

# 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



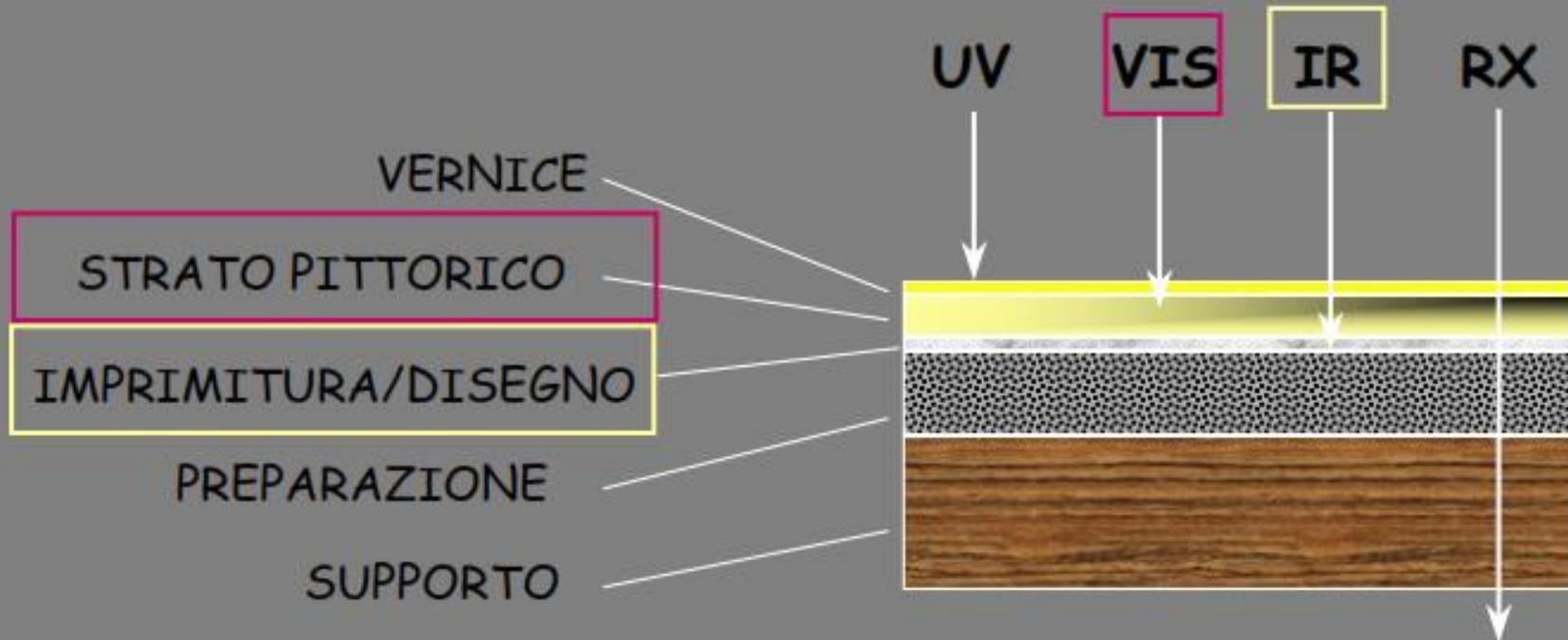
Riflettografia a colori

Fluorescenza UV

Riflettografia IR

Radiografia a raggi X

# Diagnostica spettroscopica di un dipinto: tecniche di immagine



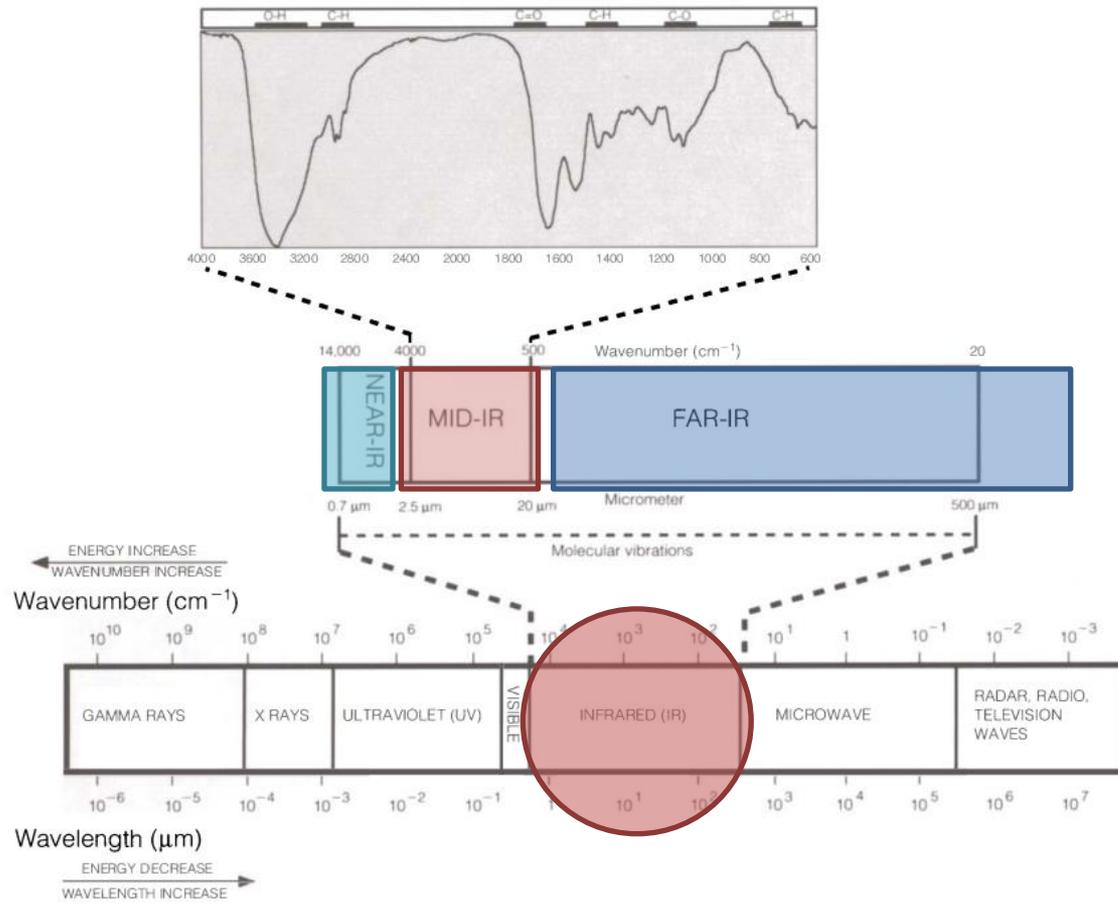
E' la conversione in immagini fotografiche visibili, di interazioni della superficie con radiazioni elettromagnetiche non rivelabili all'occhio umano

# Le tecniche di analisi per i beni culturali

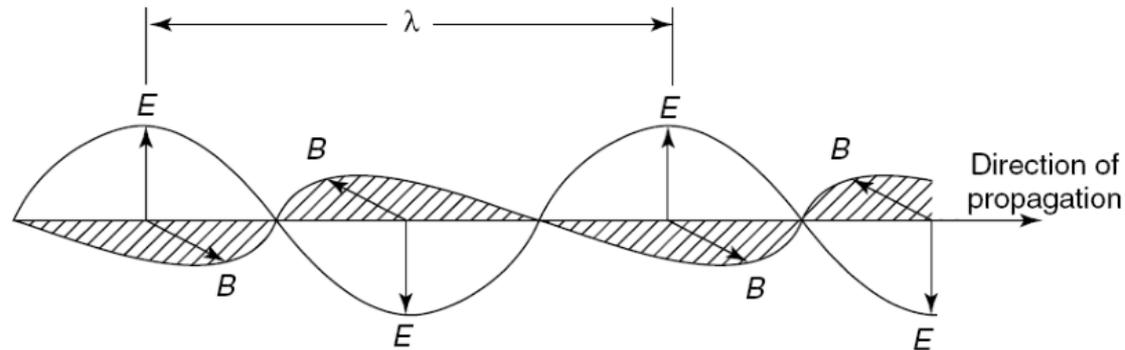
- Dal punto di vista analitico lo studio delle opere d'arte segue due grandi filoni: da una parte le indagini **non-invasive**, che permettono di indagare le opere a diversi livelli di approfondimento senza intaccarne l'integrità fisica. Tra queste si inseriscono le analisi per immagini quali la **radiografie**, 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

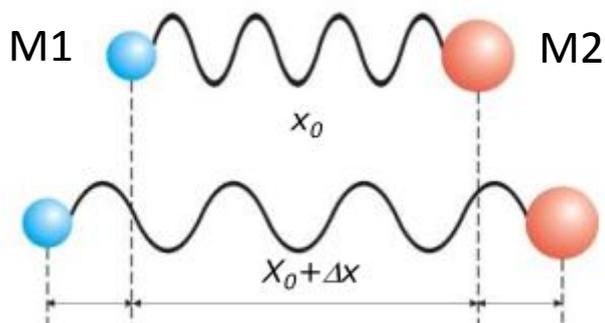


- Lunghezza d'onda  $\lambda$  (si misura in  $\mu\text{m}$ )
- La frequenza  $\nu$  (misurata in **Hz**:  $\nu=c/\lambda$ )
- L'energia dell'onda  $E$  (misurata in **eV**:  $E=h\nu$ )
- Il numero d'onda (wavenumber)  $\tilde{\nu}$  (misurato in  **$\text{cm}^{-1}$** )

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

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.

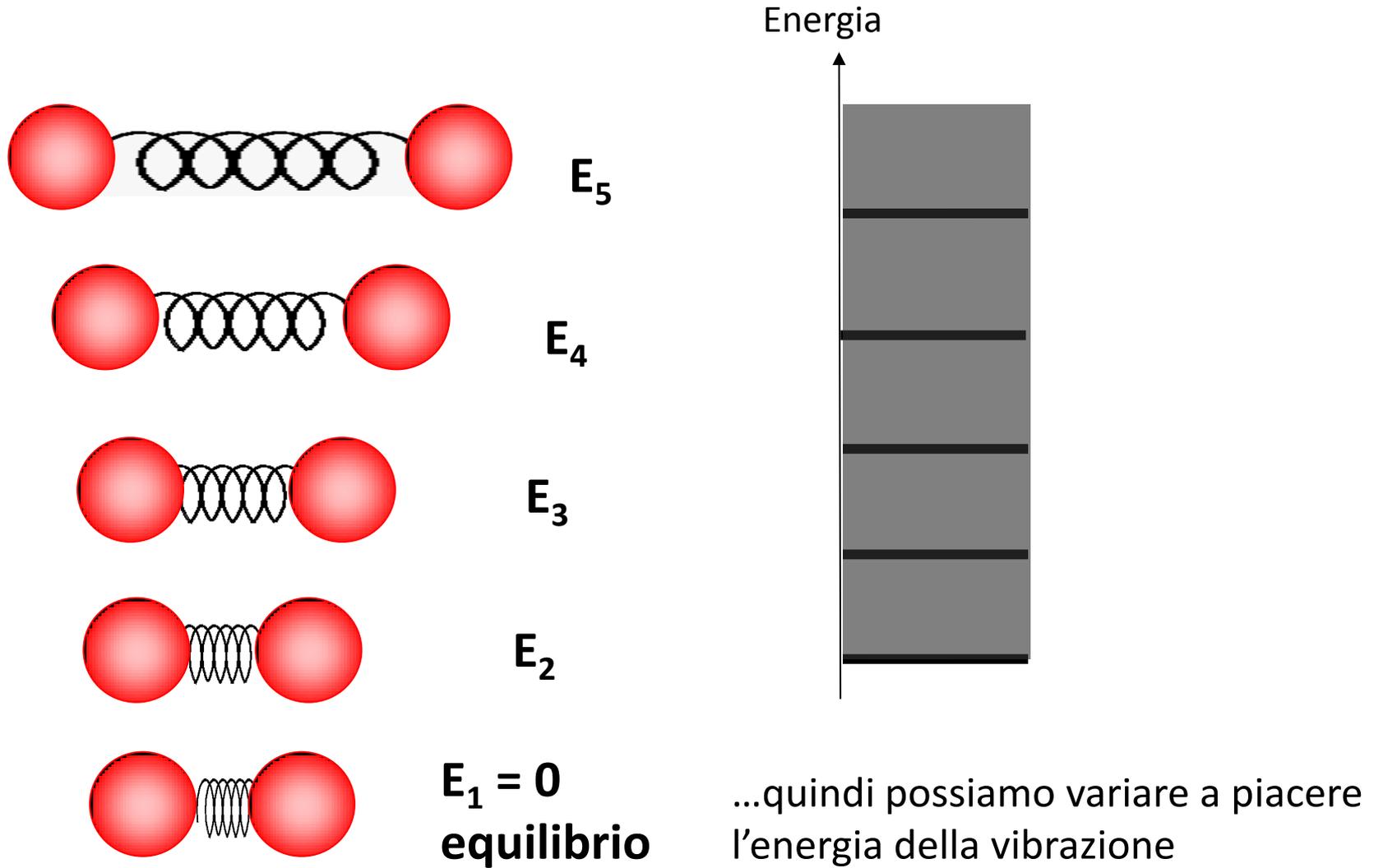
C-C, C-O, C-N  $\rightarrow$  800-1300  $\text{cm}^{-1}$

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

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

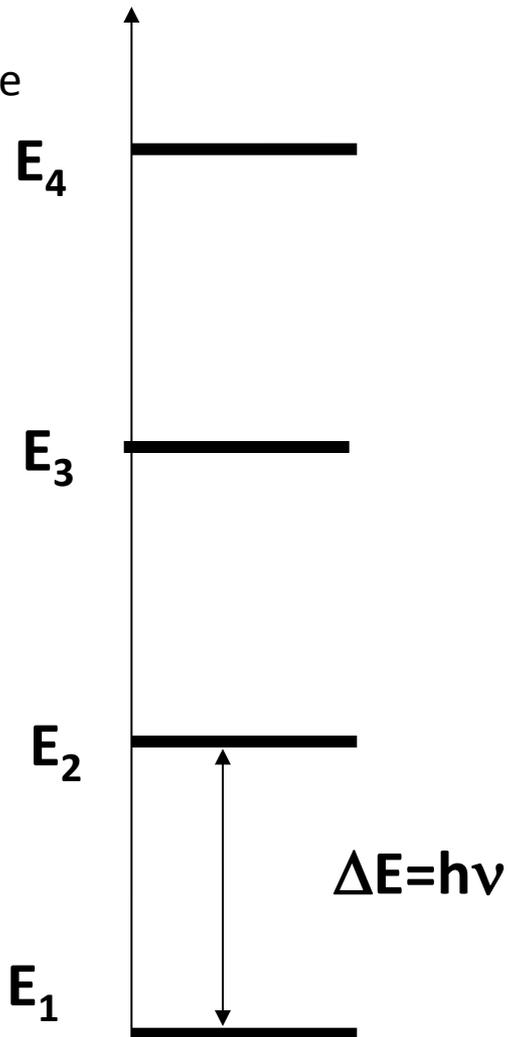
C-H, N-H, O-H  $\rightarrow$  2700-3800  $\text{cm}^{-1}$

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



Ma per le molecole non è così!

Energie  
permesse

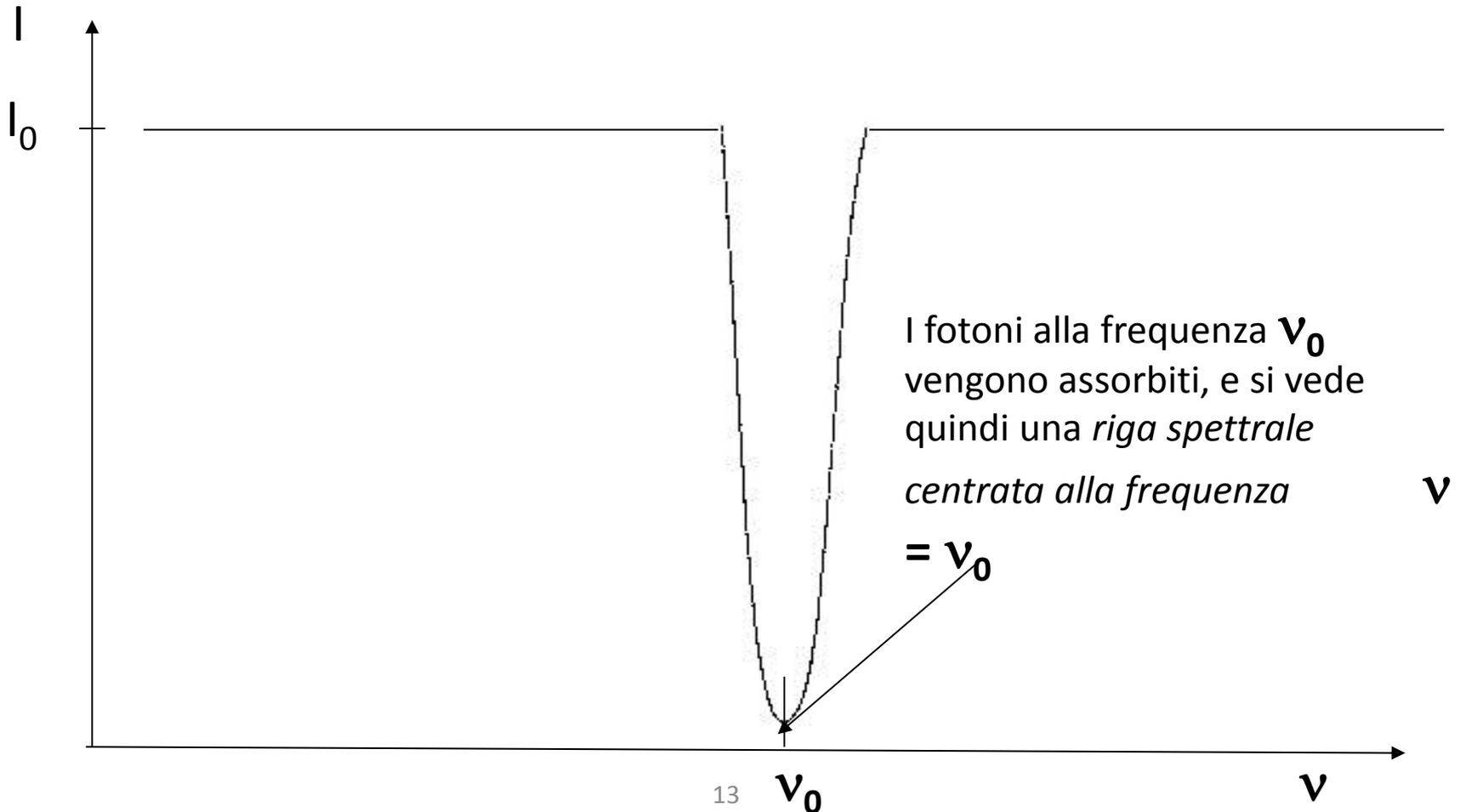


...l'energia di vibrazione  
può assumere solo alcuni  
valori = energia  
quantizzata

La frequenza di vibrazione cresce al  
crescere della **costante di forza**, e  
decrece 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  $\nu = \nu_0$

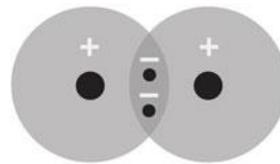


# Perchè la polarità di una molecola è importante?

- 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*.



