

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA  
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN FISICA

---

CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI GAFCHROMIC®  
TRAMITE MISURE DI SPETTROFOTOMETRIA IR

LABORATORIO DI FISICA DELLA MATERIA

DOCENTE:  
CHIAR.MO PROF. S. O. TROJA

---

ANNO ACCADEMICO 2004/2005

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Caratteristiche del GafChromic®</b>	<b>8</b>
2.1	Caratteristiche generali . . . . .	8
2.2	Caratteristiche del tipo MD-55 . . . . .	12
2.3	Caratteristiche del tipo HS . . . . .	13
2.4	Caratteristiche del tipo XR . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Apparato sperimentale</b>	<b>17</b>
3.1	Spettrofotometro . . . . .	17
3.2	Power Meter Newport 1830-C . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Attività di laboratorio</b>	<b>21</b>
4.1	Verifica della omogeneità delle lampade . . . . .	21
4.2	Misure sul GafChromic® XR type T . . . . .	27
4.3	Misure sul GafChromic® HS . . . . .	28
4.4	Irraggiamenti con la lampada allo Xe . . . . .	37
4.5	Conclusioni sull'attività di laboratorio . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Analisi e riconoscimento degli spettri</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>Ringraziamenti</b>	<b>50</b>
	<b>Riferimenti bibliografici</b>	<b>50</b>
<b>A</b>	<b>APPENDICE: Protocollo di utilizzo del software <i>SPECTRUM v. 5.0.2</i></b>	<b>51</b>

<b>B</b>	<b>APPENDICE: Procedura per l'analisi dei dati sperimentali</b>	<b>54</b>
<b>C</b>	<b>APPENDICE: Protocollo di utilizzo del software <i>Grams/AI</i> v. 7.02</b>	<b>56</b>

## Elenco delle figure

1	Curva caratteristica di assorbimento di un film GafChromic® reperibile in letteratura. . . . .	9
2	Andamento della densità ottica del materiale in funzione del tempo. . . . .	10
3	Andamento della densità ottica del materiale in funzione della dose assorbita. . . . .	11
4	Andamento delle variazioni della densità ottica del materiale in funzione della esposizione a condizione tipiche di laboratorio. . . . .	12
5	Configurazione del film MD-55. . . . .	13
6	Configurazione del film HS. . . . .	13
7	Densità ottica netta espressa in funzione della dose assorbita relativa a un campione di GafChromic® MD-55 e due campioni di HS appartenenti a due lotti di produzione distinti. . . . .	14
8	Configurazione del film XR Type R. . . . .	15
9	Configurazione del film XR Type T. . . . .	15
10	Schema di funzionamento dello spettrofotometro <i>Spectrum BX</i> della <i>PerkinElmer</i> . . . . .	17
11	Spettrofotometro usato in laboratorio. . . . .	17
12	Power meter utilizzato in laboratorio. . . . .	19
13	Lampade UV utilizzate in laboratorio e sistema di riferimento imposto per lo studio sulla loro omogeneità. . . . .	22
14	Superfici di livello della potenza in emissione (espressa in $\mu\text{W}$ ) per la lampada da 366 nm. . . . .	22
15	Superfici di livello della potenza in emissione (espressa in $\mu\text{W}$ ) per la lampada da 312 nm. . . . .	23

16	Superfici di livello della potenza in emissione (espressa in $\mu W$ ) per la lampada da 254 nm. . . . .	23
17	Densità ottica netta relativa a 8 campioni irraggiati con la lampada a 366 nm per studiarne la zona di massima omogeneità. . . . .	24
18	Densità ottica netta relativa a 15 campioni irraggiati con la lampada a 312 nm per studiarne la zona di massima omogeneità. . . . .	25
19	Densità ottica netta per due campioni irraggiati per un tempo di 10 min con la lampada a 254 nm e risposta degli stessi campioni dopo aver subito un ulteriore irraggiamento con la lampada a 366 nm per 3 min. . . . .	26
20	Densità ottica netta dei quattro campioni di GafChromic® XR Type T irraggiati per 60 sec con la lampada a 312 nm e media delle quattro curve . . . . .	28
21	Densità ottica netta misurata su un campione irraggiato per 30 sec facendo incidere il fascio laser di analisi su punti diversi del campione. . . . .	29
22	Densità ottica netta misurata su un campione non irraggiato e facendo incidere il fascio laser sulle due facce dello stesso. . . . .	30
23	Densità ottica netta misurata su campioni irraggiati per 15, 30, 45 e 60 sec, facendo incidere il fascio laser sulle due facce dello stesso. . . . .	31
24	Grafico riportante le curve di N.O.D. per i tutti i campioni analizzati, irraggiati per tempi diversi da 15 a 120 sec per step di 15 sec. . . . .	32

25	Grafico riportante le curve di N.O.D. per i tutti i campioni analizzati, irraggiati per tempi diversi da 15 a 120 sec per step di 15 sec. . . . .	33
26	Curve di N.O.D. per il poliestere contenuto nei campioni analizzati al variare del tempo di esposizione. Per $t = 0$ si intende il poliestere che non ha subito irraggiamento. . .	34
27	Curve di N.O.D. relative alle polveri di materiale attivo dei campioni di GafChromic® HS non irraggiato ( $t = 0$ ) e irraggiato. . . . .	35
28	Andamento della N.O.D. in funzione del tempo di esposizione alla radiazione UV (tempo proporzionale alla dose assorbita) fissata la lunghezza d'onda di osservazione. . .	35
29	Lampada allo Xe utilizzata in laboratorio. . . . .	37
30	Curve della N.O.D. per i campioni di GafChromic® HS irraggiati per tempi compresi tra 5 e 30 min. La curva riportata per $t = 0$ è quella relativa al campione che non ha subito alcun irraggiamento. . . . .	38
31	Andamento della N.O.D. in funzione del tempo di irraggiamento (che è proporzionale alla dose assorbita) fissate quattro diverse lunghezze d'onda. . . . .	39
32	Grafici della N.O.D. relativa a cinque campioni di GafChromic® MD-55, uno non irraggiato e quattro irraggiati con fotoni di 260 nm. . . . .	40
33	Andamento della N.O.D. in funzione del tempo di irraggiamento fissata la lunghezza d'onda di osservazione per cinque campioni di GafChromic® MD-55, uno non irraggiato e quattro irraggiati con fotoni di 260 nm. . . . .	41

34	N.O.D. dei campioni di GafChromic® HS analizzati nel VIS, riportate in funzione della lunghezza d'onda fissato il tempo di esposizione e in funzione del tempo di esposizione per le lunghezze d'onda corrispondenti ai due picchi . . .	42
35	Spettri relative alle molecole di poliestere presenti nelle librerie del software. . . . .	47
36	Spettri relative alle molecole di <i>di-acetileni</i> presenti nelle librerie del software. . . . .	48
37	Finestra di avvio del software . . . . .	51
38	Finestra per inizializzare la scansione del background . .	52
39	Finestra per inizializzare la misura su un campione . . .	52
40	Finestra che appare durante la misura . . . . .	52
41	Finestra generale del software utilizzato . . . . .	53
42	Grafico caratteristico dell'assorbanza dell'aria. . . . .	55
43	Finestra per caricare il file dello spettro incognito. . . . .	56
44	Finestra principale del software. . . . .	56
45	Finestra con i risultati dopo il riconoscimento dello spettro incognito. . . . .	57
46	Finestra per effettuare una ricerca con filtro. . . . .	57

# 1 Introduzione

Il lavoro realizzato durante il corso di *Laboratorio di fisica della materia* e che presentiamo in questa tesina ha avuto come scopo lo studio, l'analisi e la caratterizzazione attraverso misure di assorbanza IR di un materiale il cui nome commerciale è GafChromic® e che ha molteplici usi sia nel campo medico e biomedico, che nel campo dell'analisi di radiazioni assorbite.

In particolare la prima parte della nostra attività è consistita nello studio della risposta ottica di questo materiale nel range IR, attraverso un apposito spettrofotometro, al variare della dose assorbita da radiazione UV. Mentre il comportamento nel range VIS/UV è ormai nota sia da letteratura che da altre misure effettuate in questo stesso laboratorio, per l'indagine svolta in questo caso non sono reperibili riferimenti in letteratura. Ciò ha rappresentato sicuramente una difficoltà durante l'attività in laboratorio, ma ha anche prodotto un lavoro di particolare interesse. [1]

La seconda parte dell'attività è stata centrata invece sulla caratterizzazione del composto attivo di questo materiale a partire dallo studio degli spettri ottenuti al fine di determinarne i radicali delle molecole in esso presenti, ma come si avrà modo di capire i risultati in questo caso non possono ritenersi soddisfacenti.

In appendice a questa tesina sono descritti i protocolli di utilizzo dei vari software che abbiamo sfruttato per compiere le misure, e la procedura seguita per l'elaborazione e il plot dei dati sperimentali.



## 2 Caratteristiche del GafChromic®

### 2.1 Caratteristiche generali

Il materiale studiato è il GafChromic® Radiochromic Dosimetry Film, prodotto dalla *ISP corporation*, utile per misure compiute in dosimetria e nell'ambito della radioterapia e della brachiterapia. Si presenta come film sottili rigidi semitrasparenti di dimensioni variabili, ma che possono essere facilmente ritagliati in base alle esigenze di utilizzo. La sua caratteristica più importante è che l'esposizione a raggi ionizzanti provoca una immediata variazione del colore del film, e il livello di profondità di colore è proporzionale all'esposizione, ovvero alla dose di radiazioni assorbita. In particolare gli strumenti sensibili sulla parte visibile dello spettro e nell'infrarosso sono i più adatti per la misura della variazione delle proprietà ottiche del materiale poiché lavorano in lunghezze d'onda alle quali il film mostra la sua massima assorbanza.

