

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



INCONTRI DI FISICA 2018

XVIII EDIZIONE

10 - 12 ottobre 2018

Corso di formazione e aggiornamento in Fisica Moderna

Mariangela Cestelli Guidi, Martina Romani

Sinbad IR beamline @ DaΦne

- Diagnostica e Beni Culturali
- Spettroscopia IR
- Tecniche di Imaging: Riflettografia IR, Riflettografia UV, Fluorescenza UV, Termografia
- Casi Studio
- Dimostrazioni pratiche in laboratorio

CHNet-Cultural Heritage Network è la rete di competenza dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare per lo studio e la diagnostica dei materiali costituenti i beni culturali

Coordinatore CHNet: *Francesco Taccetti* (ftaccetti@fi.infn.it)

Referente CHNet per Laboratori Nazionali Frascati: *Mariangela Cestelli Guidi* (mariangela.cestelliguidi@Inf.infn.it)

RICERCA



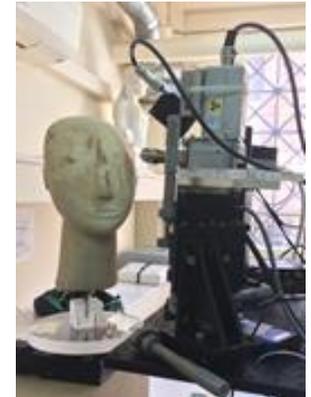
TRASFERIMENTO TECNOLOGICO



FORMAZIONE



ACCESSO/SERVIZI DI ANALISI



Offerta integrate di tecnologie e competenze all'avanguardia che sono sviluppate dall'INFN dalla ricerca di base per rispondere a problematiche di tipo archeologico, storico-artistico e conservativo, poste da studiosi e operatori pubblici e privati (restauratori, storici dell'arte, archeologi, etc).

Collaborazioni Nazionali

AIAr-Associazione Italiana Archeometria, ODP-Opificio delle Pietre Dure, La Venaria Reale, Università di Sassari

Collaborazioni Internazionali – LABORATORI DI RICERCA CONGIUNTI

Università di Saint Martín, Buenos Aires (Argentina), Università di Kashan (Iran), New York University in Abu Dhabi (United Arab Emirates). Collaborazione con il Ministero della Cultura in Myanmar – sito archeologico di Sri Ksetra



Fonte: <http://chnet.infn.it/it/chi-siamo-2/>

Strumentazione portatile:

Spettroscopia Raman (LNF)

Spettroscopia di fluorescenza ai raggi X (RM2)

Imaging Multispettrale 370-1700 nm (RM2)

Spettroscopia di fluorescenza (LIF) puntuale (RM2)

Sistema FORS per misure di riflettanza e colorimetriche (RM2)

Strumentazione fissa:

Microscopio SEM (LNF)

Spettroscopia Infrarossa FTIR (micro e imaging) con luce di sincrotrone (LNF)

Spettroscopia Infrarossa ATR (micro e macro) con luce di sincrotrone (LNF)

Spettroscopia di fluorescenza (LIF) risolta in tempo (TG-LIF) (RM2)

Diffrattometro X (RM2)

Spettrometria di massa a ioni secondari (TOF-SIMS) (RM3)

Profilometria a stilo 3D ad alta risoluzione (RM3)

Spettroscopia Infrarossa FTIR con ottica in alluminio e sistema automatizzato per analisi multispettrale Vis-Nir + ATR Mid e Far IR (RM3)

- Conservazione e Restauro= Studio dei materiali = **Impiego di metodi diagnostici non invasivi.**
- Le opere d'arte sono realizzate con differenti materiali: la loro caratterizzazione è fondamentale per consentire la conservazione nel tempo.
- La mancanza di un'approfondita conoscenza degli aspetti materici può indurre a scelte improprie dei metodi o dei materiali nelle varie operazioni che caratterizzano un intervento di restauro.
- **Le tecniche analitiche consentono di conoscere ed indagare** gli aspetti materici che costituiscono le opere d'arte, comprese le alterazioni che questi possono aver subito nel tempo.
- La diagnostica applicata ai beni culturali permette di valutare lo stato conservativo di un'opera, consentendo di **mettere a punto le migliori tecniche operative per la conservazione del bene**, monitorando inoltre l'efficacia dei materiali impiegati durante le varie fasi.

Analisi dei materiali costitutivi e della tecnica di esecuzione

- Quali sono i pigmenti usati dall'artista?
- La tecnica è a tempera o ad olio?
- La preparazione è a gesso o biacca ?
- Che tipo di vernice è presente?
- La lamina dell'aureola è in oro?
- ...



Niccolò Alunno: Madonna con Bambino e Santi (1499)

Datazione e autenticazione

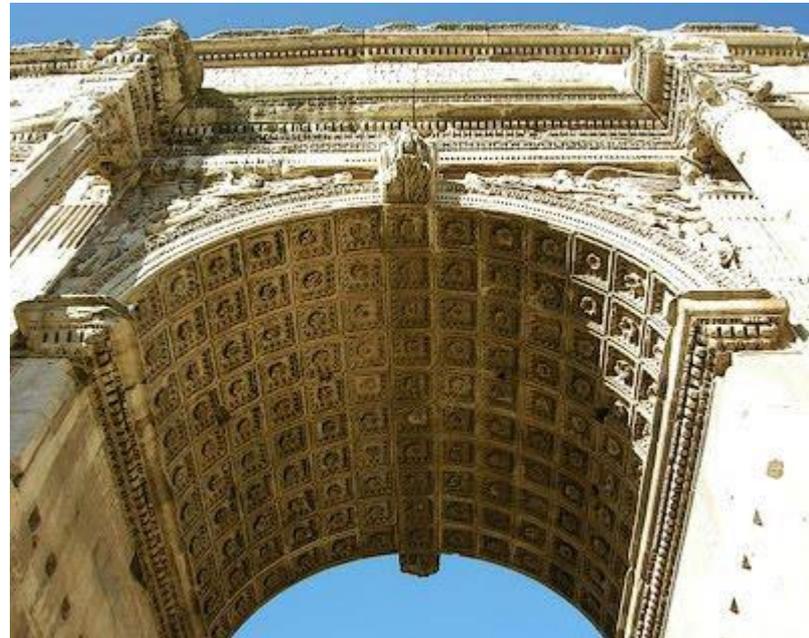


- **Ci sono pigmenti o leganti di epoche successive?**
- **La tecnica pittorica è quella tipica dell'artista?**

Madonna della seggiola
Dipinto su tavola, Raffaello (1513)

Accertamento stato di conservazione dell'opera

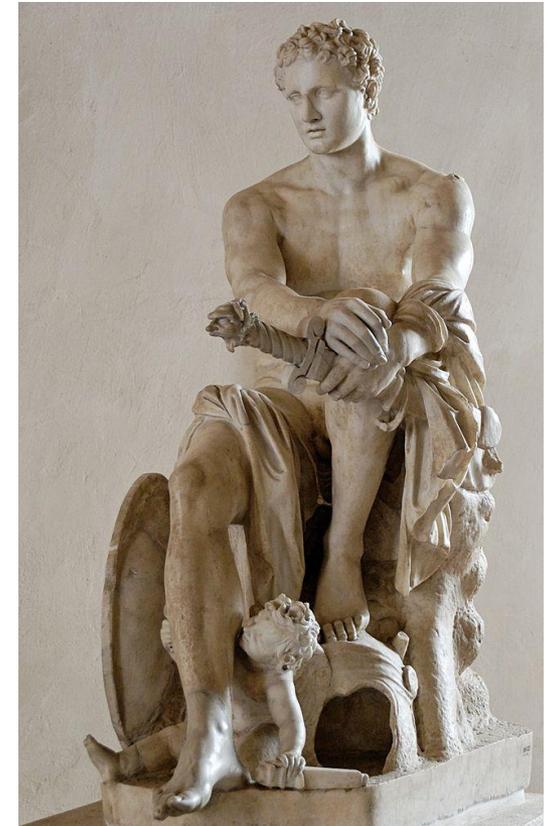
- **Sono presenti solfati?**
- **Sono presenti ossalati?**
- **Sono presenti nitrati?**
- **La pietra è decoesa?**
- ...



Arco di Settimio Severo, Roma

Accertamento di eventuali restauri precedenti

- Sono presenti protettivi sintetici (Paraloid o fluosilicati) ?
- Sono presenti protettivi antichi (cereo proteine)?
- Sono evidenti residui di antiche puliture?
- ...



