

Tecniche di diagnostica per i beni culturali: applicazioni della spettroscopia infrarossa allo studio delle sezioni stratigrafiche di un'opera d'arte.



Mariangela Cestelli Guidi
Sinbad IR beamline @ DaΦne

INFN-INCONTRI DI FISICA
8 Ottobre 2015

Layout

- La spettroscopia infrarossa per i beni culturali: principi fisici
- Le tecniche di campionamento: trasmissione, riflessione, ATR e DRIFT
- La microscopia e l'imaging infrarosso: come generare immagini chimiche di un campione
- Analisi di una sezione stratigrafica

Diagnostica spettroscopica di un dipinto: tecniche di immagine



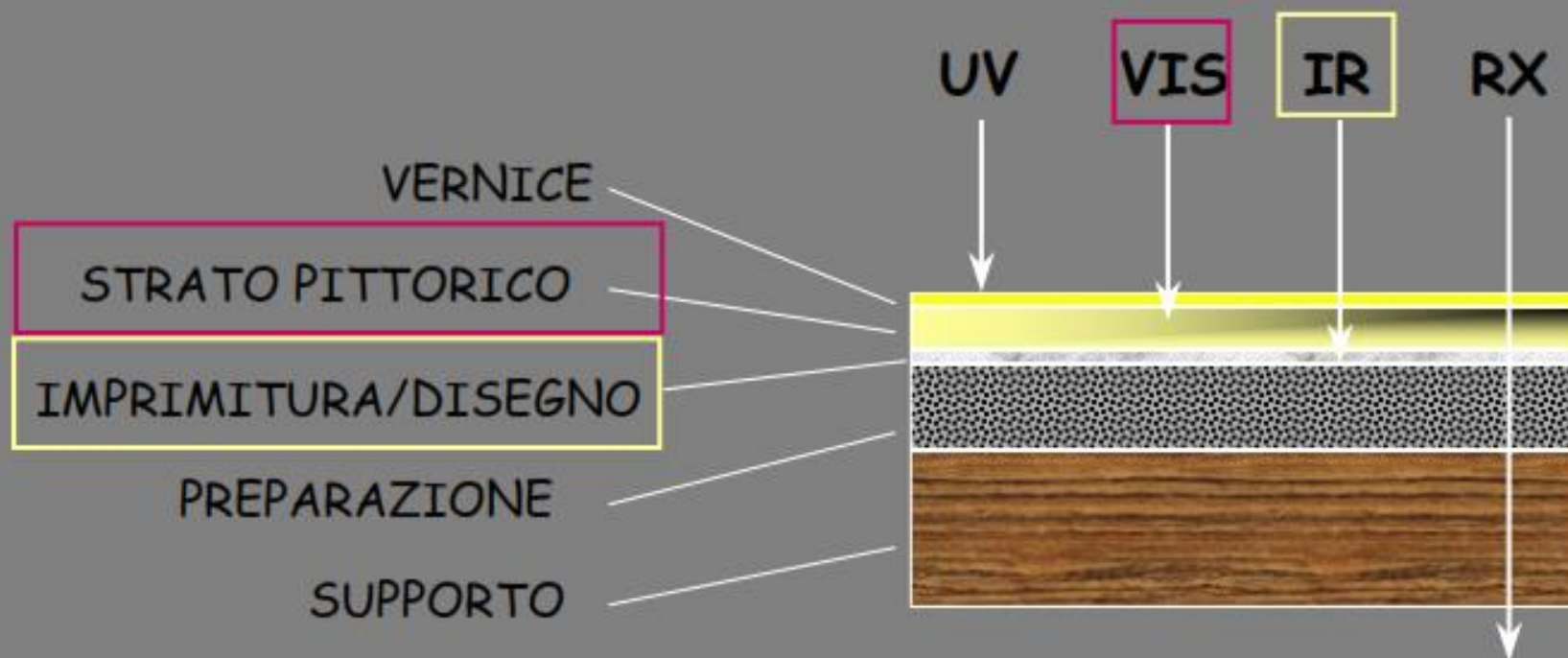
Riflettografia a colori

Fluorescenza UV

Riflettografia IR

Radiografia a raggi X

Diagnostica spettroscopica di un dipinto: tecniche di immagine



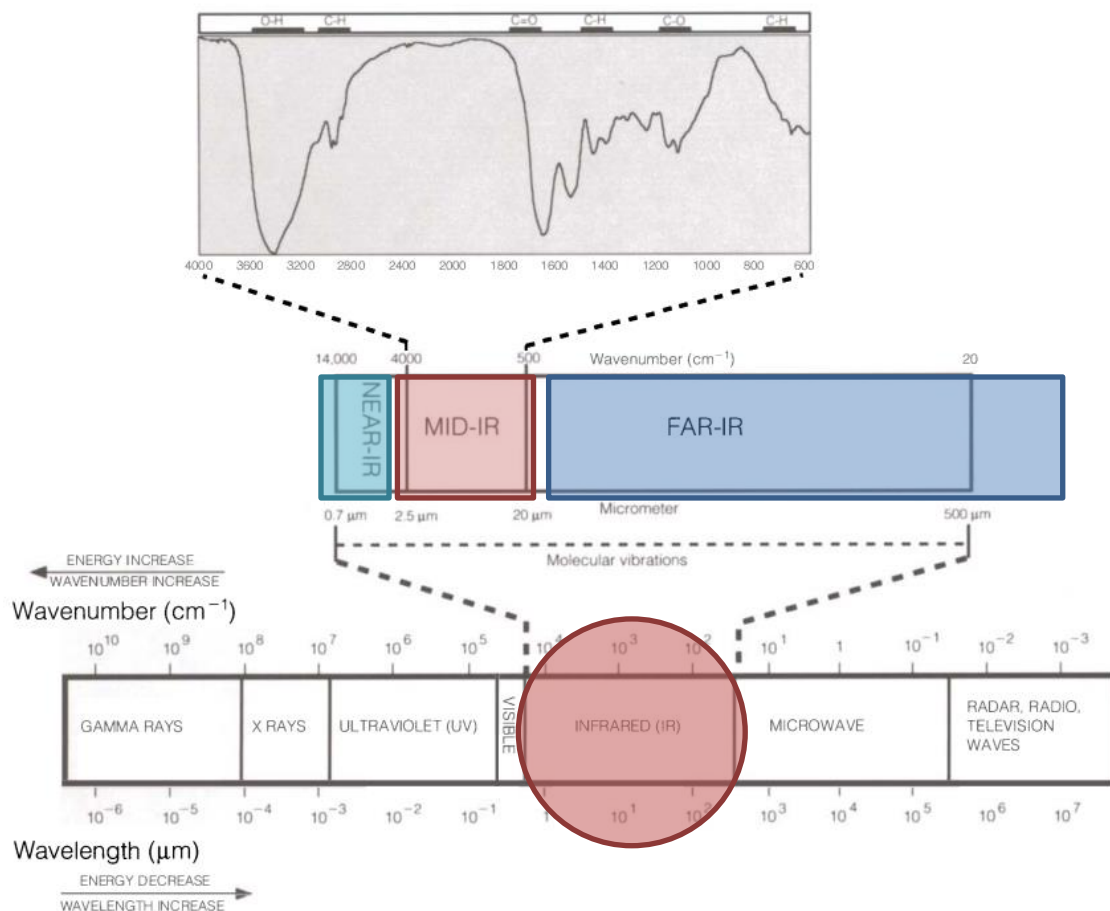
E' la conversione in immagini fotografiche visibili, di interazioni della superficie con radiazioni elettromagnetiche non rivelabili all'occhio umano

Le tecniche di analisi per i beni culturali

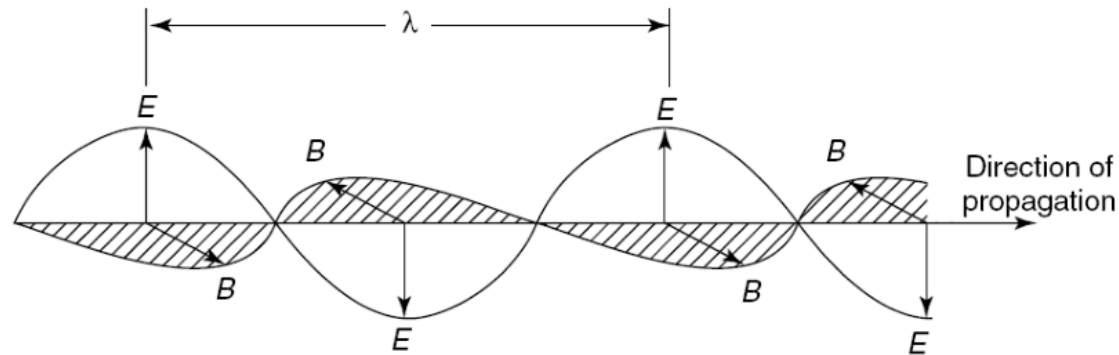
- Dal punto di vista analitico lo studio delle opere d'arte segue due grandi filoni: da una parte le indagini **non-invasive**, che permettono di indagare le opere a diversi livelli di approfondimento senza intaccarne l'integrità fisica. Tra queste si inseriscono le analisi per immagini quali la **radiografie**, la **riflettografia infrarossa**, la **fluorescenza da ultravioletti** e a **raggi X**. Non sempre, però, queste sono in grado di fornire le informazioni analitiche che permettono di definire in modo esaustivo le caratteristiche dei materiali impiegati dall'artista, ed è indispensabile procedere al **prelievo di micro-frammenti (indagine invasiva o micro-invasiva)** per approfondire in laboratorio le questioni irrisolte; questo secondo filone comprende tecniche quali la **microscopia elettronica (SEM)**, la **spettroscopia infrarossa (FTIR)** e **micro-Raman**, le **cromatografie (liquida e gassosa)** e molte altre.

LA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA: Principi fisici

Lo spettro elettromagnetico e l'IR



Il campo EM

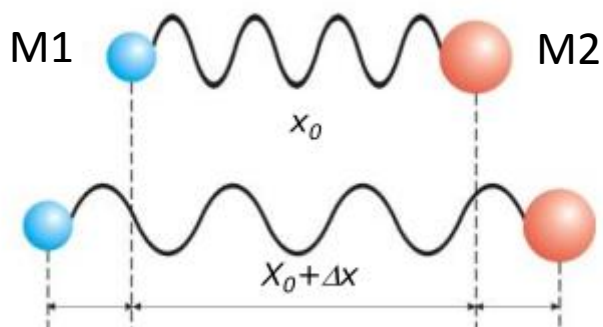


- Lunghezza d'onda λ (si misura in μm)
- La frequenza ν (misurata in **Hz**: $\nu=c/\lambda$)
- L'energia dell'onda E (misurata in **eV**: $E=h\nu$)
- Il numero d'onda (wavenumber) $\tilde{\nu}$ (misurato in **cm^{-1}**)

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm})$$

Come interagisce il campo e.m. con un
materiale?

Un legame chimico può essere rappresentato come una massa M1 collegata ad una massa M2 da una molla di costante elastica k



$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ frequenza di vibrazione}$$

$$m = \frac{M1 \cdot M2}{M1 + M2} \text{ (massa ridotta)}$$

All'aumentare di k (forza del legame) aumenta la frequenza di vibrazione
All'aumentare di m , diminuisce.

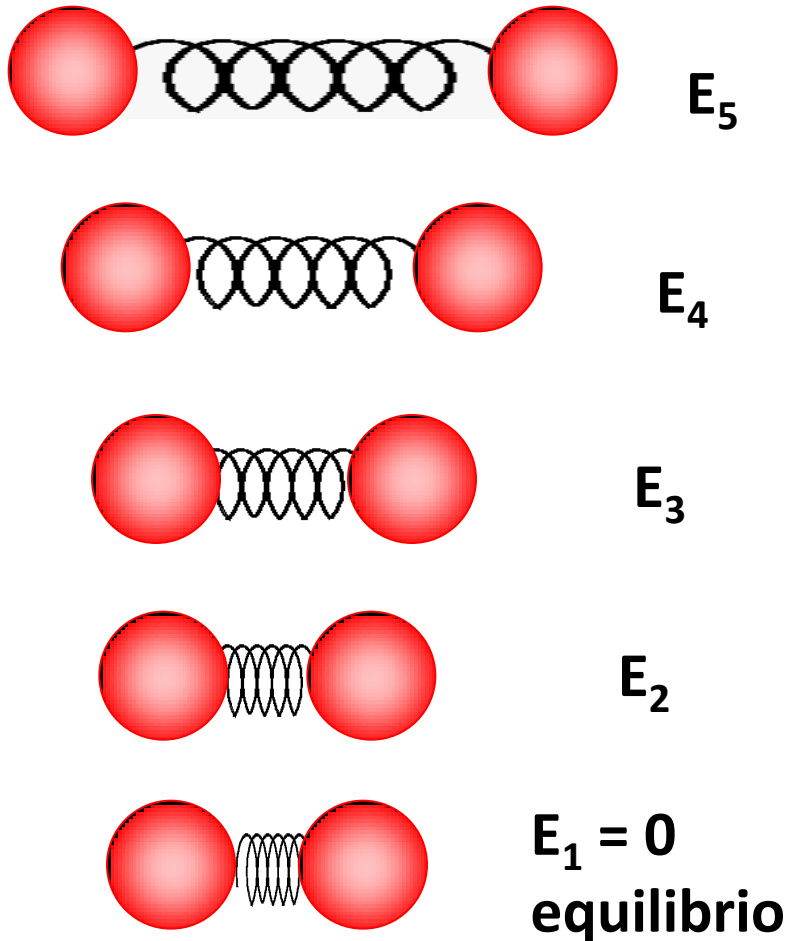
C-C, C-O, C-N \rightarrow 800-1300 cm^{-1}

C=C, C=O, C=N \rightarrow 1700 – 1900 cm^{-1}

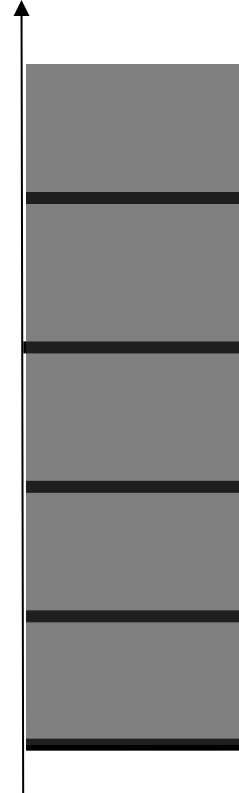
C \equiv C, C \equiv O, C \equiv N \rightarrow 2000-2300 cm^{-1}

C-H, N-H, O-H \rightarrow 2700-3800 cm^{-1}

L'energia dipende da quanto allontaniamo le due masse dalla posizione di equilibrio:



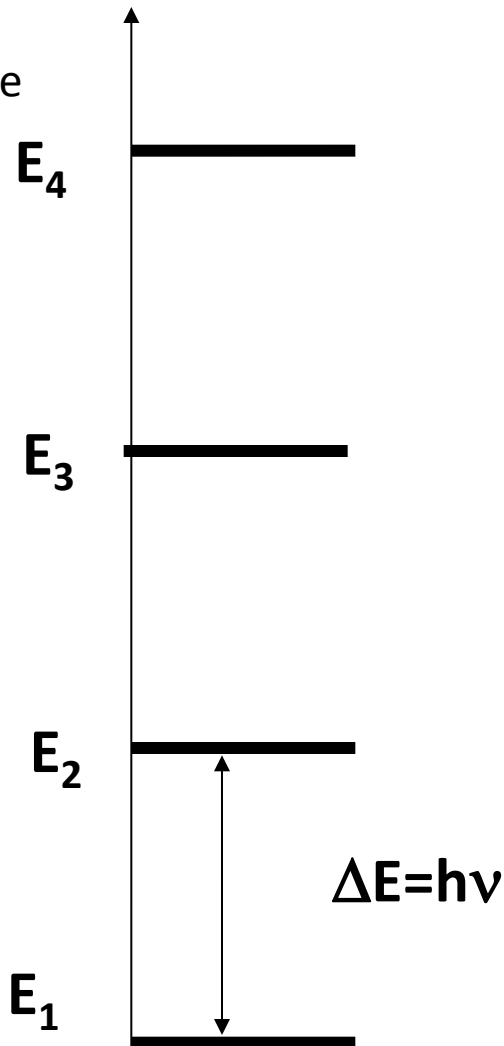
Energia



...quindi possiamo variare a piacere l'energia della vibrazione

Ma per le molecole non è così!

Energie
permesse

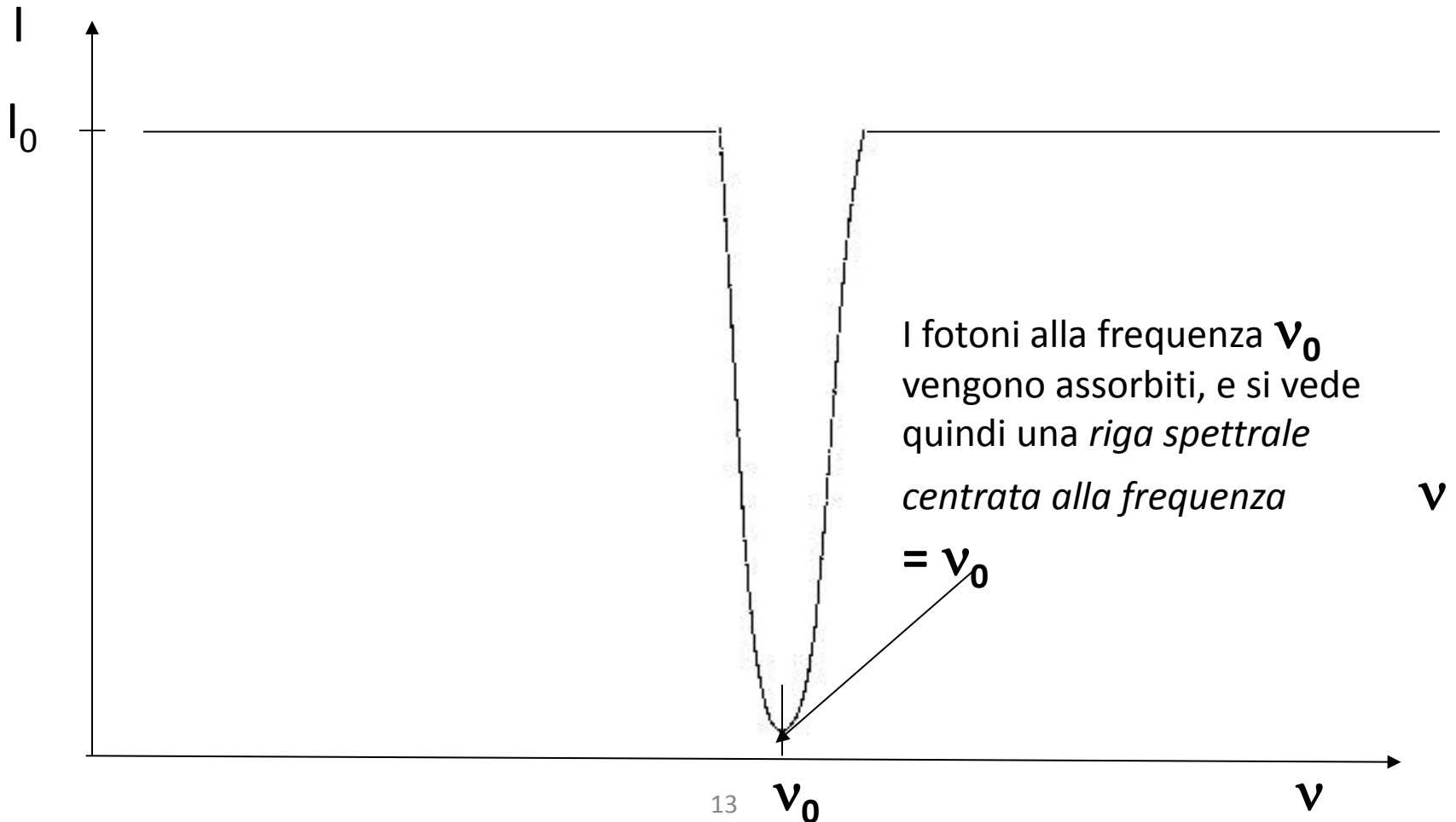


...l'energia di vibrazione
può assumere solo alcuni
valori = energia
quantizzata

La frequenza di vibrazione cresce al
crescere della **costante di forza**, e
decresce al crescere della massa:

Spettro di assorbimento

La radiazione IR di intensità I_0 attraversa il campione. La sua FREQUENZA viene variata, e la radiazione non viene assorbita finché la frequenza $\nu = \nu_0$

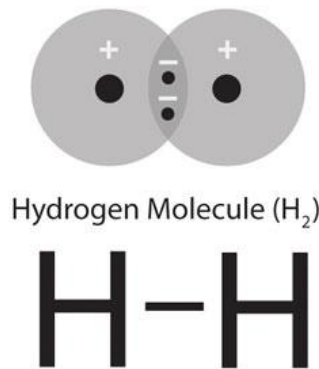


Perchè la polarità di una molecola è importante?

- Quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa, l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale.
- Quali e quanti sono i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare?

Molecole non polari

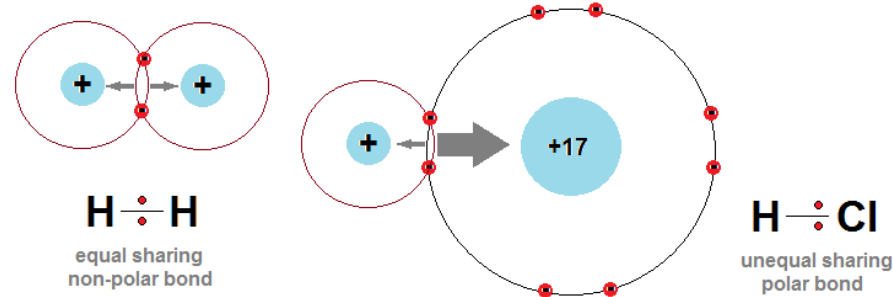
- Vi sono delle molecole che, come l'atomo di idrogeno, hanno la loro carica elettrica disposta simmetricamente (il *centro di gravità* delle cariche positive coincide con il centro di gravità delle cariche negative). Queste molecole si dicono *non polari*.



- Esempi di molecole biatomiche non polari sono: la molecola di idrogeno (H_2), la molecola di ossigeno (O_2) e la molecola di cloro (Cl_2);

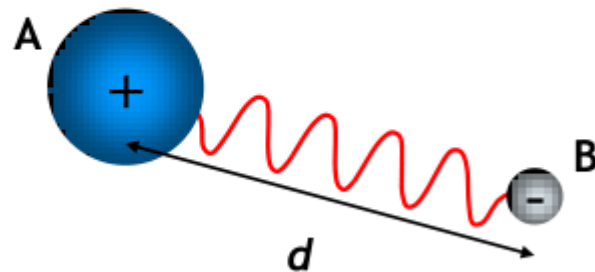
Molecole polari

- Oltre a queste molecole ve ne sono delle altre in cui il centro di gravità delle cariche positive non coincide con quello delle cariche negative. In queste molecole vi sono allora due centri di carica e di conseguenza la distribuzione di carica risulta asimmetrica. La polarità del legame fra due (o più atomi) non dipende dal fatto che un atomo ha più elettroni dell'altro (perché a ciò fa equilibrio la circostanza che a più elettroni corrisponde una maggiore carica positiva nel nucleo) ma dalla posizione di tutti gli elettroni nell'intera molecola, i quali rimangono più a lungo nell'orbita dell'uno piuttosto che dell'altro atomo.



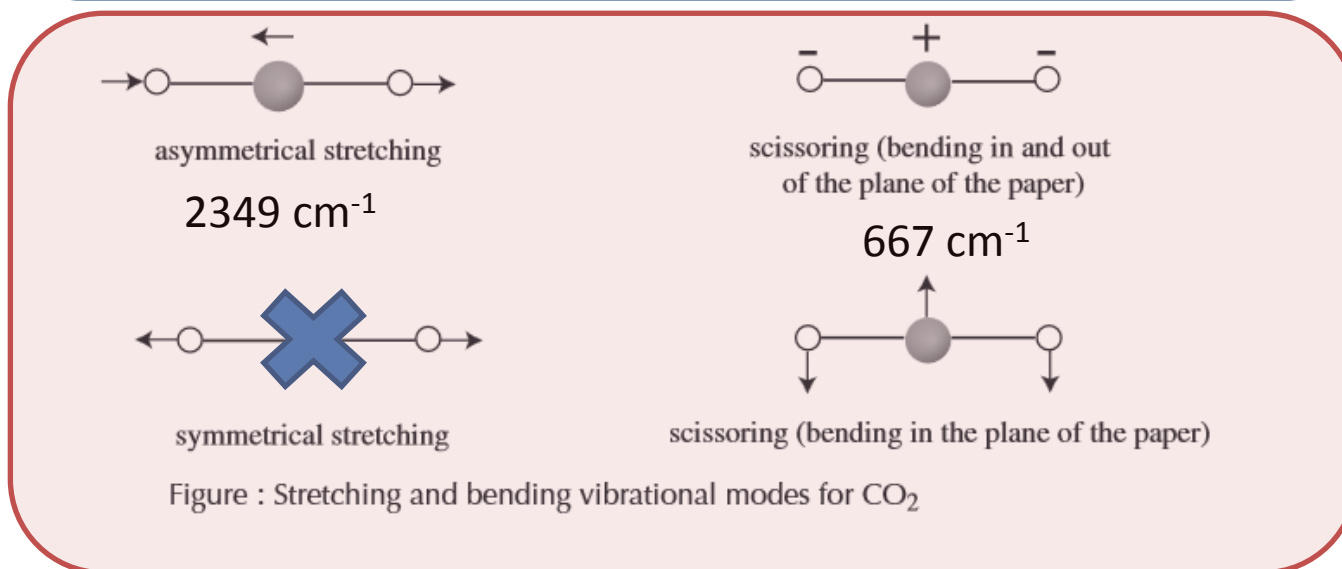
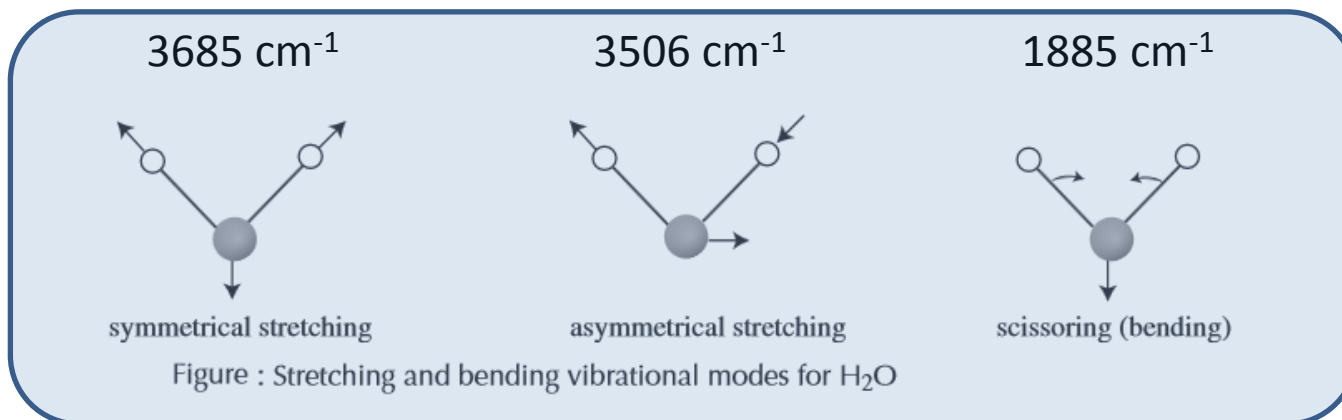
- Esempi di molecole biatomiche polari, che hanno cioè momento di dipolo proprio sono: la molecola di acido fluoridrico (HF), la molecola di acido cloridrico (HCl) e la molecola di cloruro di sodio (NaCl).

- L'interazione di una molecola con il campo e.m. **IR** avviene **solo** se c'è una variazione del momento di dipolo della molecola nel suo moto vibrazionale:

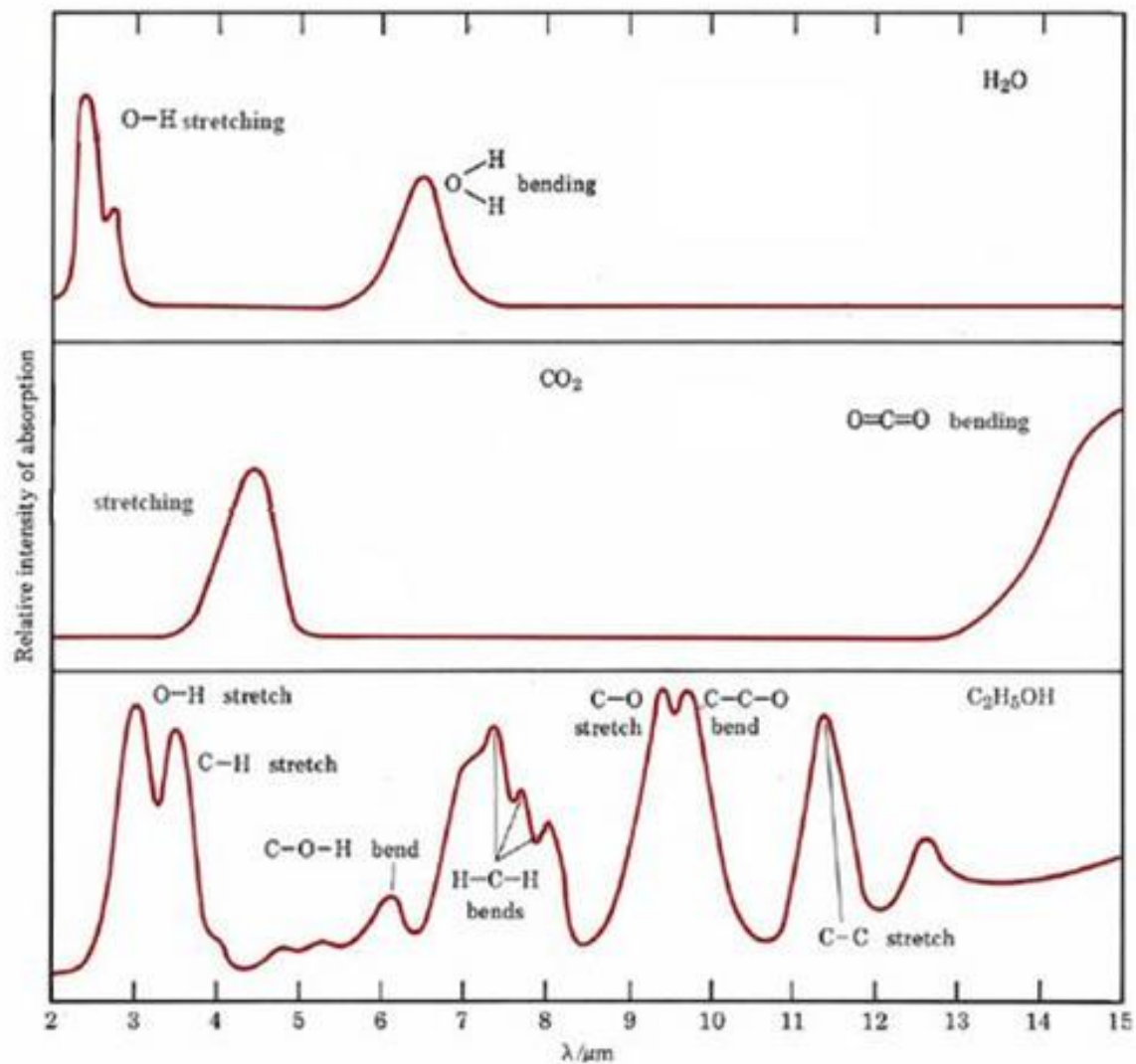


$$\mu = |\delta e| \cdot d$$

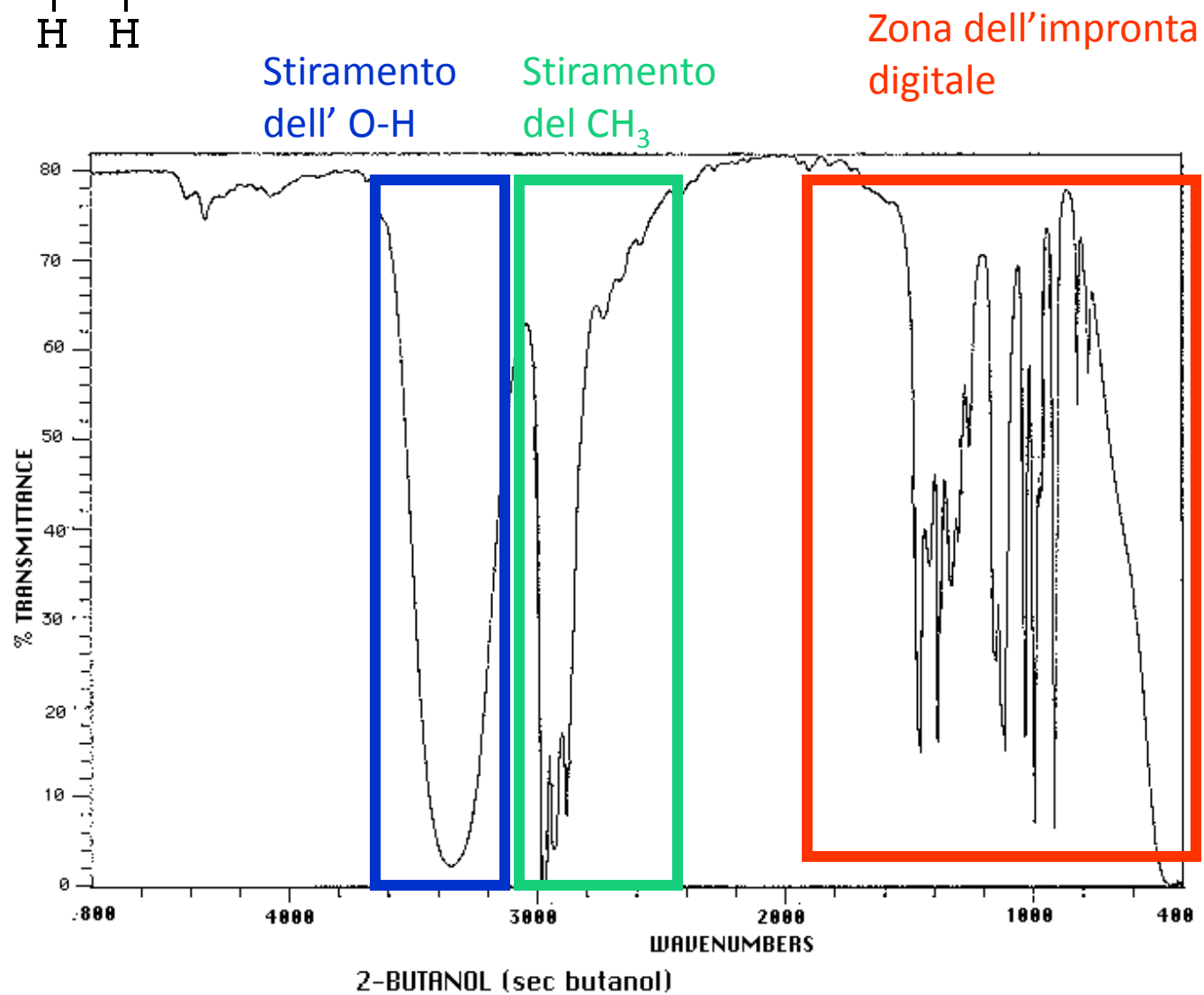
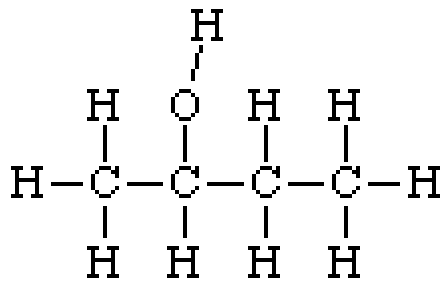
Esempi di modi attivi e nell'IR

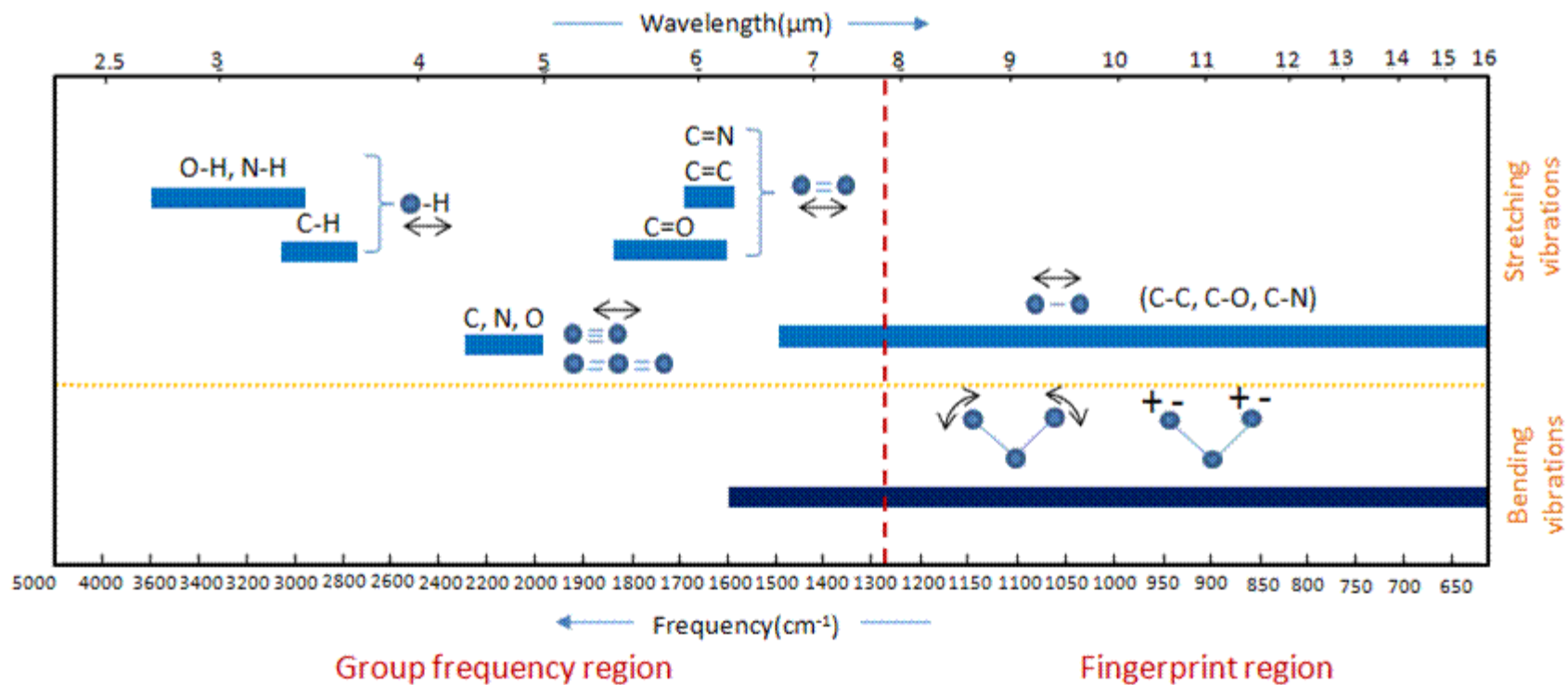


- O_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 non assorbono nell'IR!