Originariamente utilizzato in campo aerospaziale, il componente attivo responsabile delle proprietà chimiche e fisiche del GafChromic® è un monomero microcristallino sensibile alle radiazioni disposto all'interno di una matrice gelatinosa tra due strati di poliestere. Quando il monomero viene esposto ad una radiazione ionizzante si dà inizio ad un processo di polimerizzazione con la formazione di una molecola che emette nel VIS a cui si deve la colorazione blu del campione. Il materiale attivo è costituito da una lunga catena di acidi grassi provenienti da una classe di molecole conosciute come *di-acetileni*, presenti sotto forma di cristalli sub-micrometrici. I componenti di questa famiglia sono sensibili alle radiazioni, ma mostrano tale proprietà in presenza di un ordine intermolecolare, come fossero in uno stato cristallino. Effettuando misure in assorbanza si ottiene uno spettro caratteristico in cui sono presenti due picchi ben delineati: il picco di maggiore intensità si trova a 675 nm e

Figura 1: Curva caratteristica di assorbimento di un film GafChromic® reperibile in letteratura.

quello minore a 615 nm, come mostra la fig. 1.

La casa costruttrice mette in vendita film di GafChromic® di diverso tipo, ognuno creato per un uso specifico: pur avendo tutti lo stesso strato attivo, presentano ognuno caratteristiche peculiari. Ad esempio i campioni adatti ad assorbire elettroni a basse energie sono rivestiti da un singolo strato di poliestere e possiedono solo un sottile strato protettivo (inferiore ad  $1 \mu$ ) in modo da non arrestare il cammino degli elettroni. Altri invece sono più sensibili ai fotoni di bassa energia grazie all'introduzione di un elemento assorbitore con una ben determinata Z, così da aumentare il rapporto della dose assorbita rispetto al flusso incidente. Molti di questi tipi sono costituiti dalla sovrapposizione di diversi strati, in modo che il materiale attivo rimanga ben protetto durante l'utilizzo. In particolare le tipologie di GafChromic® MD55, HS, XR Type R e XR Type T, possono essere immerse direttamente in acqua perché il mezzo attivo è protetto da due strati di poliestere. In realtà il rivestimento non è presente lungo i bordi e l'acqua potrebbe penetrare lentamente nella struttura; comunque per immersioni inferiori ad un'ora ciò non comporta cambiamenti apprezzabili nella misura, visto che il rate di infiltrazione è molto basso.

Uno studio riguardante molte delle caratteristiche di questi materiali è stato effettuato negli stessi laboratori della casa costruttrice (tutti i dati che saranno riportati sono stati reperiti all'indirizzo web [www.ispcorp.com](http://www.ispcorp.com)).

Figura 2: Andamento della densità ottica del materiale in funzione del tempo.

Si è visto che molte proprietà si ritrovano uguali per tutti i tipi di GafChromic® che abbiamo preso in considerazione nelle misure riportate in questa tesina.

Innanzitutto è stato mostrato che il tempo di polimerizzazione in seguito ad un irraggiamento dell'ordine delle ore è di circa  $1 \mu\text{sec}$ , mentre la concentrazione di polimeri dopo questo tempo di incubazione rimane praticamente costante nel tempo. Nel caso invece di irraggiamenti prolungati si è visto che il rate di formazione dei polimeri rimane costante all'incirca per le prime 24 ore di esposizione; dopo questo periodo la risposta tende sostanzialmente alla saturazione e il rate di polimerizzazione tende a zero (cfr. fig. 2<sup>1</sup>). Ciò potrebbe comportare un errore nelle misure ed è quindi consigliabile compiere le misure 24 h dopo l'esposizione. Nel nostro caso non ci siamo curati di questo aspetto perché la durata degli irraggiamenti che abbiamo effettuato non ha superato l'ordine dei minuti.

Altre misure sono state effettuate invece per studiare la risposta del film in seguito ad una dose frazionaria: un campione è stato irraggiato con una dose di 30 Gy di raggi X da 120 keV filtrati da uno spessore di 2 mm di Al, un altro con lo stesso valore di dose totale, ma frazionata in cinque

---

<sup>1</sup>Per evitare ripetizioni questo grafico, così come tutti quelli che si trovano in questo paragrafo sono riferiti a misure effettuate sul GafChromic® MD-55. In [2] sono reperibili grafici analoghi a questo, aventi esattamente le stesse caratteristiche, ma riferiti a tutti gli altri tipi di GafChromic® in commercio.

Figura 3: Andamento della densità ottica del materiale in funzione della dose assorbita.

irraggiamenti, ciascuno da 6 Gy. Si vede che lo spettro in assorbanza per i due campioni è indistinguibile (almeno all'interno degli errori sperimentali), ovvero il film non risente degli effetti di una dose frazionata.

Collegato a questo aspetto vi è lo studio riguardante la risposta del materiale al variare del *dose rate*: sono state effettuate diverse misure in cui uno stesso valore di dose è stato irraggiato con rate diverse. In tutti i casi è stato mostrato (cfr. fig. 3) che la risposta è sostanzialmente uguale, almeno entro i limiti delle fluttuazioni statistiche, e in particolare risulta essere lineare.

Altra caratteristica importante riguarda l'uniformità dei fogli posti in commercio: per far ciò un campione è stato suddiviso in 49 parti uguali, ognuna sottoposta ad una dose di 40 Gy. Sette giorni dopo l'esposizione sono state effettuate misure di assorbanza ed è stata calcolata la differenza tra le diverse zone. Si è visto che la risposta è uguale a meno di deviazioni dell'ordine del  $3 \div 5\%$ . Misure analoghe sono state effettuate anche tagliando il materiale in direzione parallela (down web) e ortogonale (cross web) alla direzione di estensione del materiale attivo, in modo da determinare l'uniformità del film lungo entrambe le direzioni: tutte le misure hanno mostrato una sostanziale omogeneità del campione.

Infine risulta di notevole interesse lo studio effettuato per misurare la risposta del materiale alla luce visibile, specie per grandi lunghezze d'onda (IR): si è cercato in particolare di riprodurre in laboratorio le condizioni

Figura 4: Andamento delle variazioni della densità ottica del materiale in funzione della esposizione a condizione tipiche di laboratorio.

tipiche della luce che si ha in un ambiente di lavoro. Sono stati effettuati dei test con GafChromic® esposto alla luce bianca a fluorescenza avente intensità media pari a 1000 lux, all'interno di una stanza in cui vi era una temperatura di  $23 \pm 2$  °C. La densità ottica del campione è stata poi misurata a diversi intervalli di tempo fino a distanza di 26 giorni (cfr. fig. 4). L'andamento dei dati suggerisce che il rate di variazione della densità ottica diminuisce con il tempo di esposizione ma con un andamento molto lento; assumendo che vi sia un relazione lineare tra le due grandezze si può ricavare un fit lineare, dai cui risultati si evince che il GafChromic® può essere utilizzato in una stanza normalmente illuminata per alcune ore senza danni apprezzabili (il GafChromic® impiegherebbe 36 giorni di continua esposizione per avere una modifica nell'assorbimento dello 0.01%). Comunque questo effetto è più evidente con luce di piccola lunghezza d'onda (luce blu/viola) che con grandi lunghezze d'onda (luce rossa). Per precauzione non conviene tenere esposti i campioni per un tempo indefinito in un ambiente illuminato, ma è più indicato riporlo al buio una volta usato. [2]

## 2.2 Caratteristiche del tipo MD-55

La struttura del GafChromic® MD-55 è appositamente realizzata per ottenere misure di dose assorbita con fotoni ad alta energia. Infatti la sua risposta non è apprezzabile per fotoni con energia inferiore a 0.2 MeV;

Figura 5: Configurazione del film MD-55.

Figura 6: Configurazione del film HS.

studi compiuti dalla casa costruttrice su questo materiale, in particolare osservando la risposta del GafChromic® MD-55 ad una esposizione di radiazioni con sorgente  $^{60}\text{Co}$ , rivelano che la reazione del materiale attivo è lineare per dosi superiori a 50 Gy.

Uno schema della sua composizione è mostrato nella fig. 5. La struttura è simmetrica: presenta lo strato attivo (spesso circa  $16\ \mu$ ) compreso tra un rivestimento di poliestere di circa  $67\ \mu$  e una lamina adesiva trasparente, per uno spessore totale di circa  $32\ \mu$ . Questa stessa successione si ripete in modo speculare ed è connessa alla prima da un sottile strato di poliestere.

### 2.3 Caratteristiche del tipo HS

Il film GafChromic® HS è stato sviluppato come alternativa più sensibile e dalle caratteristiche più uniformi del tipo MD-55 (cfr. 2.2), pensato specificatamente per misure di dose assorbita da fotoni di alta energia.

La struttura del film HS è quella riportata in fig. 6: Si tratta di una struttura multistrato in cui il materiale attivo (dello spessore di circa  $40\ \mu$ ) è lo stesso contenuto nel tipo MD-55 ed è all'interno di due strati di

Figura 7: Densità ottica netta espressa in funzione della dose assorbita relativa a un campione di GafChromic® MD-55 e due campioni di HS appartenenti a due lotti di produzione distinti.

poliestere trasparente, spesso ciascuno circa  $97 \mu$ . Per unire i tre strati stavolta non è stato utilizzato alcun materiale adesivo: attraverso una speciale tecnologia è stato possibile quindi creare il “sandwich” senza l’introduzione di ulteriori materiali. Ciò rende il film più flessibile e più facile da tagliare.

Confrontando i dati sperimentali ottenuti dalle misure effettuate su questo materiale con quelli relativi al GafChromic® MD-55 (cfr. fig 7) si vede che la sensibilità del tipo HS è praticamente doppia rispetto a quella del MD-55.