Ares Ludovisi, Palazzo Altemps Roma

Controllo degli interventi di restauro

- Il metodo di pulitura è efficace ?
- La pulitura lascia residui dannosi?
- La pulitura altera l'aspetto cromatico?
- ...



Catacombe di S. Alessandro, Progetto COBRA

L'importanza delle tecniche complementari...

Tecniche Spettroscopiche

- **Spettroscopia di fluorescenza indotta da laser LIF e Time Resolved-LIF**
- **Spettroscopia di fluorescenza ai raggi X (XRF):** analisi elementale
- **Spettroscopia Raman:** analisi vibrazionale/molecolare
- **Spettroscopia LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy):** analisi elementale
- **Colorimetria:** analisi delle coordinate colorimetriche CIELAB
- **FORS (Fiber Optics Reflectance Spectroscopy):** analisi delle curve di riflettanza
- **Spettroscopia IR:** analisi molecolare dei gruppi funzionali e fingerprints

Tecniche di Imaging

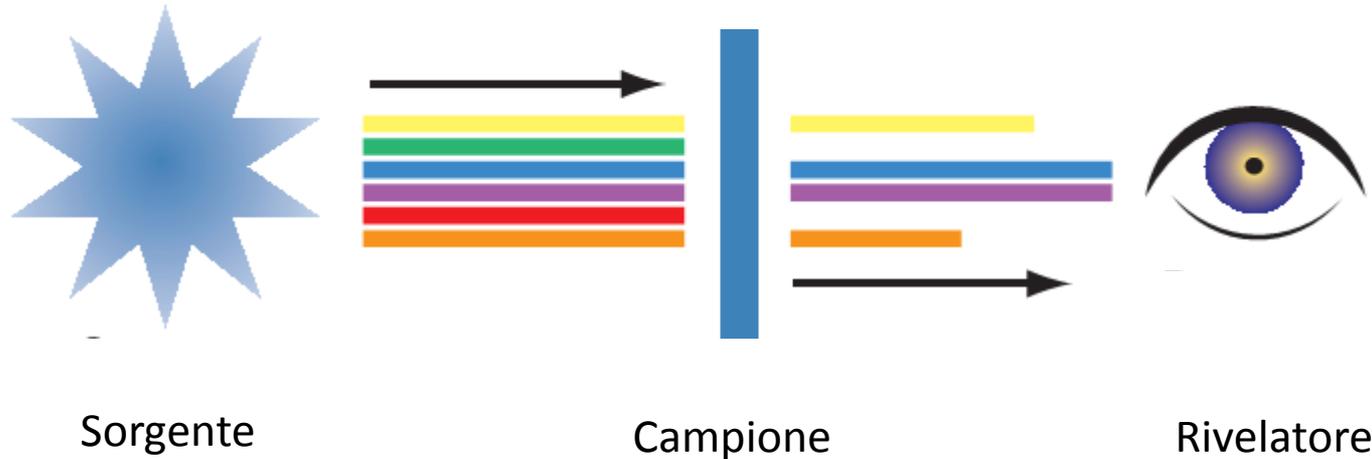
- **Riflettografia IR** (Camera InGaAs)
- **Riflettografia UV, Fluorescenza UV** (lampada di Wood)
- **Termografia** (Termocamera)

Una corretta caratterizzazione dell'opera in studio può avvenire soltanto incrociando i dati provenienti da diverse tecniche diagnostiche.

LA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA APPLICATA AI BENI CULTURALI

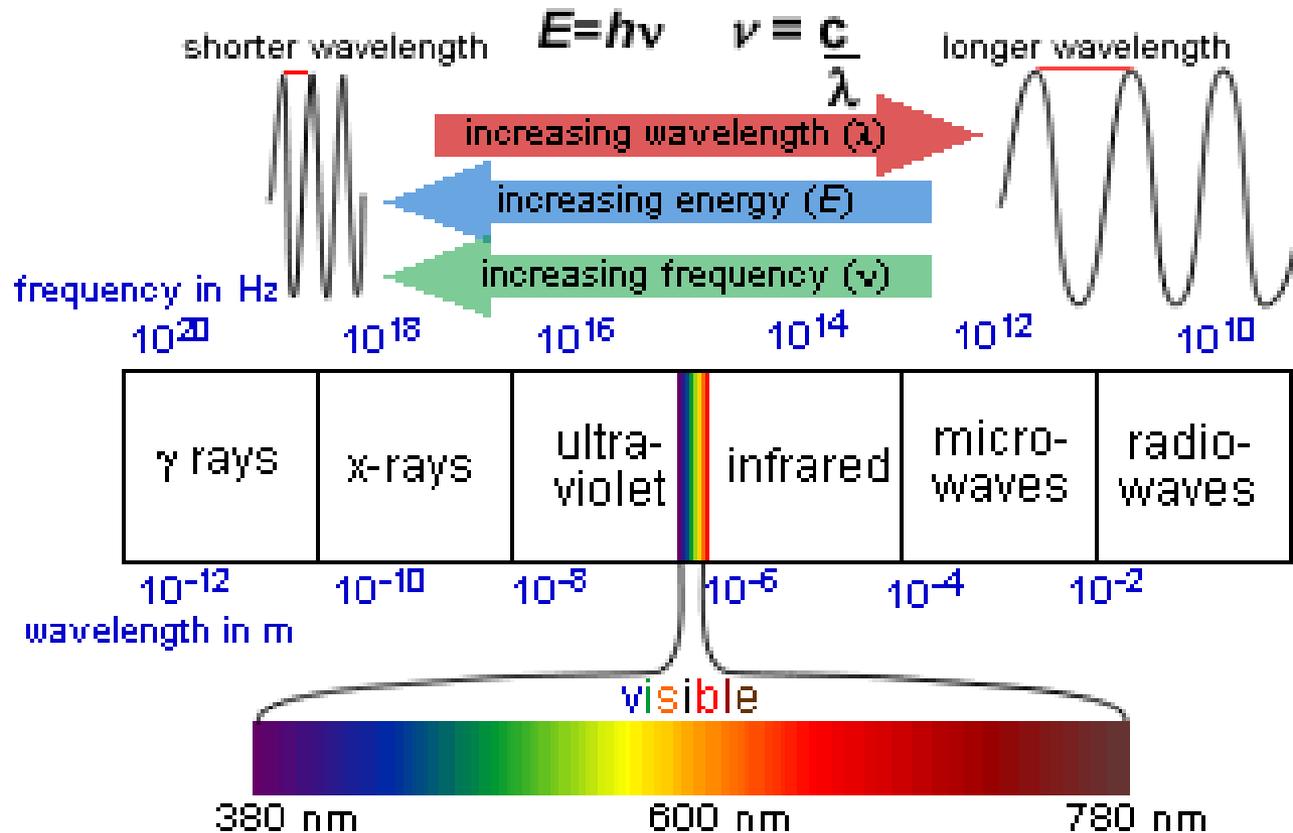
- La spettroscopia infrarossa per i beni culturali: principi fisici
- Le tecniche di campionamento: trasmissione, riflessione, ATR e DRIFT
- La microscopia e l'imaging infrarosso: come generare immagini chimiche di un campione
- Analisi di una sezione stratigrafica