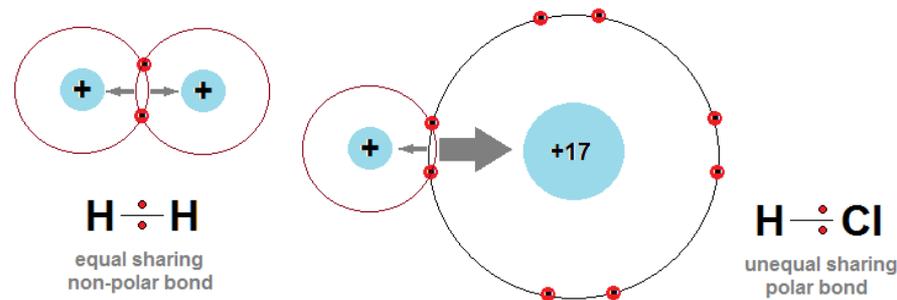
Hydrogen Molecule (H<sub>2</sub>)



- Esempi di molecole biatomiche non polari sono: la molecola di idrogeno (H<sub>2</sub>), la molecola di ossigeno (O<sub>2</sub>) e la molecola di cloro (Cl<sub>2</sub>);

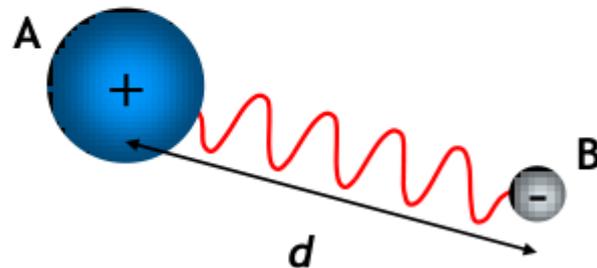
# Molecole polari

- 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.



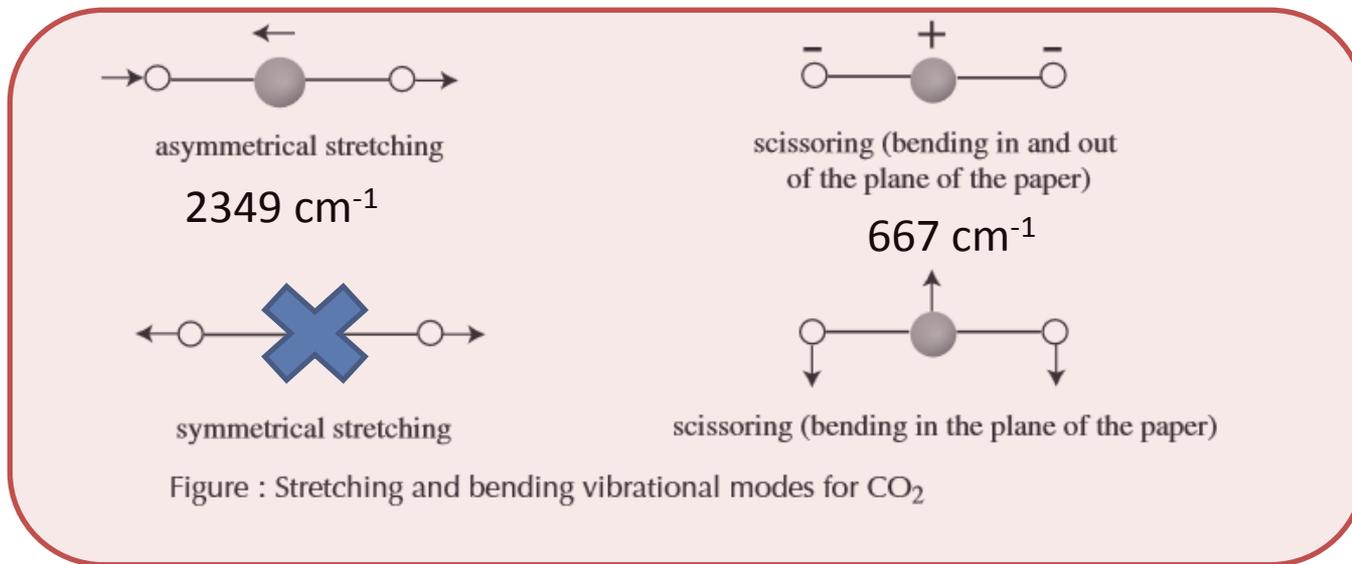
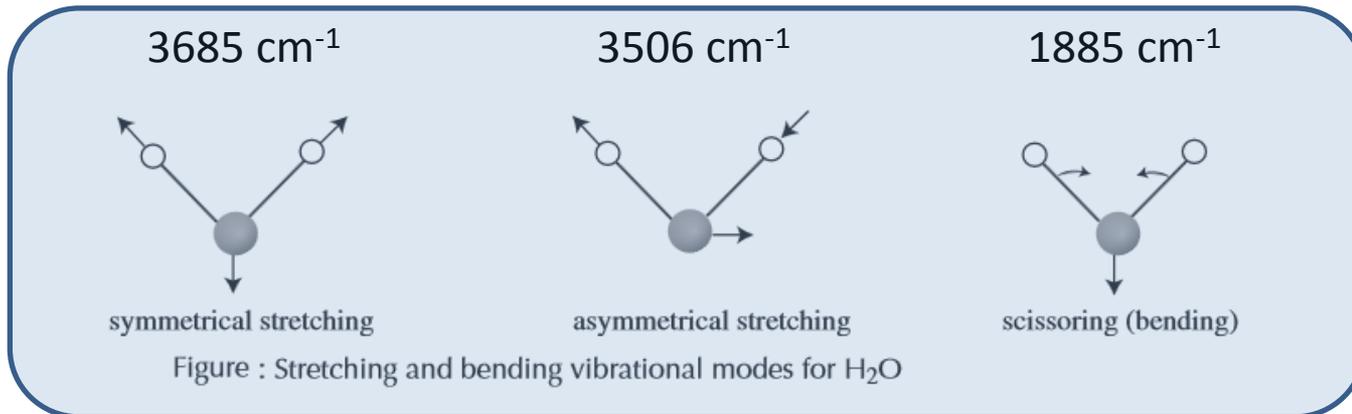
- Esempi di molecole biatomiche polari, che hanno cioè momento di dipolo proprio sono: la molecola di acido fluoridrico (HF), la molecola di acido cloridrico (HCl) e la molecola di cloruro di sodio (NaCl).

- 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:

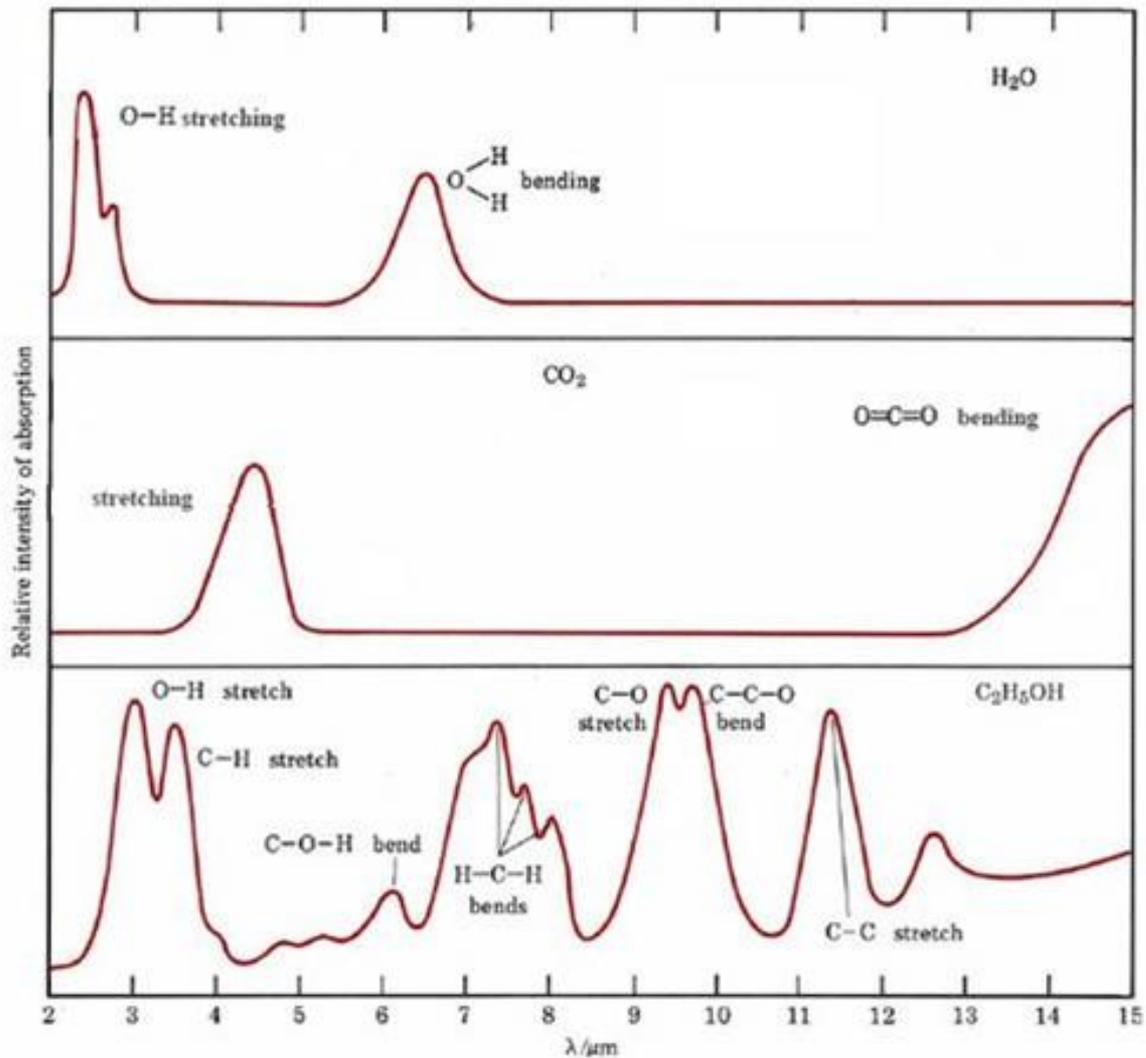


$$\mu = |\delta e| \cdot d$$

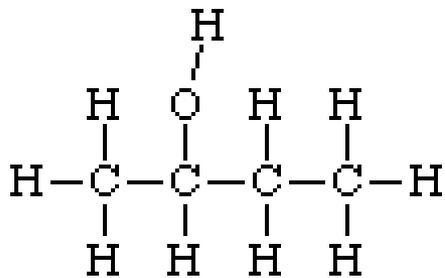
# Esempi di modi attivi e nell'IR



- O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> non assorbono nell'IR!



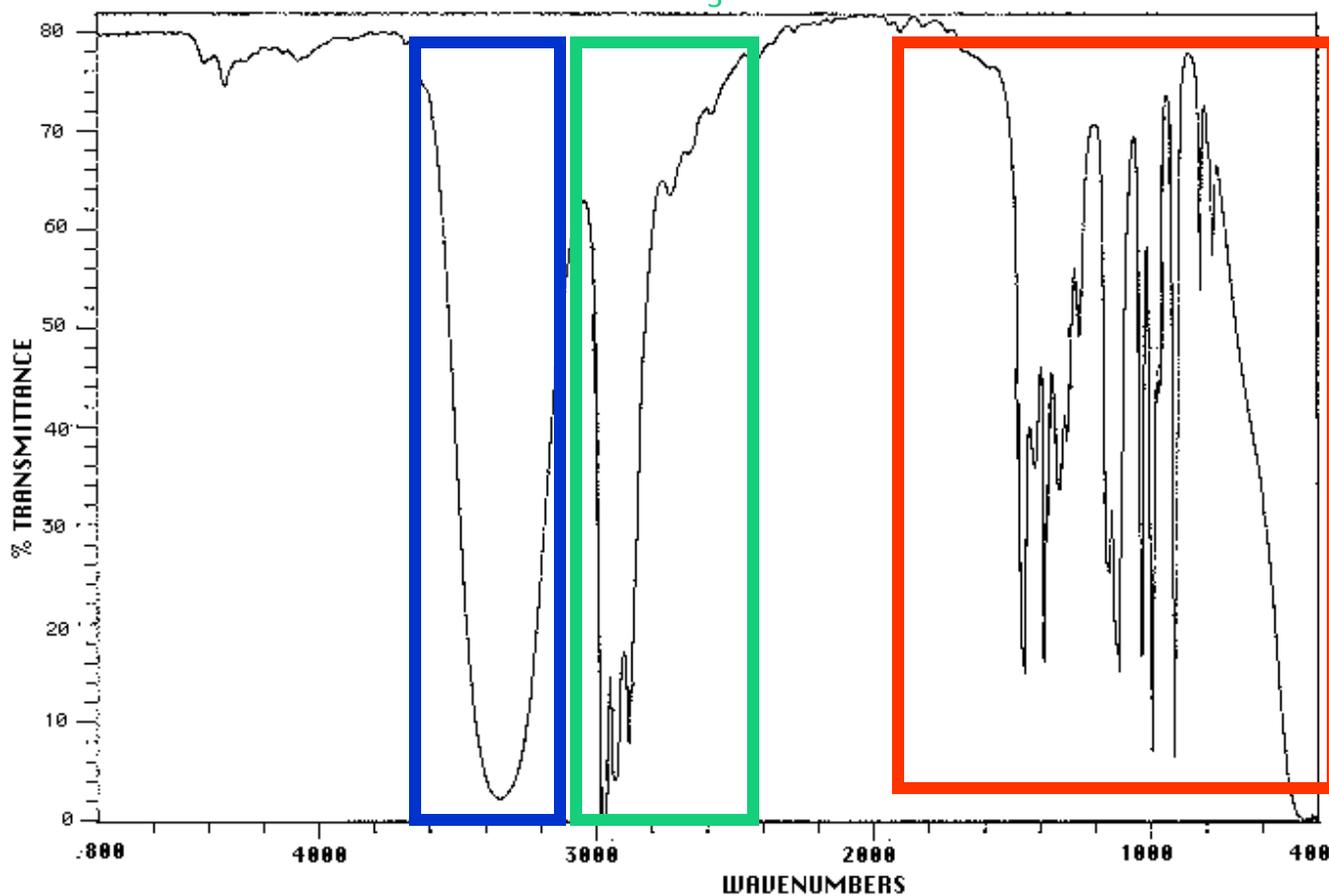
[http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/CoreChem:The\\_Spectra\\_of\\_Molecules:\\_Infrared](http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/CoreChem:The_Spectra_of_Molecules:_Infrared)