## 2.4 Caratteristiche del tipo XR

I film dosimetrici radiocromici di GafChromic® XR sono stati sviluppati specificatamente per le misure della dose assorbita da fotoni di bassa energia. Infatti la sensibilità di questi film ai fotoni di energia minore di 200 kV è sostanzialmente maggiore dei precedenti film (come il GafChromic® MD-55). Questo tipo di GafChromic® è stato ideato e prodotto per poter essere utilizzato per misurare la dose assorbita dalla pelle dei pazienti durante le procedure mediche guidate di fluoroscopia. Ci sono due tipi di GafChromic® XR: il film di tipo R, che è un prodotto riflessivo, e quello di tipo T, che è un film trasmissivo. La loro struttura è mostrata nelle figg. 8 e 9 rispettivamente.

Figura 8: Configurazione del film XR Type R.

Figura 9: Configurazione del film XR Type T.

In entrambi i prodotti lo strato attivo è compreso tra due fogli di poliestere, ma mentre nel film di tipo T i due strati di poliestere sono trasparenti, nel tipo R c'è uno strato trasparente e uno opaco e bianco. Lo strato trasparente contenuto in entrambi i tipi contiene un colorante giallo che ha lo scopo principale di aumentare il contrasto visivo dei cambiamenti cromatici che avvengono quando viene esposto a radiazione. Un'altra funzione è di proteggere lo strato attivo dai raggi UV e di luce blu così da poter essere più facilmente adoperato alla luce ambientale. Infine questo colorante, assorbendo la luce blu, aumenta la risposta sensitometrica del film; un sensibile aumento nella risposta si può ottenere anche utilizzando uno spesso filtro arancione durante la misura. Ciò restringe la misura a lunghezze d'onda maggiori di 560 nm, in cui il fotopolimero assorbe maggiormente. Con questi metodi la risposta del film può essere migliorata del 50-75 %, in funzione delle caratteristiche della strumentazione. Lo spessore totale degli strati di poliestere è approssimativamente di 97 micron. Entrambi i GafChromic® XR hanno lo stesso materiale attivo del film MD-55 (cfr. par. 2.2), con l'unica differenza che qui il materiale ha un'alta Z. Lo spessore dello strato attivo è di circa 18 micron nel film



di tipo T e di 15 micron in quello R. Questi spessori possono variare da foglio a foglio per permettere che il prodotto abbia una risposta sensitometrica riproducibile.

Al contrario del GafChromic® MD-55, nessun GafChromic® XR utilizza una lamina di film adesiva per collegare i due strati di poliestere. Anche in questo caso ciò consente una maggiore flessibilità rispetto al GafChromic® MD-55 e permette di poterlo piegare fino ad un raggio di curvatura di 5 mm.

Figura 10: Schema di funzionamento dello spettrofotometro *Spectrum BX* della *PerkinElmer*.

Figura 11: Spettrofotometro usato in laboratorio.

## 3 Apparato sperimentale

### 3.1 Spettrofotometro

Lo strumento utilizzato per studiare la risposta dei campioni nell'IR è lo *Spectrum BX* della *PerkinElmer*. In particolare questo strumento permette di esaminare lo spettro in assorbanza e in trasmittanza dei campioni tramite un raggio infrarosso che, dopo un determinato cammino ottico, incide sul mezzo da analizzare e poi andrà su un rivelatore in grado di determinare l'intensità del fascio trasmesso, da confrontare con l'intensità del fascio incidente. Lo schema di funzionamento dello strumento è riportato in fig. 10. Un'immagine dello strumento nel suo complesso è in fig. 11.

Lo *Spectrum BX* possiede un laser ad He-Ne che emette nel visibile luce con una lunghezza d'onda pari a 633 nm e con una potenza massima di circa 1 mW. Il laser si aziona automaticamente quando il coperchio superiore è chiuso e per motivi di sicurezza si disattiva nel momento in cui il coperchio è aperto. La sua funzione principale è quella di seguire il raggio IR per verificarne l'allineamento ed il percorso tramite degli interferometri. Tale sistema di specchi è tutto racchiuso all'interno dello strumento e non può essere modificato. Sicuramente di più facile accesso

è la sezione in cui andrà posto il campione. A tale scopo vi è un alloggiamento costituito da una piastrina metallica forata e una calamita che permette di fissarlo; detto alloggiamento è posto esattamente dove il raggio IR è maggiormente focalizzato. Il raggio giunge, attraverso una finestra, da dietro la targhetta e prosegue il suo cammino oltre la stessa, fino al punto in cui, attraverso un apposito foro, giunge sul rivelatore che è sensibile alla radiazione IR. Va ricordato che tutte le aperture sono costituite da KBr o CsI, composti che, sebbene siano opportunamente protetti, possono essere danneggiati da un alto tasso di umidità.

Con questo strumento è possibile anche compiere misure su polveri grazie ad un accessorio aggiuntivo che, se posizionato correttamente, consente di indirizzare il fascio nel punto specifico in cui si trova un supporto metallico, che possiede una base ruvida in grado di trattenere la polvere in esame.

Lo *Spectrum BX* ha tre modalità differenti di utilizzo: single beam, ratio e interferogram. Noi lavoreremo solo con la prima modalità e analizzeremo la risposta in un range massimo che varia tra 7800 e 100  $cm^{-1}$  (1282 - 28572 nm): il sistema ottico di cui è dotato lo strumento ci consente all'interno di un così vasto range di avere una risoluzione pari a 4  $cm^{-1}$ . Con aggiustamenti meccanici la risoluzione massima possibile diventa 1  $cm^{-1}$ .

Naturalmente tale strumento è collegato ad un PC sul quale è installato il software *SPECTRUM* che consente di controllare la strumentazioni e analizzare gli spettri acquisiti (per informazioni sull'utilizzo di questo software vd. App. A).

### **3.2 Power Meter Newport 1830-C**

Il power meter è uno strumento costituito da un fotodiodo in grado di misurare la potenza della radiazione elettromagnetica incidente sul foto-

Figura 12: Power meter utilizzato in laboratorio.

diode stesso, fissata la lunghezza d'onda; la misura può essere espressa o in W oppure in dB e in dBm, essendo queste unità di misura tra loro dipendenti in virtù delle relazioni  $dB = 10 * \log(P/P_{ref})$  (dove  $P_{ref}$  è il valore di riferimento scelto come zero per lo strumento) e  $dBm = 10 * \log(P/1mW)$ .

La casa costruttrice dello strumento ha eseguito una calibrazione per garantire una accuratezza sulle misure effettuate pari al  $2 \div 7\%$  (in base alla lunghezza d'onda). Per una misura quanto più accurata possibile, poichè la sensibilità del rivelatore dipende dalla zona in cui incide la radiazione e.m., è opportuno far incidere la luce sul fotodiode nel modo più uniforme possibile, ricoprendo almeno l'80% della sua superficie. Naturalmente lo strumento è sensibile anche alla variazione di temperatura, essendo costituito da un fotodiode a semiconduttore. Quindi se si riesce a mantenere la temperatura costante non solo si riducono le oscillazioni di sensibilità dello strumento, ma si riesce a mantenere costante anche la corrente di buio. Va detto comunque che lo strumento permette di isolare (e in seguito eliminare) il segnale di corrente di buio che costituisce il rumore di fondo dello strumento: per far questo basta eliminare ogni sorgente luminosa ed effettuare una misura con la sonda coperta da un materiale opaco o nero; successivamente si rimuove il coperchio e si effettua un'altra misura: la loro differenza è esattamente il valore di potenza della luce di fondo presente nell'ambiente.

Vediamo adesso la procedura da compiere per usare correttamente il power meter durante le operazioni di misura:

- selezionare la lunghezza d'onda a cui si è interessati tramite i due

pulsanti sui quali sono presenti i simboli  $\lambda \blacktriangle$  e  $\lambda \blacktriangledown$ ;

- eliminare il segnale dovuto al rumore di fondo (corrente di buio e illuminazione residua dell'ambiente) utilizzando il tasto **ZERO**: sul display si dovrebbe leggere appunto un valore zero, ma è probabile che vi siano delle fluttuazioni dovute alle variazioni del rumore di fondo: queste variazioni saranno trascurabili se almeno due ordini di grandezza inferiori rispetto alla potenza del segnale interessante;
- compiere la misura indirizzando la sonda verso la sorgente luminosa che si vuole studiare (nel nostro caso le lampade che emettono nell'UV) e leggere il risultato sul display. Se la scala impostata dallo strumento non è adeguata alla misura da compiere, la si può modificare tramite i tasti **RANGE  $\blacktriangle$**  e **RANGE  $\blacktriangledown$** .

## 4 Attività di laboratorio

### 4.1 Verifica della omogeneità delle lampade

La prima parte delle misure effettuate in laboratorio è consistita nella verifica della omogeneità delle lampade che poi sarebbero state utilizzate per effettuare gli irraggiamenti dei vari campioni. Si è visto (cfr. 2.1) infatti che i film GafChromic® sono sensibili a variazioni dell'energia incidente dell'ordine del 5%: per poter effettuare delle misure significative sarà necessario allora irraggiare solo con radiazioni la cui potenza emessa risulta sostanzialmente costante nello spazio, a meno di fluttuazioni minori del 5% appunto.

Le lampade utilizzate per gli irraggiamenti sono costituite da una superficie delle dimensioni di 25 x 25 cm c.a., al di sotto della quale sono posti dei tubi a gas che emettono con uno spettro centrato su una lunghezza d'onda indicata dal costruttore. L'emissione delle lampade non potrà certo considerarsi omogenea su tutta la superficie disponibile, sia perché si tratta di una superficie molto ampia, sia perché alcune zone saranno esattamente in corrispondenza di un tubo, altre si troveranno invece tra due tubi consecutivi.

Per effettuare questa verifica in prima battuta abbiamo utilizzato il power meter in dotazione (cfr. par. 3.2) per misurare la potenza in emissione delle varie lampade alla lunghezza d'onda indicata dal costruttore. In particolare abbiamo suddiviso la superficie della lampada in una ideale matrice avente 7 x 7 quadrati e per ognuno di questi effettuato un campionamento della potenza emessa. Va detto che poiché lo strumento di misura utilizzato è molto accurato e sensibile, la lettura del valore di potenza è risultata difficoltosa perché questo non si stabilizzava mai su un valore ben preciso: abbiamo allora deciso di attribuire ad ogni quadrato la media tra i valori massimi e minimi di potenza rilevati dallo strumento.