La spettroscopia di assorbimento

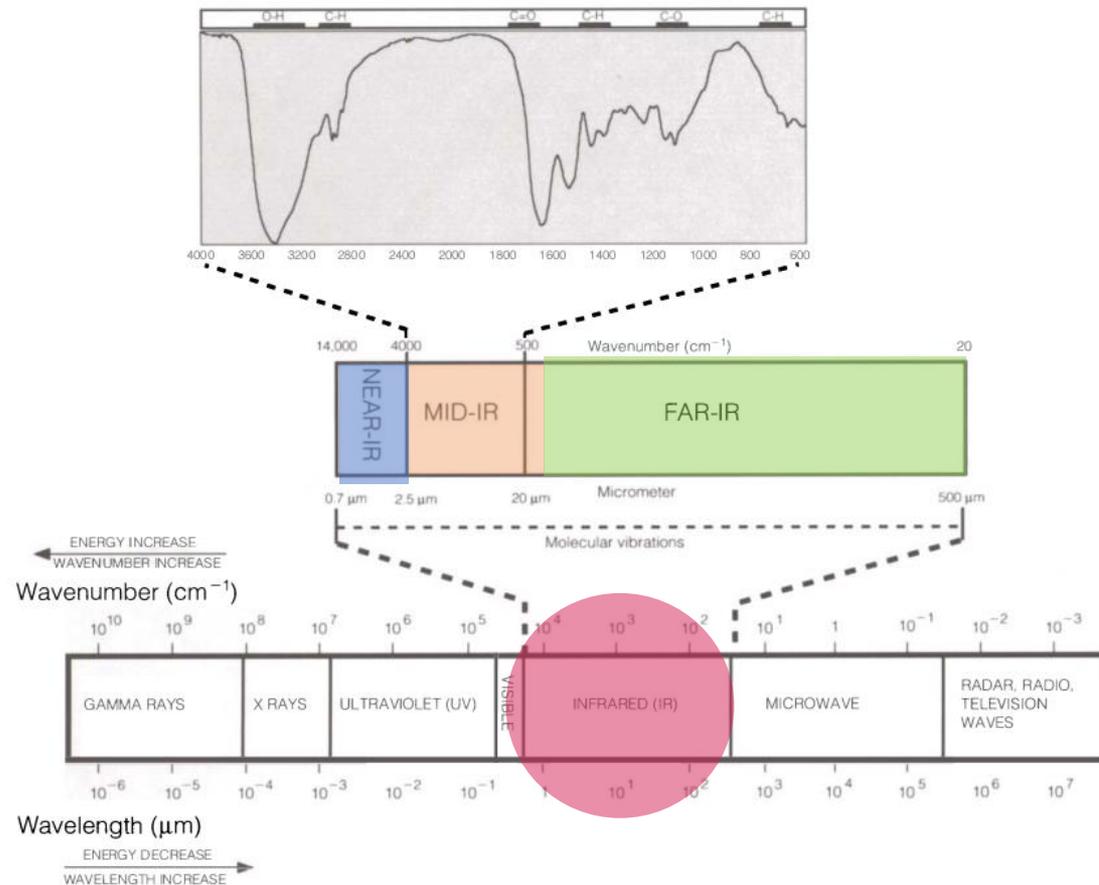


Il campione assorbe alcune componenti della radiazione incidente.
Analizzando la luce trasmessa possiamo ottenere informazioni sulla
natura chimica del campione

Lo spettro elettromagnetico e l'IR

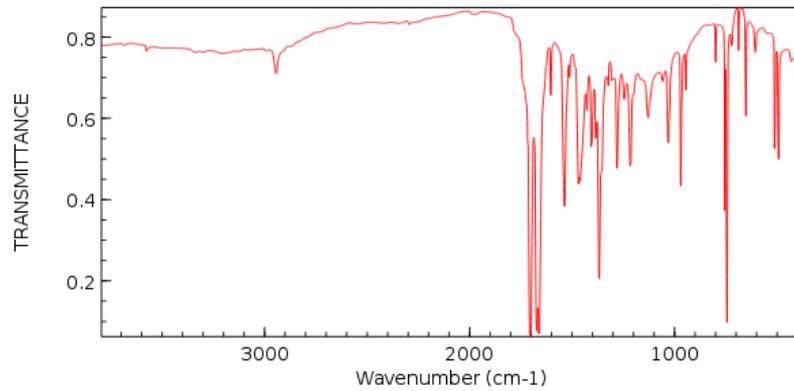


La spettroscopia IR per i Beni Culturali



Campo spettrale della radiazione IR: 0.7 - 500 μm (14000 - 20 cm⁻¹)

- 0.7 - 2.5 μm (14000 - 4000 cm⁻¹): vicino IR (NIR)
- 2.5 - 20 μm (4000 - 500 cm⁻¹): medio IR (MIR)
- 20 - 500 μm (500 - 20 cm⁻¹): lontano IR (FIR)



INFORMAZIONI OTTENIBILI

- composti organici e inorganici
- materiali coloranti, leganti, protettivi e vernici
- ceramiche
- lapidei
- prodotti di degrado

- La tecnica fornisce informazioni di tipo qualitativo e, in qualche caso, quantitativo.
- La spettroscopia FT-IR è sempre più utilizzata per l'analisi superficiale dei materiali e dei manufatti nella fase preliminare al restauro, ottenendo informazioni utili per la scelta della migliore metodologia operativa.
- Fino a pochi anni fa il suo utilizzo è stato ristretto alle analisi in laboratorio, dato che non era possibile effettuare analisi in situ; è sempre stato necessario il prelievo di campioni che dovevano essere successivamente spediti in laboratorio per le analisi.
- Ad oggi esistono strumenti compatti e portatili che permettono l'analisi in situ delle opere.

La molecola viene promossa ad uno stato eccitato solo se il momento di dipolo μ cambia durante la vibrazione.

Il momento di dipolo

- Dato un sistema di cariche, il *momento elettrico*, o *momento di dipolo*, è una grandezza vettoriale che quantifica la separazione tra le cariche positive e negative, ovvero la polarità del sistema, e si misura in Debye = Coulomb x metro:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

dove q indica il valore della carica parziale espresso in coulomb e r la distanza tra gli atomi. Il momento dipolare è quindi espresso in coulomb·metri o in debye (D, un debye corrisponde a $3,338 \cdot 10^{-30}$ C·m)

I moti vibrazionali delle molecole sono:

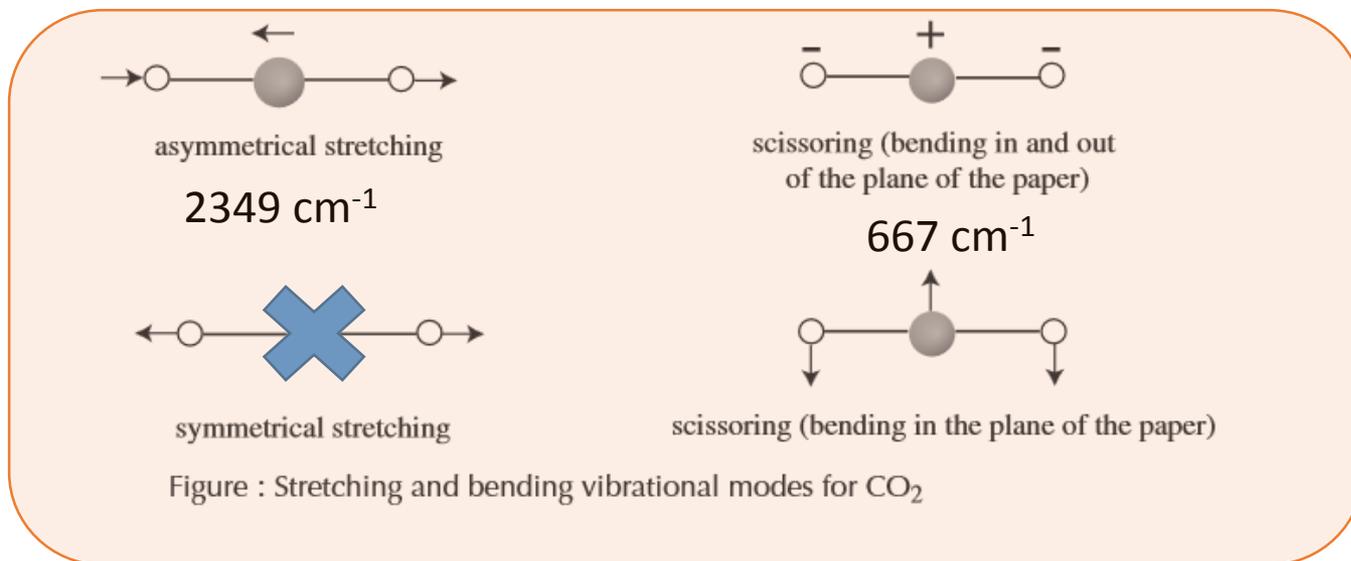
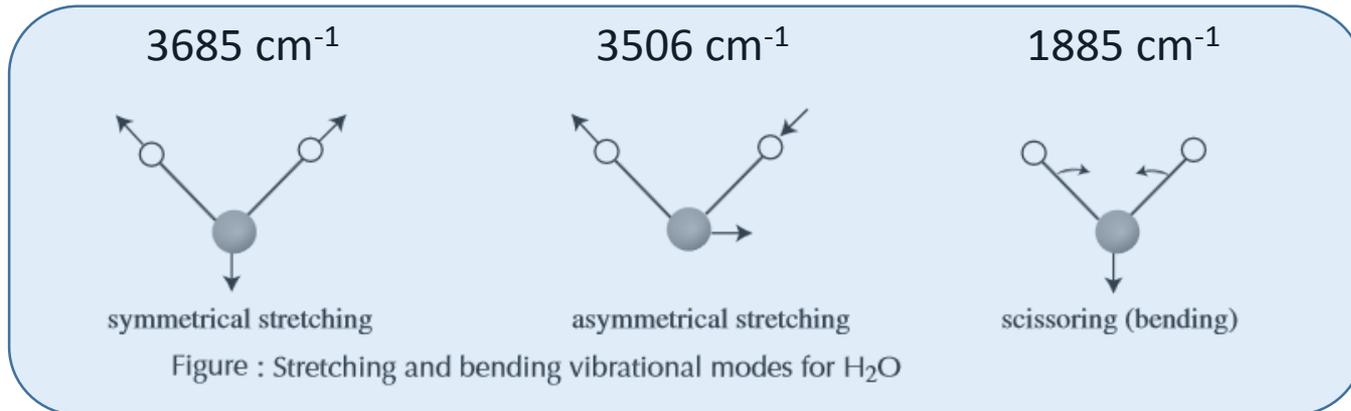
Stretching: modificano le lunghezze dei legami. (Simmetrico – Asimmetrico)