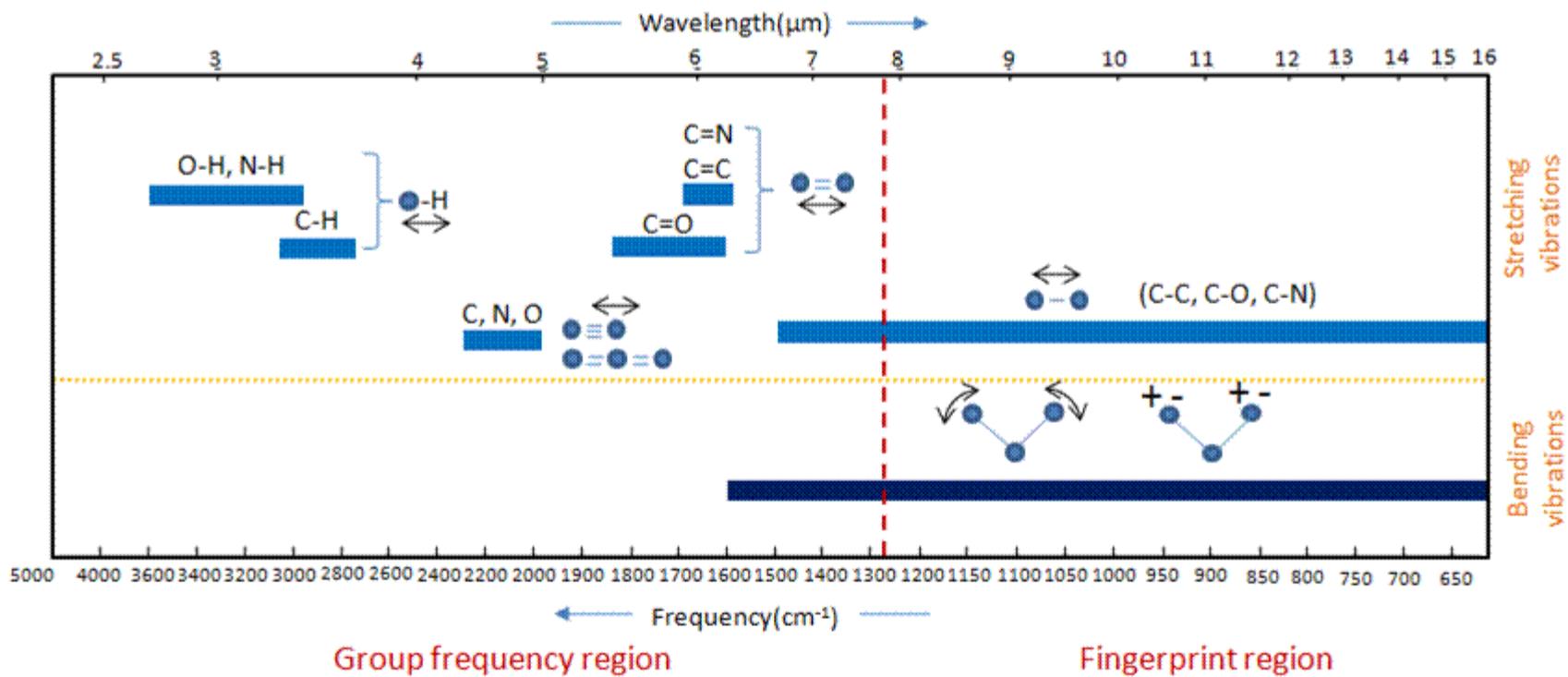
Stiramento  
dell' O-H

Stiramento  
del CH<sub>3</sub>

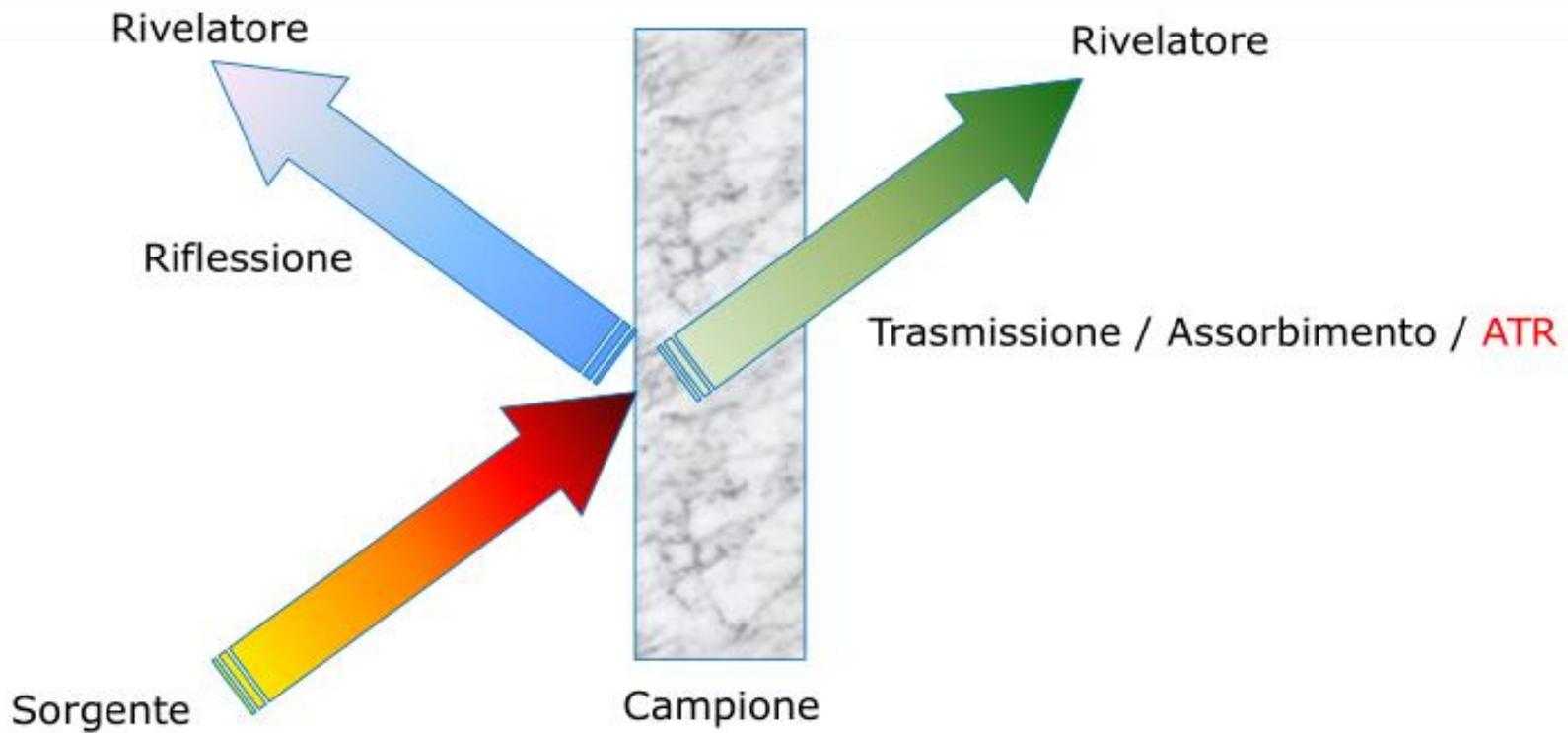
Zona dell'impronta  
digitale



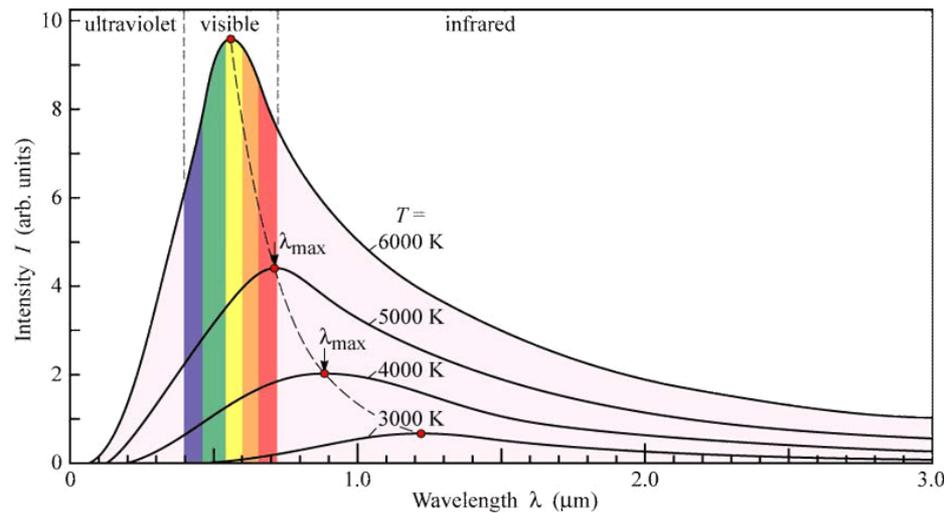
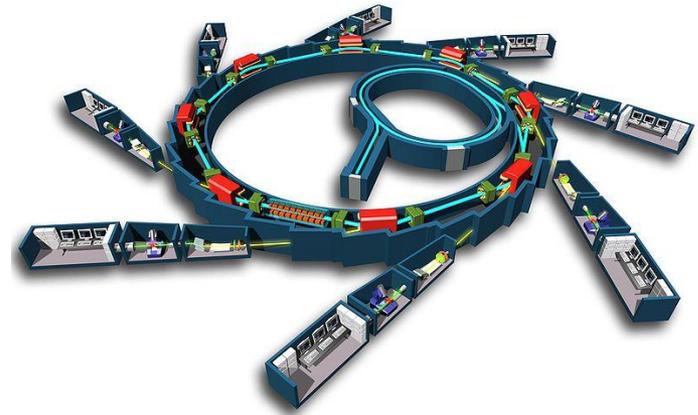
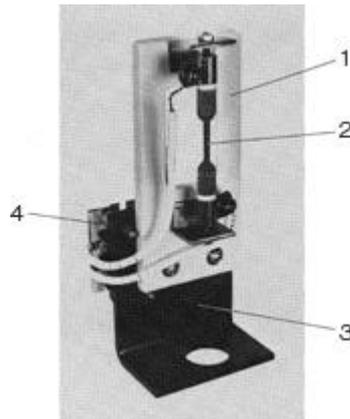
2-BUTANOL (sec butanol)



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

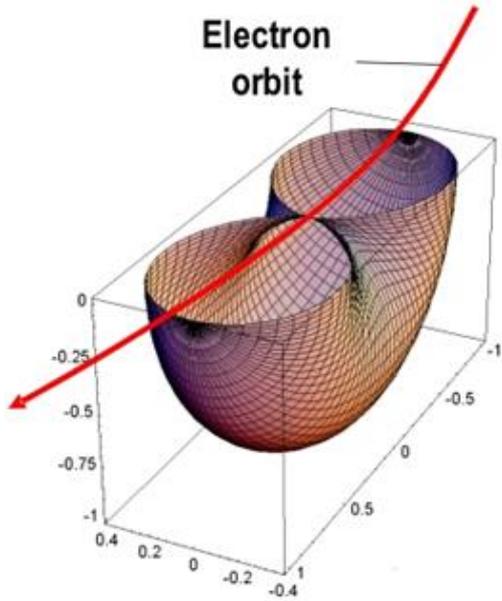


# Le sorgenti di radiazione IR



# LA LUCE DI SINCROTRONE

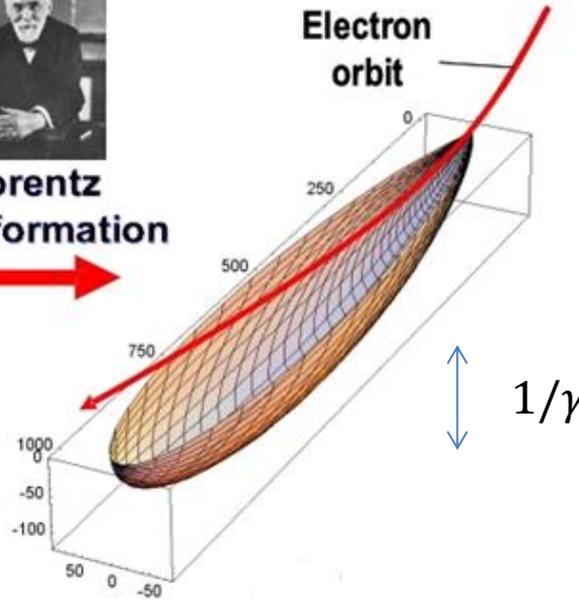
Ogni carica elettrica emette radiazione e.m.



Caso classico ( $v \ll c$ )



Lorentz transformation



Caso relativistico ( $v \approx c$ )

$$\beta = v/c$$

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

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

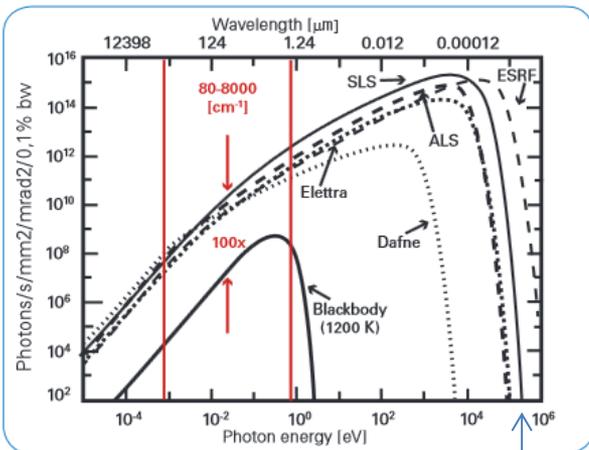
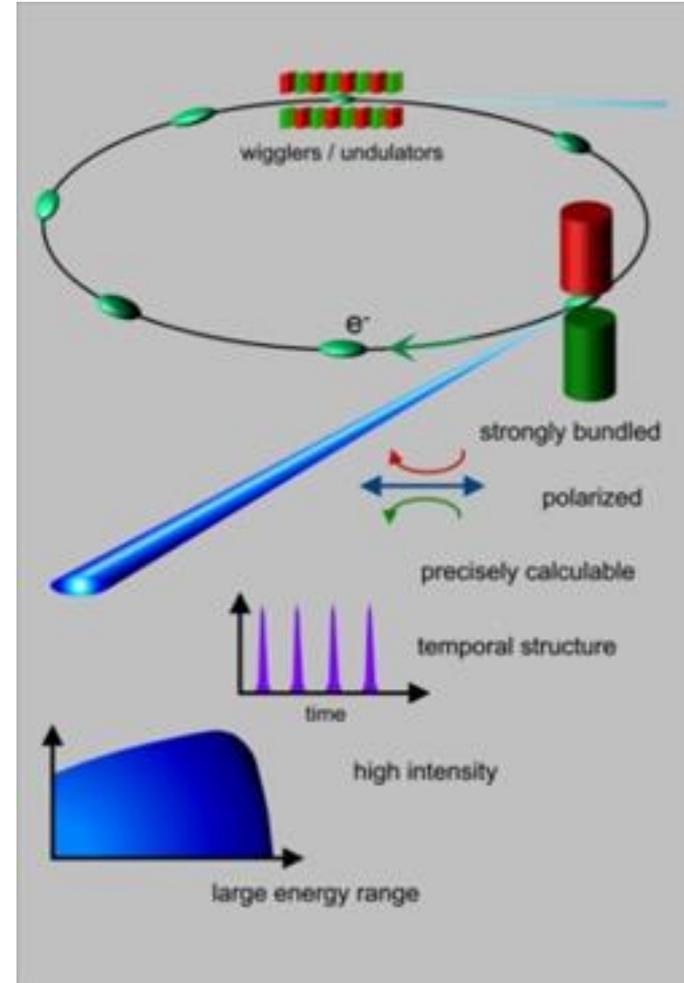


Fig. 1: Advantages of the e-Synchrotron radiation source

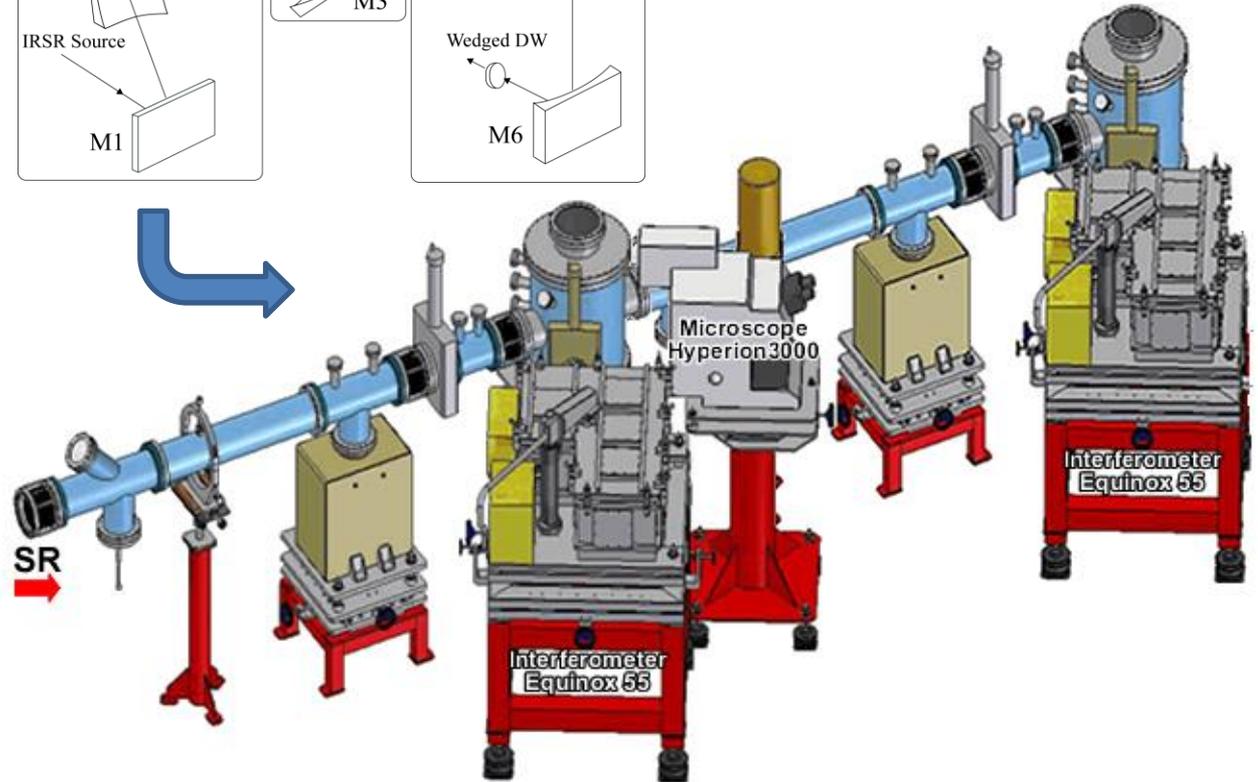
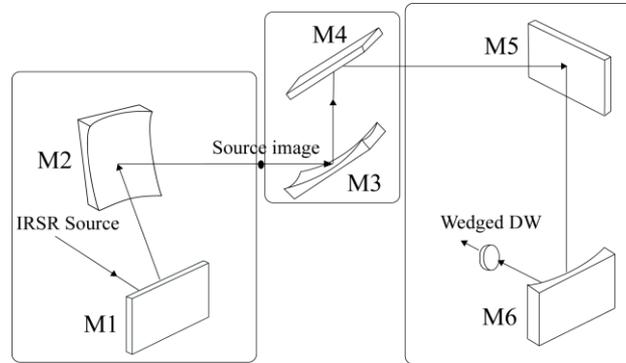
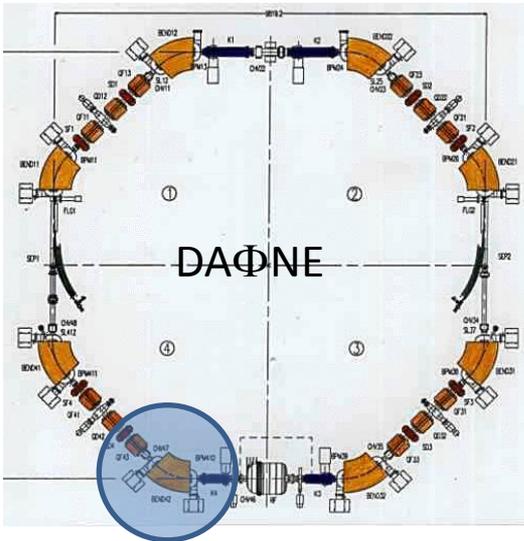
$$\text{brilliance} = \frac{\text{photons}}{\text{second} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% \text{BW}}$$