Figura 13: Lampade UV utilizzate in laboratorio e sistema di riferimento imposto per lo studio sulla loro omogeneità.

Figura 14: Superfici di livello della potenza in emissione (espressa in  $\mu\text{W}$ ) per la lampada da 366 nm.

Questi dati sono stati plottati in un grafico di superficie in cui ad ogni colore corrisponde un intervallo di potenza in emissione. Gli assi x e y si riferiscono alle dimensioni fisiche della lampada e sono disposti così come rappresentati in fig. 13<sup>2</sup>; le scale sono espresse direttamente in cm, così da poter comprendere facilmente in quale zona della lampada si ha la maggiore omogeneità. I valori della potenza sono espressi direttamente in  $\mu\text{W}$  e si è fatto in modo che nel grafico uno stesso colore rappresentasse valori di potenza compresi in un range la cui escursione non superasse il 5%, che è quello che volevamo. I dati riportati nelle fig. 14, 15, 16 si riferiscono rispettivamente alle lampade aventi lo spettro in emissione centrato a 366, 312 e 254 nm.

Va detto che a giudicare da questa misura le lampade disponibili, seppur abbastanza intense, non risultano affatto omogenee: abbiamo trovato molte difficoltà a reperire una zona sufficientemente ampia in cui l'omogeneità fosse garantita all'interno dell'escursione massima richiesta. Dato

---

<sup>2</sup>L'origine di questo sistema di riferimento è posto per comodità nell'angolo in alto a sinistra della lampada vista avendo in fronte i bottoni per l'accensione

Figura 15: Superfici di livello della potenza in emissione (espressa in  $\mu\text{W}$ ) per la lampada da 312 nm.

Figura 16: Superfici di livello della potenza in emissione (espressa in  $\mu\text{W}$ ) per la lampada da 254 nm.

che l'uniformità dell'irraggiamento è una condizione essenziale per poter effettuare delle considerazioni quantitative; dunque abbiamo cercato di restringere ulteriormente la zona di utilizzo della lampada rispetto a quanto non sia stato ottenuto con questo metodo. A tale scopo abbiamo pensato di irraggiare dei campioni di GafChromic® nella zona che risulta omogenea a questa prima analisi. Studiando le curve in assorbimento ottenute da questi campioni si potranno scegliere i campioni le cui risposta è esattamente coincidente in tutto lo spettro, o perlomeno nella zona del picco che è noto in letteratura: questa condizione implica che questi campioni hanno subito un irraggiamento omogeneo, o comunque la loro risposta non risente di piccole disomogeneità nella potenza di irraggiamento. Per questa operazione abbiamo deciso di utilizzare dei campioni



Figura 17: Densità ottica netta relativa a 8 campioni irraggiati con la lampada a 366 nm per studiarne la zona di massima omogeneità.

di GafChromic® MD-55 (cfr. par. 2.2) parzialmente rovinati a causa di una esposizione prolungata a temperature elevate: di questi campioni infatti non ci interesserà studiare la risposta al variare del tempo di irraggiamento, ma solo confrontarne le curve a parità di condizione iniziale. L'operazione preliminare è stata quella di stabilire il tempo di irraggiamento, e per far questo abbiamo visto dopo varie prove che con una esposizione di 3 min si ottiene una variazione osservabile ma non drastica del colore del campione. Abbiamo proceduto allora con gli irraggiamenti; i campioni ottenuti sono stati poi analizzati tramite lo strumento *PerkinElmer* sensibile nel VIS [3].

Nella lampada a 366 nm la zona risultata omogenea dopo la prima analisi era tale da poter contenere 8 campioni delle dimensioni di 3,3 x 1,5 cm e che abbiamo numerato in ordine crescente, associando ad ognuno una precisa posizione nella superficie della lampada. I risultati ottenuti sono riportati in fig.17. La prima cosa che osserviamo è che l'andamento della curva misurata è esattamente coincidente con quello che ci aspettavamo a partire da quanto descritto dall'azienda produttrice (cfr. fig. 1). Troviamo infatti due picchi ben delineati, uno, il più intenso, ad una lunghezza d'onda pari a circa 670 nm, l'altro, molto meno intenso, lo ritroviamo a circa 625 nm. Chiaramente se queste posizioni non coincidono con estre-

Figura 18: Densità ottica netta relativa a 15 campioni irraggiati con la lampada a 312 nm per studiarne la zona di massima omogeneità.

ma precisione con quanto previsto, ciò si spiega col fatto che i campioni utilizzati come detto risultano ormai parzialmente deteriorati. Per quanto riguarda invece la misura di nostro interesse, è evidente che le curve relative ai campioni numerati come 4 e 5 sono coincidenti, cosa che ci lascia affermare con certezza che la parte della lampada in cui questi due campioni erano posti ha una emissione omogenea, almeno per i nostri scopi.

Abbiamo seguito lo stesso procedimento per la lampada a 312 nm. Stavolta è stato possibile irraggiare ben 15 campioni: i risultati sono ottenuti in fig. 18. Stavolta la zona della superficie della lampada adatta ai nostri scopi è risultata essere quella in cui erano posti i campioni numerati con 5, 6, 7 e 8.

Nella lampada a 254 nm è stato possibile invece porre tre campioni per questo tipo di analisi, ma stavolta abbiamo riscontrato delle anomalie. Infatti dopo l'irraggiamento, durato come negli altri casi tre minuti, si è subito visto che il colore dei campioni è rimasto inalterato, benché l'energia dei fotoni emessi da questa lampada fosse maggiore di quella delle altre due: ci aspettavamo una risposta più evidente e invece sembra che i campioni non avessero risposto affatto all'irraggiamento. Tale valutazione qualitativa è stata subito confermata dall'analisi in assorbanza, che

Figura 19: Nel primo grafico è riportata la densità ottica netta per due campioni irraggiati per un tempo di 10 min con la lampada a 254 nm: si noti che il valore massimo delle ordinate corrisponde a circa 0,15. Nel secondo grafico è riportata la risposta degli stessi campioni dopo aver subito un ulteriore irraggiamento con la lampada a 366 nm per 3 min.

mostrava uno spettro con solo un rumore di fondo senza alcun picco evidente. Abbiamo allora pensato di effettuare l'irraggiamento per altri tre campioni ma per un tempo maggiore, 10 minuti. I risultati della misura in assorbanza su questi campioni, indicati con i numeri 4 e 5 è riportata in fig. 19 a. Si noti come, sebbene l'andamento della curva sia quello previsto, in realtà il valore massimo della N.O.D. è molto piccolo (0,15, da confrontare con i valori maggiori di 1 trovati precedentemente): su un così piccolo segnale è chiaro che le fluttuazioni di fondo siano ancora molto evidenti. L'ipotesi più ragionevole fatta in questo momento è stata allora quella di ritenere l'energia dei fotoni emessi da questa lampada così elevata da distruggere i monomeri che costituiscono il materiale attivo, e annullare ogni risposta all'irraggiamento. E' utile cercare una verifica a sostegno di questa ipotesi: abbiamo allora esposto questi ultimi due campioni ad un secondo irraggiamento effettuato nella lampada a 366 nm per un tempo di 3 min. Se i monomeri fossero stati davvero distrutti durante il primo irraggiamento il materiale attivo doveva risultare ormai insensibile a qualsiasi radiazione. E invece, come si vede chiaramente dalla fig. 19 b, la risposta del campione è tornata ad essere normale e con

un andamento pienamente sovrapponibile a quella osservato precedentemente (cfr. fig 17): evidentemente ciò falsifica la nostra ipotesi, ma non ci permette di poterne elaborare una migliore per poter spiegare quanto osservato. Viste queste anomalie osservate, la lampada il cui spettro è centrato a 254 nm non sarà più utilizzata per i nostri studi.

## 4.2 Misure sul GafChromic® XR type T

La prima serie di misure sono state effettuate sul GafChromic® di tipo XR Type T (cfr. 2.4), con l'intento di studiarne le curve di assorbimento al variare del tempo di esposizione nelle lampade a disposizione.

La prima fase di misure è consistita nella preparazione dei campioni: ritagliamo, dai fogli di GafChromic® posti in commercio, 24 rettangoli delle dimensioni 1,5 x 3,3 cm, e li dividiamo in 6 gruppi: ad ognuno dei gruppi appartengono 4 campioni e i tempi di esposizione vanno da 10 a 60 sec per step di 10 sec. Effettuiamo gli irraggiamenti con la lampada a 312 nm. Le uniche misure che abbiamo eseguito hanno riguardato i quattro campioni esposti per 60 sec e che indichiamo con le sigle F1, F2, F3 ed F4. Per questi abbiamo a disposizione quattro spettri riferiti a campioni che hanno subito lo stesso trattamento, in modo da poter fare una media delle curve ottenute ed eliminare ogni fluttuazione statistica (vd. fig 20). Come si vede a prima vista da questi grafici, il risultato di queste misure è alquanto strano: sembra che la curva di assorbanza di questi campioni non subisca alcuna modifica in seguito ad irraggiamento (i grafici riportano in ordinata la densità ottica netta, ovvero l'assorbanza tolto un background, in questo caso il campione di GafChromic® non irraggiato). Questo fatto, unito ai risultati di altri studi che riportavano tutti risposte anomale di questo tipo di materiale, ci spingono ad interrompere ogni ulteriore studio su questi campioni.

Figura 20: Nel grafico in alto è riportata la densità ottica netta dei quattro campioni di GafChromic® XR Type T irraggiati per 60 sec con la lampada a 312 nm. Nel grafico in basso è riportata la media delle quattro curve, così da eliminare le fluttuazioni statistiche.