Bending: modificano gli angoli tra gli atomi. (Rocking – Scissoring – Wagging - Twisting)

Ogni transizione vibrazionale, come quelle elettroniche e rotazionali, ha una specifica energia che dà luogo ad un assorbimento della regione infrarossa in una specifica regione.

Ogni gruppo funzionale può avere più modi vibrazionali che corrispondono ad energie diverse; allo stesso tempo gli assorbimenti dei differenti gruppi funzionali corrispondono ad energie simili anche se presenti in molecole diverse.

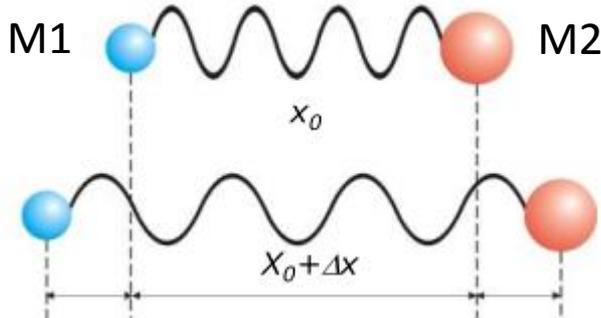
Esempi di modi attivi e nell'IR



- O₂, H₂, Cl₂, N₂ non assorbono nell'IR!

La spettroscopia IR: principi fisici

Un legame chimico può essere rappresentato come una massa M_1 collegata ad una massa M_2 da una molla di costante elastica k



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

$$m = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \text{ (massa ridotta)}$$

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

Spettri IR

In un tipico spettro IR in ascisse si trova una scala di frequenze espresse in numeri d'onda o in frequenze d'onda, e in ordinata la percentuale di trasmittanza.

La posizione del picco è relativa alla frequenza alla quale avviene l'assorbimento di energia.

Frequenza di vibrazione e numeri d'onda:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}$$

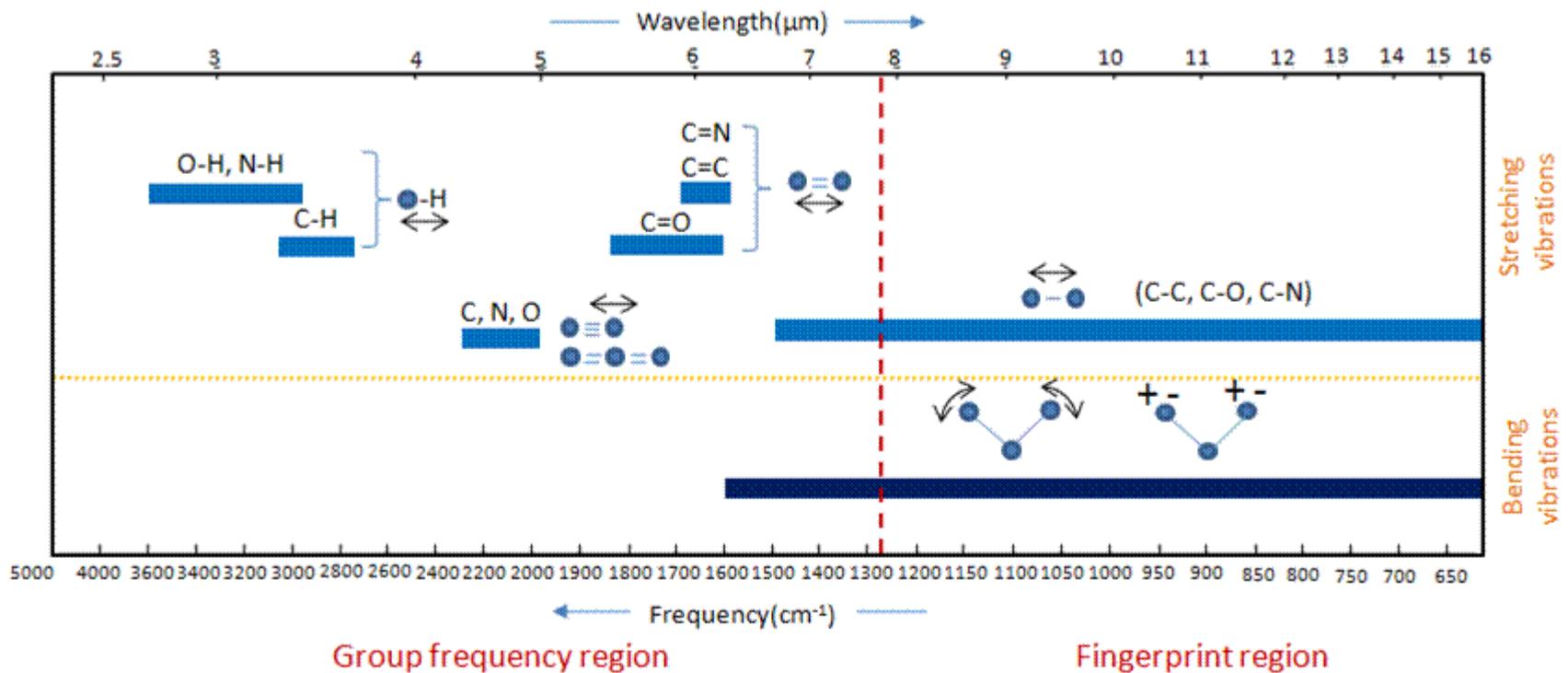
ν è il numero d'onda, direttamente proporzionale alla frequenza di vibrazione delle masse

c è la velocità della luce

k è la costante di forza del legame chimico

μ è la massa ridotta

Maggiore è la costante di forza k , maggiore è la frequenza di assorbimento. Maggiore è la massa ridotta, minore è la frequenza.