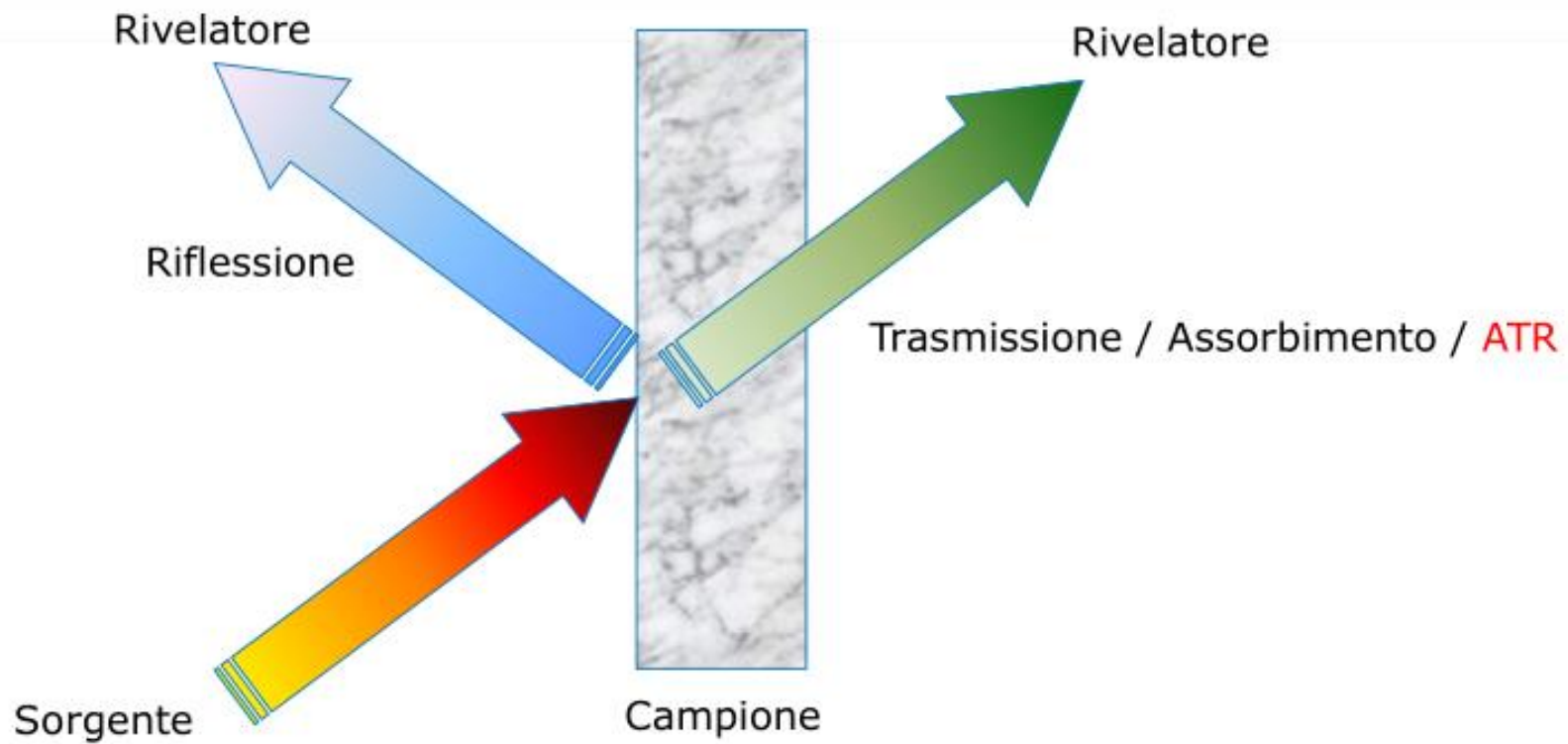


http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/CoreChem:The_Spectra_of_Molecules:_Infrared

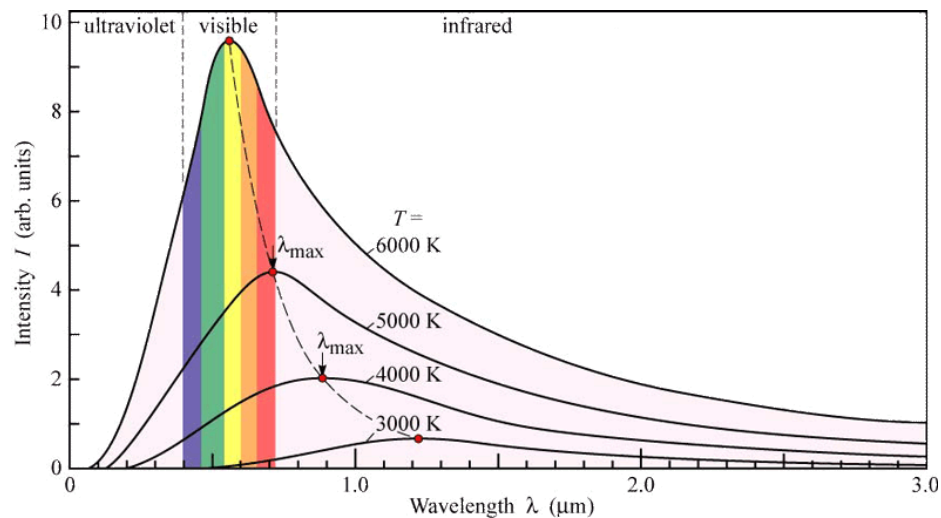
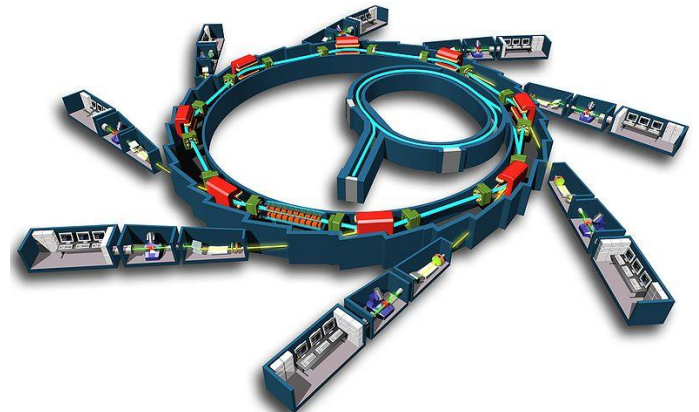
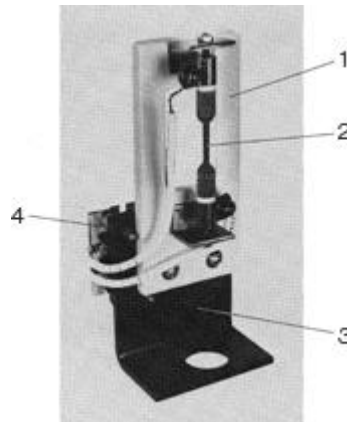
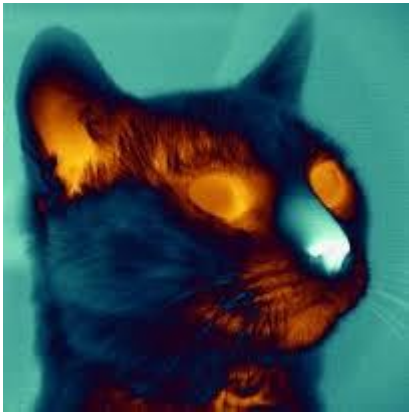




La spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FT-IR)

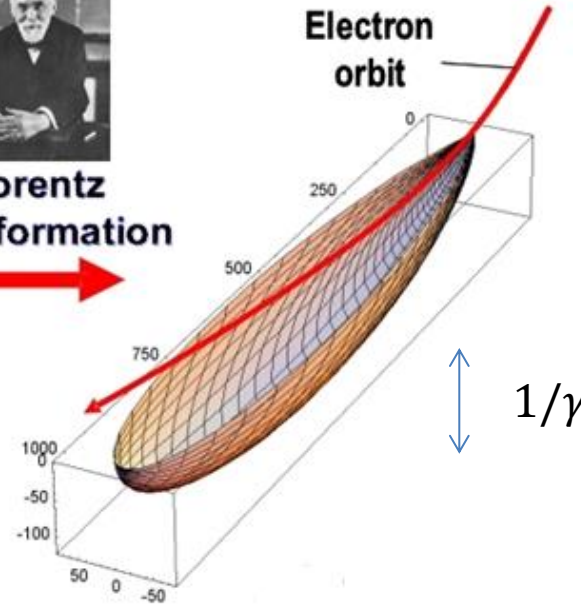
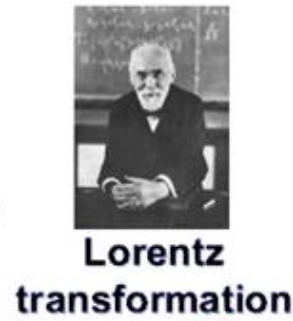
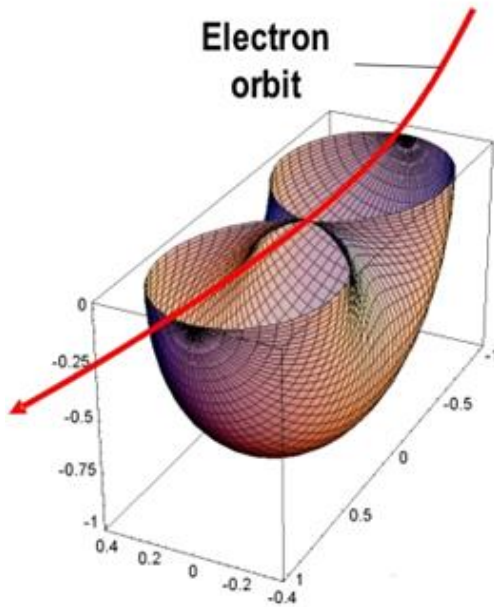


Le sorgenti di radiazione IR



LA LUCE DI SINCROTRONE

Ogni carica elettrica
emette radiazione e.m.



$$\beta = v/c$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

Per $\beta=0.99$ $1/\gamma= 10$ mrad

Caso classico ($v \ll c$)

Caso relativistico ($v \approx c$)

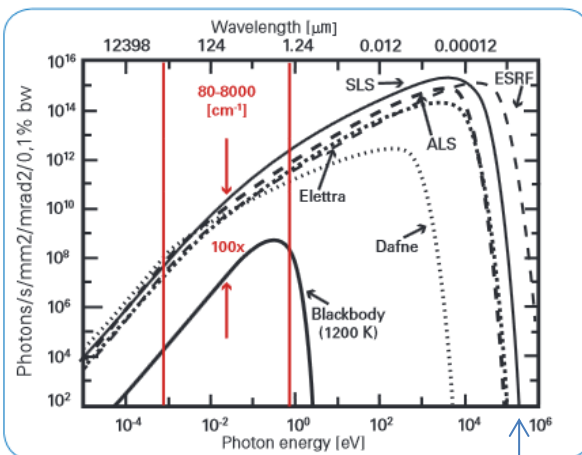
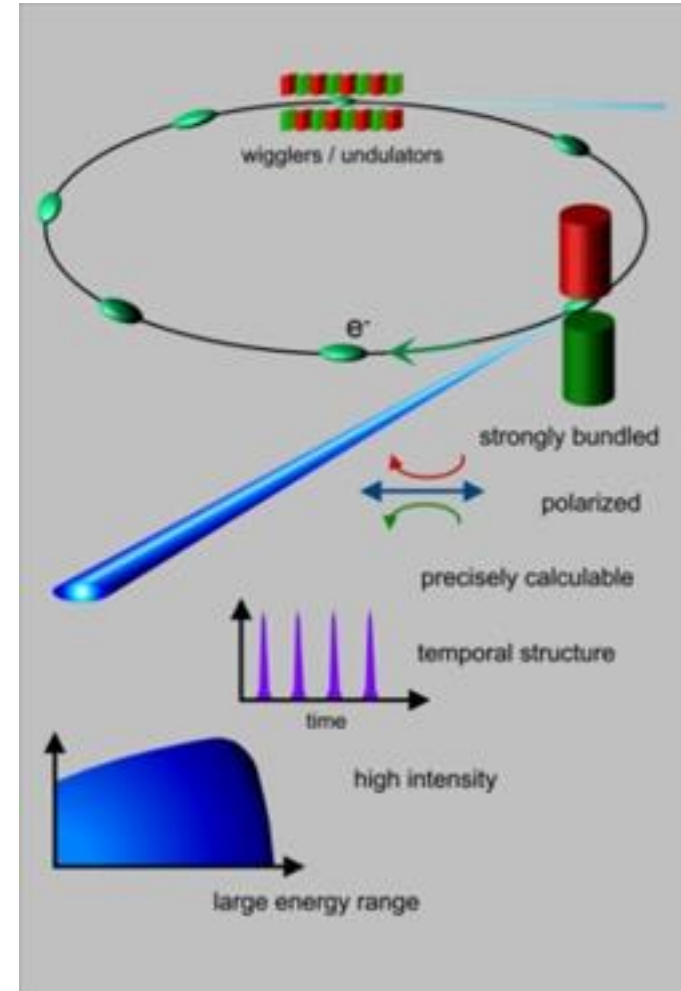


Fig. 1: Advantages of the e-Synchrotron radiation source

$$\text{brilliance} = \frac{\text{photons}}{\text{second} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% BW}$$

Energia critica

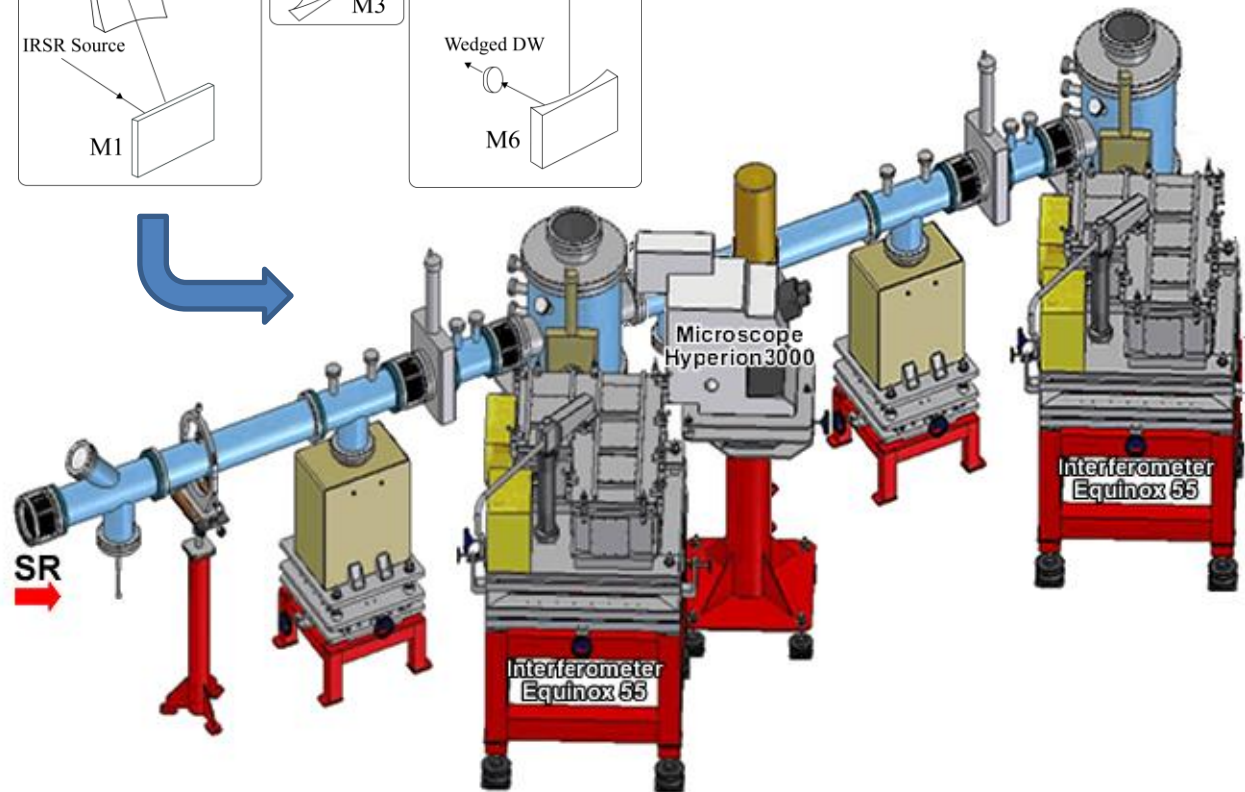
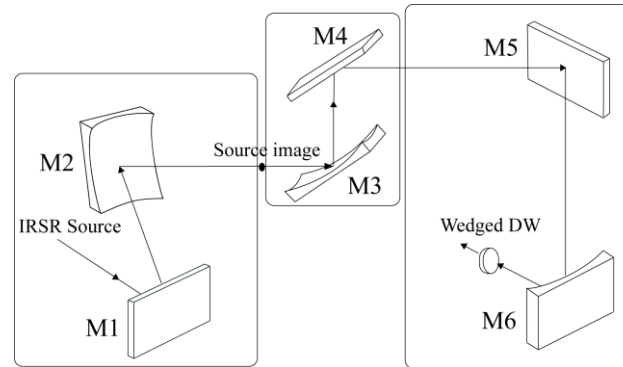
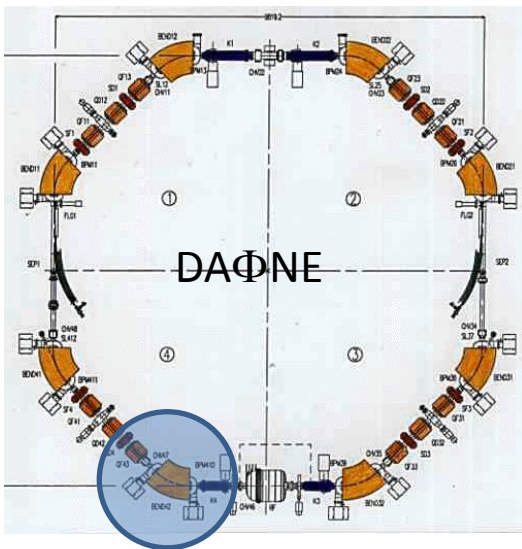