### 4.3 Misure sul GafChromic® HS

Iniziamo una serie di misure sul GafChromic® tipo HS (cfr. 2.3): anche in questo caso la prima fase delle misure consiste nella preparazione dei campioni da analizzare. In particolare ritagliamo dai fogli presenti in commercio 24 campioni; li dividiamo in 8 gruppi in base al tempo per cui saranno esposti (come prima ad ogni gruppo appartengono 3 rettangoli di pellicola così da effettuare le misure su campioni diversi ma irraggiati per lo stesso tempo, e poi, facendo la media delle curve ottenute, eliminare eventuali errori statistici). Scegliamo di effettuare irraggiamenti a partire da 15 sec e per un tempo massimo di 120 sec, con step da 15 sec, ancora una volta utilizzando la lampada la cui emissione è centrata a 312 nm.

Effettuata questa prima fase preparatoria, sono sorti alcuni problemi di carattere sperimentale. Innanzitutto, benché siamo ormai sicuri che la superficie utilizzata della lampada sia quella in cui l'emissione può considerarsi omogenea, non abbiamo nessuna garanzia sul fatto che anche a livello microscopico la risposta del GafChromic® sia omogenea. E poiché la sezione del fascio laser dello spettrofotometro è molto ridotta,

Figura 21: Densità ottica netta misurata su un campione irraggiato per 30 sec facendo incidere il fascio laser di analisi su punti diversi del campione. Per giustificare i valori negativi di N.O.D. è necessario ricordare che queste curve sono calcolate scelto come background un campione dello stesso tipo ma non irraggiato: valori negativi indicano che con l'irraggiamento l'assorbanza del materiale è diminuita.

non escludiamo a priori che misure effettuate sullo stesso campione ma facendo incidere il fascio laser su punti diversi dello stesso possano dare risultati diversi. Per avere una eventuale riprova di questa ipotesi scegliamo (casualmente) uno dei campioni irraggiati per 30 sec ed effettuiamo misure su posizioni diverse del materiale. Purtroppo ciò che riscontriamo (cfr. fig. 21) è una risposta molto diversa del campione al variare della posizione colpita dal fascio laser: è chiaro che per poter effettuare una analisi anche solo qualitativa del comportamento del materiale, è necessario che le condizioni di analisi siano sempre le stesse. Per questo motivo da ora in poi effettueremo tutte le misure avendo molta cura nel posizionare il campione all'interno dello strumento in modo da far incidere il laser sul punto centrale della zona irraggiata.

Il secondo problema affrontato è relativo alla simmetria del campione: sappiamo infatti (cfr. fig. 6) che questo tipo di GafChromic® ha una struttura perfettamente simmetrica per cui dovrebbe essere del tutto equivalente effettuare la misura facendo incidere il laser sull'una piuttosto che sull'altra faccia del campione. In realtà ciò è affermabile con

Figura 22: Densità ottica netta misurata su un campione non irraggiato e facendo incidere il fascio laser sulla faccia A e poi sulla faccia B dello stesso.

certezza per un campione che non ha subito irraggiamento, e che dunque presenta esattamente tutte le caratteristiche strutturali descritte dalla casa costruttrice. Abbiamo comunque effettuato una verifica anche di ciò: in fig. 22 sono riportate le curve di N.O.D. riferite a misure effettuate sullo stesso campione che non ha subito alcun irraggiamento, ma facendo incidere il fascio laser prima su una e poi sull'altra faccia del campione stesso (facce indicate con le lettere A e B). In effetti le due curve risultano su tutto lo spettro sovrapponibili, eccezion fatta per la regione compresa tra 6000 e 10000 nm, ove il campione sembra avere una risposta non simmetrica. Questo risultato risulta di difficile interpretazione in quanto non si riesce a capire cosa possa modificare la risposta di un campione che non ha subito alcun trattamento specifico.

Questo problema si ripresenta però senza ombra di dubbio per i campioni sottoposti ad irraggiamento. E' verosimile supporre infatti che questi non abbiano più una risposta simmetrica in quanto l'irraggiamento viene effettuato poggiando una faccia dei campioni sulla superficie della lampada. Questa faccia oltre a subire un irraggiamento diretto da parte dei fotoni della lampada si trova a diretto contatto con una superficie che si riscalda molto (con una valutazione empirica possiamo immaginare che la lampada quando accesa raggiunga anche i 50 °C, e sappiamo che i

Figura 23: Densità ottica netta misurata su campioni irraggiati per 15, 30, 45 e 60 sec, facendo incidere il fascio laser sulla faccia A e poi sulla faccia B dello stesso.

GafChromic® potrebbero subire alterazioni sia nel materiale attivo sia nel materiale di rivestimento a temperature così elevate). Anche in questo caso abbiamo cercato una risposta sperimentale alle nostre domande, e a tale scopo abbiamo analizzato uno dei campioni irraggiati per 60 sec, effettuando due misure, una volta facendo incidere il fascio laser sulla faccia non a diretto contatto con la superficie della lampada (e che da ora in poi indicheremo con la lettera A) e una volta facendolo incidere sull'altra faccia (che indicheremo con la lettera B). I risultati sono riportati in fig. 23. I due spettri sono quasi ovunque sovrapponibili, tranne per una zona più ampia della precedente in cui una delle due curve è più bassa dell'altra. Anche stavolta non abbiamo una chiara spiegazione di quanto osservato. L'unica conclusione che al momento possiamo trarre è che l'esposizione al calore della lampada o non influisce sulla risposta del GafChromic®, o altrimenti rovina completamente il materiale in seguito ad una eventuale termalizzazione di tutto il foglio. Non abbiamo ulteriori elementi per discernere tra le due ipotesi. Resta il fatto che per evitare l'introduzione di errori dovuti ad una errata realizzazione della misure, porremo molta attenzione durante tutte le analisi a far incidere il fascio sempre sulla stessa faccia del campione, e in particolare scegliamo di far incidere sulla faccia che abbiamo poggiato sulla lampada (quella



Figura 24: Grafico riportante le curve di N.O.D. per i tutti i campioni analizzati, irraggiati per tempi diversi da 15 a 120 sec per step di 15 sec.

che abbiamo indicato con la lettera B).

Dopo questa serie di operazioni preliminari effettuiamo le misure in assorbanza: come già detto abbiamo tre campioni per ognuno dei tempi di irraggiamento, e dunque dopo aver raccolto le tre curve effettuiamo una media tra queste: nel grafico in fig. 24 sono riportate direttamente le curve ottenute dopo questa elaborazione.

Come si vede subito è impossibile stabilire un andamento univoco per le curve ottenute al crescere della dose assorbita: ci si aspettava che almeno in un particolare range di lunghezze d'onda la risposta del GafChromic® all'irraggiamento fosse tale da poter stabilire un preciso andamento in funzione dell'esposizione, e invece sembra che tutte le curve si confondano senza mostrare evidenti proprietà interessanti. Per evidenziare i risultati trovati abbiamo allora scelto quattro lunghezze d'onda in zone diverse dello spettro ove il valore massimo della N.O.D. assume valori differenti così da campionare tutto il range osservato (3200, 7800, 16700, 22900 nm) e in fig. 25 è riportato l'andamento della N.O.D. in funzione del tempo di irraggiamento. Da un'analisi di questi dati è possibile formulare due diverse spiegazioni per giustificare quanto osservato: ci attendevamo un comportamento simile a quello osservato nella regione del VIS e ben rappresentato in fig. 3, ovvero con un andamento sostan-

Figura 25: Grafico riportante le curve di N.O.D. per i tutti i campioni analizzati, irraggiati per tempi diversi da 15 a 120 sec per step di 15 sec.

zialmente lineare che eventualmente per valori elevati di dose assorbita mostrasse una saturazione. Invece noi abbiamo trovato che la N.O.D. rimane essenzialmente costante al variare della dose (eccezion fatta per il campione irraggiato per 30 sec che mostra dei comportamenti anomali). A questo punto abbiamo fatto l'ipotesi che la risposta di questi campioni possa essere stata mascherata dalla presenza del poliestere posto a protezione del materiale attivo, o perché i valori di assorbanza del poliestere sono molto più intensi di quelli del materiale attivo, o perché il poliestere ha subito delle alterazioni durante l'irraggiamento che al momento non sono facilmente immaginabili. Per comprendere meglio allora la reazione all'irraggiamento del materiale attivo e del rivestimento di poliestere considerati singolarmente, sfruttando il fatto che il GafChromic® HS non contiene materiale adesivo per tenere unito il film, siamo riusciti a sezionare i campioni separando in particolare uno strato di poliestere dal restante materiale attivo e secondo strato di poliestere. Abbiamo dunque potuto effettuare una misura dell'andamento della N.O.D. al variare del tempo di esposizione alla radiazione UV del poliestere contenuto nei film. Come si vede dalla fig. 26 però la risposta del poliestere rimane identica e sempre uguale al valore di assorbanza misurato sul campione di poliestere non irraggiato (la cui curva è quella riportata per un tempo

Figura 26: Curve di N.O.D. per il poliestere contenuto nei campioni analizzati al variare del tempo di esposizione. Per  $t = 0$  si intende il poliestere che non ha subito irraggiamento.

di esposizione pari a 0). In altre parole il poliestere non ha subito alcun cambiamento strutturale che ne modifichi le proprietà ottiche nell'IR: in effetti la sua presenza è assolutamente ininfluenza ai fini dello studio che stiamo effettuando.

Acquisito questo risultato, il passo successivo che abbiamo compiuto è stato quello di analizzare la parte rimasta dei campioni, contenente uno strato di poliestere e il materiale attivo. Anche alla luce di quanto ora detto è facile capire che il materiale attivo ha risposto allo stesso modo di prima, ovvero le curve trovate non differiscono da quelle già trovate precedentemente, e per questo non vengono riportate.