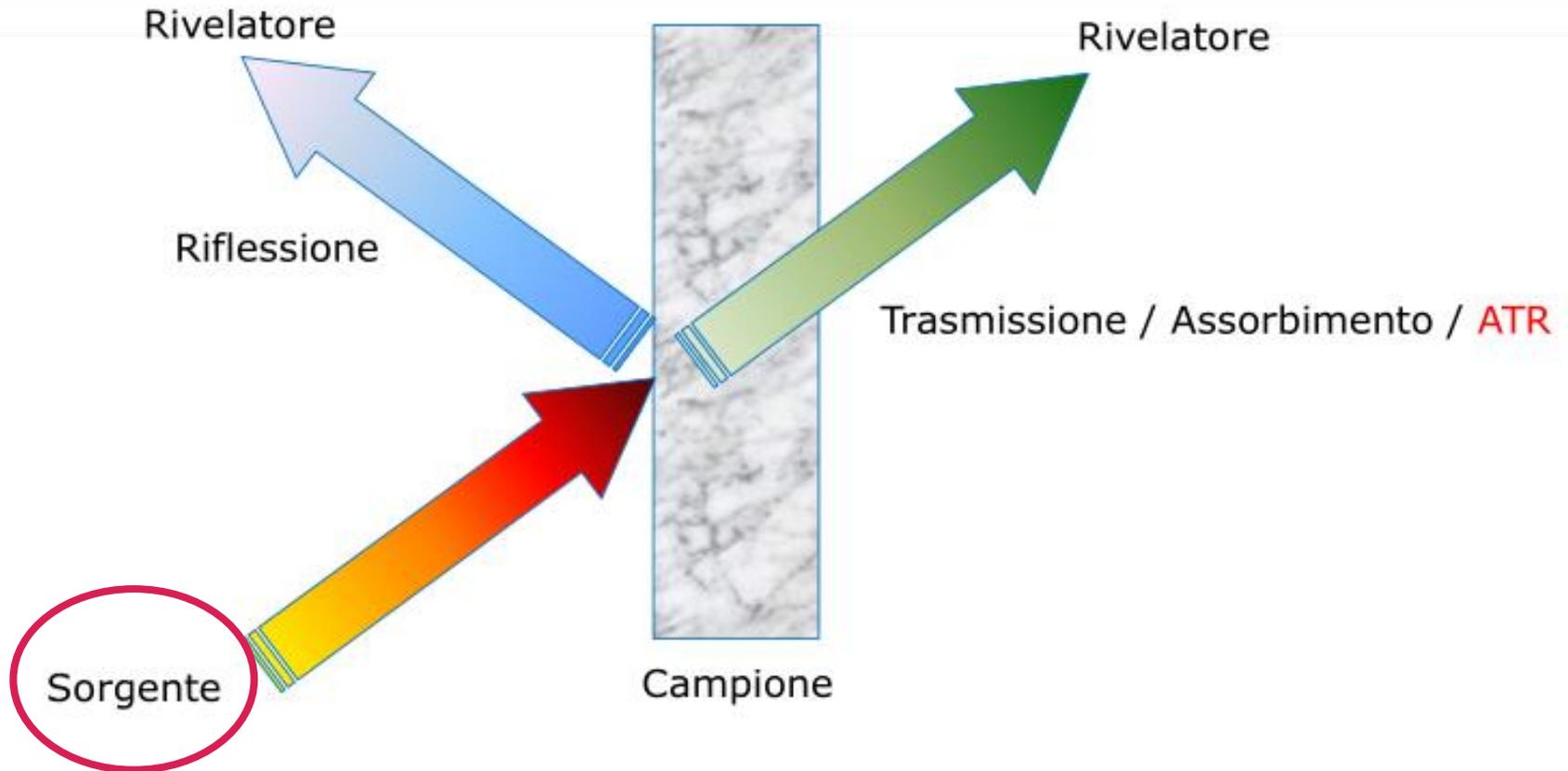
Legami singoli: C-C, C-O, C-N $\rightarrow 800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

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

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

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

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

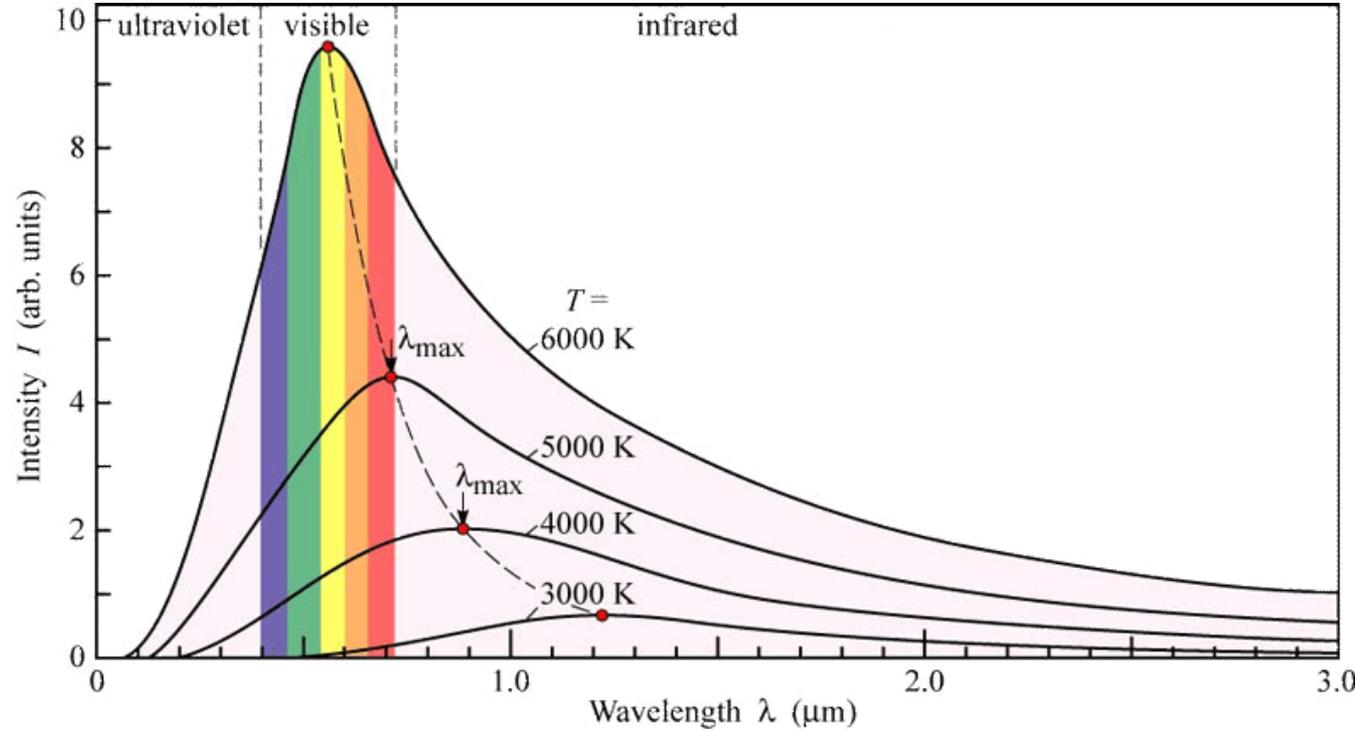
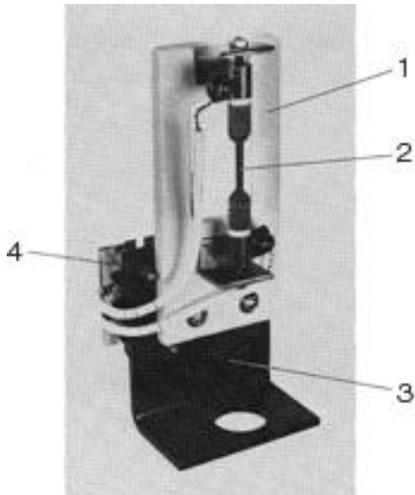


Una buona sorgente deve soddisfare alcuni requisiti:

- deve fornire potenza costante nel tempo, deve quindi essere stabile;
- deve fornire, in genere, un campo continuo di frequenze che copra tutto il range di frequenze che interessa il tipo di spettroscopia in questione
- tutte le frequenze devono essere fornite a potenza sufficientemente alta e con la stessa potenza.

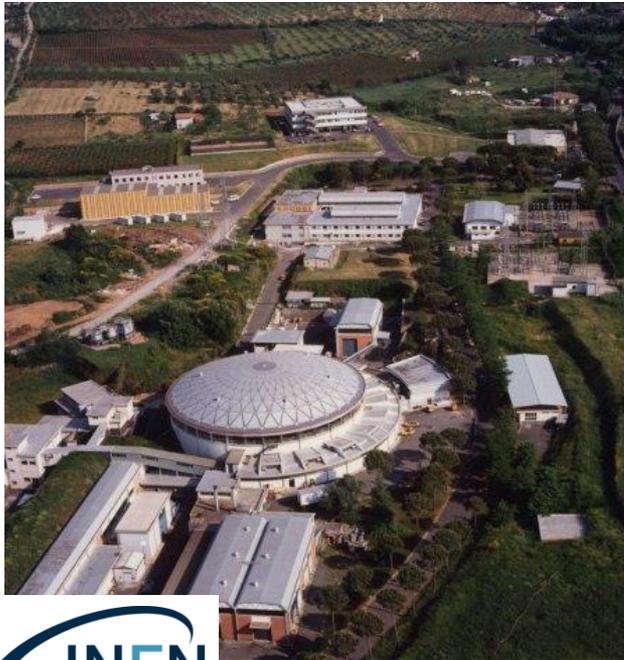
Sorgenti convenzionali:

Le sorgenti nello spettrometro IR sono generalmente costituite da un Globalar: filamento di carburo di silicio (richiede eccessiva potenza), un filamento di Nernst costituito da una miscela di ossidi fusi, un filamento di Nichel–Cromo, un filamento di Wolframio o una bacchetta di grafite, materiale la cui resistenza diminuisce all'aumentare della temperatura.