La beamlineSINBAD

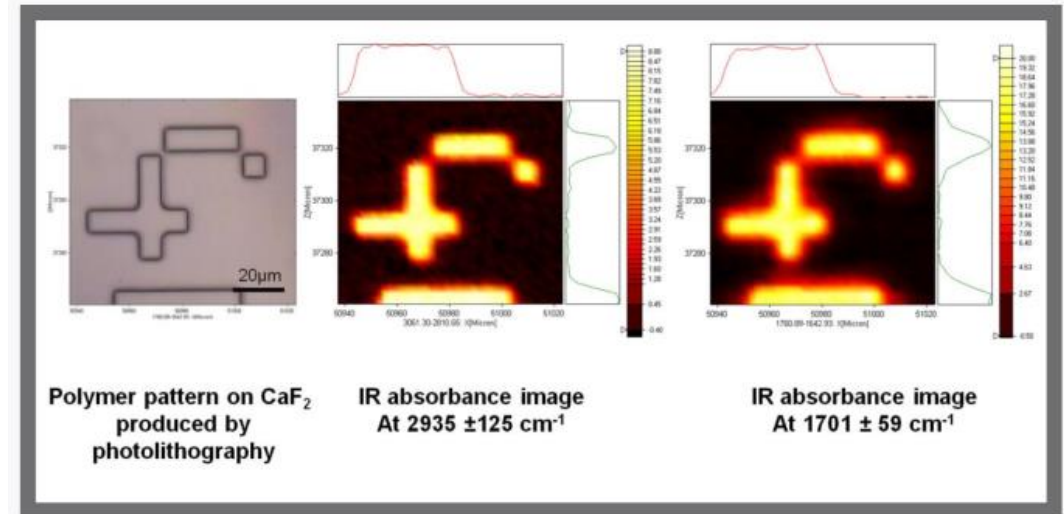
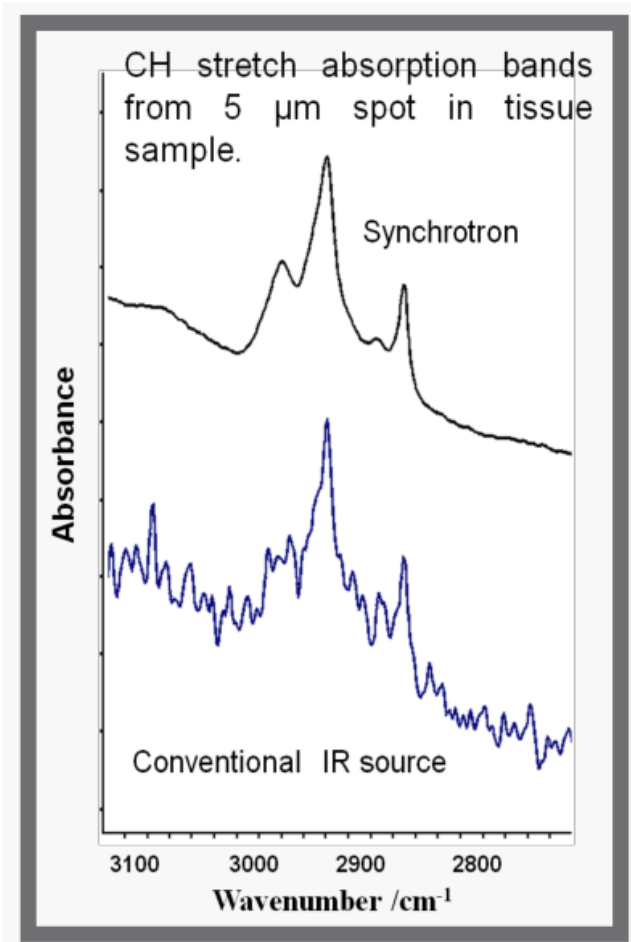
Infrared domain

from 10 to 10^3 cm^{-1}

1.24meV to 1.24 eV



Vantaggi della SR nell'IR



Risoluzione spaziale
(diffraction limited)

Rapporto segnale/rumore

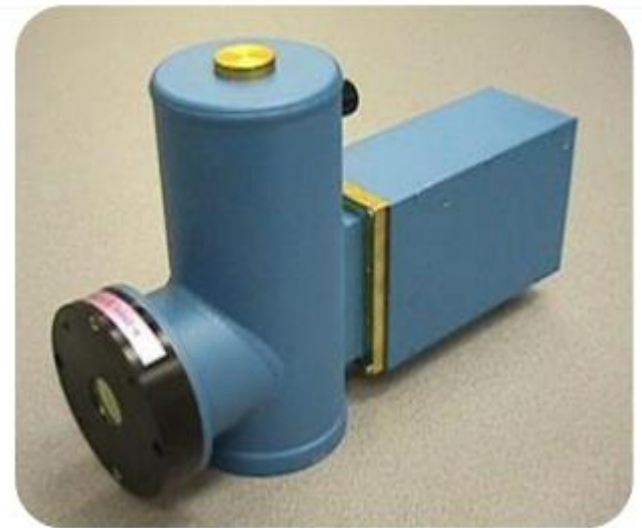
I rivelatori di radiazione IR



Bolometro (lontano IR)

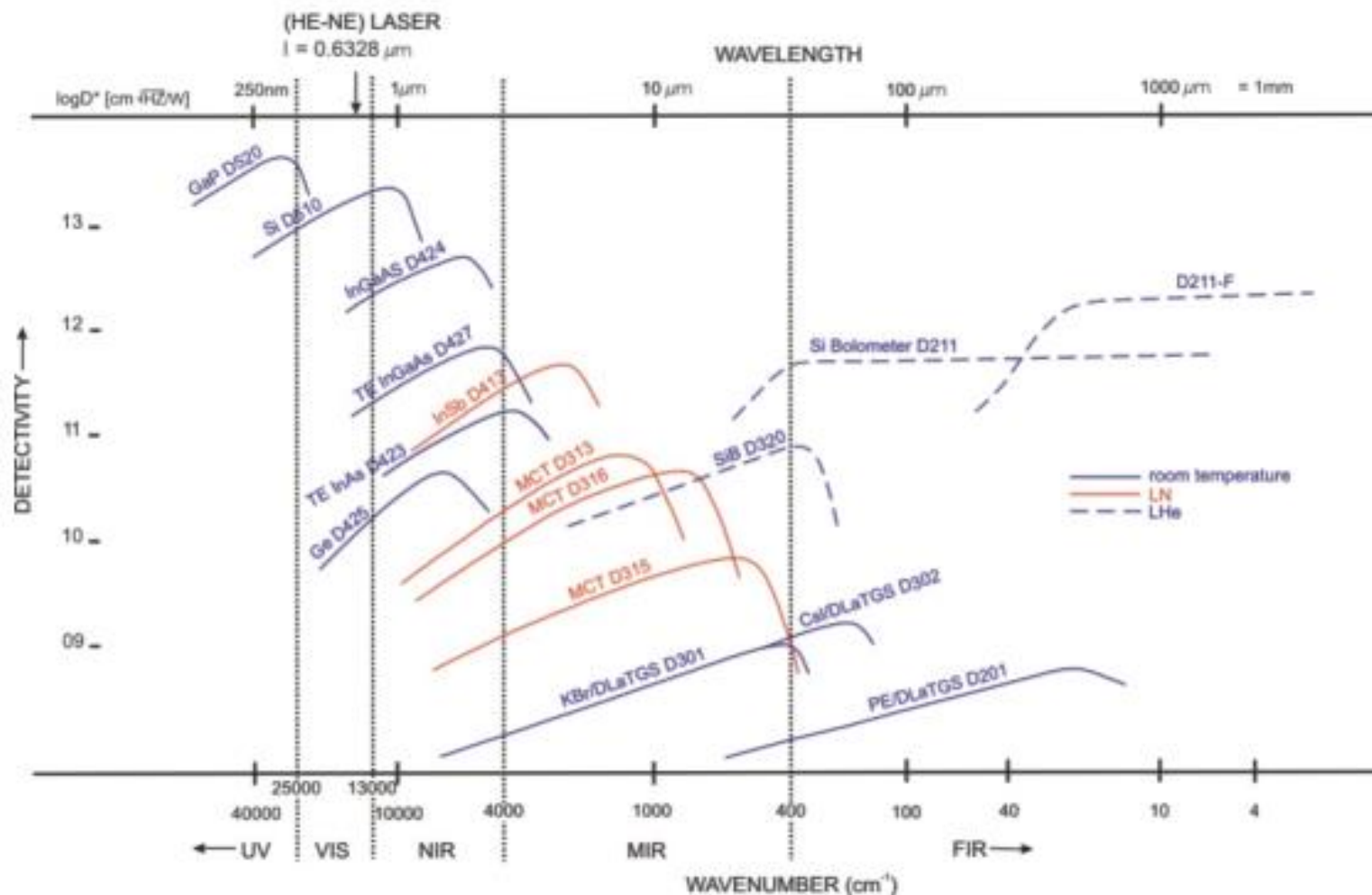


Mercury Cadmium Telluride (MCT)
o piroelettrici (DTGS FIR, MIR)



Focal Plane Array (FPA) 64x64 pixel

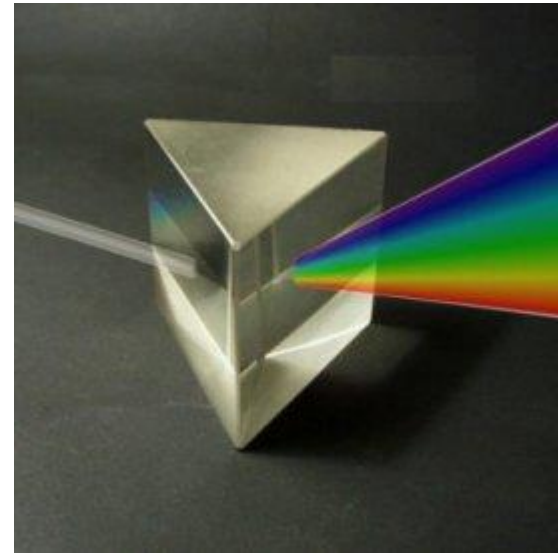
DETECTORS



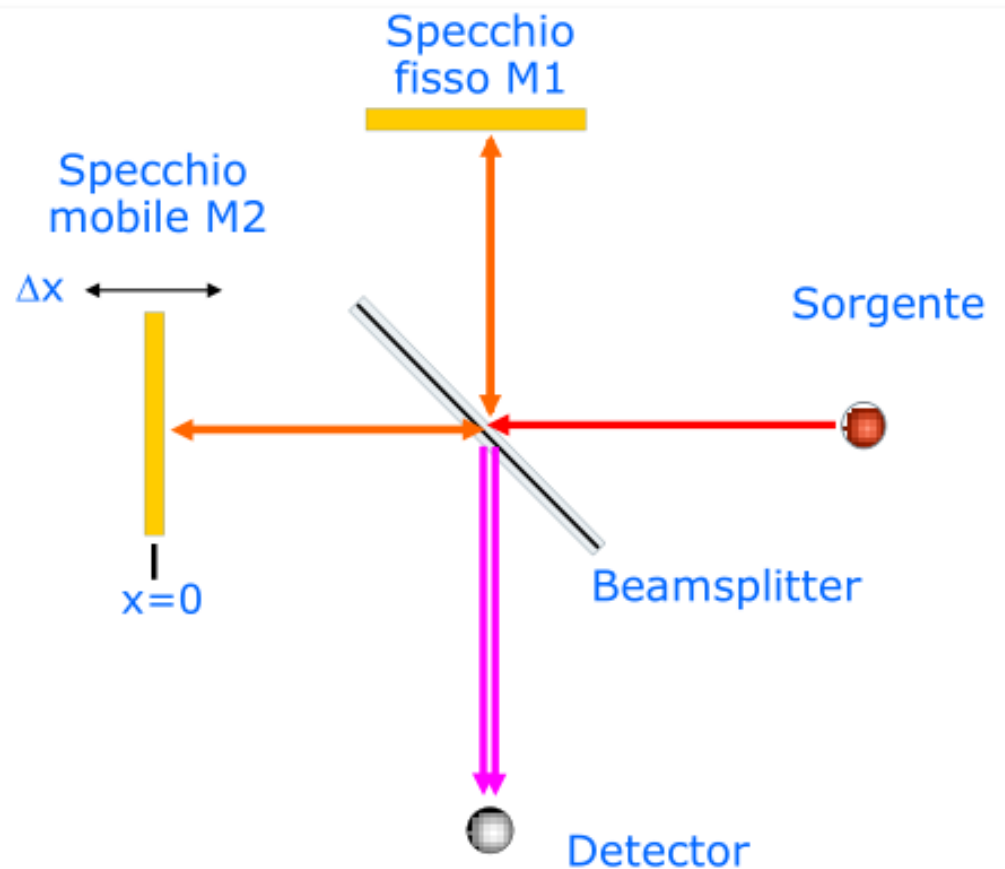
L'interferometro di Michelson

Il cuore di uno spettrometro FT-IR è
l'interferometro

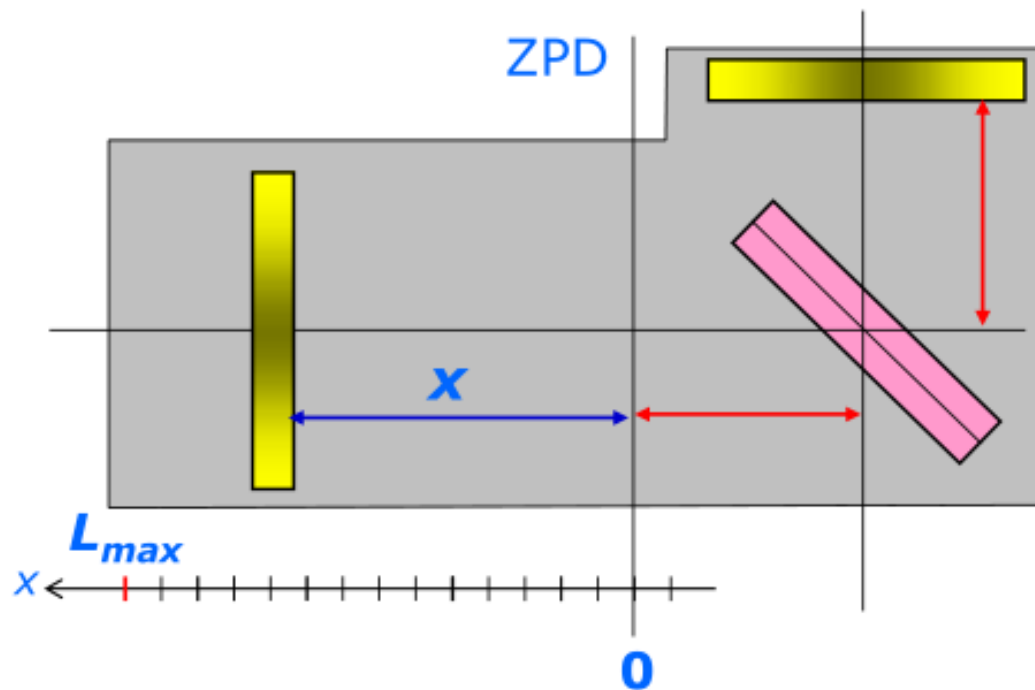
Il suo compito è quello di disperdere le frequenze, affinché siano rivelabili dal rivelatore in maniera distinta. Possiamo affermare che l'interferometro è la versione moderna del reticolo di diffrazione



L'interferometro sfrutta il fenomeno dell'interferenza fra le onde e-m (caso di onda monocromatica da sorgente puntiforme)

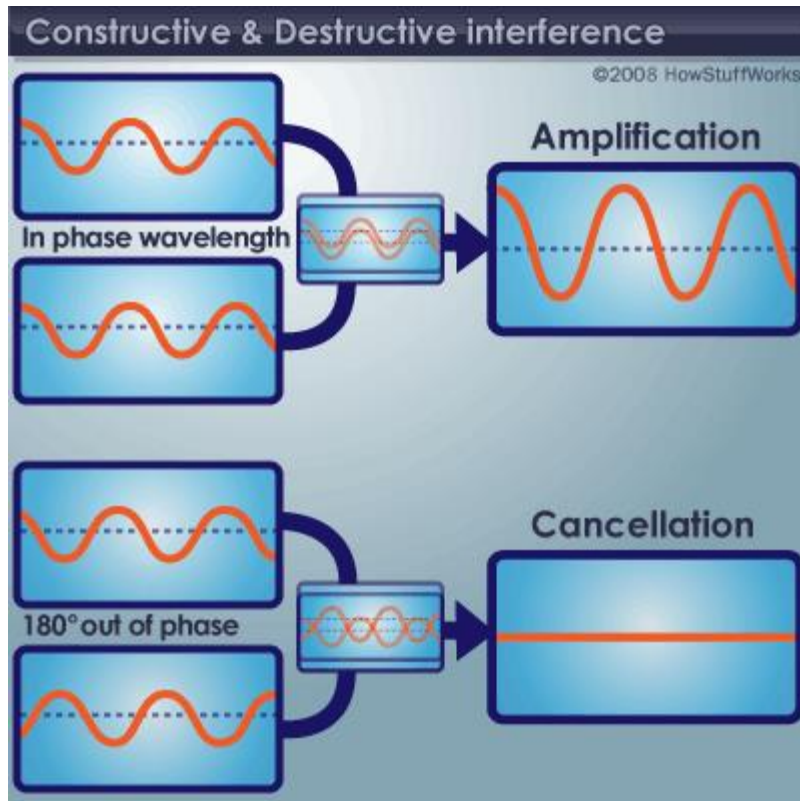


- La figura di interferenza che si forma dipende dalla differenza di cammino ottico (opd) tra i due fasci che interferiscono.