Energia critica

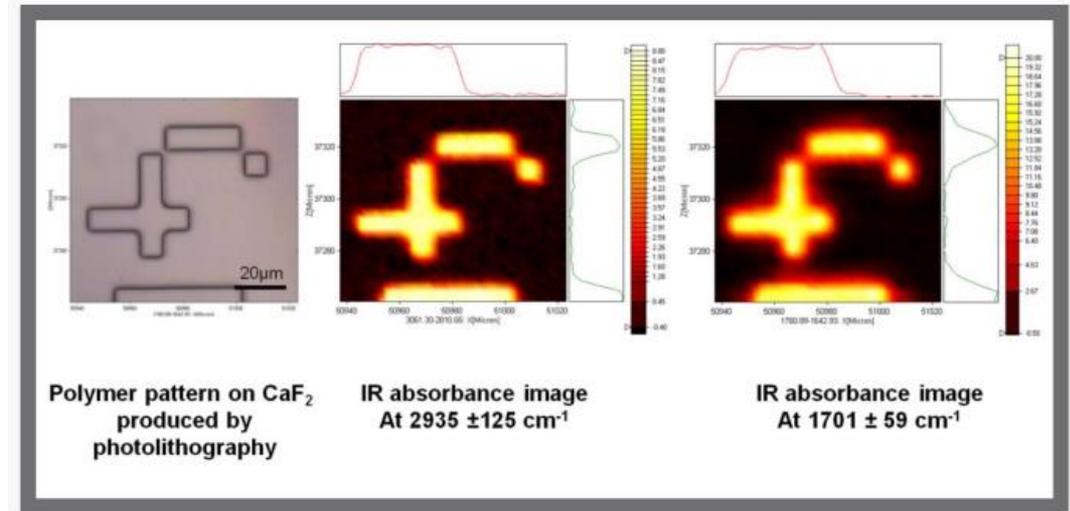
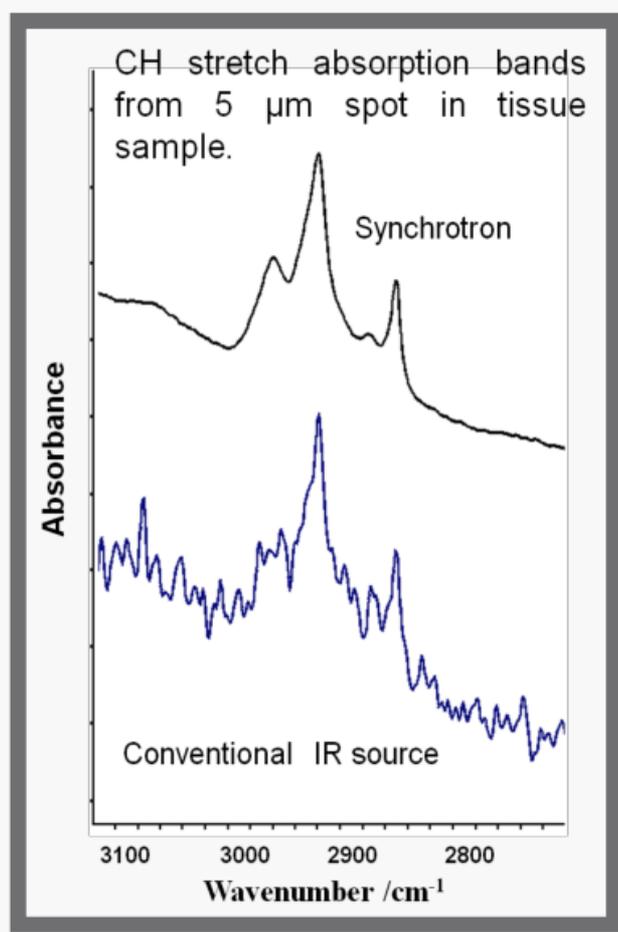


# La beamline SINBAD

Infrared domain  
from 10 to  $10^3 \text{ cm}^{-1}$   
1.24meV to 1.24 eV



# Vantaggi della SR nell'IR



Risoluzione spaziale  
(diffraction limited)

Rapporto segnale/rumore

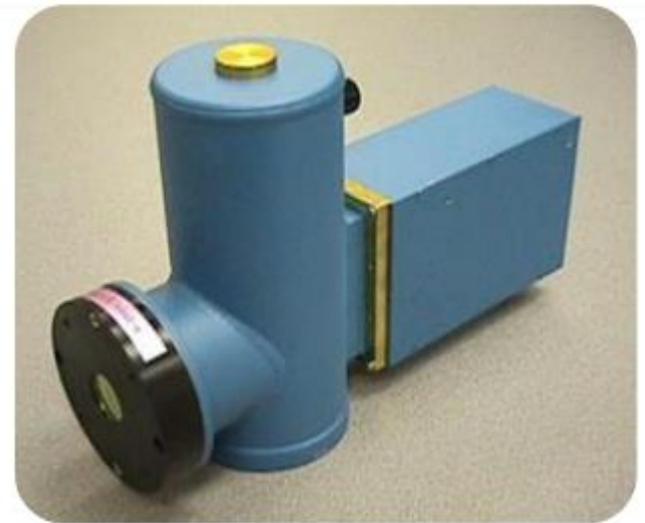
# I rivelatori di radiazione IR



Bolometro (lontano IR)

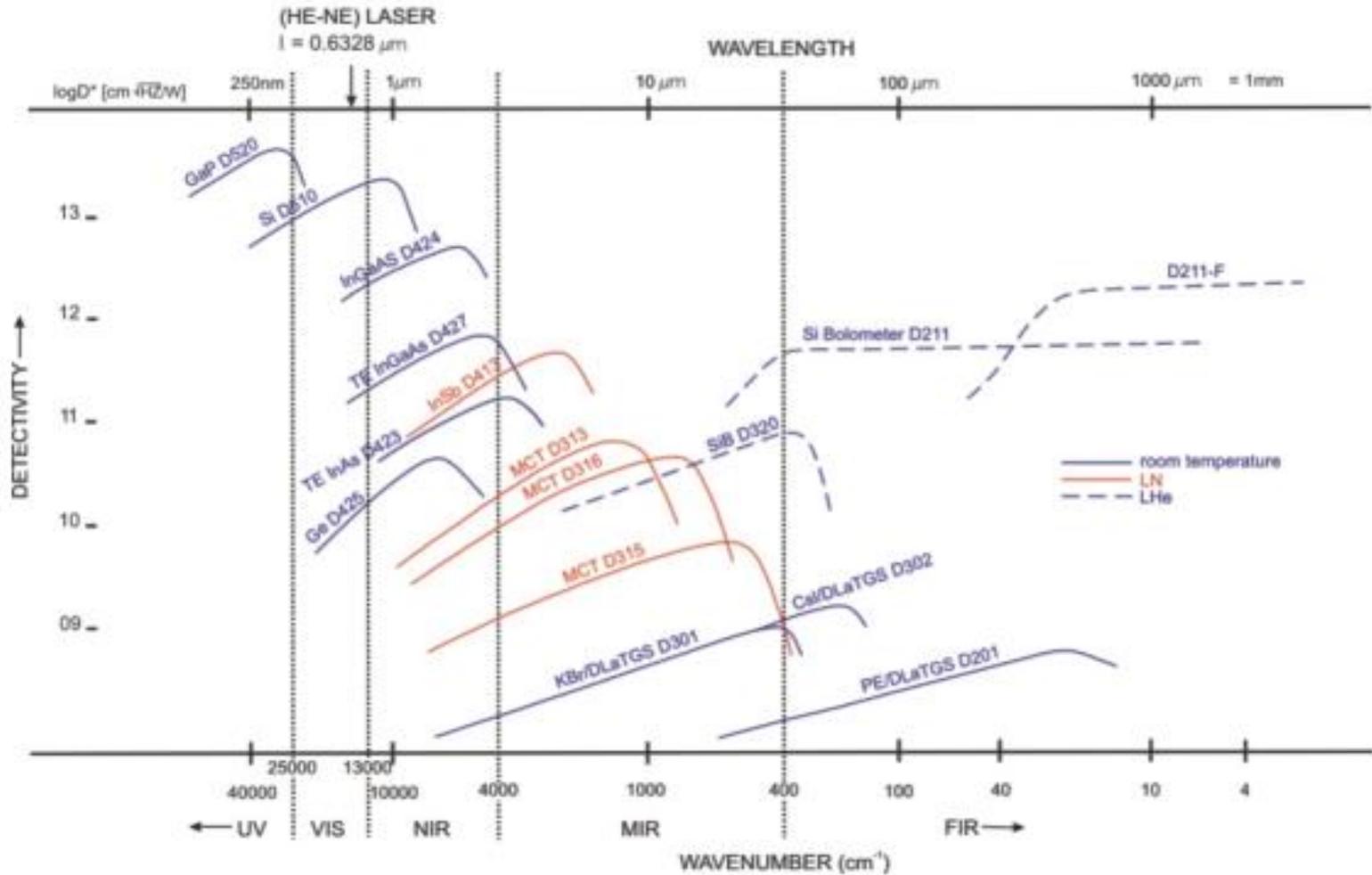


Mercury Cadmium Telluride (MCT)  
o piroelettrici (DTGS FIR, MIR)



Focal Plane Array (FPA) 64x64 pixel

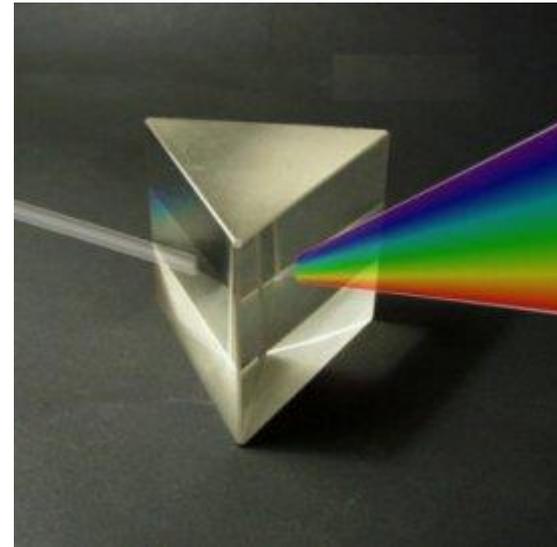
# DETECTORS



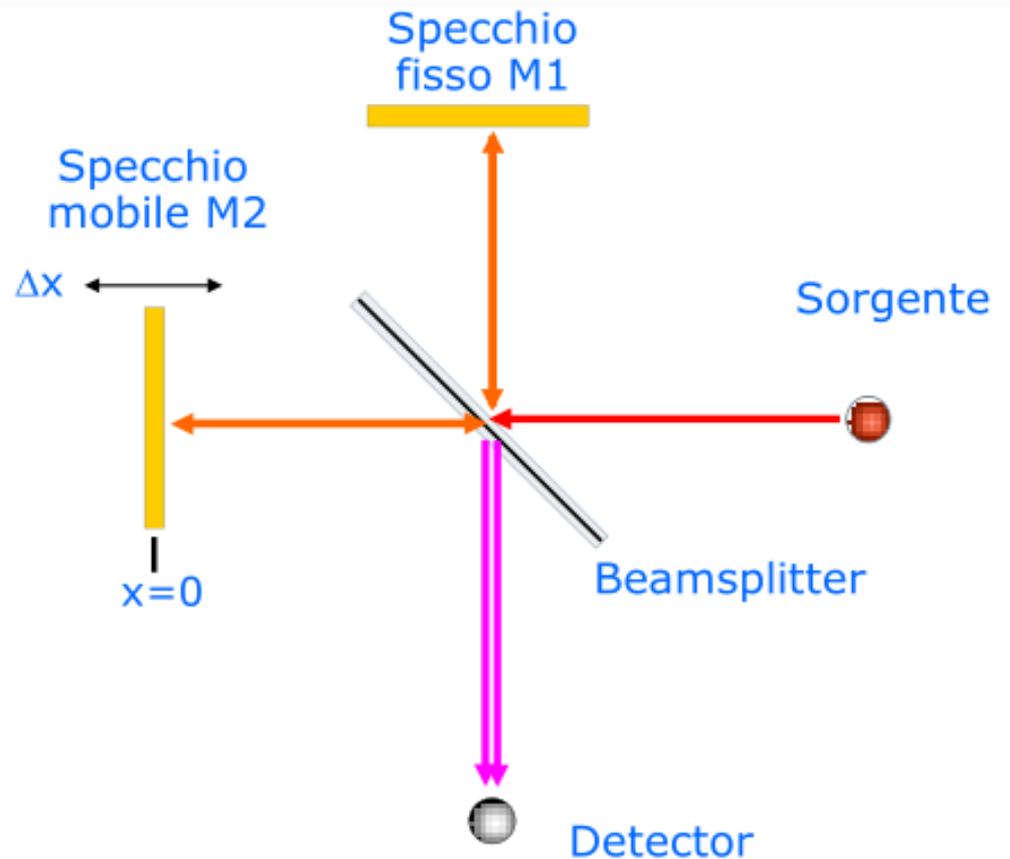
# L'interferometro di Michelson

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

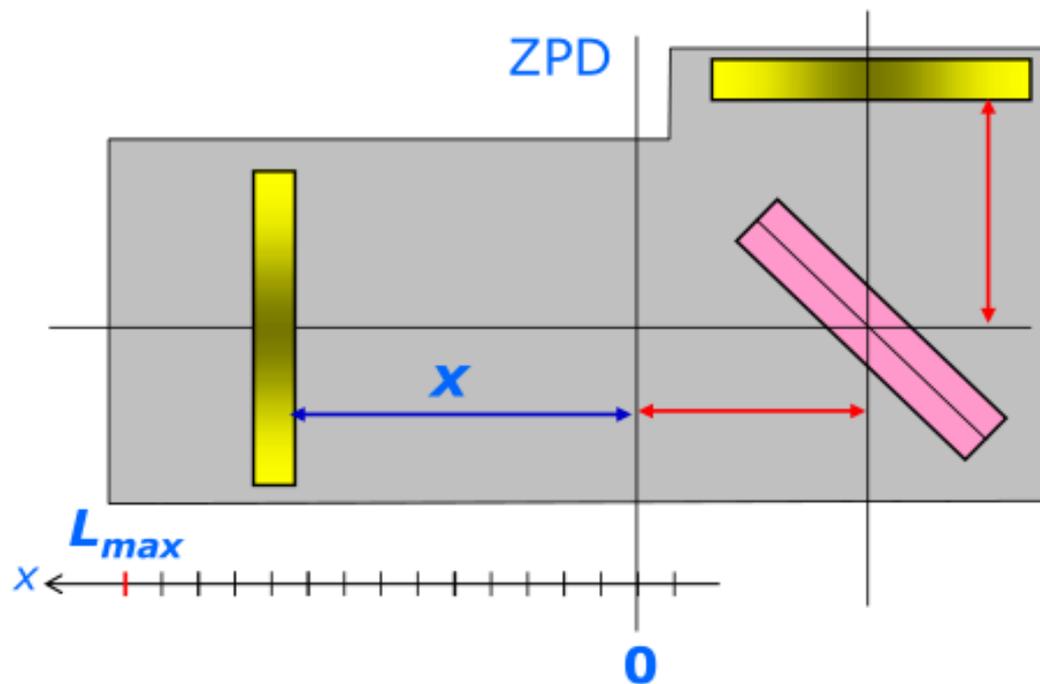
Il suo compito è quello di disperdere  
le frequenze, affinché siano rivelabili  
dal rivelatore in maniera distinta.  
Possiamo affermare che  
l'interferometro è la versione  
moderna del reticolo di diffrazione



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

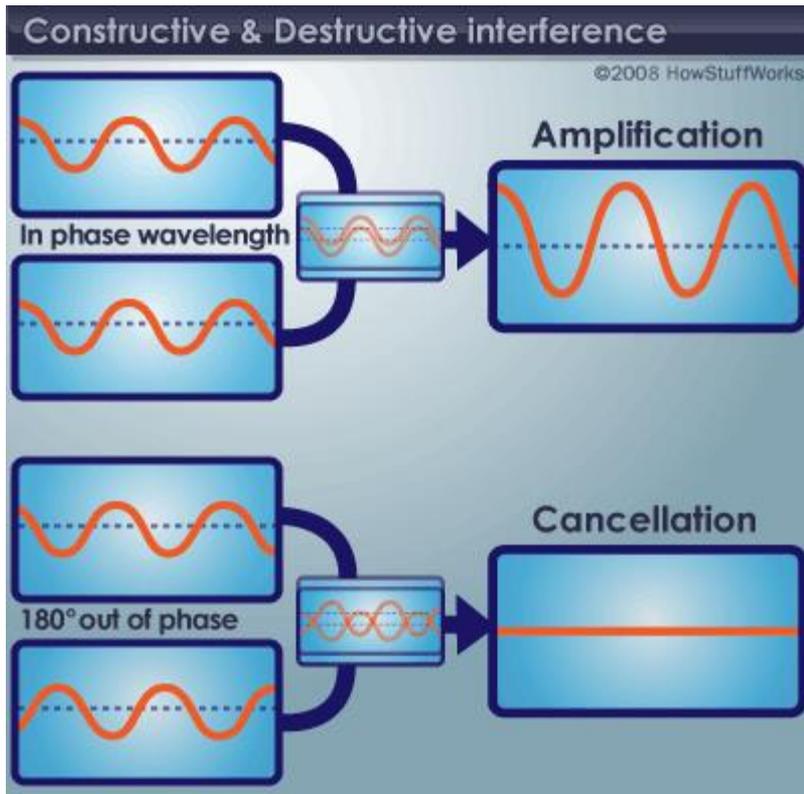


- La figura di interferenza che si forma dipende dalla differenza di cammino ottico (opd) tra i due fasci che interferiscono.