La Luce di Sincrotrone

La luce di sincrotrone possiede delle caratteristiche che la rendono una sorgente di radiazione elettromagnetica unica e, per alcuni versi, insostituibile:



Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
Laboratori Nazionali di Frascati

La distribuzione spettrale continua e senza strutture, che si estende dal lontano infrarosso ai raggi X,

L'elevata intensità che, nella regione dei raggi X, può essere anche diversi ordini di grandezza più alta di quella di una sorgente convenzionale

L'elevata collimazione sul piano verticale

Polarizzazione lineare della radiazione lungo una direzione complanare al piano dell'orbita degli elettroni

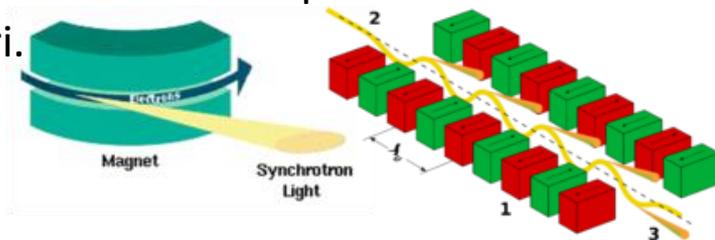
Nessuna altra sorgente di radiazione elettromagnetica presenta, tutte insieme, le molteplici e straordinarie caratteristiche della luce di sincrotrone.

Le sole sorgenti che, in quanto a flusso, possano competere con quelle di luce di sincrotrone sono i laser, ma questi emettono in regioni molto limitate dello spettro elettromagnetico.

I MAGNETI CURVANTI

La luce di sincrotrone viene estratta utilizzando strutture magnetiche come magneti curvanti, wiggler o ondulatori.

La differenza tra un wiggler e un ondulatore è nel numero di oscillazioni impresse al fascio di elettroni, minori nei wiggler (~ 10), maggiori negli ondulatori.



LE BEAMLINES

Il fascio di radiazione di sincrotrone emesso dagli elettroni circolanti nell'anello di accumulazione viene incanalato in una linea sotto vuoto detta beamline.

Una beamline è generalmente composta da:



- una sezione ottica: contenente uno o più specchi per la focalizzazione ed il trasporto della radiazione ed, eventualmente, un monocromatore per la selezione della lunghezza d'onda (per i raggi X)
- una sezione sperimentale: contenente gli apparati per eseguire misure di spettroscopia o diffrazione.

La beamline SINBAD

Infrared domain
 from 10 to 10³ cm⁻¹
 1.24meV to 1.24 eV

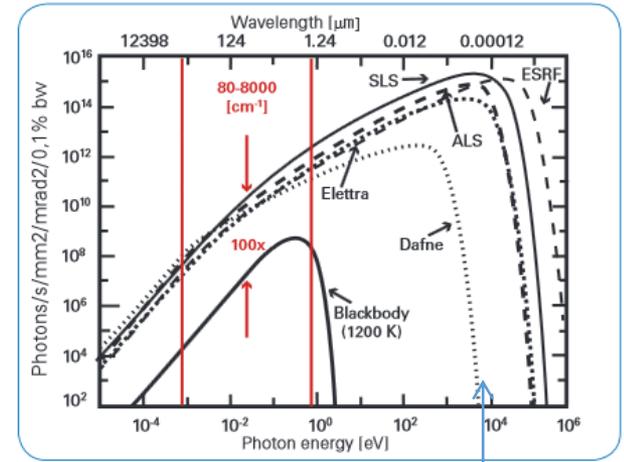
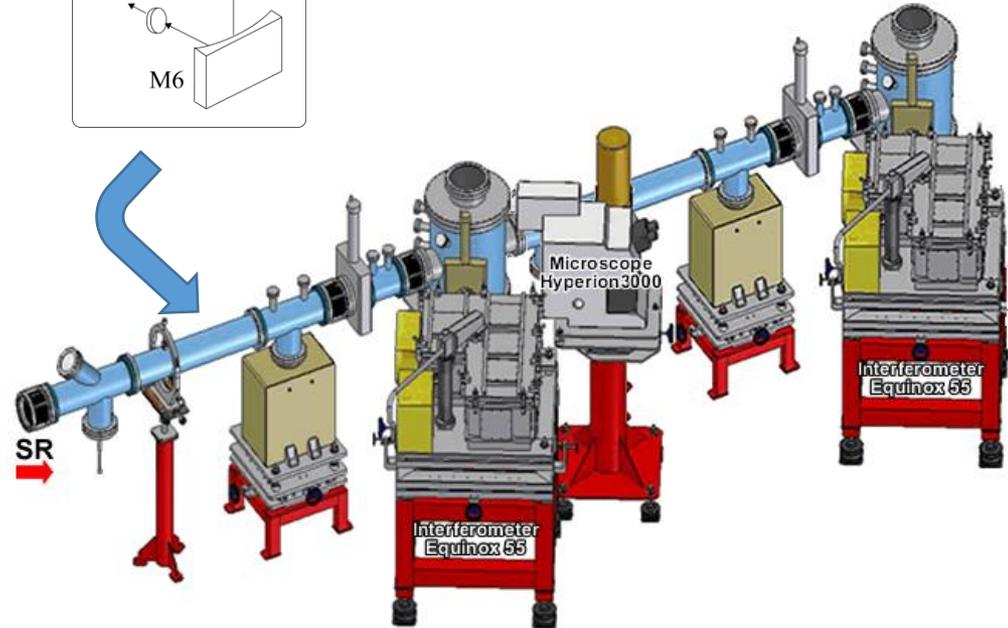
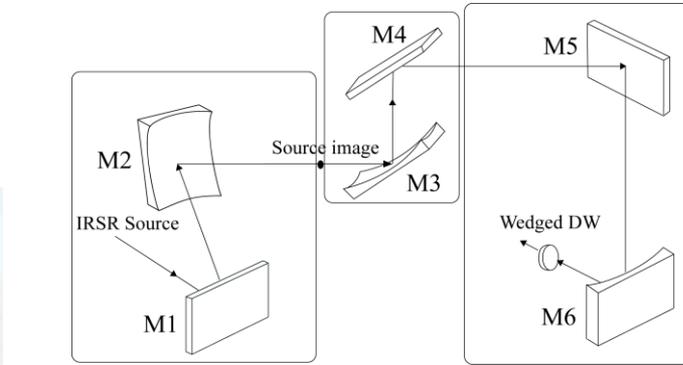
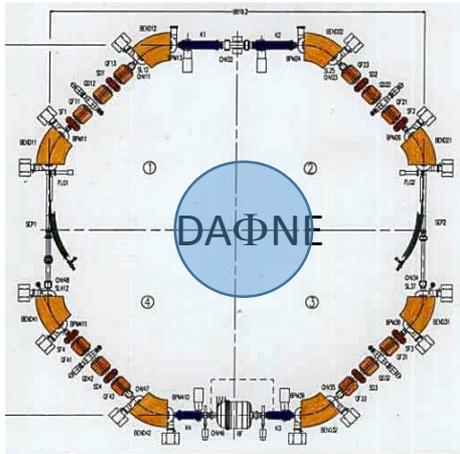
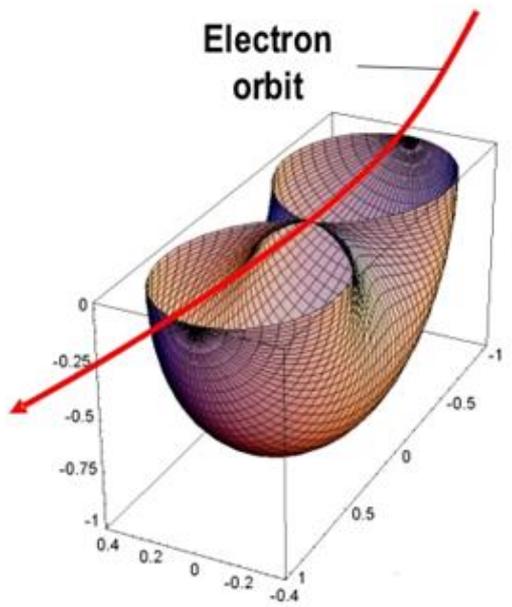


Fig. 1: Advantages of the e-Synchrotron radiation source

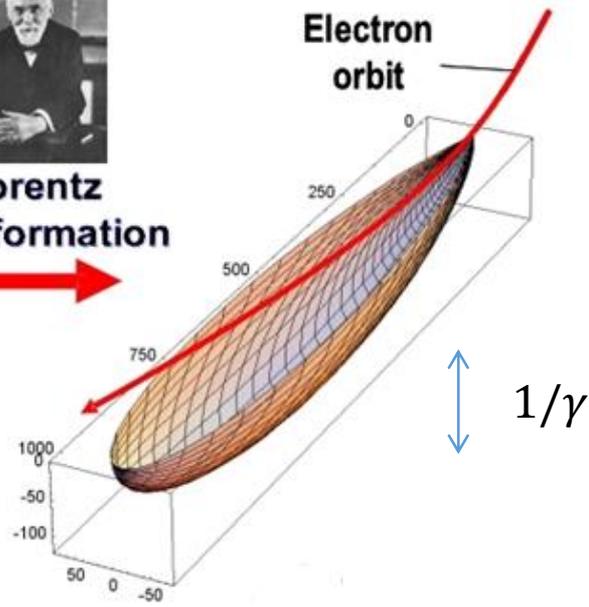
Ogni carica elettrica emette radiazione e.m.