La opd è pari a due volte l'escursione x .
Considerando che lo specchio si muove a velocità costante v , la opd risulta pari a:

$$2x = 2vt$$



$$\text{OPD} = 2n \frac{\lambda}{2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$\text{OPD} = (2n+1) \frac{\lambda}{2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

- I fasci che si ricombinano possono interferire costruttivamente, dando il massimo del segnale, o distruttivamente, dando il minimo del segnale.
- L'interferometro produce quindi una modulazione dell'intensità della radiazione, che dipende dalla velocità con cui si muove lo specchio mobile:

$$I(t) = S(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi \underbrace{2\tilde{\nu}vt}_{\text{Frequenza di modulazione}})$$

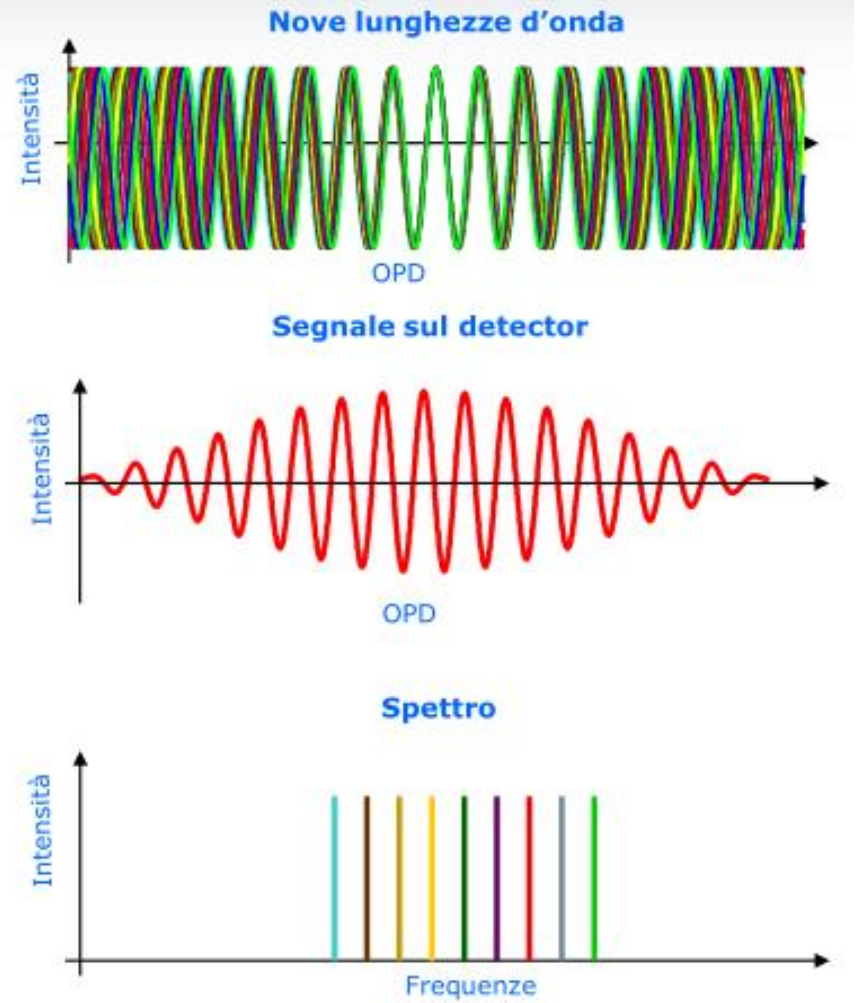
Frequenza di modulazione



- Origine dell'interferogramma:
l'onda monocromatica

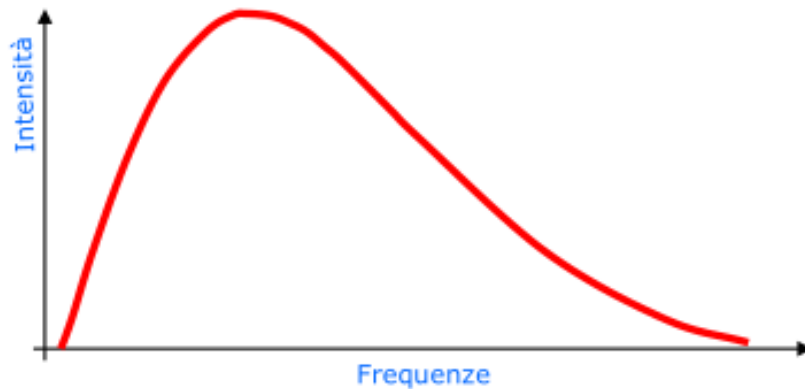


- Origine dell'interferogramma:
onda policromatica a componenti discrete



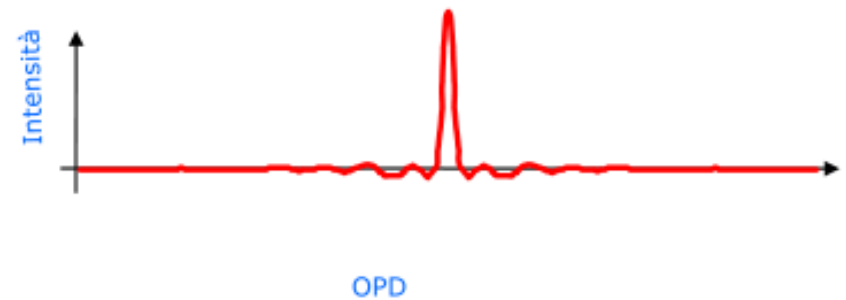
- Origine dell'interferogramma:
sorgenti a spettro esteso

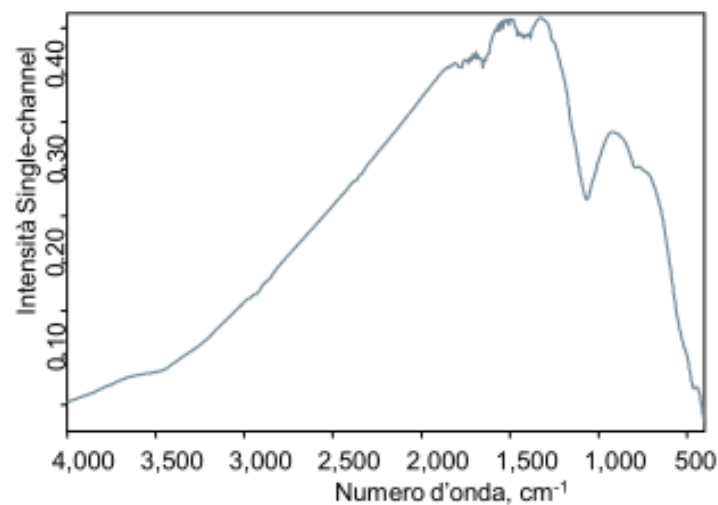
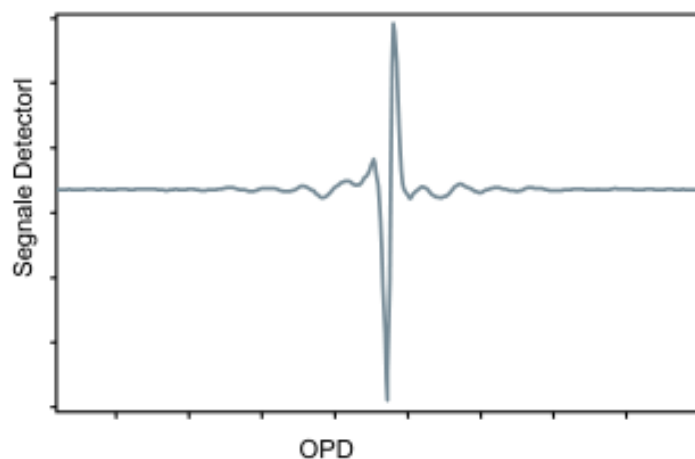
IR-source



Distribuzione di frequenze di una
sorgente di corpo nero

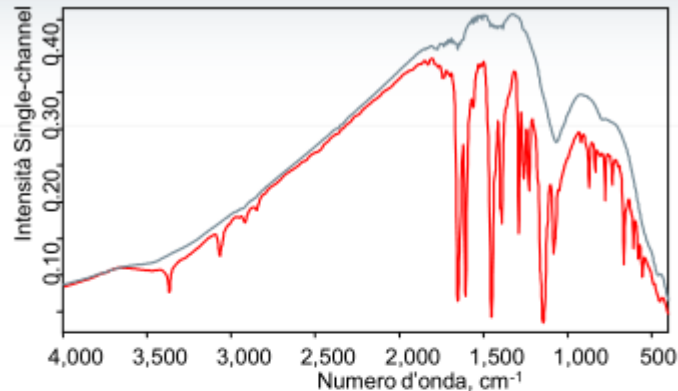
Segnale sul detector



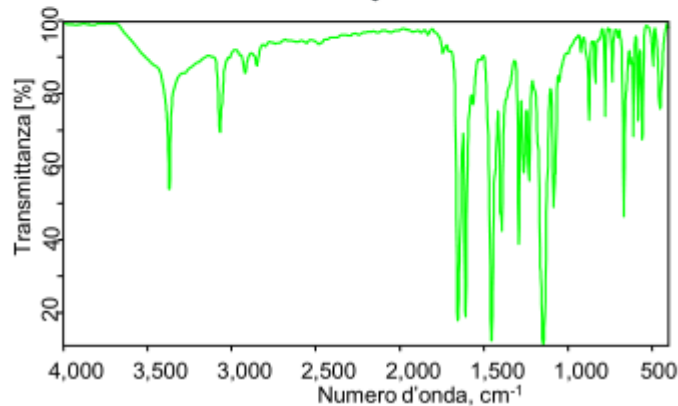


$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{i2\pi\nu x} dx$$

Definizioni operative: lo spettro

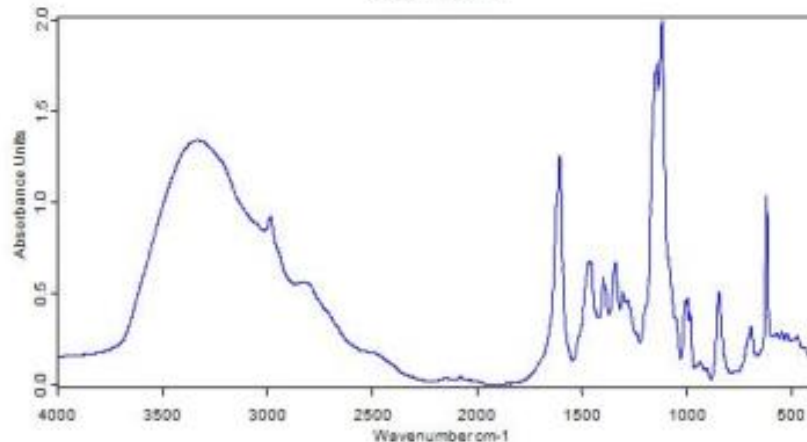
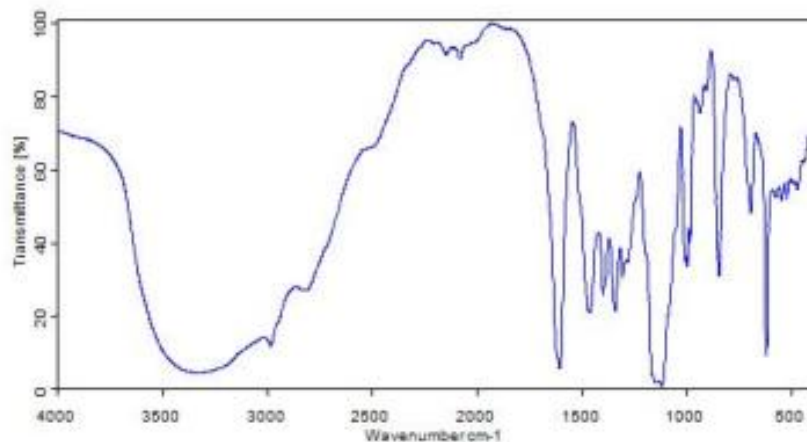


↓
Divisione



- Misura di un interferogramma senza campione e trasformata di Fourier dello stesso: reference single channel RSC
- Misura di un interferogramma con il campione e trasformata di Fourier: sample single channel SSC
- Lo spettro in trasmissione è ottenuto dividendo sample con reference:

$$T(\nu) = \text{SSC}/\text{RSC}$$



Per passare dalla Trasmittanza
(picchi in giù) all'assorbanza
(picchi in su):

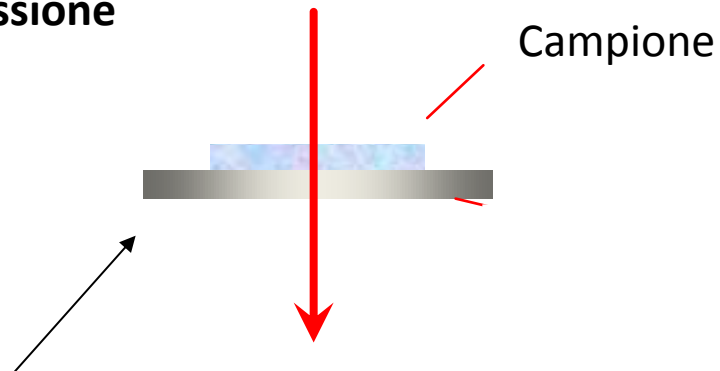
$$A = -\log T$$

N.B. L'assorbanza è una scala
logaritmica per cui tende a
"schiacciare" i picchi ad intensità
bassa

TECNICHE DI CAMPIONAMENTO

- A seconda di come si presenta il campione e di quali caratteristiche si vogliono preservare si possono usare diverse tecniche di misura, sia **distruttive** che **non distruttive**:
- Trasmissione (liquidi, polveri, sezioni sottili)
- Riflessione speculare (cristalli, sezioni lucide)
- Riflettanza diffusa (polveri)
- Attenuated Total Reflection (ATR) (superfici poco riflettenti)

Trasmissione



Il porta campioni può essere un dischetto di KBr o di NaCl

Componente
speculare

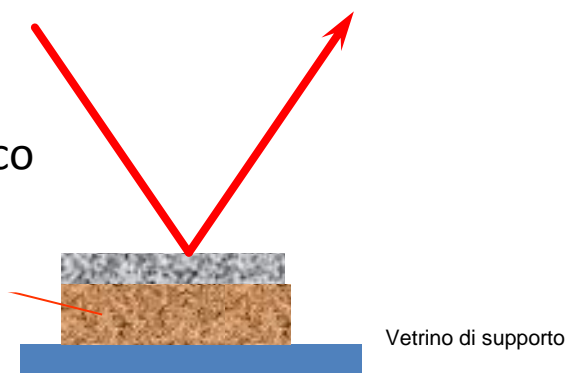
Componente
trasmessa



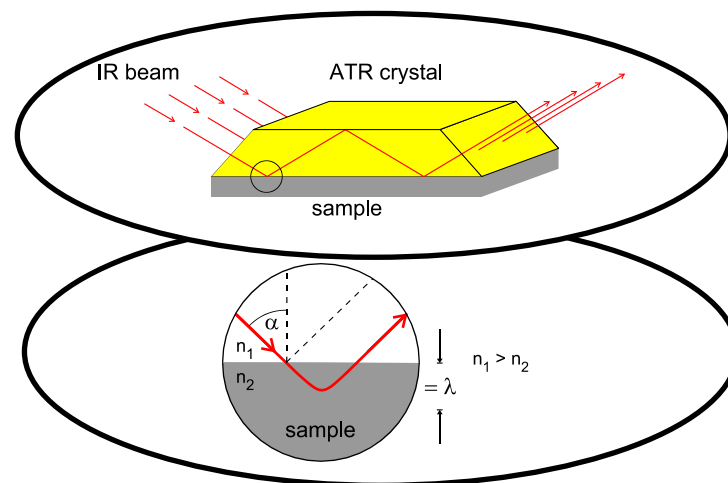
Superficie riflettente (vetro dorato, o lamina metallica)

Riflessione

**Campione opaco
all'IR**



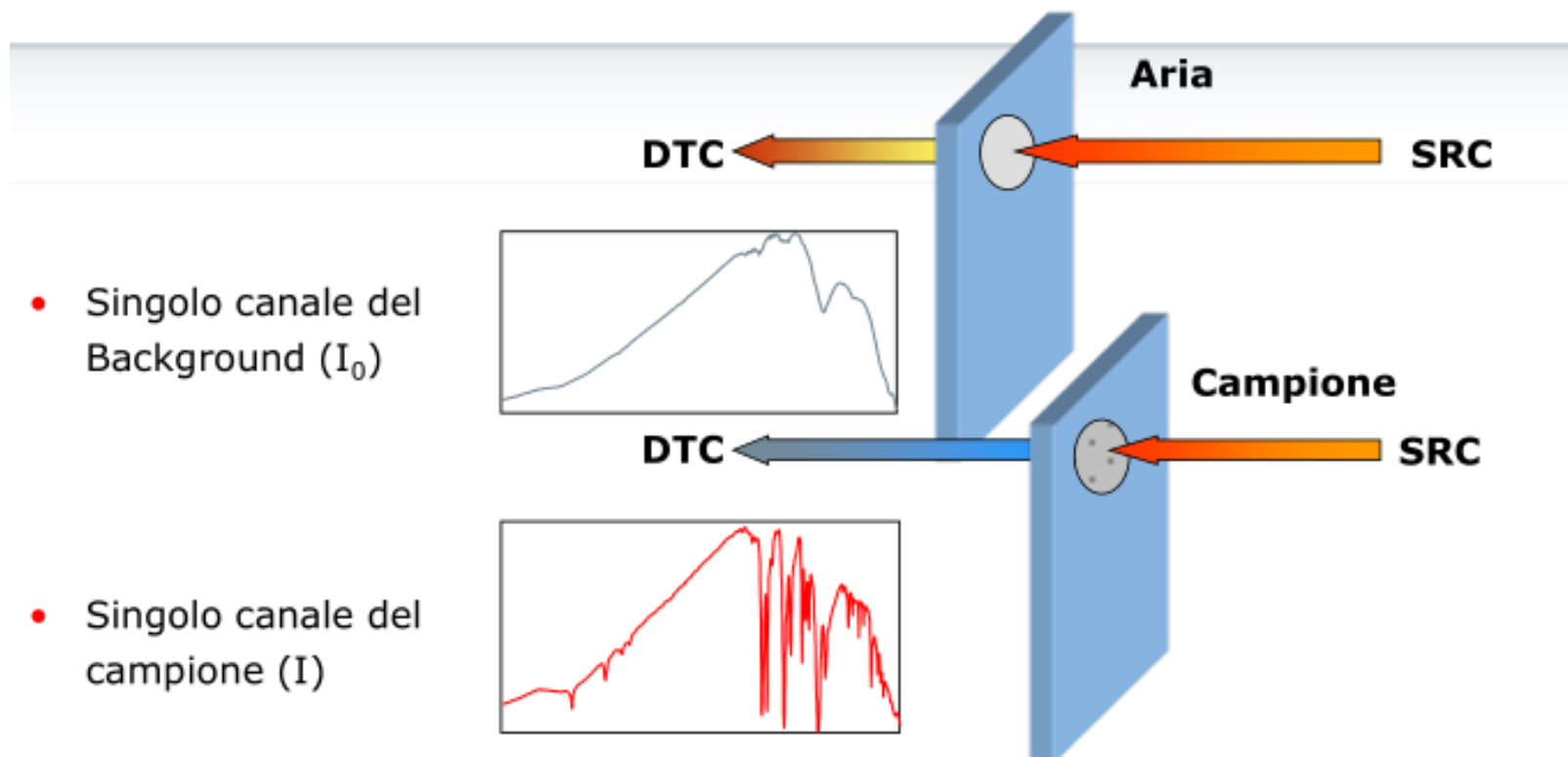
Attenuated Total Reflection (ATR)