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:

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

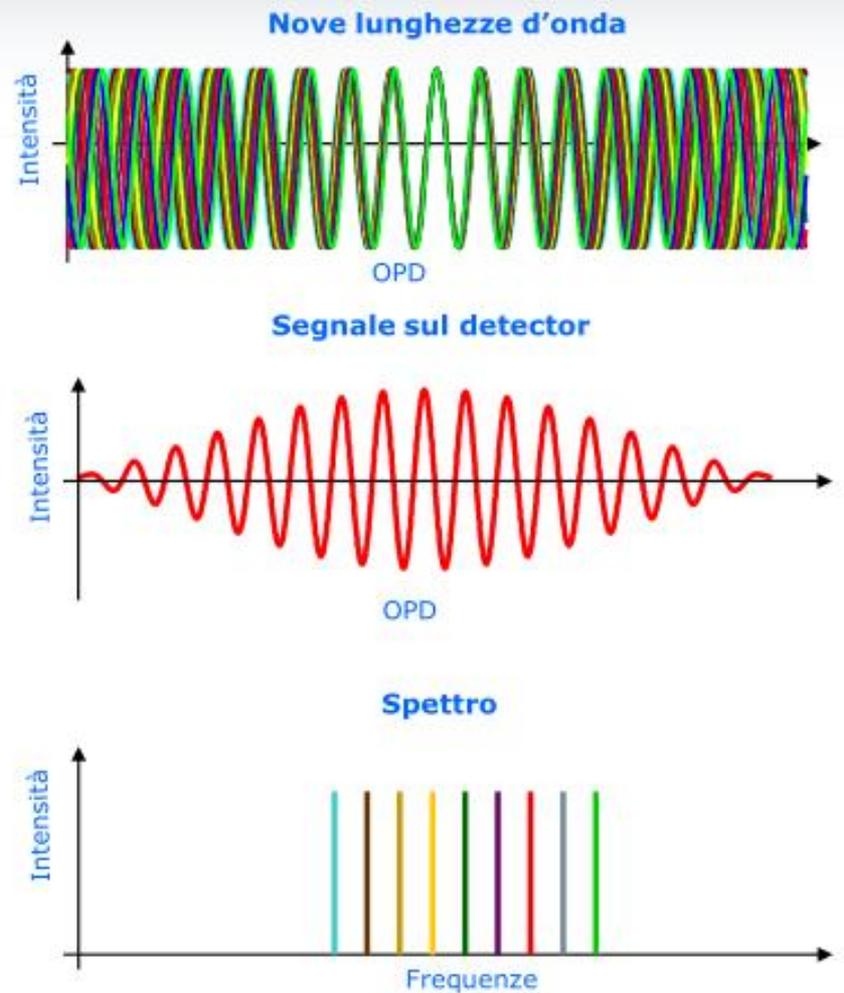
**Frequenza di modulazione**



- Origine dell'interferogramma:  
l'onda monocromatica

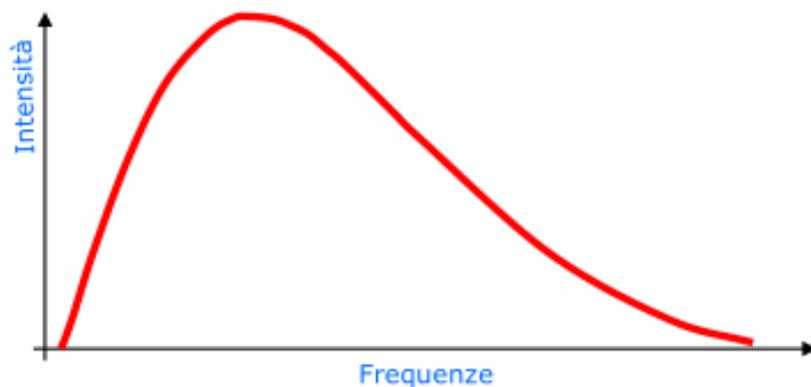


- Origine dell'interferogramma:  
onda policromatica a componenti discrete



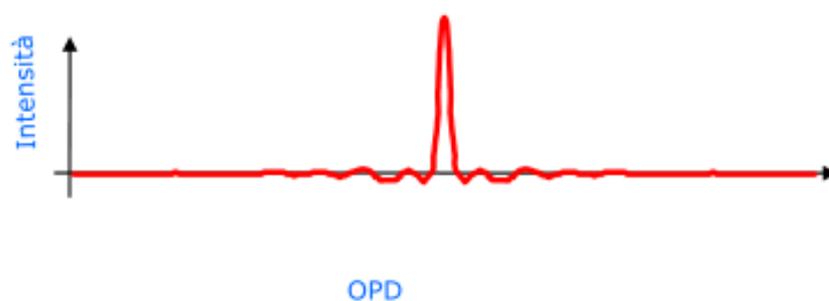
- Origine dell'interferogramma:  
sorgenti a spettro esteso

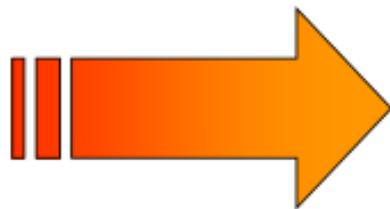
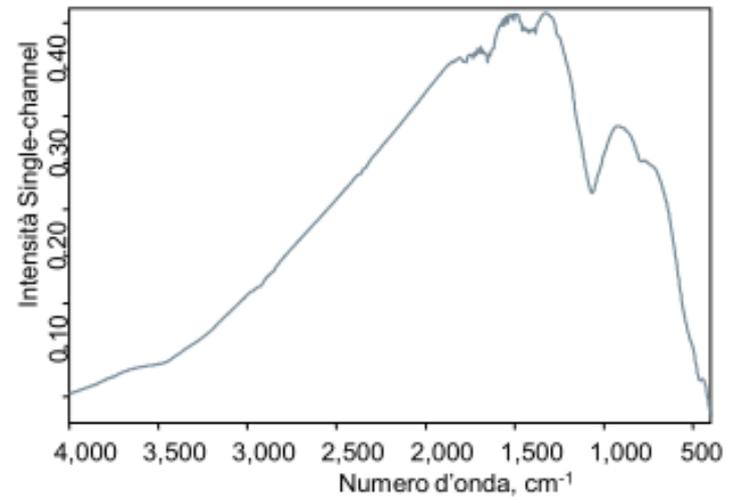
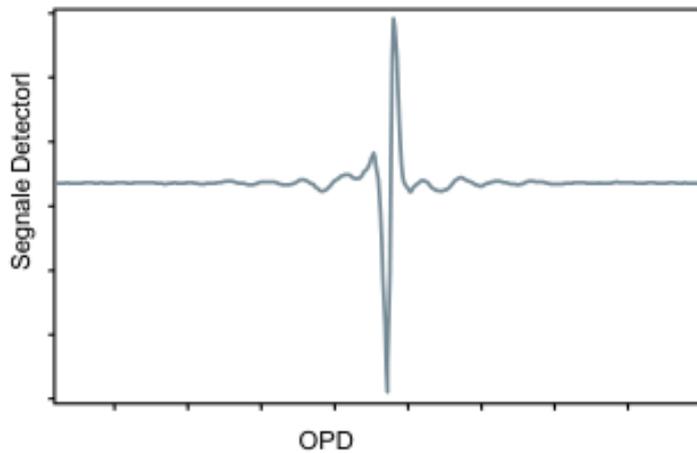
**IR-source**



Distribuzione di frequenze di una sorgente di corpo nero

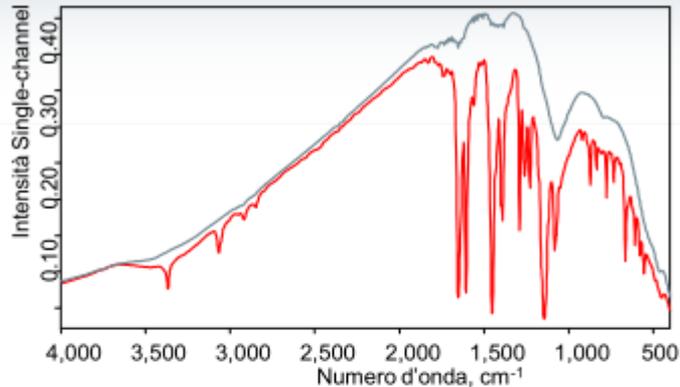
**Segnale sul detector**



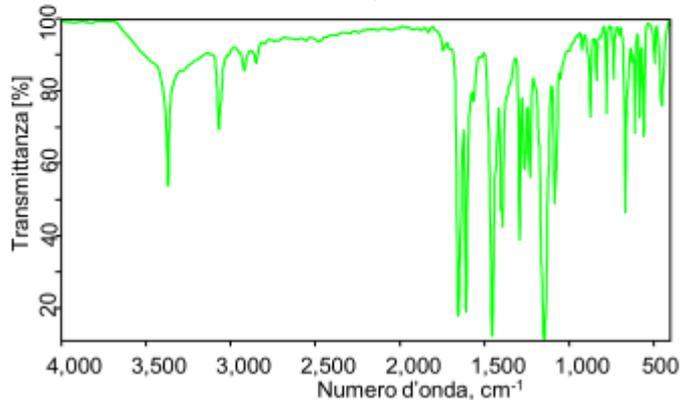


$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{i2\pi\nu x} dx$$

# Definizioni operative: lo spettro

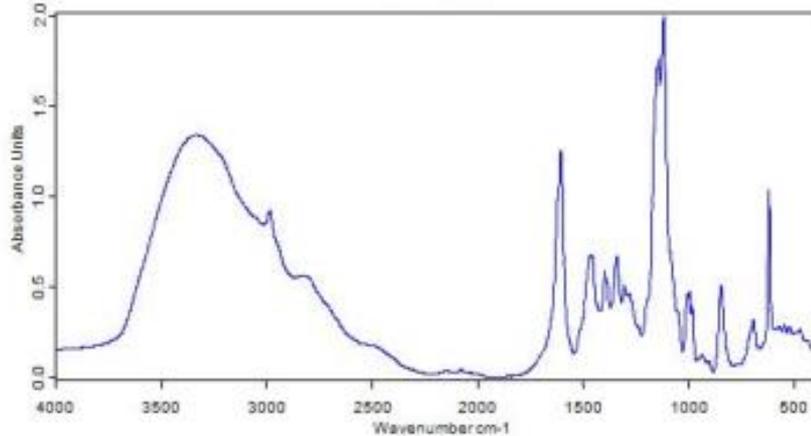
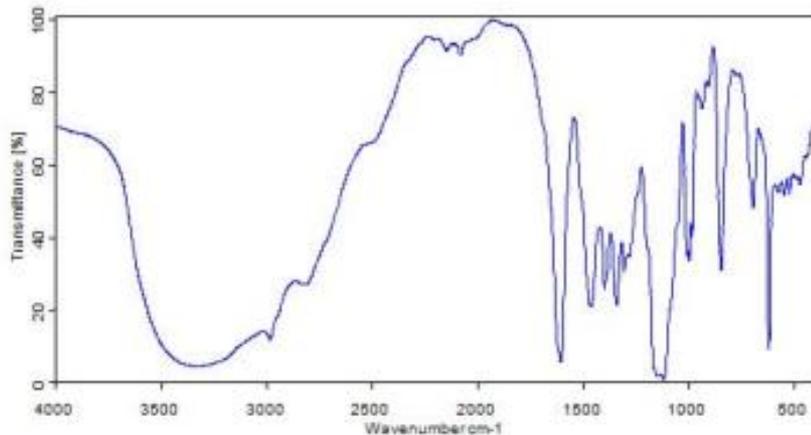


↓  
Divisione



- 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):

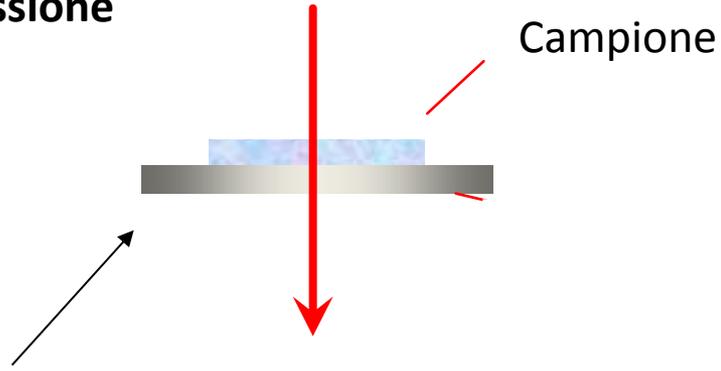
$$A = -\text{Log } T$$

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

# TECNICHE DI CAMPIONAMENTO

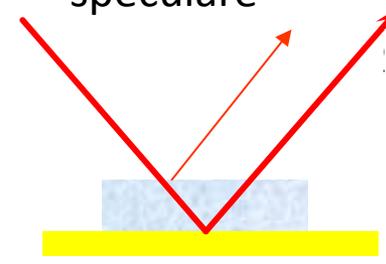
- A seconda di come si presenta il campione e di quali caratteristiche si vogliono preservare si possono usare diverse tecniche di misura, sia **distruttive** che **non distruttive**:
- Trasmissione (liquidi, polveri, sezioni sottili)
- Riflessione speculare (cristalli, sezioni lucide)
- Riflettanza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

## Trasmissione



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

Componente  
speculare

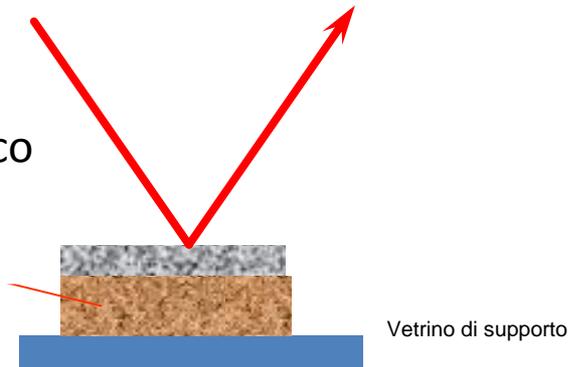


Componente  
trasmessa

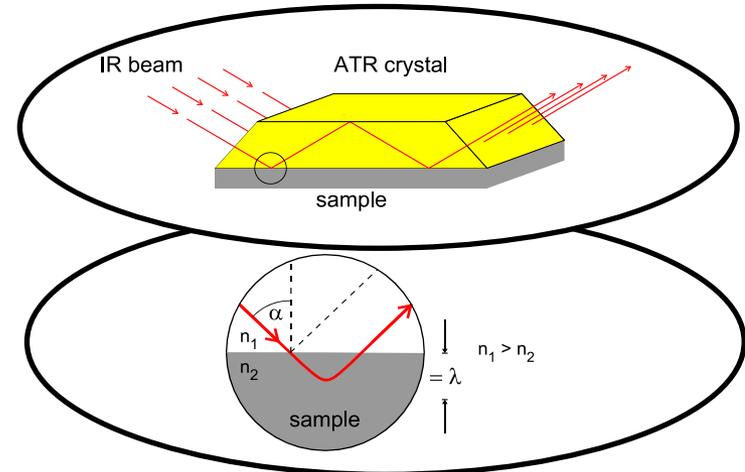
Superficie riflettente (vetro dorato, o lamina metallica)