Per avere una idea completa utilizziamo una diversa modalità di funzionamento del nostro spettrofotometro, quella che permette di effettuare misure anche su polveri. Pensiamo allora di esaminare solo la parte attiva dei campioni, sperando così di analizzare soltanto la sua risposta in assorbanza senza altri segnali sovrapposti (in primo luogo quello dovuto al poliestere). Per poter effettuare questo tipo di misura lo strumento ha in dotazione un supporto abrasivo che se passato sul campione lo riduce in polvere (cfr. par. 3.1). Abbiamo effettuato questa misura per tutti i campioni a disposizione, e i risultati ottenuti sono riportati in fig. 27. La prima cosa che risalta agli occhi è il fatto che l'andamento delle curve non

Figura 27: Curve di N.O.D. relative alle polveri di materiale attivo dei campioni di GafChromic® HS non irraggiato ( $t = 0$ ) e irraggiato.

Figura 28: Andamento della N.O.D. in funzione del tempo di esposizione alla radiazione UV (tempo proporzionale alla dose assorbita) fissata la lunghezza d'onda di osservazione.

è più coincidente in tutti i casi (come finora osservato), bensì si osserva che le curve hanno tutte lo stesso andamento ma ognuna valori diversi di N.O.D. Questo aspetto risulta decisamente un elemento di novità rispetto a quanto trovato finora, e merita di essere ulteriormente indagato. A tal proposito, seguendo la stessa procedura già utilizzata in precedenza, abbiamo studiato l'andamento della N.O.D. al variare del tempo di esposizione, ma tenendo fissata la lunghezza d'onda alla quale osserviamo. I risultati sono riportati in fig. 28. Purtroppo i risultati di questa analisi sono davvero sconcertanti: se da un lato è vero che l'andamento non è più costante al variare della dose assorbita, non è possibile però determinare alcun andamento caratteristico delle curve. Non si tratta certamente di

un processo in cui la N.O.D. cresce linearmente con la dose, come atteso, ma non è possibile determinare neanche un andamento diverso da quello lineare.

E' necessario fornire una spiegazione per quanto trovato. La più facile consiste nell'attribuire questi problemi alla procedura effettuata per la misura. Infatti purtroppo avevamo a disposizione solamente due supporti abrasivi per effettuare tutte le misure, e, dopo aver effettuato le prime due misure, abbiamo passato gli stessi supporti, contenenti tracce dei campioni precedenti, sui nuovi campioni, sperando così facendo di coprire le tracce dei campioni precedenti e misurare solo le polveri del campione attuale. Abbiamo ripetuto questa procedura per tutti i campioni, dunque ben quattro volte. Una probabile spiegazione per quanto osservato consiste nell'affermare che in realtà questa procedura, di per sé scorretta, abbia influito sul risultato finale, nel senso che alla fine il supporto conteneva un miscuglio di polveri non attribuibili a un determinato campione, ed è come se avessimo effettuato la misura di assorbanza di questo miscuglio, non potendo poi pretendere ovviamente di poter trarre alcuna informazione significativa.

Alla luce di quanto finora misurato sul GafChromic® di tipo HS non è possibile trarre alcuna conclusione né qualitativa, tanto meno quantitativa, sulla sua risposta ad un irraggiamento con UV. Evidentemente nel nostro sistema sono in gioco troppi parametri che non riusciamo a controllare singolarmente e che alterano in modo per noi imprevedibile i risultati delle misure. Al momento una delle fasi che peggio riusciamo a controllare è quella dell'irraggiamento: abbiamo utilizzato una lampada che come si è discusso ha un'emissione molto disomogenea, ma risulta anche molto potente (tanto è vero che il tempo massimo di esposizione per i nostri campioni è stato di 120 sec: irraggiamenti superiori provocano un deterioramento evidente del materiale); inoltre la cosa che ci lascia

Figura 29: Lampada allo Xe utilizzata in laboratorio.

più perplessi è il fatto che la superficie della lampada (su cui poggiamo i campioni) raggiunge temperature molto elevate, quando è noto da letteratura che il GafChromic® va mantenuto a temperature possibilmente inferiori a quelle tipiche di laboratorio. Tutti questi sono fattori che non è possibile controllare (ed eliminare) facilmente se non cambiando strumentazione e utilizzando per gli irraggiamenti una lampada diversa.

#### 4.4 Irraggiamenti con la lampada allo Xe

La seconda parte delle attività di laboratorio è consistita dunque nell'effettuare misure su campioni irraggiati con una lampada diversa da quelle utilizzate finora; si tratta di una lampada allo Xe con una emissione abbastanza isotropa su tutto lo spettro UV-VIS; si tratta di una sorgente molto intensa che può raggiungere potenze dell'ordine di centinaia di W. La luce emessa dalla lampada tramite un sistema di opportune lenti convergenti viene inviata ad un filtro che seleziona una sola lunghezza d'onda. Sono disponibili diversi filtri per diverse lunghezze d'onda; noi ne utilizzeremo solo due, quello che seleziona una lunghezza d'onda pari a 350 nm e quello che seleziona i 260 nm. Subito dopo il filtro è stata posta un'ulteriore lente convergente in modo da generare uno spot di raggio molto ridotto (orientativamente  $2 \div 3$  mm) così da evitare ogni problema riguardante eventuali disomogeneità spaziali del fascio emesso dalla lampada: su uno spot così ridotto si può certamente trascurare questo effetto. Il campione è posto subito dopo questa lente.

Utilizzando il power meter (cfr. par. 3.2) è stata misurata la potenza del fascio che andrà a colpire il campione di GafChromic® : utilizzando

Figura 30: Curve della N.O.D. per i campioni di GafChromic® HS irraggiati per tempi compresi tra 5 e 30 min. La curva riportata per  $t = 0$  è quella relativa al campione che non ha subito alcun irraggiamento.

entrambi i filtri si è misurata una potenza pari a circa  $0,3 \mu\text{W}$ , ovvero circa venti volte meno della potenza massima delle lampade utilizzate in precedenza. Chiaramente una riduzione della potenza della lampada comporta, affinché si abbia una modifica apprezzabile anche visivamente dei campioni, che il tempo di esposizione debba essere di molto maggiore rispetto a prima. Si è potuto verificare infatti che solo dopo un irraggiamento di 30 min il GafChromic® assume una colorazione blu avente la stessa intensità di quelle che si raggiungevano in precedenza.

La prima serie di misure ha riguardato ancora una volta il GafChromic® di tipo HS; in particolare abbiamo utilizzato il filtro che seleziona la lunghezza d'onda pari a 350 nm per irraggiare 6 campioni per tempi compresi tra 5 e 30 min, con step di 5 min. I risultati sono quelli riportati in fig. 30. Ancora una volta balza subito agli occhi che tutte queste curve hanno sostanzialmente lo stesso andamento su tutto lo spettro. Per evidenziare ciò abbiamo, sulla scorta di quanto fatto precedentemente, selezionato quattro lunghezze d'onda diverse nello spettro indagato e dunque graficato, fissata appunto la lunghezza d'onda, il valore della N.O.D. in funzione del tempo di esposizione (vd. fig. 31). L'analisi di questi dati sperimentali porta ad affermare che non vi è alcuna differenza sostanziale nella misura di N.O.D. per i campioni considerati.

Figura 31: Andamento della N.O.D. in funzione del tempo di irraggiamento (che è proporzionale alla dose assorbita) fissate quattro diverse lunghezze d'onda.

Anzi adesso la cosa è ancora più evidente rispetto a prima (cfr. fig. 25) in quanto le curve sono praticamente costanti al variare del tempo e il valore dell'ordinata rimane uguale a quella che avevano i campioni non irraggiati, come se l'esposizione alla radiazione UV non avesse provocato nessun effetto misurabile con la nostra strumentazione. Questa misura inoltre è una conferma del fatto che sia questo il reale comportamento del GafChromic® e che quanto trovato analizzando la polvere del materiale attivo con una procedura che avevamo definito scorretta (cfr. fig. 28 e relativa discussione) fosse una anomalia dovuta proprio alla procedura seguita e non corrispondesse ad un reale andamento dell'assorbanza del campione.

Concludiamo la nostra attività di misure in laboratorio effettuando lo stesso tipo di misura per un diverso tipo di GafChromic® , ed esattamente il tipo MD-55 (cfr. par. 2.2). Abbiamo deciso inoltre di effettuare queste misure irraggiando i campioni con una diversa lunghezza d'onda rispetto a quella utilizzata precedentemente (ovvero montando un diverso filtro sull'uscita della lampada), e in particolare scegliamo la lunghezza d'onda pari a 260 nm.

Come sempre la prima fase della misura consiste nella determinazione del tempo di esposizione massimo al quale si ha un sensibile cambiamento



Figura 32: Grafici della N.O.D. relativa a cinque campioni di GafChromic® MD-55, uno non irraggiato e quattro irraggiati con fotoni di 260 nm.

nella colorazione del materiale. Dopo diverse prove notiamo che stavolta è necessario effettuare irraggiamenti fino a tempi di 60 min per avere degli effetti apprezzabili sui campioni. Decidiamo allora di preparare quattro campioni, che irraggeremo per tempi compresi da 15 a 60 min per step di 15 min. Effettuati gli irraggiamenti con la solita procedura analizziamo i campioni e misuriamo la loro risposta in assorbanza: i risultati sono riportati in fig. 32. Benché stavolta abbiamo cambiato la lunghezza d'onda d'irraggiamento e abbiamo cambiato tipo di campioni, il risultato della misura sembra essere sempre lo stesso: tutte le curve sono praticamente sovrapponibili a quella del campione non irraggiato, come se l'esposizione non avesse prodotto alcun effetto. Ancora una volta per visualizzare meglio questo comportamento grafichiamo il valore in ordinata in funzione del tempo di esposizione (fig. 33): in effetti si conferma ancora una volta che queste curve sono sostanzialmente costanti al crescere della dose assorbita, a meno di fluttuazioni statistiche che si evidenziano per i valori di N.O.D. maggiori.