Trasmissione polvere in pasticche di KBr

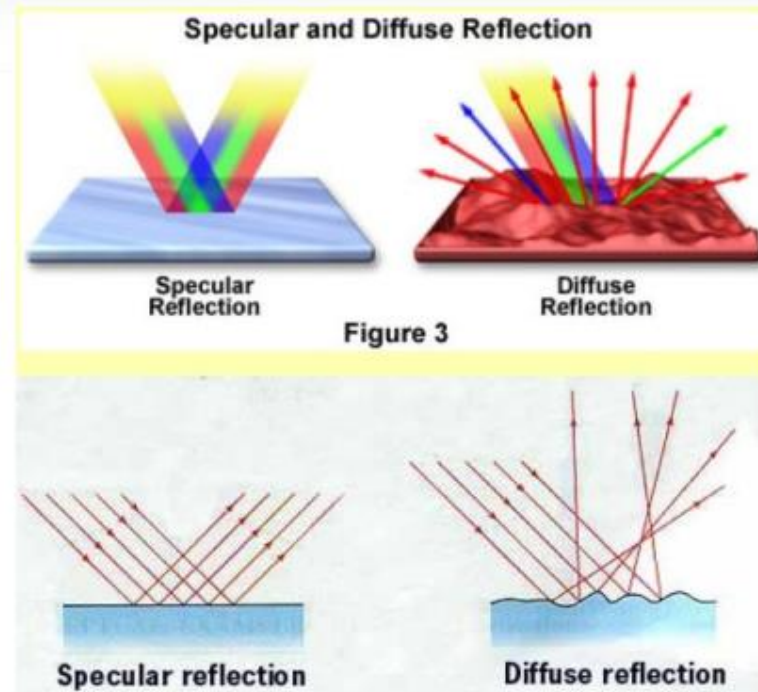


- Invasiva ☹️
- Distruttiva ☹️
- Laboriosa ☹️
- Molto precisa (misura assoluta) 😊
- Creazione di spettri di riferimento 😊



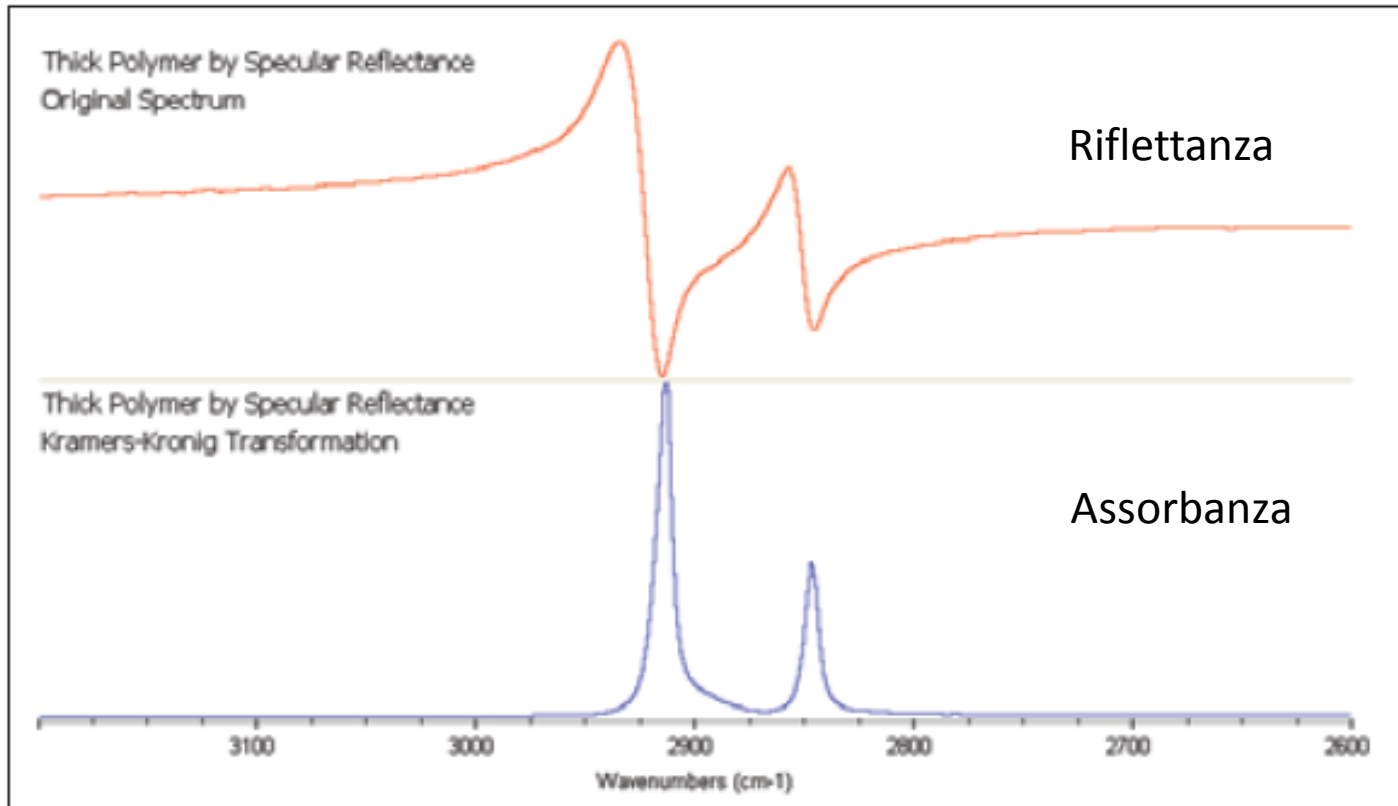
$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

La spettroscopia in riflessione



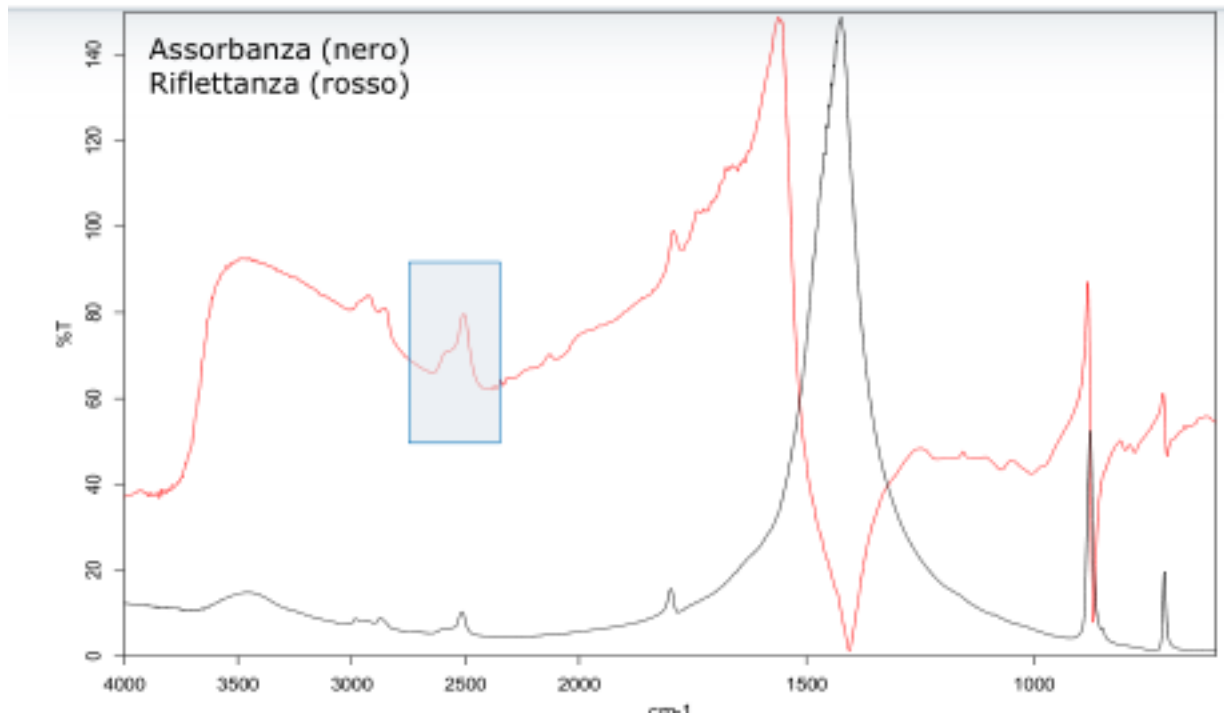
Necessita di una preparativa lunga (lucidatura)
Si possono misurare campioni spessi





- Nei campioni di manufatti artistici, si osservano molto spesso entrambe le componenti (speculare e diffusa) e non è possibile separarle.

Esempi: il Carbonato di Calcio
Assorbanza e Riflettanza (Calcite)



- Veloce 😊
- Non invasivo 😊
- (semi)distruttivo 😞

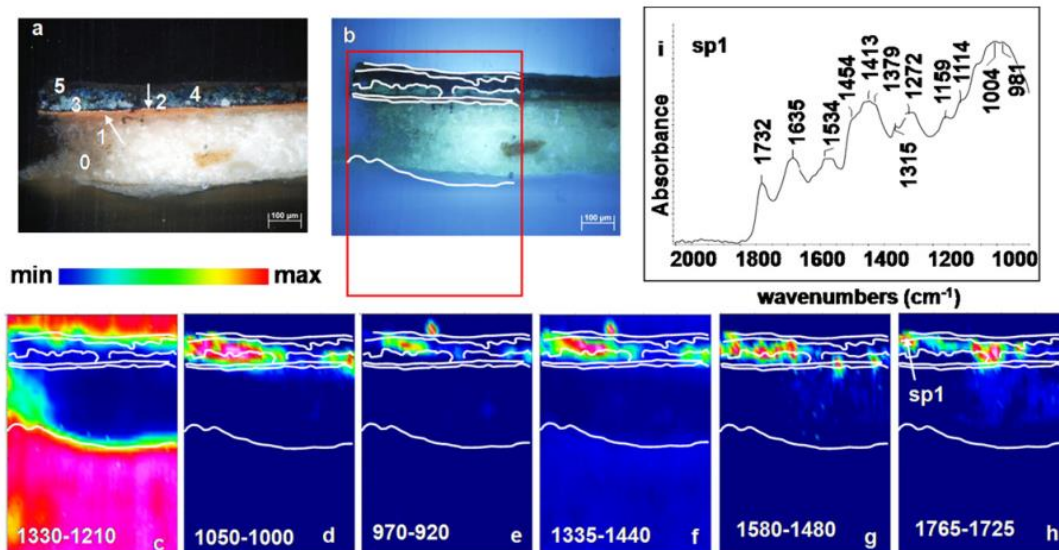
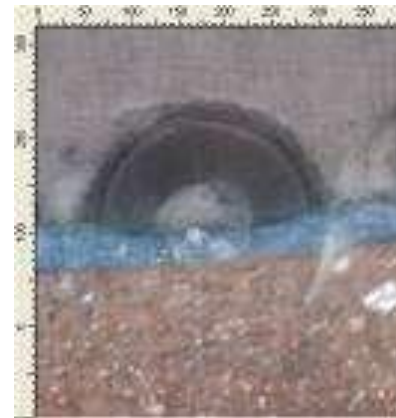


Fig. 2. Detail of a cross-section from the polychrome sculpture (Fe2): (a) visible microscopic image; (b) image of sample under ultraviolet light; (c) FT-IR image created by plotting the integrated absorbance of the embedding resin band between 1330 and 1200 cm^{-1} ; (d) FT-IR image showing the distribution of the silicate integrated absorbance between 1050 and 1000 cm^{-1} ; (e) FT-IR image showing the distribution of the azurite integrated absorbance between 970 and 920 cm^{-1} ; (f) FT-IR image showing the distribution of the carbonate integrated absorbance between 1335 and 1440 cm^{-1} ; (g) FT-IR image showing the distribution of the amide II integrated absorbance between 1580 and 1480 cm^{-1} ; (h) FT-IR image showing the distribution of the triglycerides integrated absorbance between 1765 and 1725 cm^{-1} ; (i) FT-IR spectrum extracted from the right area of h, marked sp1. The size of the FT-IR images is 700 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. The figure is available in colour in the online version via Science Direct.

Il Microscopio IR

Il microscopio IR è un condensatore di radiazione IR con caratteristiche peculiari .

La sorgente del Microscopio (che di solito contiene uno o più rivelatori) è lo spettrometro FT-IR.

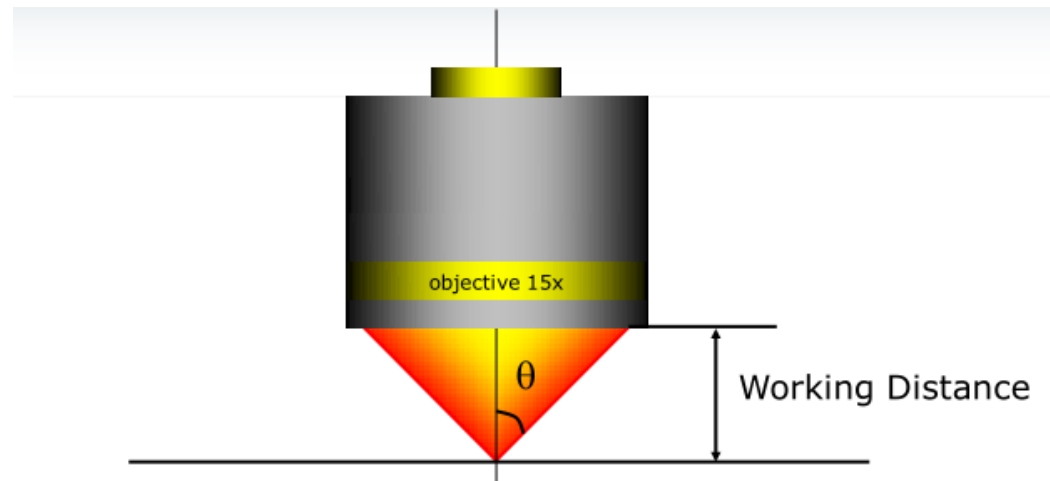
In casi particolari anche la sorgente può essere integrata nel corpo del microscopio



Perchè usare un microscopio IR?

- Vedere campioni piccoli (dimensioni lineari <1mm) per poterli misurare, eliminando problemi di allineamento del campione stesso
- Avere la possibilità di analizzare campioni altamente disomogenei con elevate risoluzioni spaziali
- Avere un sistema flessibile che permetta di lavorare in trasmissione e riflessione (speculare, ATR e grazing angle), anche sullo stesso campione
- Possibilità di generare delle immagini (chimiche) da sovrapporre all'immagine visibile

Un microscopio ottico però **non** è utilizzabile come microscopio IR: le lenti di cui è fatto il microscopio assorbono la luce IR. Un microscopio IR, quindi, può essere realizzato **solo** utilizzando ottiche a specchi.



$$NA = n \cdot \sin 2\theta$$

Apertura numerica

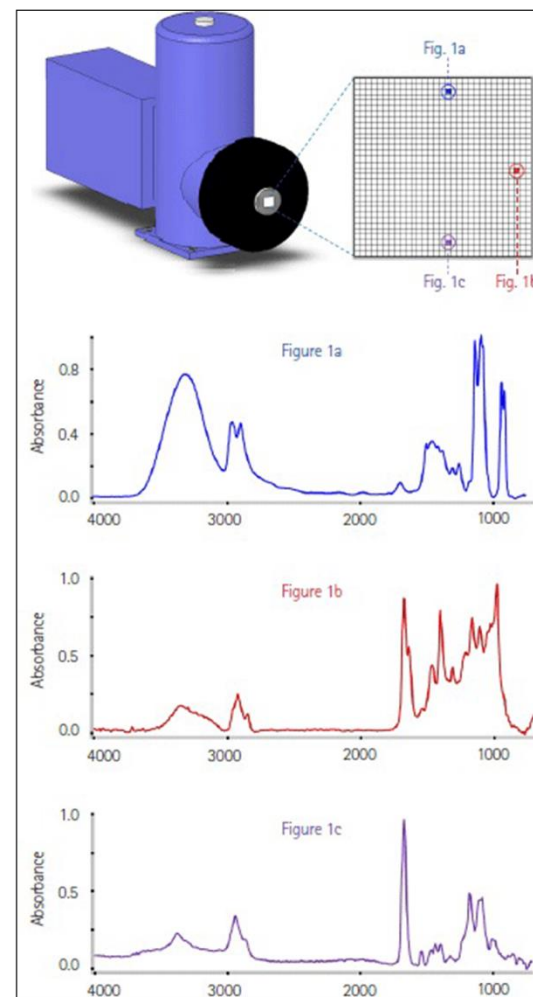
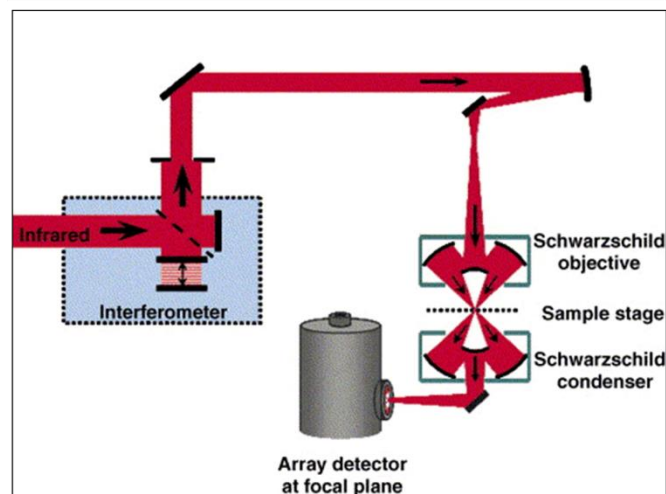
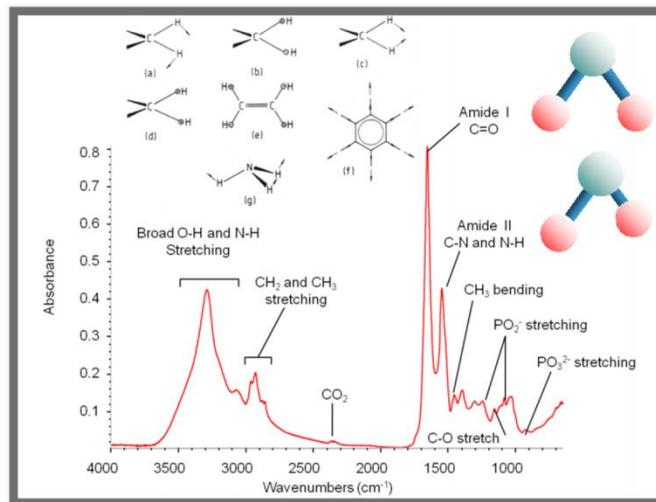
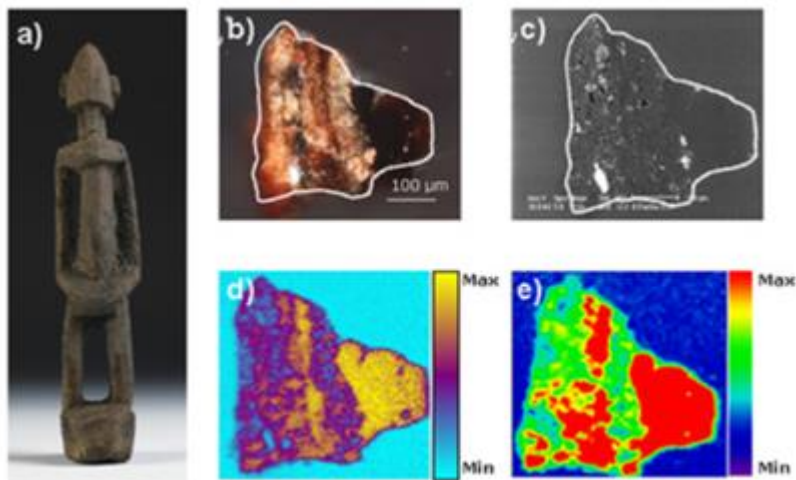


Figura 2: (a) Lo spettro IR di un composto organico mostra gli assorbimenti dovuti alle vibrazioni molecolari. (b) Schema ottico del microscopio IR accoppiato allo spettrometro ed al detector FPA. (c) Schema di funzionamento di un detector FPA.