## Riflessione

Campione opaco  
all'IR



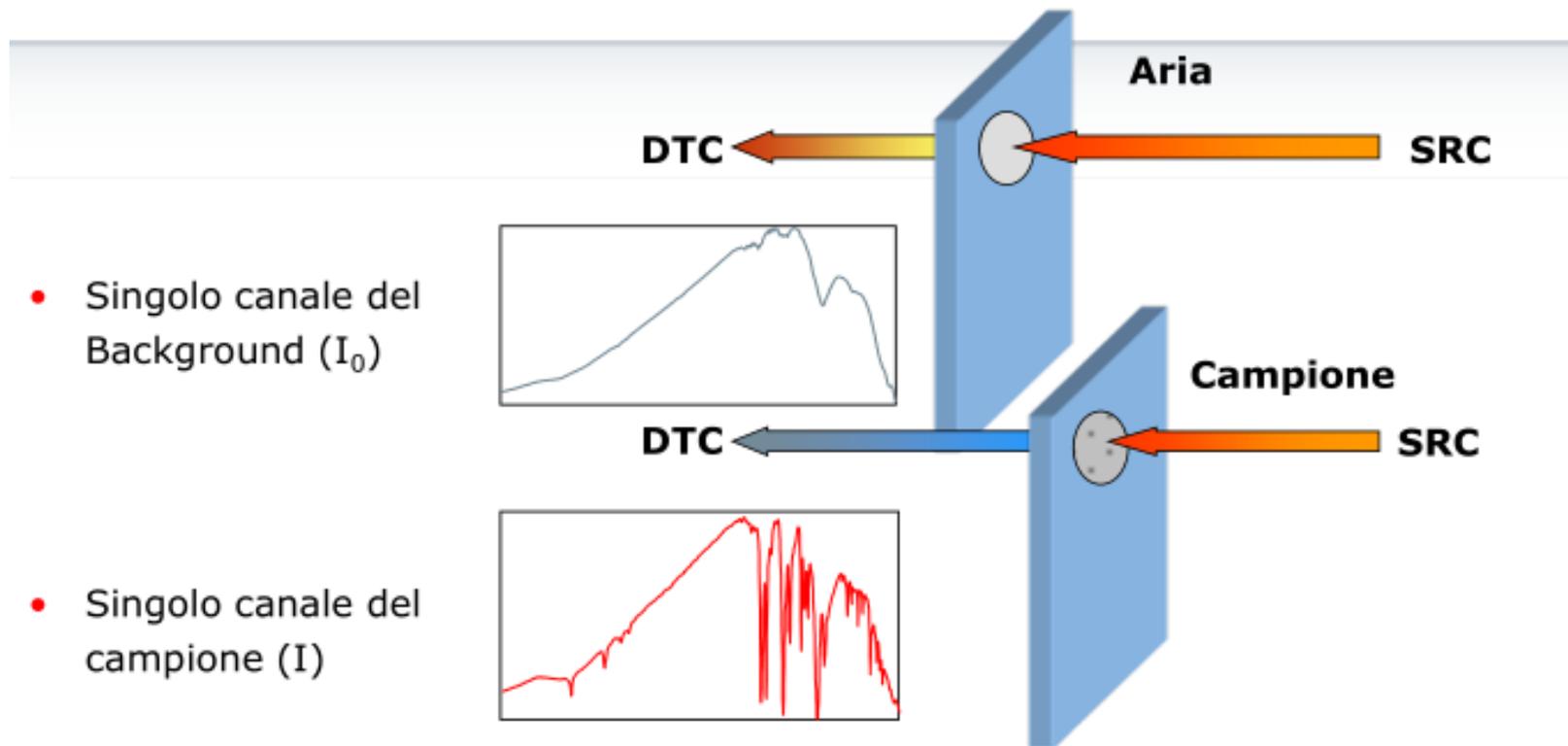
## Attenuated Total Reflection (ATR)



# Trasmissione polvere in pasticche di KBr

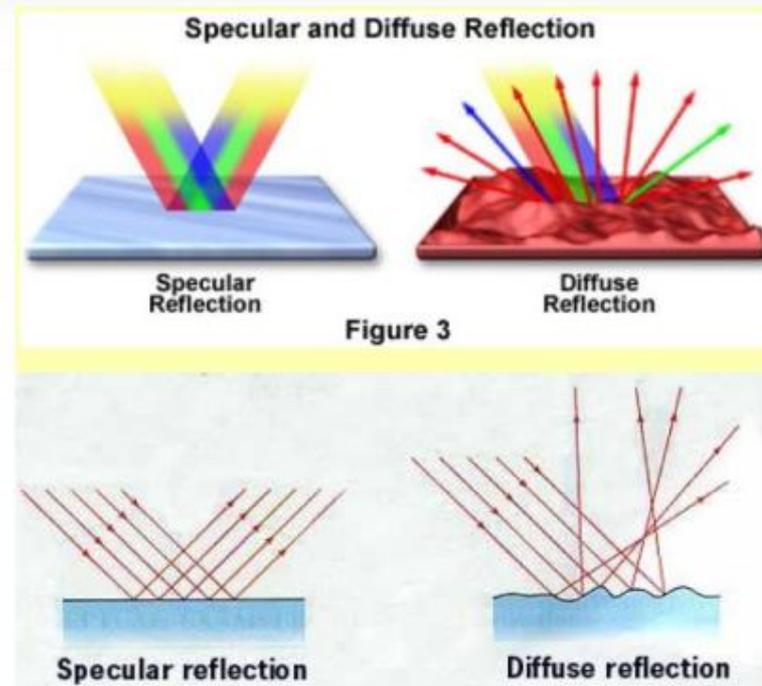


- Invasiva ☹️
- Distruttiva ☹️
- Laboriosa ☹️
- Molto precisa (misura assoluta) 😊
- Creazione di spettri di riferimento 😊



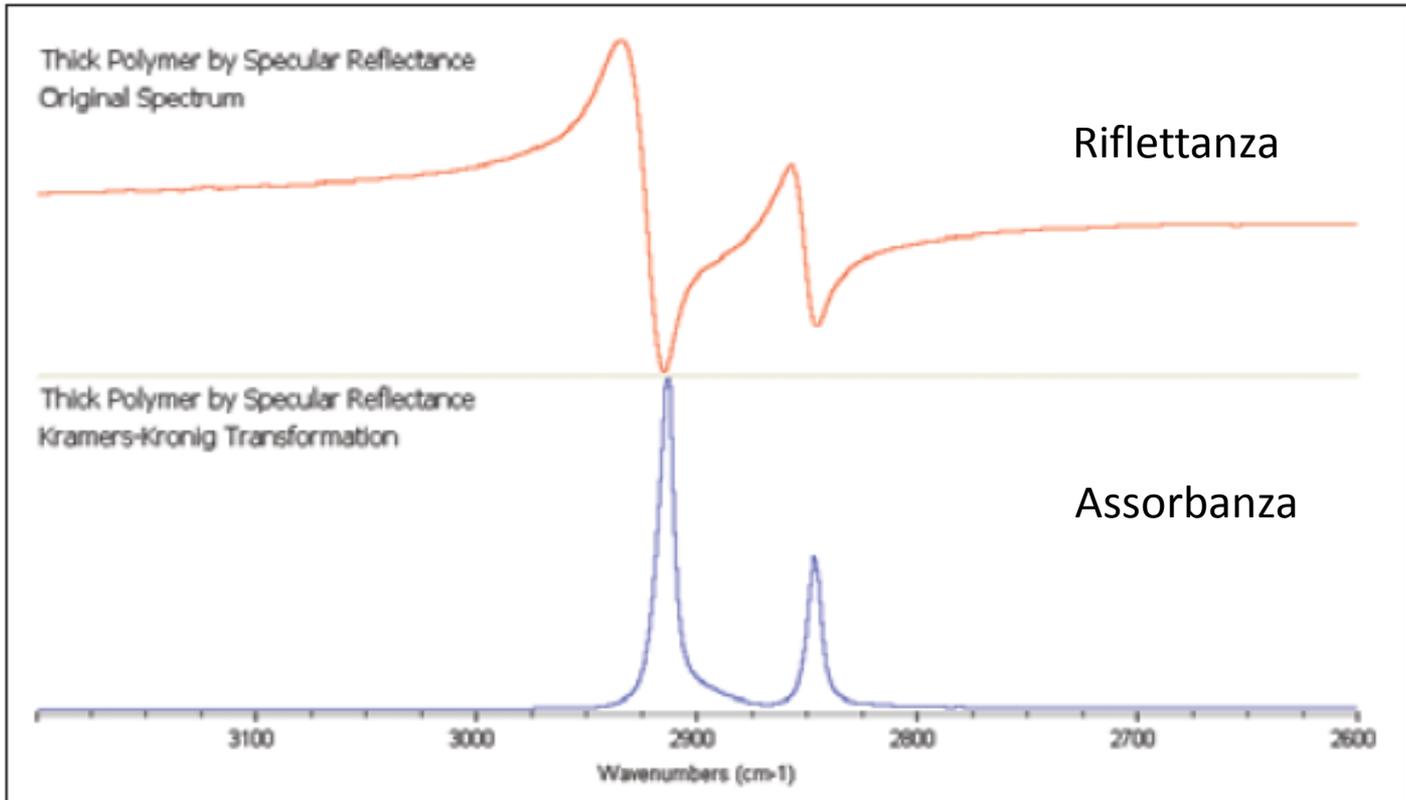
$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

# La spettroscopia in riflessione



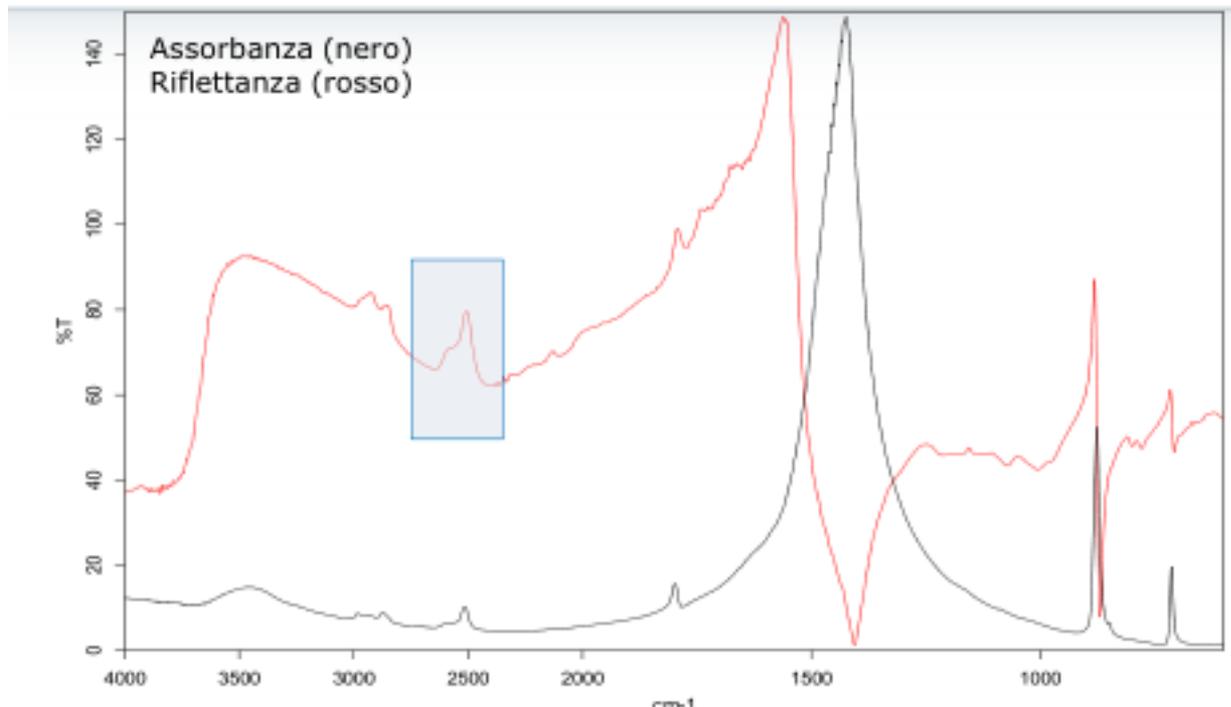
Necessita di una preparativa lunga (lucidatura)  
Si possono misurare campioni spessi



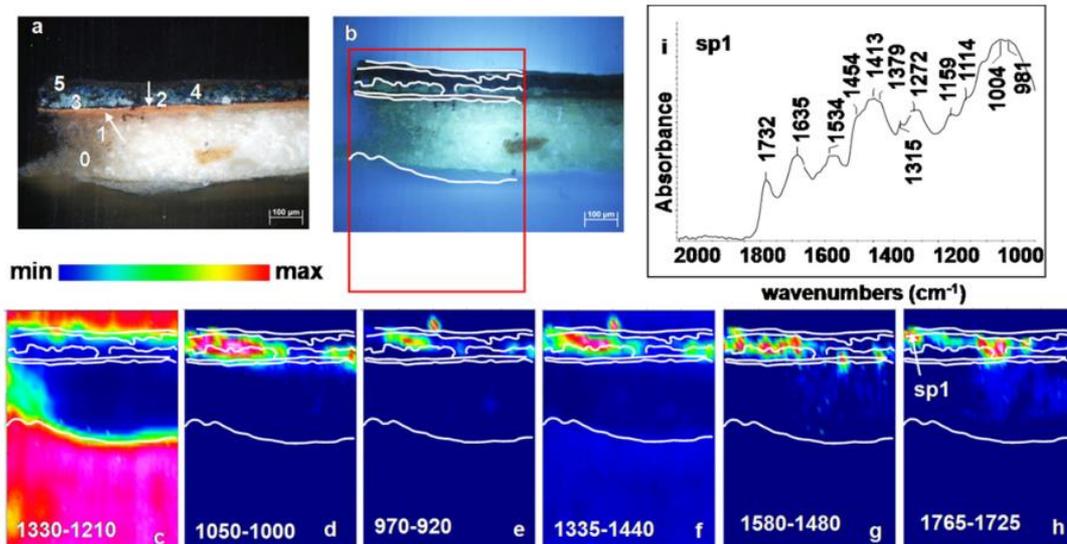
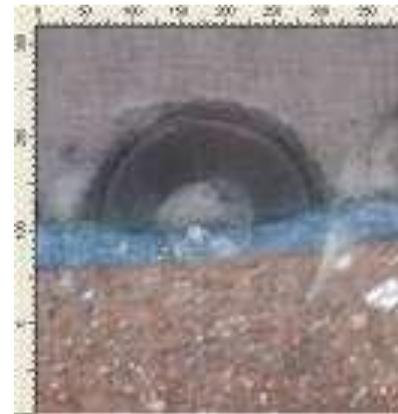


- Nei campioni di manufatti artistici, si osservano molto spesso entrambe le componenti (speculare e diffusa) e non è possibile separarle.

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  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) FT-IR image showing the distribution of the silicate integrated absorbance between 1050 and 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; (e) FT-IR image showing the distribution of the azurite integrated absorbance between 970 and 920  $\text{cm}^{-1}$ ; (f) FT-IR image showing the distribution of the carbonate integrated absorbance between 1335 and 1440  $\text{cm}^{-1}$ ; (g) FT-IR image showing the distribution of the amide II integrated absorbance between 1580 and 1480  $\text{cm}^{-1}$ ; (h) FT-IR image showing the distribution of the triglycerides integrated absorbance between 1765 and 1725  $\text{cm}^{-1}$ ; (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.