#### **4.5 Conclusioni sull'attività di laboratorio**

A questo punto crediamo di aver accumulato sufficienti dati sperimentali per poter azzardare una spiegazione su quanto osservato. Abbiamo infat-

Figura 33: Andamento della N.O.D. in funzione del tempo di irraggiamento fissata la lunghezza d'onda di osservazione per cinque campioni di GafChromic® MD-55, uno non irraggiato e quattro irraggiati con fotoni di 260 nm.

ti analizzato campioni di GafChromic® sia di tipo HS che di tipo MD-55, irraggiati con luce UV e poi ne abbiamo studiato la risposta in assorbanza. Tutti i dati ottenuti (figg. 25, 31, 33) mostrano lo stesso andamento costante della N.O.D. in funzione del tempo di esposizione dei campioni alla radiazione UV, grandezza che è chiaramente proporzionale alla dose di radiazione assorbita dai campioni stessi. Un andamento costante si interpreta col fatto che la risposta del materiale nel range analizzato (IR) sembra non dipendere dagli irraggiamenti effettuati: l'unica ipotesi a questo punto ragionevole che è possibile avanzare è quella per cui le molecole che costituiscono il materiale attivo sottoposte ad un irraggiamento con fotoni UV, ovvero durante la polimerizzazione, modificano dei legami che non hanno una emissione significativa nell'IR. Non sembra infatti ragionevole l'ipotesi per cui le dosi che hanno assorbito i campioni sono talmente grandi che la risposta dei GafChromic® ha già raggiunto il regime di saturazione: anche in questo caso infatti l'andamento della N.O.D. sarebbe ormai costante al crescere ulteriore della dose, ma è chiaro che essendo questi materiali prodotti per assorbire radiazioni o particelle molto più energetiche di quelle utilizzate in laboratorio (i fotoni UV hanno un'energia dell'ordine degli eV, mentre i campioni sono

Figura 34: N.O.D. dei campioni di GafChromic® HS analizzati con uno spettrofotometro sensibile nel VIS, riportate in funzione della lunghezza d'onda fissato il tempo di esposizione (grafico a sinistra) e in funzione del tempo di esposizione per le due lunghezze d'onda corrispondenti ai due picchi osservati (grafico a destra). I dati e ogni altra informazione sono reperibili in [3].

progettati per assorbire radiazioni anche 1000 volte più energetiche), e inoltre nei tempi tipici utilizzati per i nostri irraggiamenti è difficile ammettere che si sia già raggiunto il regime di saturazione. Peraltro anche a giudicare dalla colorazione assunta dai campioni non sembra che questi abbiano subito una dose talmente elevata da far polimerizzare tutto il loro materiale attivo.

Visto che il GafChromic® sottoposto a radiazioni assume una colorazione blu, ciò vuol dire che contiene molecole che quando polimerizzano hanno livelli energetici roto-vibrazionali che emettono nel visibile piuttosto che nell'IR. A conferma di ciò si è pensato di riportare nel grafico in fig. 34 una serie di curve ottenute con gli stessi campioni di GafChromic® HS analizzati in questa tesina, ma misurate nella regione del visibile con un diverso spettrofotometro, insieme alle curve relative alle stesse misure in cui si riporta l'andamento della N.O.D. in funzione del tempo di esposizione alla radiazione UV fissata la lunghezza d'onda a 615 e 657 nm. Gli stessi campioni che a noi hanno dato una risposta che sembra non dipendere dall'irraggiamento, se analizzati nel VIS mostrano il tipi-

co andamento previsto anche in letteratura, con due picchi centrati alle lunghezze d'onda di 675 e 615 nm, e inoltre la N.O.D. cresce in modo evidente e con andamento lineare in funzione del tempo di esposizione. Ciò sembra essere la conferma che i campioni con l'irraggiamento non hanno subito alcun deterioramento: semplicemente non hanno una risposta apprezzabile nel range IR.

## 5 Analisi e riconoscimento degli spettri

La seconda parte della nostra attività di laboratorio è consistita nel tentativo di individuare la famiglia delle principali molecole presenti nel materiale attivo del GafChromic® a partire dagli spettri finora ottenuti. Infatti ogni molecola presenta dei propri livelli roto-vibrazionali che dipendono dalla sua configurazione chimica e fisica, dalla sua struttura e dai legami che essa stabilisce con altre molecole. Generalmente questi livelli hanno energie tipiche dell'IR e infatti questa procedura di analisi è ampiamente utilizzata in ambito chimico e farmacologico per lo studio di campioni incogniti, generalmente in fase liquida. Noi abbiamo cercato di applicarla ai campioni di GafChromic®, rendendoci conto già fin dall'inizio di una grande difficoltà: il materiale attivo non è costituito da una sola molecola, ma da un insieme di composti chimici che nel complesso conferiscono al materiale le proprietà descritte. Chiaramente lo spettro risultante dall'insieme di queste molecole sarà molto complesso, e non sarà facile individuare i singoli picchi. Inoltre trattandosi di un prodotto brevettato, la sua composizione è ovviamente coperta da tutela: la casa costruttrice pubblica solo un'indicazione sul fatto che le molecole presenti fanno parte della famiglia dei *di-acetileni* (cfr. par. 2.1), peraltro una famiglia molto vasta di composti chimici. Non abbiamo informazioni su eventuali altre molecole presenti, o su quali legami formino questi composti. Non è da trascurare poi il fatto che il materiale attivo è compreso tra due strati di poliestere, che ha anch'esso una sua emissione IR che potrebbe mascherare in intensità quella del materiale attivo.

Per effettuare questa analisi la prima cosa che abbiamo fatto è quella di confrontare gli spettri acquisiti in trasmittanza con quelli presenti in alcune librerie interne al software *Spectrum v. 5.0.2*. Analizziamo inizialmente lo spettro di un campione non irraggiato del GafChromic®

MD-55 (in modo da evitare nello studio di includere gli effetti sulle molecole dovuti all'irraggiamento) riscaldando l'ascissa in  $cm^{-1}$  e suddividendo il range analizzato in cinque intervalli in modo da esaminare diversi gruppi di picchi. In questo modo cerchiamo di semplificare l'analisi isolando famiglie di picchi vicini in energia e che verosimilmente appartengono allo stesso composto. I range considerati sono:  $6210 \div 5460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $5460 \div 4490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4490 \div 3650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2760 \div 1810 \text{ cm}^{-1}$  e  $960 \div 420 \text{ cm}^{-1}$ . Non abbiamo potuto analizzare i primi due intervalli perché la libreria che stiamo utilizzando non contiene dati relativi a questi valori di numeri d'onda. Questo problema non si presenta negli altri tre casi: il software allora riesce ad effettuare un confronto tra lo spettro sperimentale e quelli di libreria e in tutti i casi la risposta del software è che le molecole presenti nel suo database e che ritrova nello spettro sperimentale sono le stesse: *DICHLOROPHENYL ISOTHIOCYANATE*, *POLY(ACETYL)*, *PHOSPHORUS OXYCHLORIDE*, *POLYETHYLENE*, *CHLORINATED 48% CHLORINE*, *DIBROMOMETHANE*. Questi risultati non sono però molto convincenti, sia perché questi composti non appartengono alla famiglia dei *di-acetileni*, sia perché non troviamo alcun segnale riferito al poliestere, che è di sicuro presente, sia perché non riusciamo a conoscere l'algoritmo utilizzato dal software per effettuare il confronto. Pensiamo allora di studiare il singolo strato di poliestere che avevamo precedentemente scisso dalle altre parti di un campione di gaf HS (cfr. par. 4.3): stavolta sappiamo di cosa è fatto il campione, e speriamo di ritrovare molecole di poliestere nei risultati. Peraltro questa prova successivamente ci potrebbe permettere di distinguere nell'analisi degli spettri del GafChromic® completo i risultati riferiti alla presenza del poliestere e quelli riferibili al materiale attivo. La libreria ha riconosciuto nel poliestere i seguenti composti: *carbonyl compound-class 12*, *carbonyl compound-possibly ester or ketone*. I risultati sono effettivamen-

Molecola	Q
Polyester resin unsatured	0,33
Polyester tere-iso-phthalate	0,34
Cellulose acetate th-5	0,40

Tabella 1: Risultati dell'analisi dello spettro del poliestere.

te sconcertanti. Giungiamo alla conclusione che la libreria utilizzata non ci permette di ottenere risultati soddisfacenti, probabilmente perchè non contiene un numero significativo di elementi nel proprio database, e pertanto tentiamo di trovarne una più estesa e completa.

In particolare ci viene fornito un software prodotto dalla *Galactic*, dotato di un database molto ampio ed aggiornato (per informazioni sull'utilizzo di questo software vedi App. C). Tra le altre cose questo software permette di scegliere l'algoritmo in base al quale viene effettuato il matching dello spettro da esaminare con quelli presenti nella libreria. Dopo uno studio dei vari metodi disponibili abbiamo utilizzato l'algoritmo che prende il nome di *Correlation*. Questo software fornisce per ogni spettro analizzato l'elenco dei composti trovati accompagnati ognuno dal proprio spettro e da un fattore di qualità Q, un valore compreso tra zero e uno che indica la qualità del matching: migliore è il *matching*, più Q è vicino a zero.

Abbiamo analizzato gli spettri dei campioni di poliestere, MD-55, HS e polvere di materiale attivo del GafChromic® HS. Analizzando lo spettro del poliestere e facendo confrontare questo spettro con tutti quelli presenti nelle librerie a disposizione del software ritroviamo tra i risultati molecole di poliestere con un fattore Q accettabile, così come riportato nella tabella 1: Gli spettri relativi a queste molecole sono riportati in fig. 35. Abbiamo allora analizzato con lo stesso procedimento lo spettro relativo al GafChromic® HS, ma stavolta i risultati non sono stati affat-

Figura 35: Spettri relative alle molecole di poliestere presenti nelle librerie del software.