L'imaging infrarosso



Study of the patina sample from a Dogon statuette:

- a) Photograph of the object, Quai Branly Museum, inventory no 71.1935.105.169, (copyright C2RMF, D. Vigears);
- b) Dark field microscopic view of the cross-section of the sample;
- c) Backscattered electron micrograph;
- d) ToF-SIMS image of protein fragment ions;
- e) SR-μFTIR image of proteins.

Vincent Mazel et al, (2007).

Analytical Chemistry. DOI : 10.1021/ac070993k

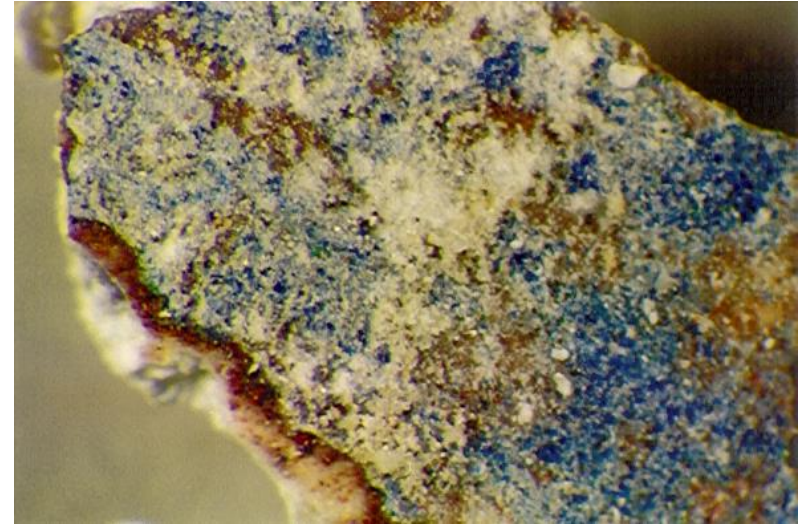
L'obiettivo del mapping e dell'imaging è quello di generare un'immagine (chiamata immagine chimica) contenente solo informazioni spettrali (IR o Raman), che si può sovrapporre all'immagine visibile.

A seconda del rivelatore utilizzato, è possibile ottenere un'immagine chimica:

- Punto per punto (raster scan, mapping)
- In una singola scansione (usando rivelatori Focal Plane Array, imaging)

APPLICAZIONI ALLO STUDIO DI SEZIONI STRATIGRAFICHE

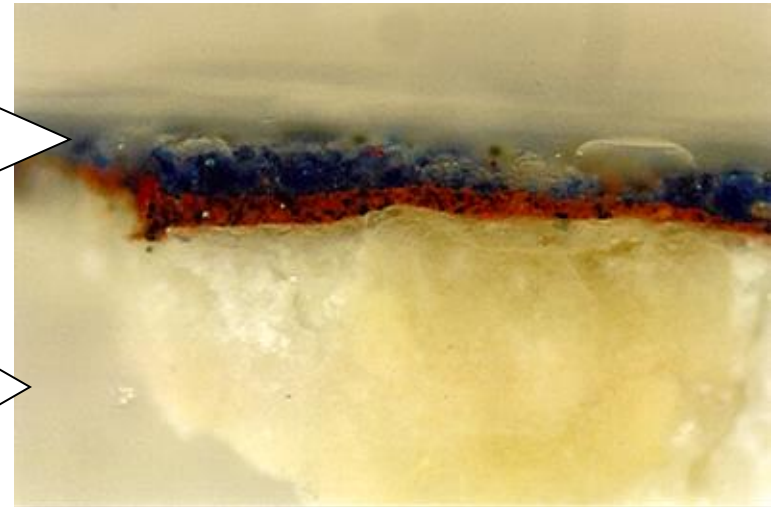
STESURE PITTORICHE:



Pigmenti
Leganti

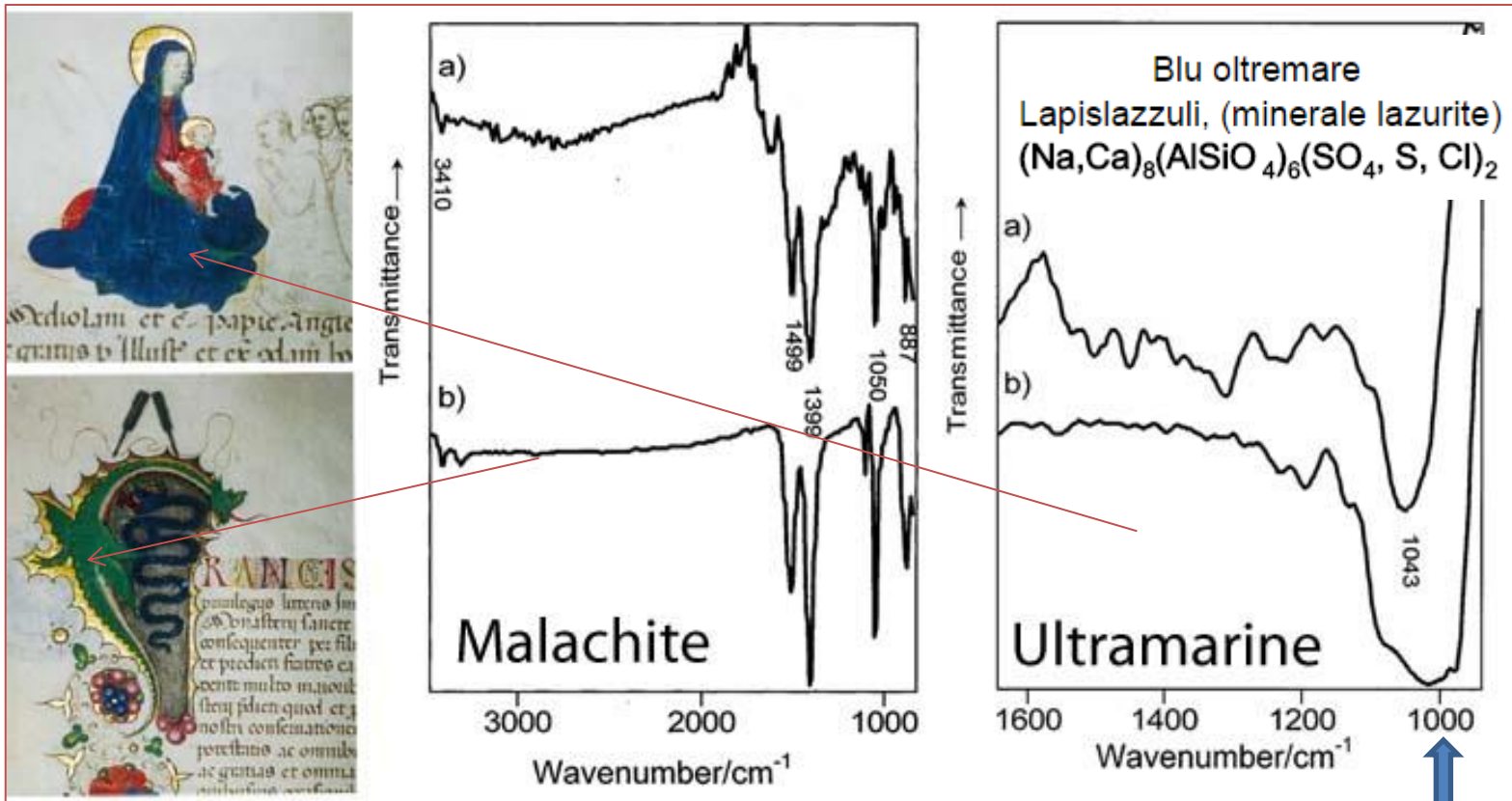
Strato pittorico

Supporto



Studio dei pigmenti

Non tutti i blu sono uguali...



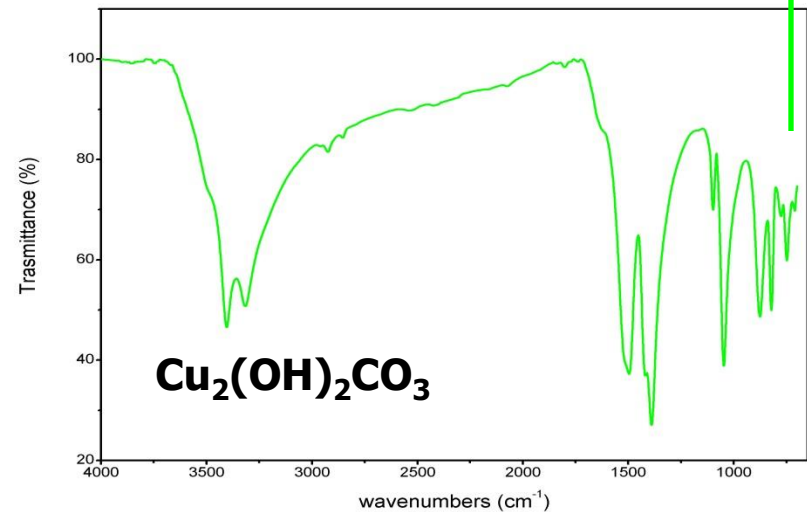
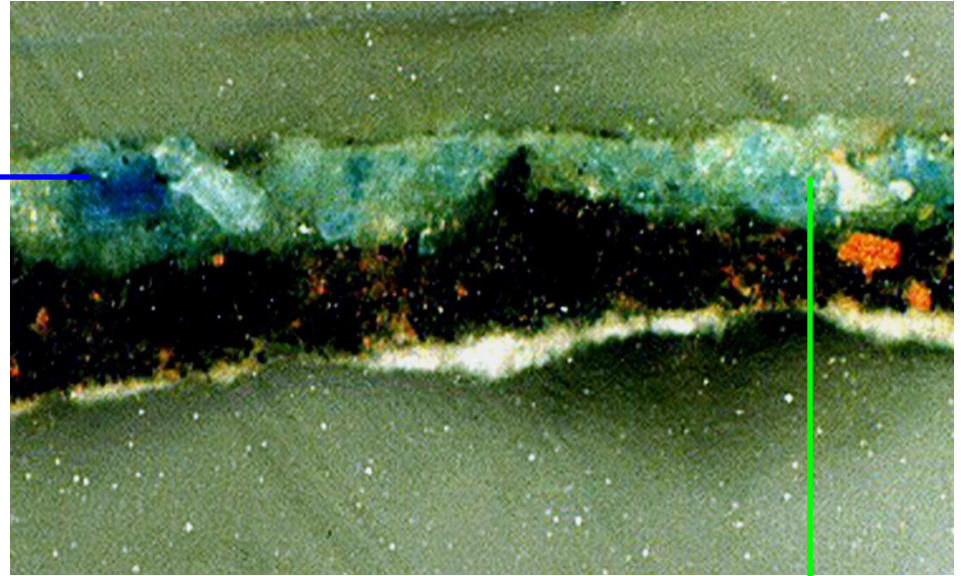
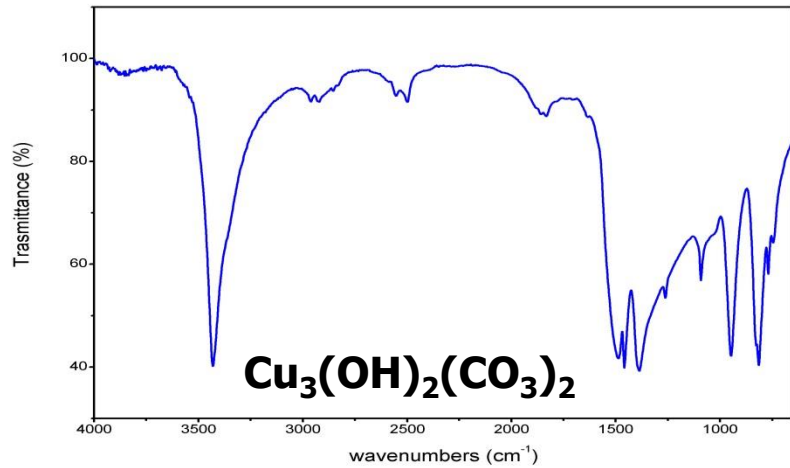
Malachite : $\text{CuCO}_3 \times 2\text{Cu(OH)}_2$,

Azzurrite : $2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu(OH)}_2$,

SO₄

"Concessione di Francesco Sforza alla Certosa di Pavia", 1450, Archivi di Stato, Milano.

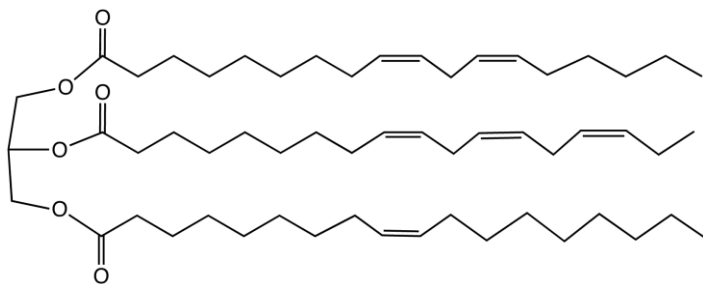
Frammento di Stesura Pittorica: Azzurrite degradata a Malachite



Riconoscere il legante con la spettroscopia IR

L'olio di lino è un olio essicante, il che significa che indurisce per esposizione all'aria. E' una miscela di vari *trigliceridi* che differiscono in termini di componenti degli acidi grassi. Per l'olio di semi di lino, i trigliceridi derivano principalmente dai seguenti acidi grassi:

- Gli acidi saturi acido palmitico (circa 7%) e acido stearico (3,4-4,6%),
- l'acido monoinsaturo acido oleico (18,5-22,6%),
- l'acido doppiamente insaturo acido linoleico (14,2-17%),
- l'acido triplamente insaturo α -linolenico (51,9-55,2%).



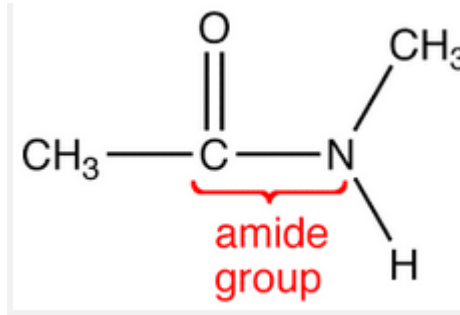
Trigliceridi (olio di lino)

Avendo un alto contenuto di esteri insaturi, l'olio di lino è particolarmente sensibile alle reazioni di polimerizzazione in seguito all'esposizione ad ossigeno in aria. Il risultato è l'irrigidimento del materiale, che dà l'apparenza di "asciugare".

Rosso d'uovo

Il rosso d'uovo contiene **trigliceridi** come l'olio di lino.

Ma inoltre contiene **proteine**, che a loro volta contengono aminoacidi. I gruppi funzionali degli aminoacidi si riconoscono da alcune righe caratteristiche nei loro spettri IR, dovuti al gruppo **ammidico**.



C=O 1680-1630 cm⁻¹

N-H 3350 and 3180 cm⁻¹.

