985.
- [16] F. Schweizer e A. Rinuy, *Manganese black as an Etruscan pigment* in *Studies in Conservation* XXVII, 118-123, 1982.