Molecola	Q
Bis(trimethyl silyl)acetylene 99%	0,98
Acetylene	0,98
Cis-1,2-dichloroethylene	0,99

Tabella 2: Risultati dell'analisi dello spettro del GafChromic® HS.

to buoni: il software trova compatibilità (peraltro bassa) con molecole come droghe o composti farmacologici che di sicuro non sono presenti nel nostro materiale. Abbiamo allora cambiato strategia, e utilizzato la funzione del software di ricerca condizionata, per cui il confronto è limitato ai solo elementi delle librerie contenenti nel nome una parola imposta dall'utente. In particolare dopo aver sottratto dallo spettro sperimentale gli spettri delle molecole del poliestere di sicuro presenti nel materiale (e ricavati dall'analisi precedente) abbiamo limitato la ricerca alle sole molecole contenenti nel nome la parola *di-acetilene*. Scopriamo in questo modo che tra tutte le librerie disponibili ci sono solo 4 elementi riconducibili alla famiglia dei di-acetileni, ma il fattore Q relativo al matching tra il nostro spettro e gli spettri di queste 4 molecole sono molto alti, come si vede nella tab. 2 (gli spettri relativi sono in fig. 36).

Risultati che non differiscono nella sostanza da questi si ritrovano negli spettri del GafChromic® MD-55 e della polvere del materiale attivo del GafChromic® HS.



Figura 36: Spettri relative alle molecole di *di-acetileni* presenti nelle librerie del software.

In definitiva, tralasciando le analisi effettuate con il primo software, possiamo concludere che in effetti questo metodo di caratterizzazione è efficace (l'algoritmo riconosce con successo le molecole di poliestere), ma nelle librerie a nostra disposizione sono presenti gli spettri di poche molecole interessanti ai nostri scopi, e di sicuro queste molecole non sono contenute nei nostri campioni.

Un possibile sviluppo di questa indagine consiste nel reperimento di librerie più adatte al nostro scopo per tentare il riconoscimento di qualche molecola.

## 6 Conclusioni

In conclusione il risultato di questo lavoro può essere considerato soddisfacente. Benchè inizialmente i dati sperimentali sembrassero di difficile interpretazione dato che non si riusciva a trovare un andamento riconducibile a risultati noti, abbiamo continuato l'indagine seguendo diversi approcci; proprio l'insieme di questi risultati ci ha portato a dedurre una spiegazione sufficientemente plausibile del comportamento nell'IR del GafChromic® analizzato.

Per quanto riguarda invece la caratterizzazione dei film a partire dal loro spettro IR, non abbiamo avuto risultati significativi sulla struttura del materiale attivo, ma abbiamo indicato una strada che è possibile proseguire a patto di reperire librerie più estese e specifiche.

## 7 Ringraziamenti

Gli autori di questa tesina desiderano ringraziare in primo luogo il prof. S. O. Troja, che si è mostrato disponibile durante tutta l'attività in laboratorio e la cui guida è risultata di grande aiuto. Una collaborazione preziosa è stata anche quella del dott. Renato De Vincolis, che ci ha assistito per la maggior parte delle nostre giornate in laboratorio e i cui consigli si sono sempre rivelati di estrema utilità. Un ringraziamento è doveroso anche al prof. G. Burrafato: solo grazie alle discussioni avute con lui è stato possibile dare una interpretazione chiara e definitiva ai nostri dati sperimentali.

## Riferimenti bibliografici

- [1] S. O. Troja, appunti del corso *Laboratorio di fisica della materia*, A. A. 2004/2005.
- [2] <http://www.ispcorp.com>.
- [3] A. Avveduto and G. Milazzo, tesina di *Laboratorio di fisica della materia*, A. A. 2004/2005.

Figura 37: Finestra di avvio del software

## A APPENDICE: Protocollo di utilizzo del software *SPECTRUM v. 5.0.2*

Modo di operare per l'utilizzo del software per la gestione dello spettrofotometro *PerkinElmer Spectrum BX FT-IR*:

- Avviare il software SPECTRUM v. 5.0.2 dal menù Avvio > Tutti i programmi > PerkinElmer Applications > Spectrum
- Selezionare la modalità d'uso per lo strumento BX FT-IR e cliccare su OK per avviare il software
- Procedura per effettuare la scansione del background (operazione preliminare a qualsiasi misura):
  - Selezionare dal menù a tendina Instrument > Scan Background
  - Inserire il nome del file su cui saranno salvati i dati (formato sp) ed eventualmente una descrizione dell'operazione; selezionare l'opzione *Single Beam*
  - Scegliere il range per la misura (in  $cm^{-1}$ ), scegliere il numero di scansioni da effettuare per eliminare le fluttuazioni statistiche (un valore ottimale è 10), selezionare la risoluzione dello strumento (in condizioni di lavoro tipiche il valore minimo è 4,0

Figura 38: Finestra per inizializzare la scansione del background

Figura 39: Finestra per inizializzare la misura su un campione

Figura 40: Finestra che appare durante la misura

$cm^{-1}$ ; per avere una risoluzione migliore è necessario utilizzare un apposito collimatore per il fascio laser)

- Premere OK per avviare la misura
- Procedura per effettuare la misura su un campione:
  - Selezionare dal menù a tendina Instrument > Scan Sample
  - Procedere come nel caso del background; in aggiunta ora è necessario selezionare l'unità di misura delle ordinate (tipicamente Assorbanza o Trasmittanza)
  - Premere OK per avviare la misura. Il software graficherà la differenza tra la misura relativa al campione e il background.

Figura 41: Finestra generale del software utilizzato

- Se si desidera convertire l'unità di misura dell'ascissa selezionare dal menù di interesse Process > Convert X e selezionare le unità di interesse tra quelle disponibili
- Tutte le opzioni relative alla grafica sono modificabili tramite le varie schede raggiungibili dal menù View > Format view
- Se si desidera salvare i dati in formato ASCII importabile da qualsiasi software di analisi dati e grafica selezionare File > Save as specificando nella casella formato l'opzione ASCII (\*.ASC).

## B APPENDICE: Procedura per l'analisi dei dati sperimentali

In questa appendice sarà descritta la procedura utilizzata per analizzare i dati sperimentali ed ottenere i grafici che sono stati riportati in questa tesina.

Abbiamo acquisito gli spettri in assorbanza al variare della lunghezza d'onda incidente. Si definisce assorbanza  $A$

$$A = -\log T \quad (1)$$

essendo  $T$  la trasmittanza delle pellicole definita come:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

con  $I_0$  l'intensità del fascio incidente e  $I$  l'intensità trasmessa. Si definisce densità ottica netta N.O.D. la differenza tra l'assorbanza del campione e quella di un background.

Il software di acquisizione dati (cfr. App. A) prima di effettuare ogni misura necessita l'acquisizione di uno spettro di background rispetto al quale poi saranno riferiti tutti i grafici (ed è per questo che nell'asse delle ordinate si è riportato la densità ottica netta piuttosto che l'assorbanza direttamente). Tranne ove esplicitamente indicato, tutti le misure qui riportate sono state effettuate avendo come background la misura riferita all'aria, ovvero effettuata senza porre alcun campione nello strumento. L'andamento di questo spettro è quello di fig. 42. Questa scelta è stata effettuata in modo da poter meglio studiare l'andamento dell'assorbanza dei campioni irraggiati rispetto ai campioni non irraggiati e per poter evidenziare subito le eventuali differenze.

I dati sperimentali in particolare sono stati graficati tramite il software *Origin*. Si è scelto quasi sempre di riportare grafici 3D in modo da renderli

Figura 42: Grafico caratteristico dell'assorbanza dell'aria.

leggibili: infatti come si è ampiamente discusso quasi tutte le misure effettuate in riferimento ad un tipo di campione hanno dato lo stesso risultato, e per questo motivo se le curve fossero state graficate in un grafico 2D sarebbero risultate tutte sovrapposte e illeggibili per questo. I grafici in cui la N.O.D. è riportata in funzione del tempo di esposizione sono ottenuti fissata una lunghezza d'onda. Sono state scelte quattro diverse lunghezze d'onda rappresentative di tutto lo spettro analizzato e scelte in punti diversi delle curve, ovvero sia in prossimità dei picchi che in prossimità dei valori in cui la N.O.D. raggiunge i suoi valori minimi, così da avere un'idea dell'andamento su tutto lo spettro.



Figura 43: Finestra per caricare il file dello spettro incognito.

Figura 44: Finestra principale del software.

## **C APPENDICE: Protocollo di utilizzo del software *Grams/AI v. 7.02***

Modo di operare per l'utilizzo del software per il riconoscimento degli spettri (*Grams/AI v. 7.02*):

- Avviare il software tramite l'apposita voce nel menù Programmi di *Windows XP*
- Caricare il file relativo allo spettro incognito da analizzare tramite il menù Open File, ricordando di selezionare come tipo dei file da cercare *Perkin-Elmer IR Data Manager*. Porre attenzione nel fatto che l'unità in ascisse sia  $cm^{-1}$ ; se così non fosse convertire l'asse delle ascisse tramite gli appositi bottoni posti sulla destra della finestra principale del software.
- Per iniziare il riconoscimento dello spettro avviare il software *Spectral ID* tramite il menù Add-ons > Spectral ID
- Se si desidera effettuare il riconoscimento confrontando lo spettro incognito con tutti gli spettri presenti nelle librerie a disposizione

Figura 45: Finestra con i risultati dopo il riconoscimento dello spettro incognito.

Figura 46: Finestra per effettuare una ricerca con filtro.

clickare su Spectrum > Spectrum search. Effettuato il confronto, nella finestra apparirà l'elenco dei materiali che il software ha riconosciuto nello spettro incognito, con il loro nome e il fattore di qualità calcolato. Cliccando sul nome del singolo elemento è possibile visualizzarne lo spettro.

- Se si desidera effettuare il riconoscimento confrontando lo spettro incognito limitatamente agli spettri presenti nelle librerie e nei cui nomi siano contenute particolari parole (ricerca effettuata con filtro) clickare su Spectrum > Cascade search: si aprirà una finestra in cui scrivere il testo da ricercare e cliccando OK avviene automaticamente il confronto e poi vengono visualizzati i risultati come prima.