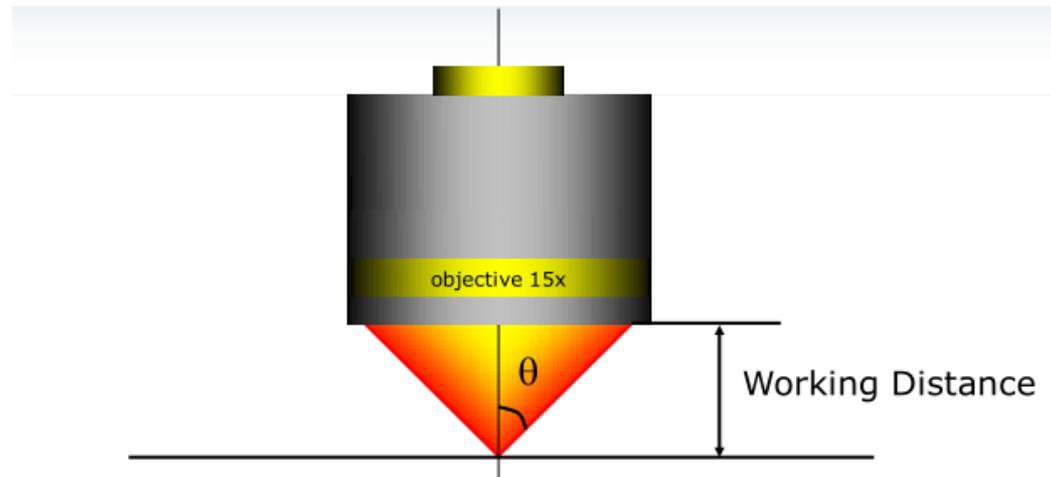
In casi particolari anche la sorgente può essere integrata nel corpo del microscopio



# Perchè usare un microscopio IR?

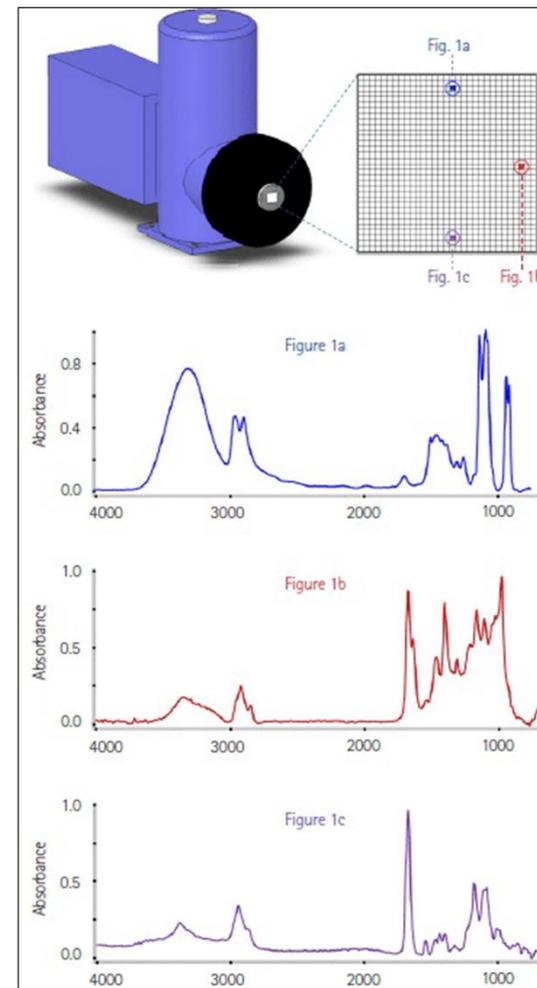
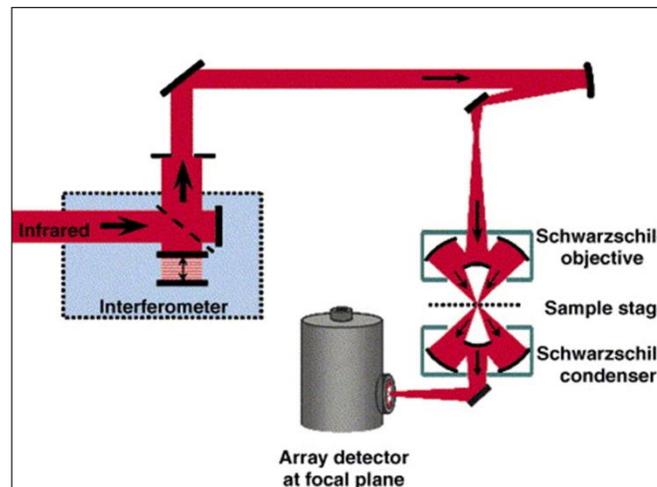
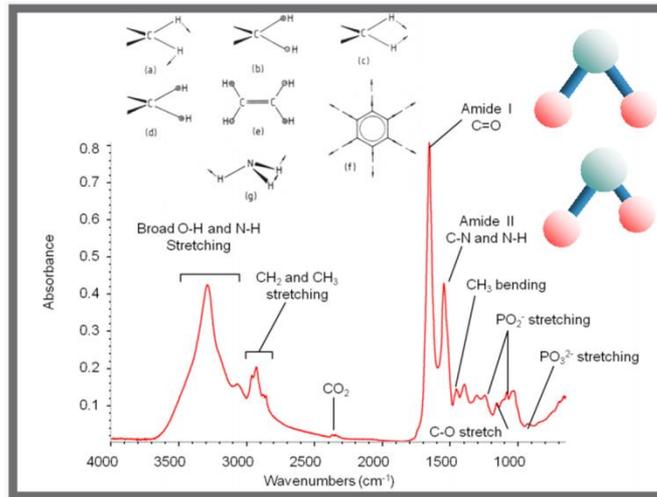
- Vedere campioni piccoli (dimensioni lineari <1mm) per poterli misurare, eliminando problemi di allineamento del campione stesso
- Avere la possibilità di analizzare campioni altamente disomogenei con elevate risoluzioni spaziali
- Avere un sistema flessibile che permetta di lavorare in trasmissione 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.



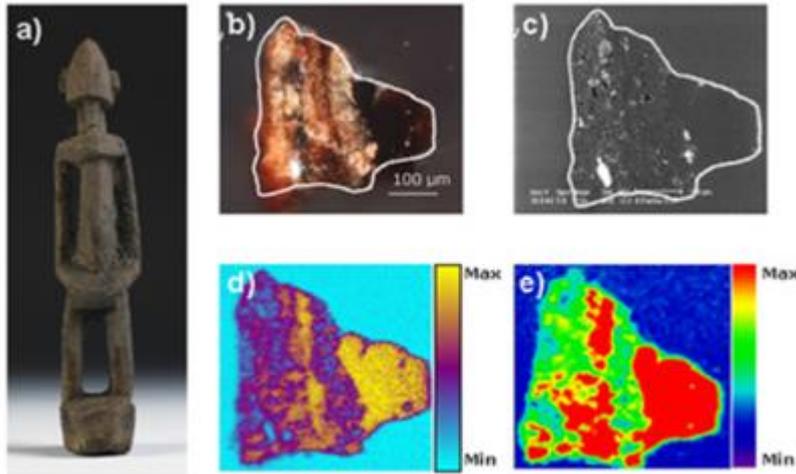
$$NA = n \cdot \sin 2\theta$$

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- $\mu$ FTIR image of proteins.

*Vincent Mazel et al, (2007).*

*Analytical Chemistry. DOI : 10.1021/ac070993k*

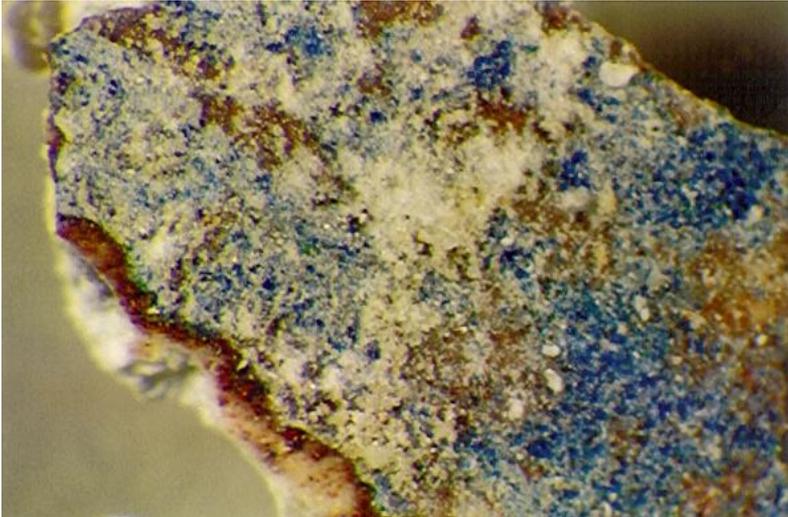
L'obiettivo del mapping e dell'imaging è quello di generare un'immagine (chiamata immagine chimica) contenente solo informazioni spettrali (IR o Raman), che si può sovrapporre all'immagine visibile.

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

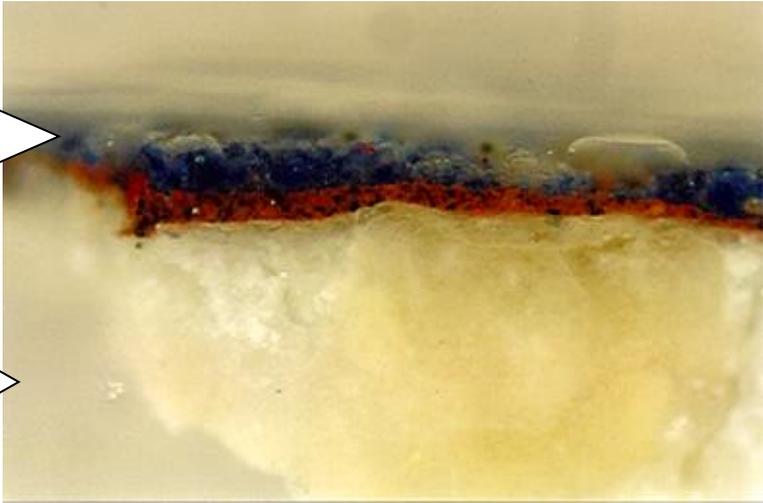
- Punto per punto (raster scan, mapping)
- In una singola scansione (usando rivelatori Focal Plane Array, imaging)

# APPLICAZIONI ALLO STUDIO DI SEZIONI STRATIGRAFICHE

**STESURE PITTORICHE:**

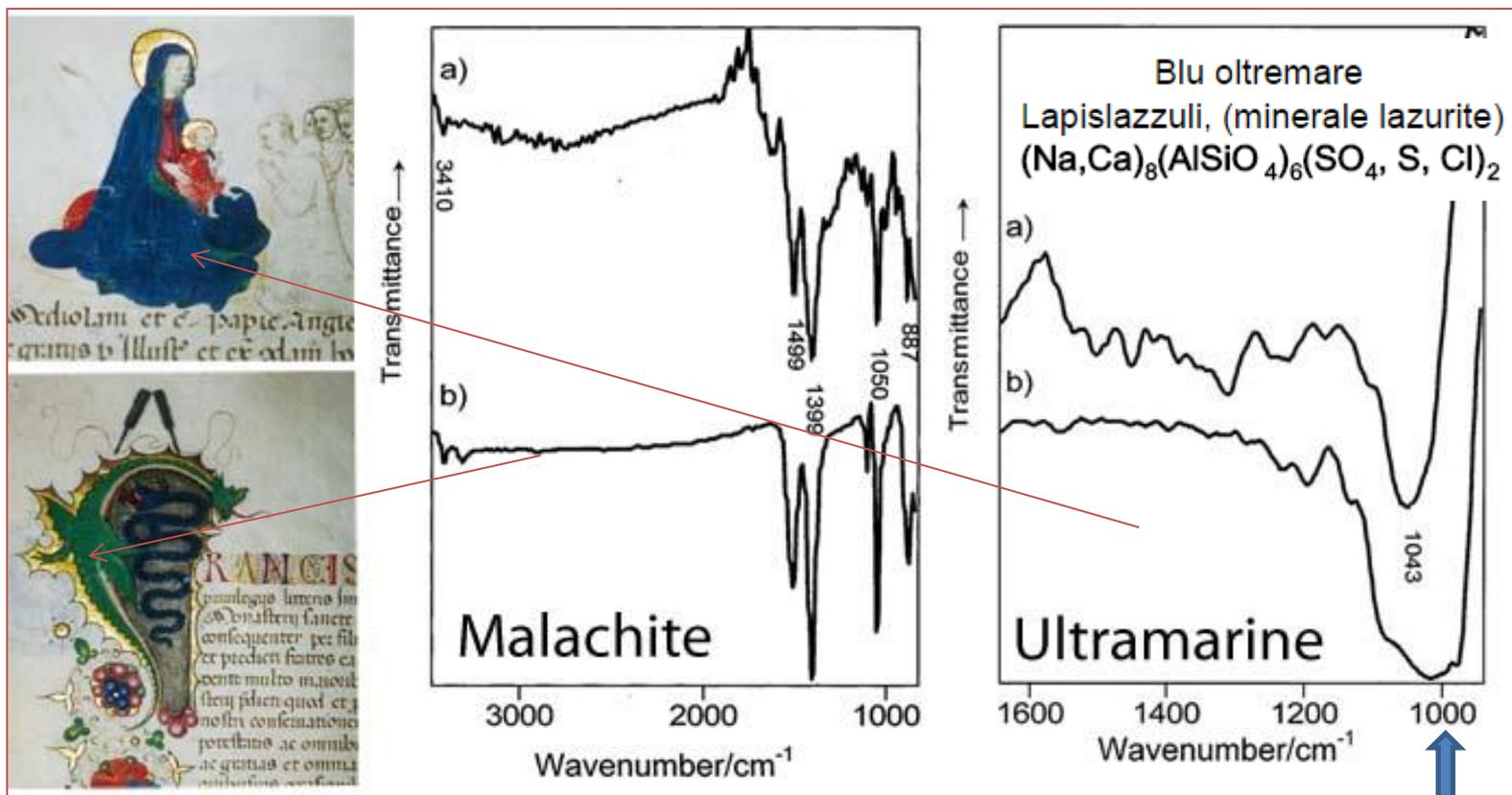


**Pigmenti**  
**Leganti**



# Studio dei pigmenti

## Non tutti i blu sono uguali...



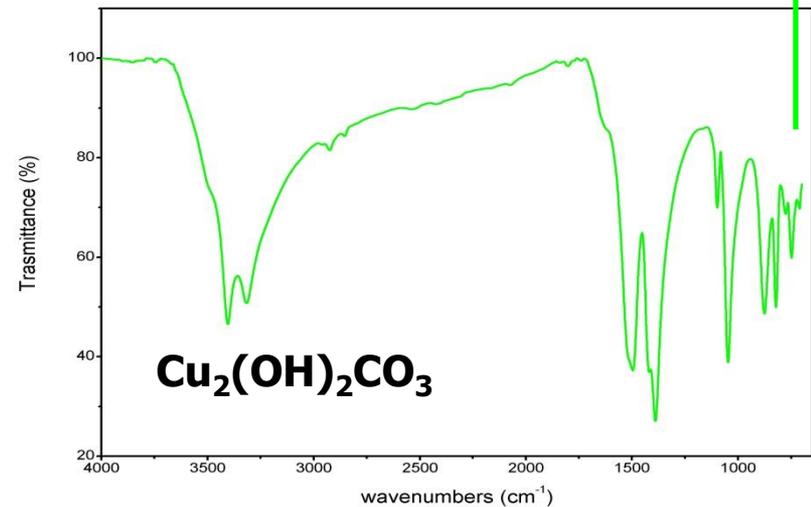
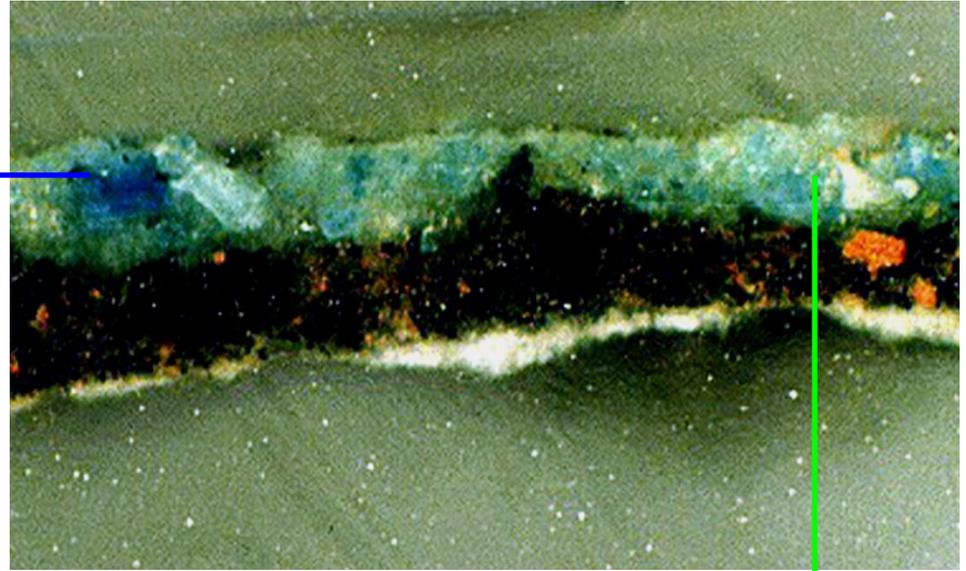
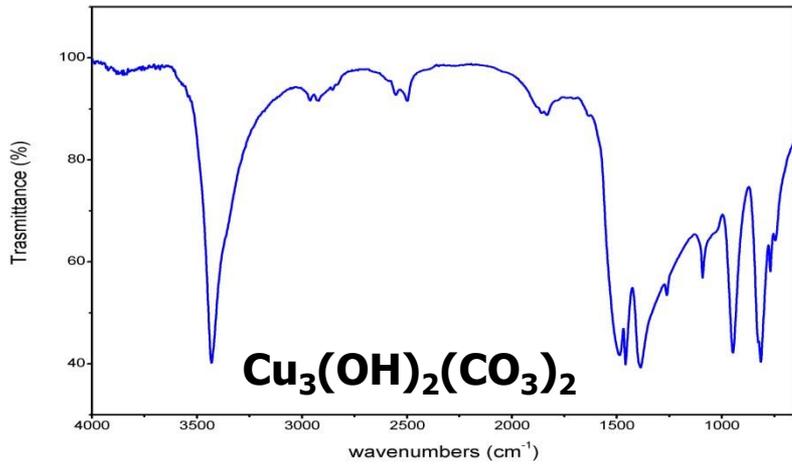
**Malachite** :  $\text{CuCO}_3 \times 2\text{Cu(OH)}_2$ ,

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

$\text{SO}_4$

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

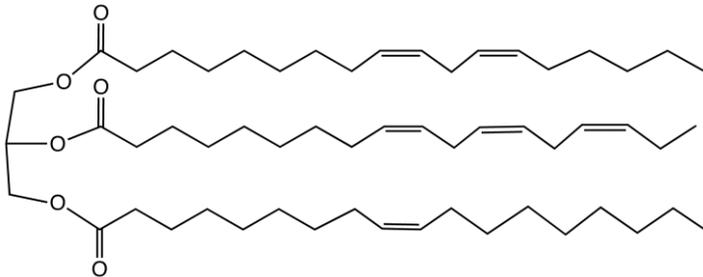
# Frammento di Stesura Pittorica: Azzurrite degradata a Malachite