N-H bending 1640-1550 cm⁻¹

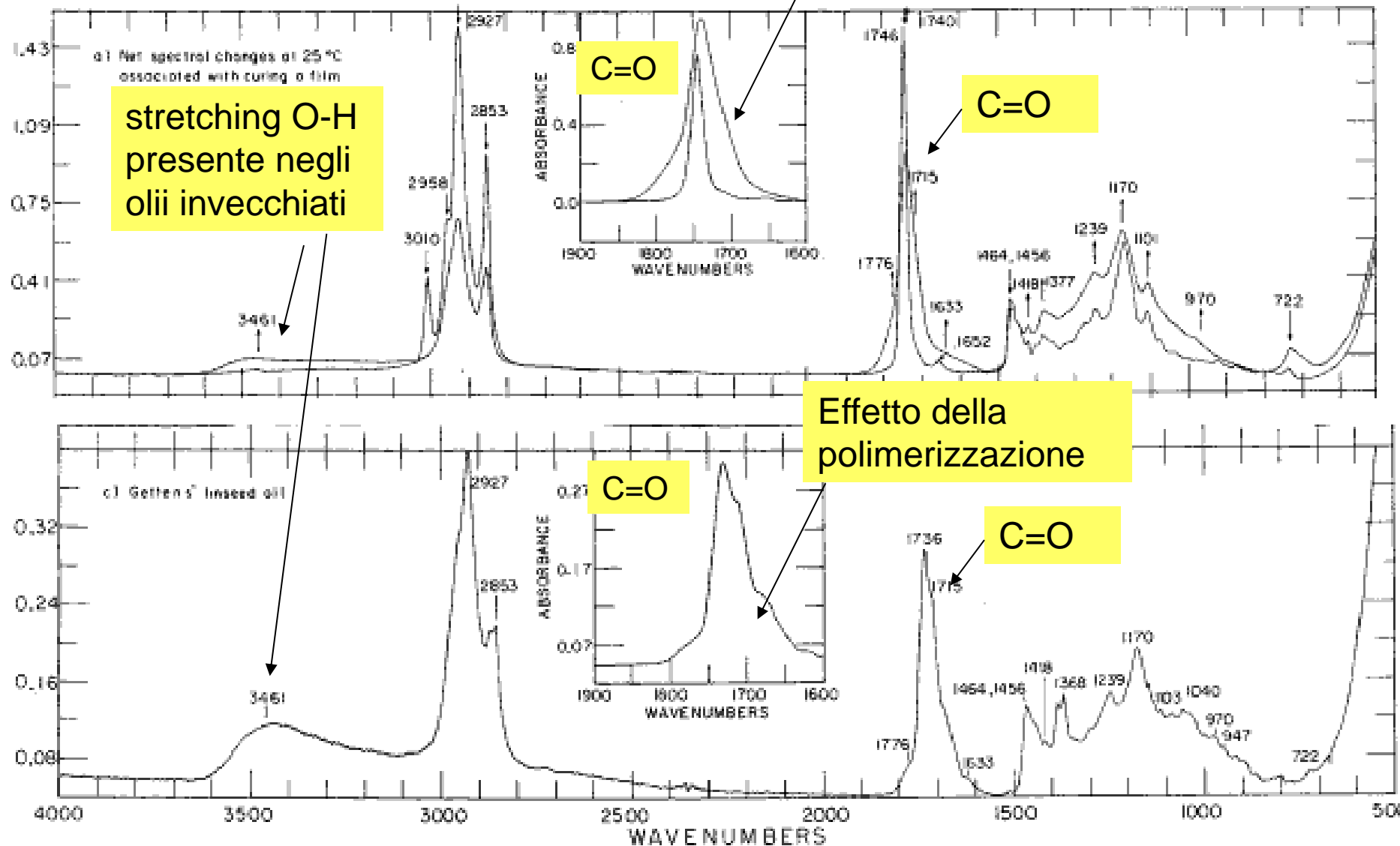
In alto: fresco e invecchiato.

OLIO di LINO

In basso: vecchio di 80 anni

Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy

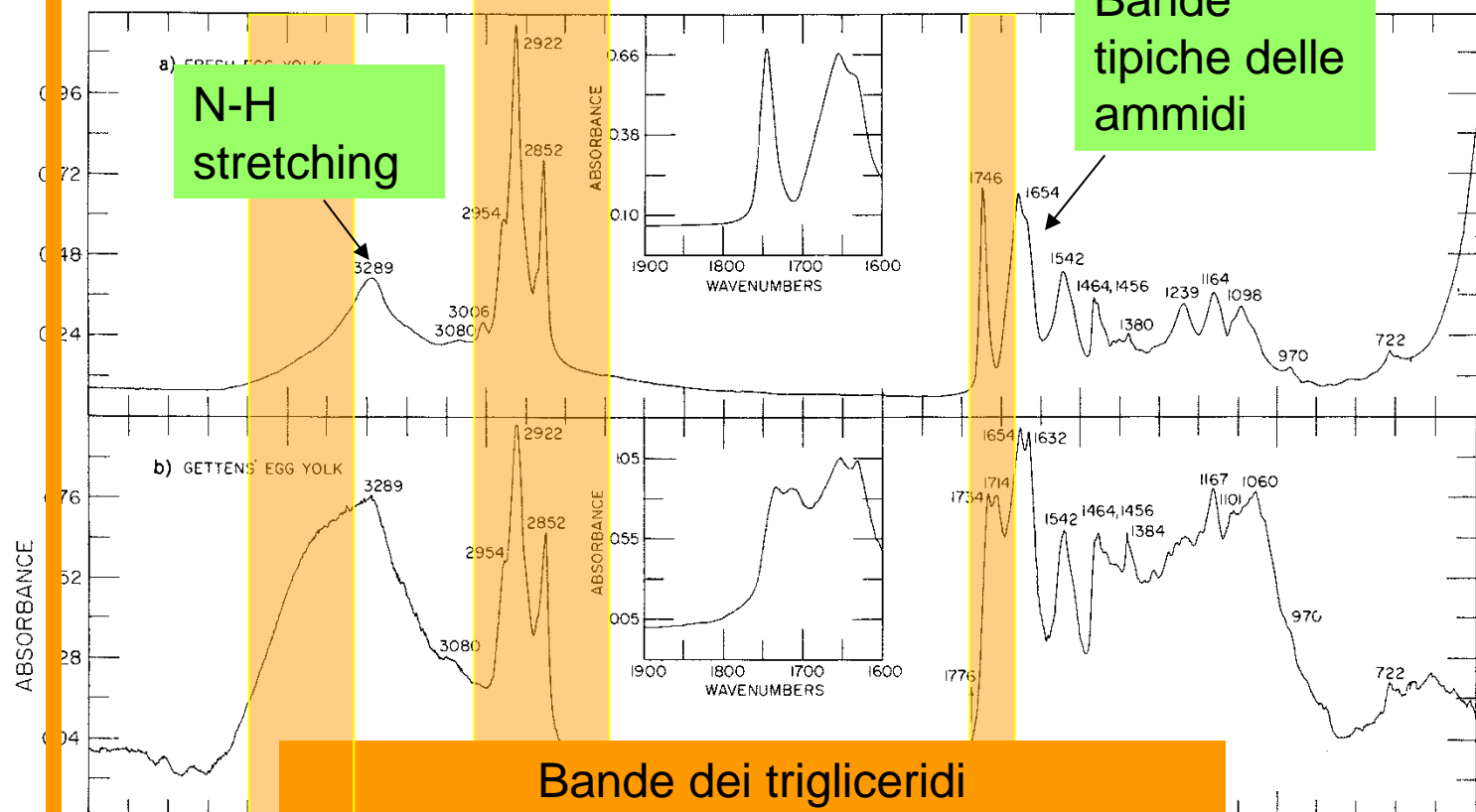
Banda del C=O con
forma caratteristica degli
oli invecchiati (effetto
della polimerizzazione)



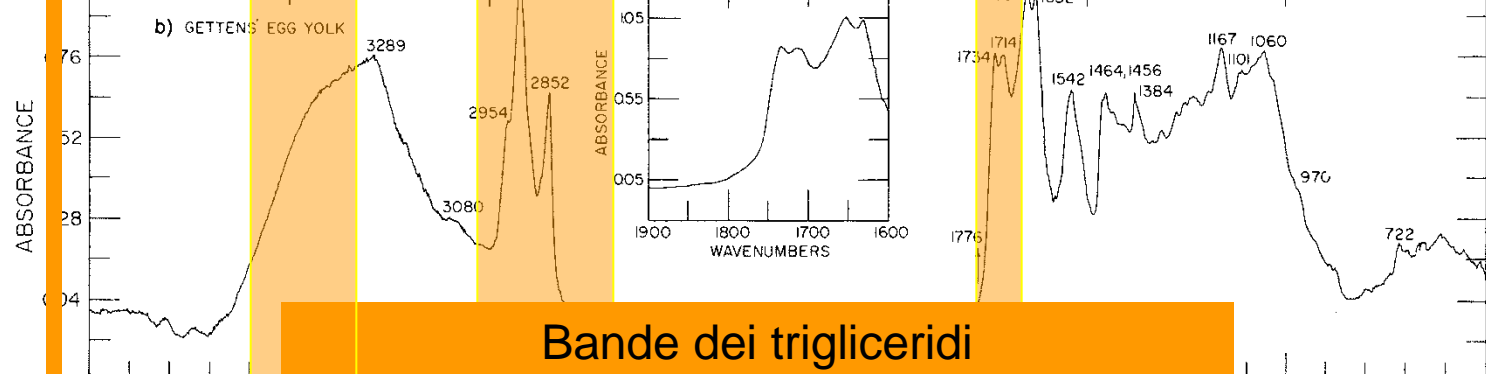
N-H stretching

Bande tipiche delle ammidi

Rosso d'uovo fresco

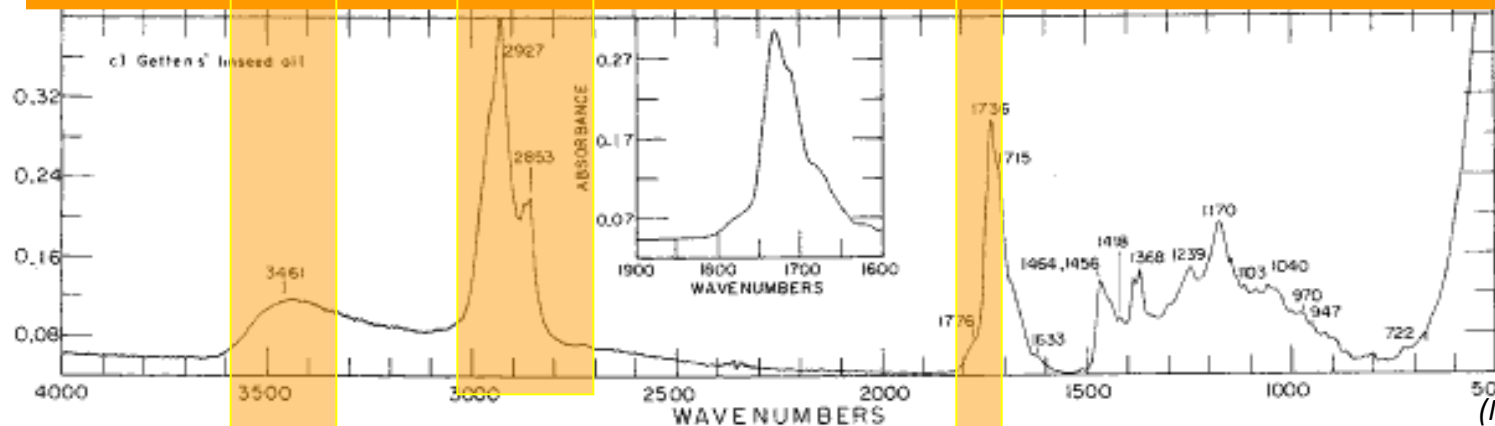


Rosso d'uovo invecchiato




Bande dei trigliceridi

Olio di lino per confronto



Grazie!



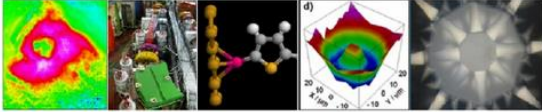
DAFNE-LIGHT

INFN-LNF Synchrotron Radiation Facility

INFN LNF DAFNE Storage Ring DAFNE-Light

Menu

- Home
- Beamlines
- Organization
- Secretariat
- Technical Staff
- General publications
- Highlights
- DAFNE storage ring parameters
- DAFNE status
- How to apply



DAFNE-Light

DAFNE-Light is the Synchrotron Radiation Facility at the Laboratori Nazionali di Frascati (LNF).

Three beamlines are operational using, in parasitic and dedicated mode, the intense photon emission of DAFNE, a 0.51 GeV storage ring with a routinely circulating electron current higher than 1 Ampere. Two of these beamlines (DXR1 and DXR2) have one of the DAFNE wiggler magnets as synchrotron radiation source, while the third beamline (SINBAD-IR) collects the radiation from a bending magnet. New XUV bending magnet beamlines are nowadays under construction.

The beamlines DXR1 and SINBAD-IR are open to external users.

Copyright © 2013 Dafne_Light. All Rights Reserved.
Joomla! is Free Software released under the GNU/GPL License.

Login


Username

Password

- [Forgot your password?](#)
- [Forgot your username?](#)
- [Create an account](#)

Who is online

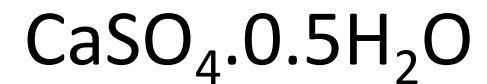
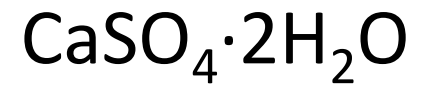
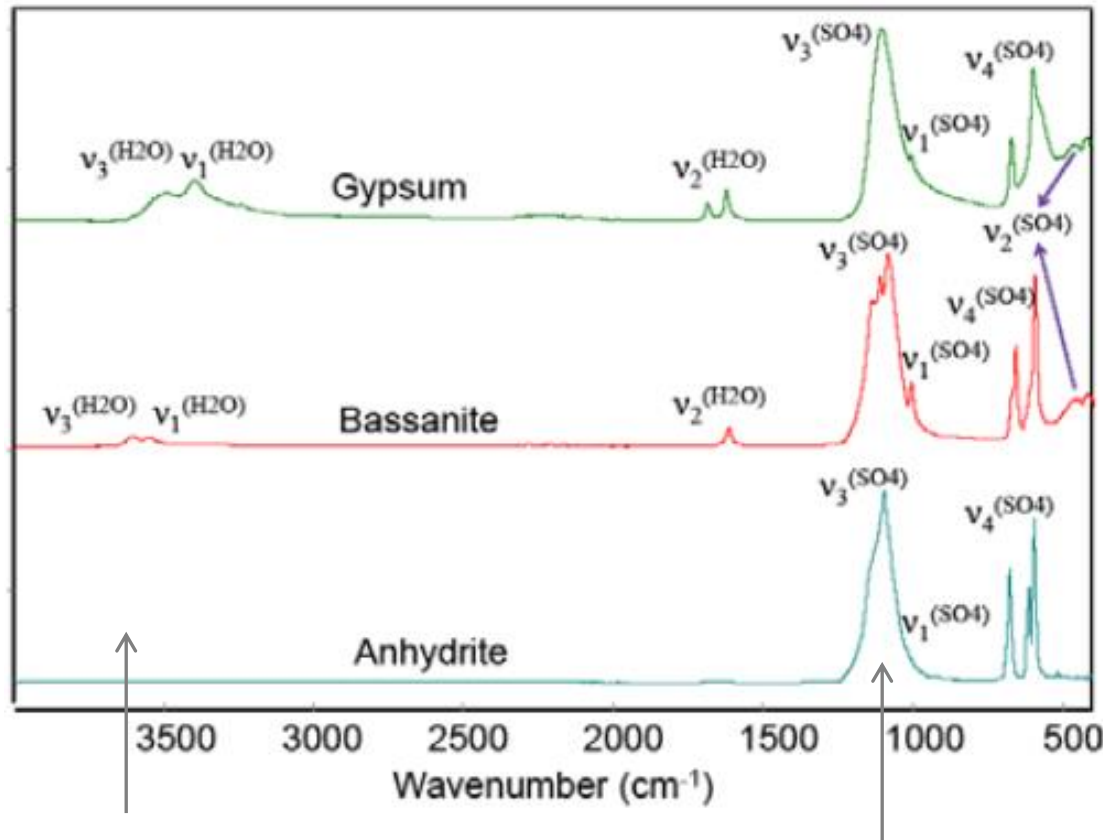
We have 1 guest online

 Feed Entries

Powered by Joomla!, valid XHTML and CSS.

https://web2.infn.it/Dafne_Light/
cestelli@Inf.infn.it

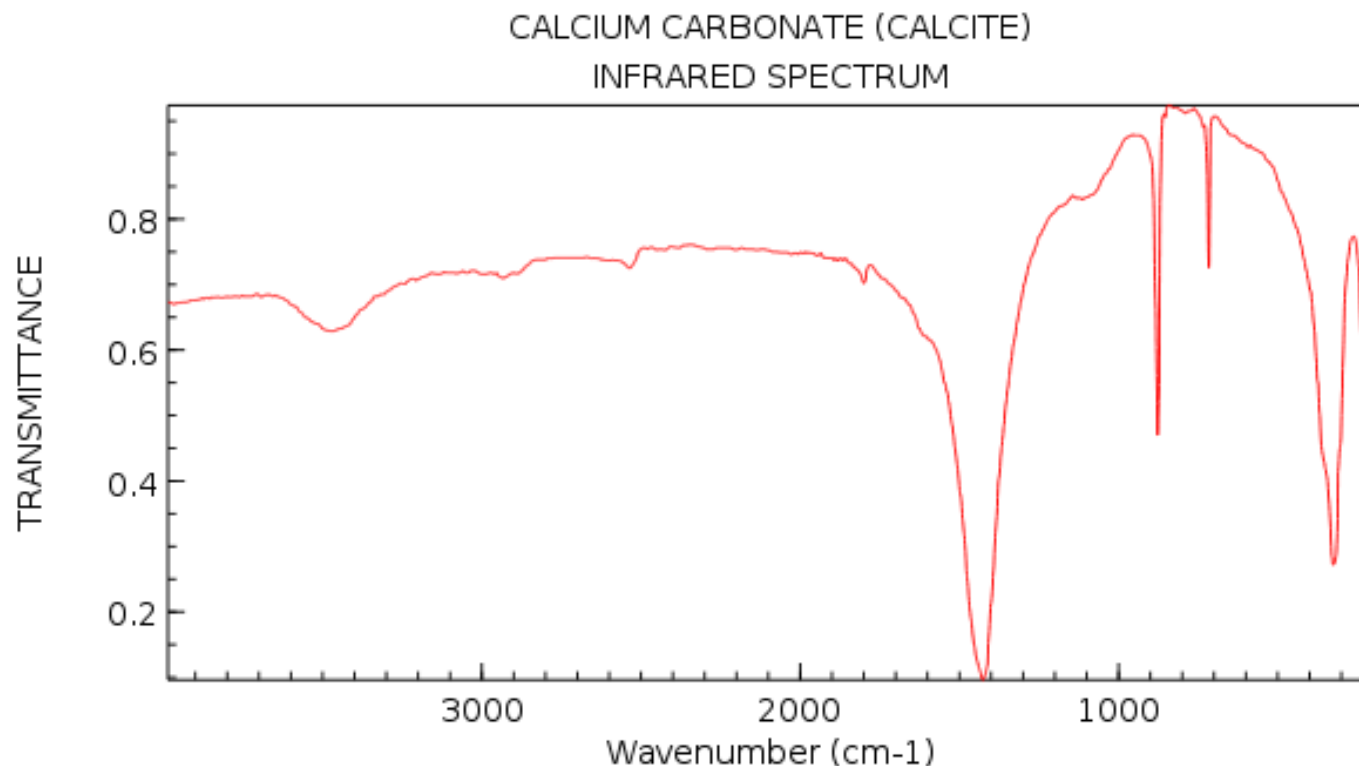
Un esempio: spettro ATR del gesso



Presenza dell'acqua:
Stretching simmetrico
ed antisimmetrico H₂O

v₃ Stretching antisimmetrico del tetraedro SO₄
v₁ Stretching simmetrico del tetraedro SO₄

Spettro del carbonato di calcio (calcite)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)