Caso classico ($v \ll c$)



Lorentz transformation



Caso relativistico ($v \approx c$)

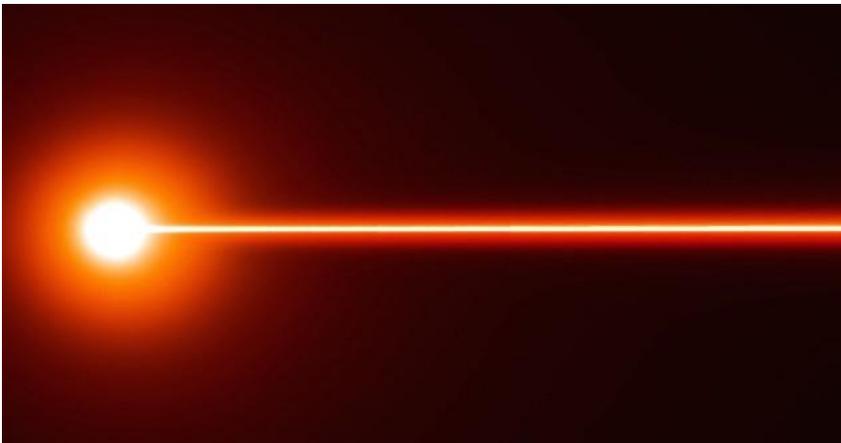
$$\beta = v/c$$

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

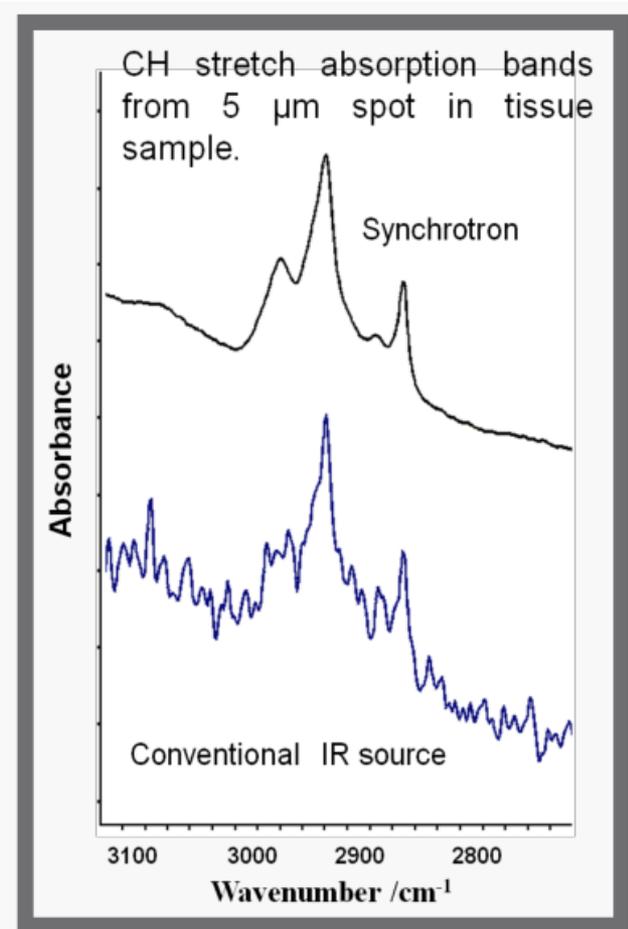
Per $\beta=0.99$ $1/\gamma = 10$ mrad

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

Perché la brillantezza è così importante?