# 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  $\alpha$ -linolenico (51,9-55,2%).



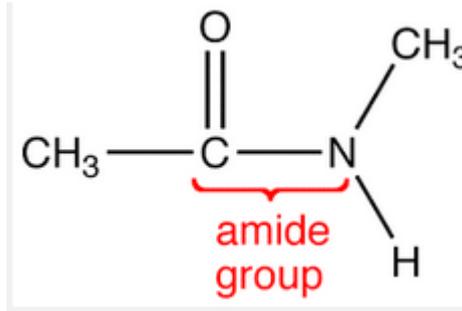
Trigliceridi (olio di lino)

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<sup>-1</sup>

**N-H** 3350 and 3180 cm<sup>-1</sup>.

**N-H** bending 1640-1550 cm<sup>-1</sup>

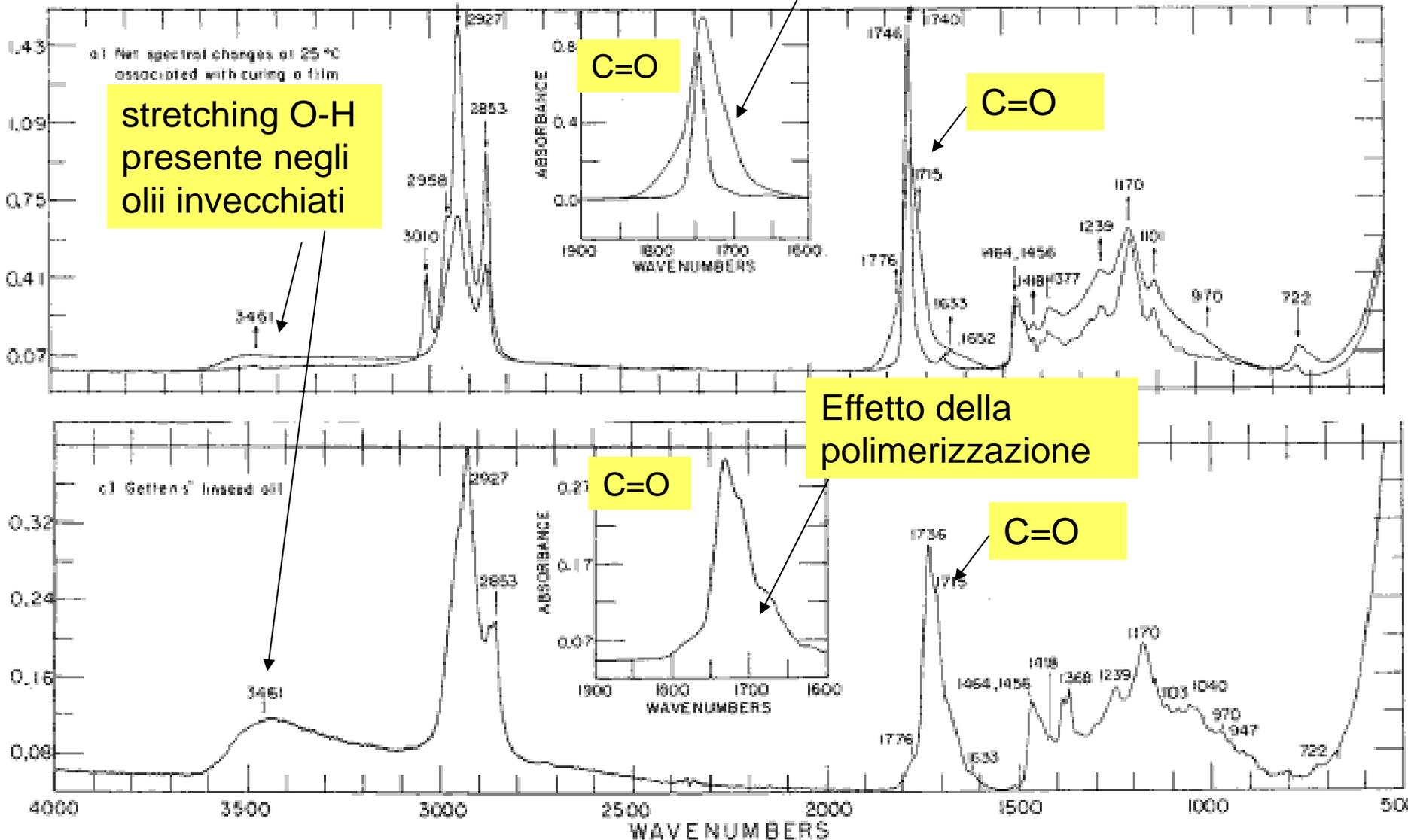
In alto: fresco e invecchiato.

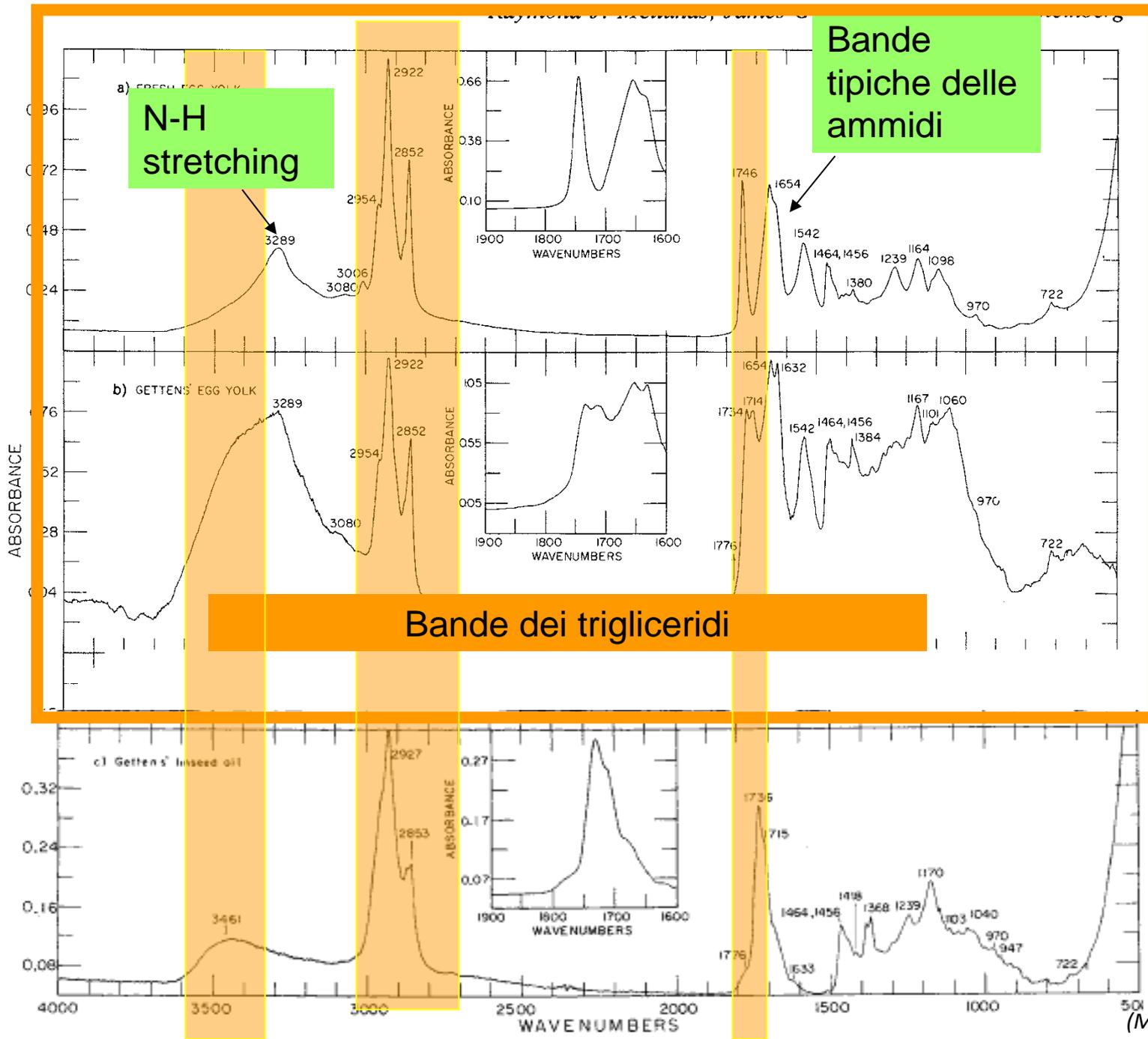
Banda del C=O con forma caratteristica degli olii invecchiati (effetto della polimerizzazione)

# OLIO di LINO

In basso: vecchio di 80 anni

*Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy*





**Rosso  
d'uovo  
fresco**

**Rosso  
d'uovo  
invecchiato**

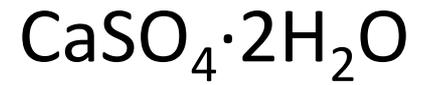
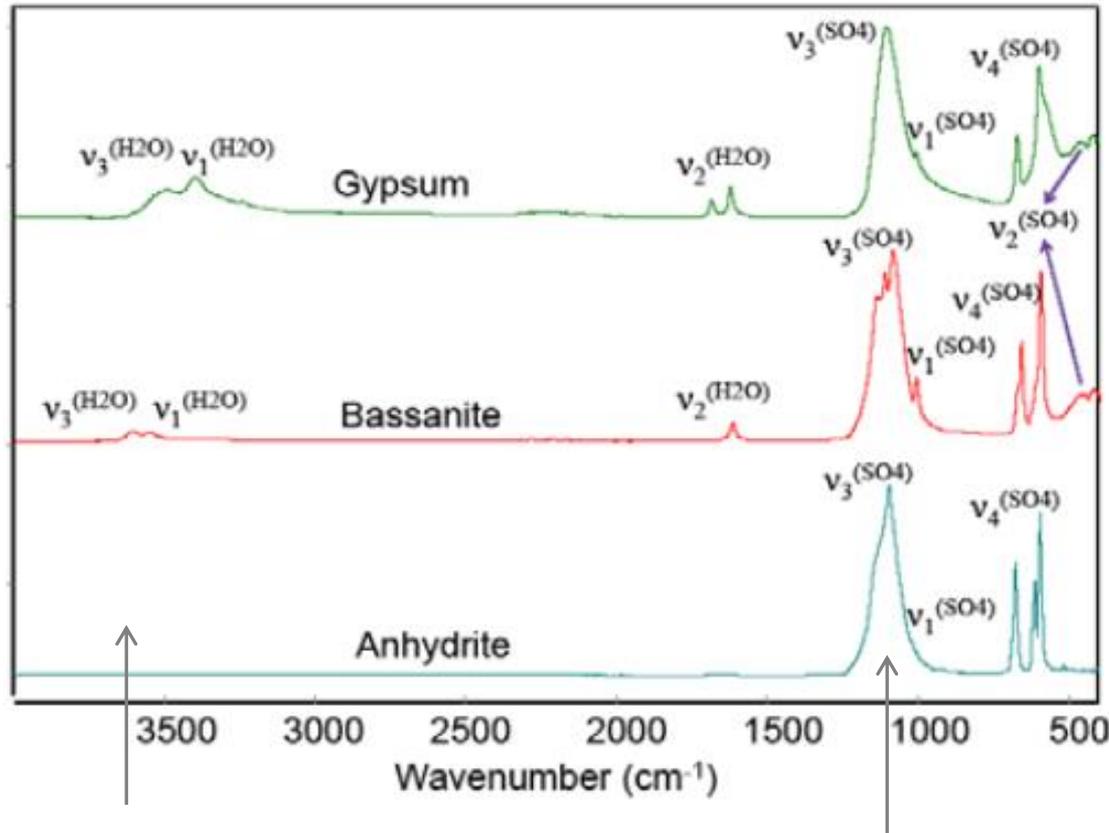
**Olio di lino  
per  
confronto**

# Grazie!

The screenshot shows the homepage of the DAFNE-LIGHT website. At the top left is a logo featuring a bright sunburst next to the text "DAFNE-LIGHT" and "INFN-LNF Synchrotron Radiation Facility". Below the logo is a navigation bar with buttons for "INFN", "LNF", "DAFNE Storage Ring", and "DAFNE-Light". On the left side, there is a "Menu" box with a list of links: Home, Beamlines, Organization, Secretariat, Technical Staff, General publications, Highlights, DAFNE storage ring parameters, DAFNE status, and How to apply. The main content area features a row of five images: a colorful diffraction pattern, a photograph of a storage ring, a molecular model, a 2D plot, and a starburst pattern. Below the images is the heading "DAFNE-Light" and a paragraph describing the facility as the Synchrotron Radiation Facility at the Laboratori Nazionali di Frascati (LNF). A second paragraph details the operational beamlines (DXR1, DXR2, SINBAD-IR) and mentions that new XUV bending magnet beamlines are under construction. A third paragraph states that DXR1 and SINBAD-IR are open to external users. On the right side, there is a "Login" section with input fields for "Username" and "Password", a "Login" button, and links for "Forgot your password?", "Forgot your username?", and "Create an account". Below the login section is a "Who is online" section showing "We have 1 guest online". At the bottom of the page, there is a "Feed Entries" icon and text, and a footer stating "Powered by Joomla!, valid XHTML and CSS." and "Copyright © 2013 Dafne\_Light. All Rights Reserved. Joomla! is Free Software released under the GNU/GPL License."

[https://web2.infn.it/Dafne\\_Light/](https://web2.infn.it/Dafne_Light/)  
cestelli@Inf.infn.it

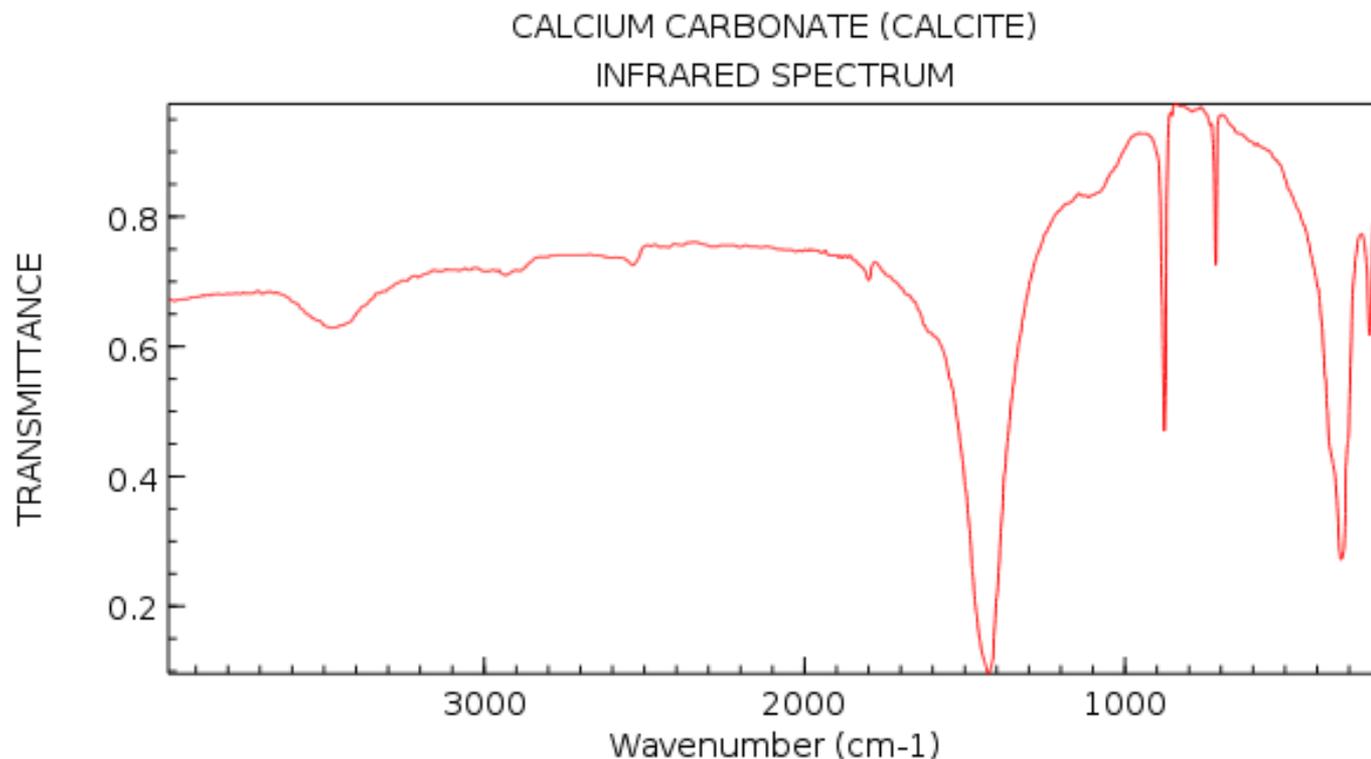
# Un esempio: spettro ATR del gesso



Presenza dell'acqua:  
Stretching simmetrico  
ed antisimmetrico H<sub>2</sub>O

v<sub>3</sub> Stretching antisimmetrico del tetraedro SO<sub>4</sub>  
v<sub>1</sub> Stretching simmetrico del tetraedro SO<sub>4</sub>

# Spettro del carbonato di calcio (calcite)



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