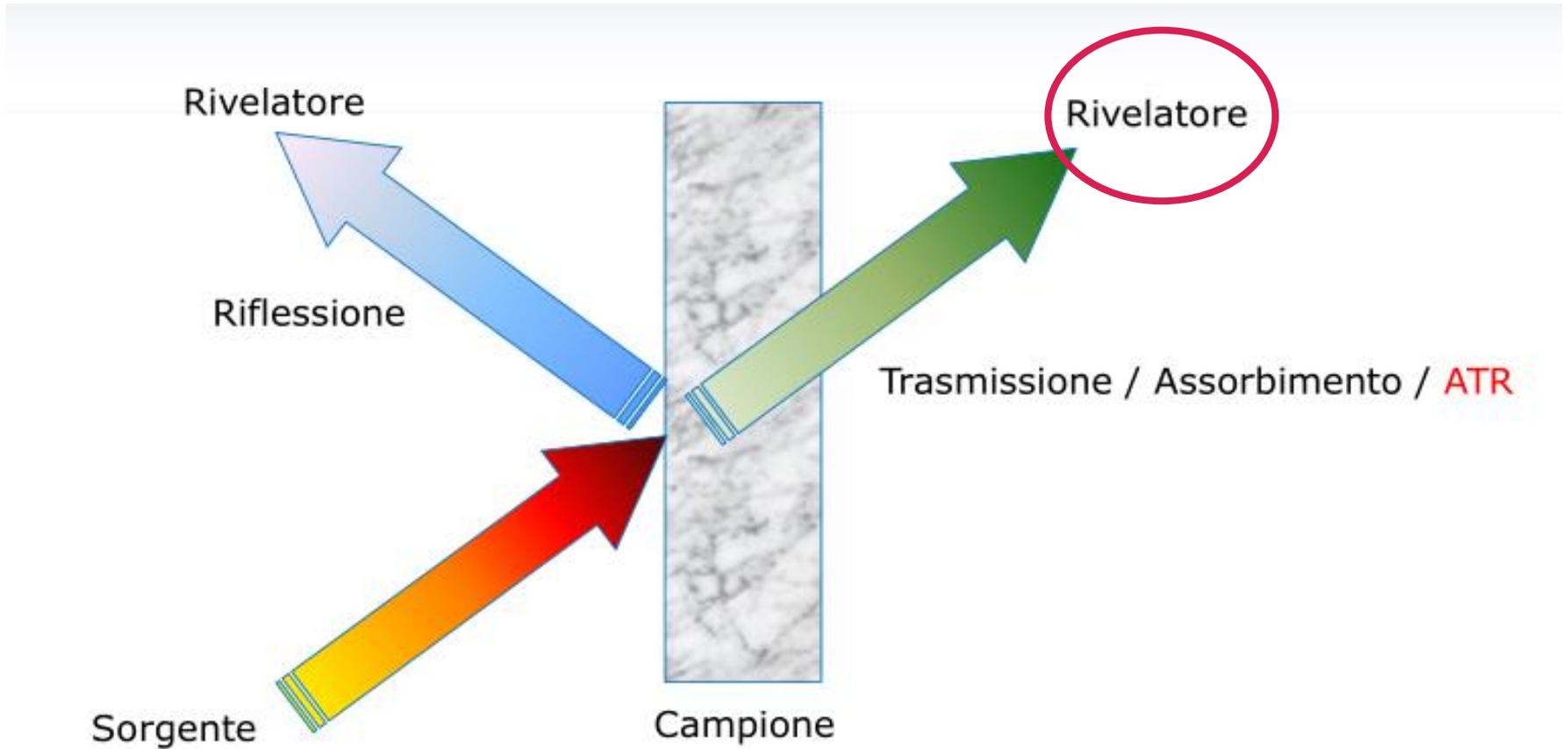


Vantaggi della SR nell'IR



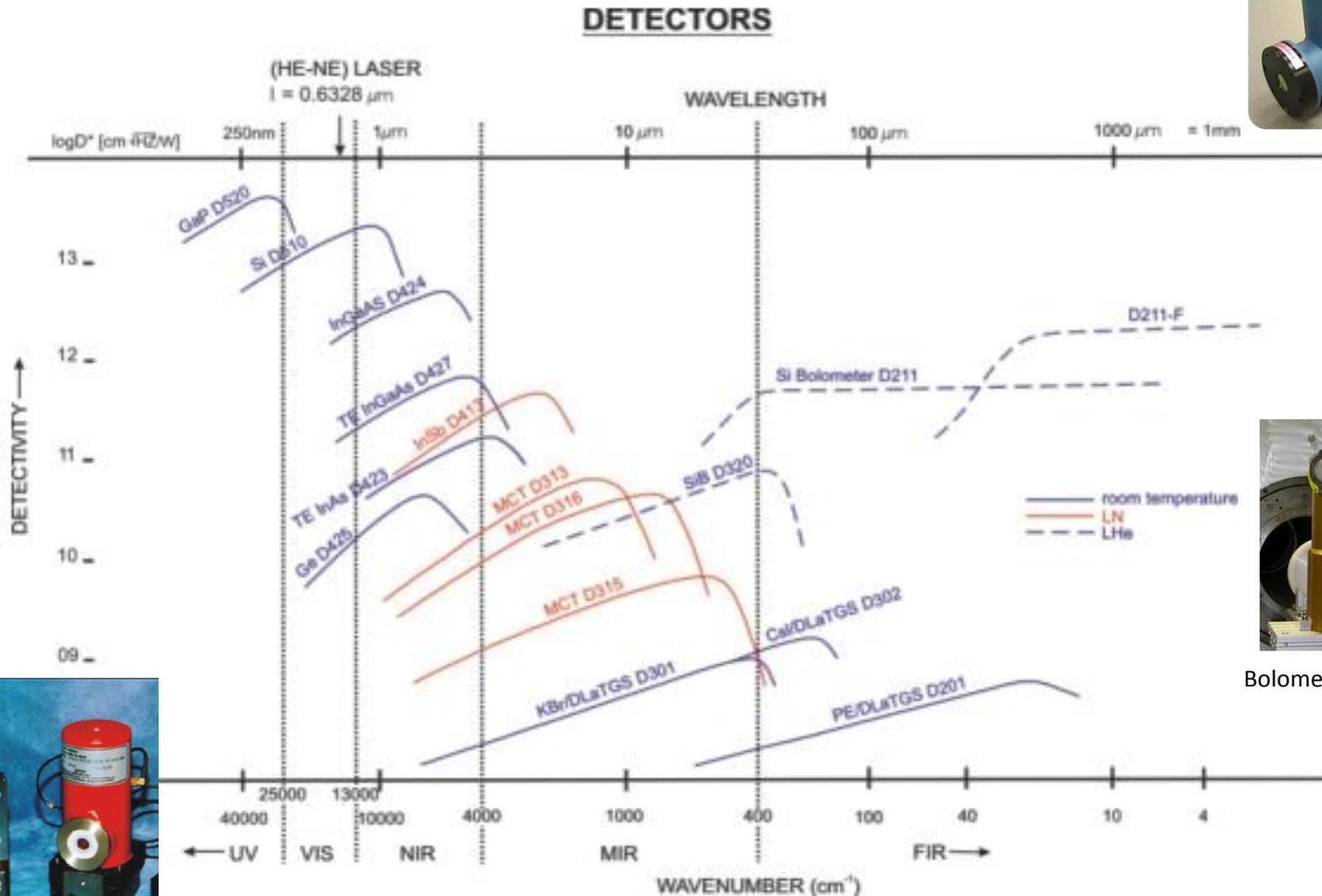
- Miglior rapporto segnale/rumore
- Risoluzione spaziale

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



I rivelatori di radiazione IR

Focal Plane Array (FPA) 64x64 pixel



Bolometro (lontano IR)



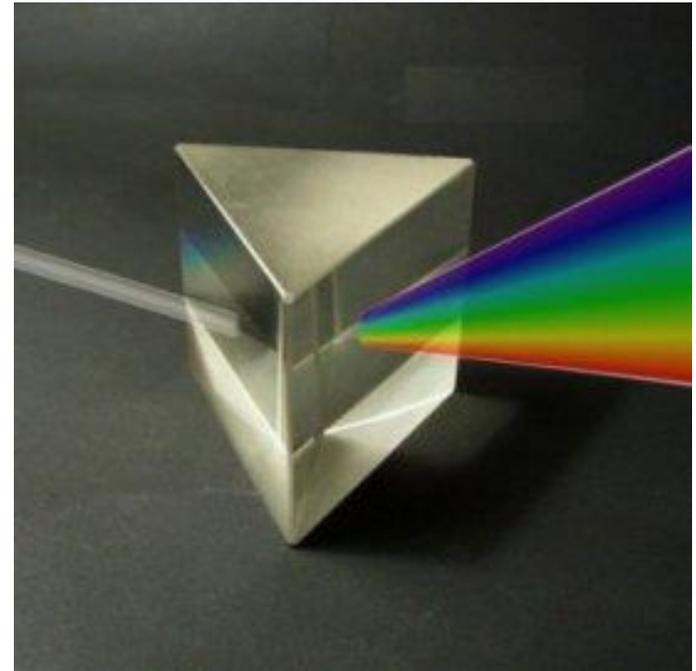
Mercury Cadmium Telluride (MCT) o piroelettrici (DTGS FIR, MIR)

Gli spettrofotometri IR più diffusi sono quelli a Trasformata di Fourier, nei quali, attraverso un sistema di raccolta della radiazione luminosa noto come Interferometro di Michelson e basato su uno specchio in movimento, lo spettro IR è registrato contemporaneamente in tutto il range richiesto.

L'interferometro di Michelson

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

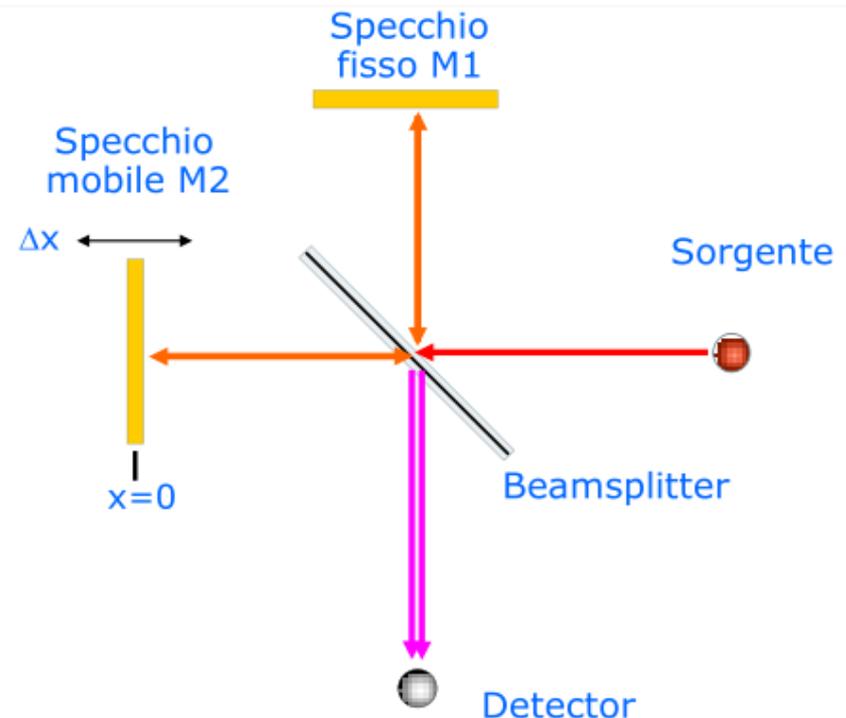
Il suo compito è quello di disperdere le frequenze, affinché siano rivelabili dal rivelatore in maniera distinta. Possiamo affermare che l'interferometro è la versione moderna del reticolo di diffrazione



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

- La luce proveniente dalla sorgente arriva sullo specchio semiriflettente (beam splitter) che ne riflette una parte e una parte la trasmette.
- La luce riflessa va sullo specchio fisso mentre quella trasmessa arriva allo specchio mobile.
- I raggi riflessi dagli specchi ritornano verso lo specchio semiriflettente dove nuovamente metà di ciascun raggio è riflessa e metà è trasmessa. Un raggio ricombinato viaggia in direzione del rivelatore ed un altro ritorna verso la sorgente.

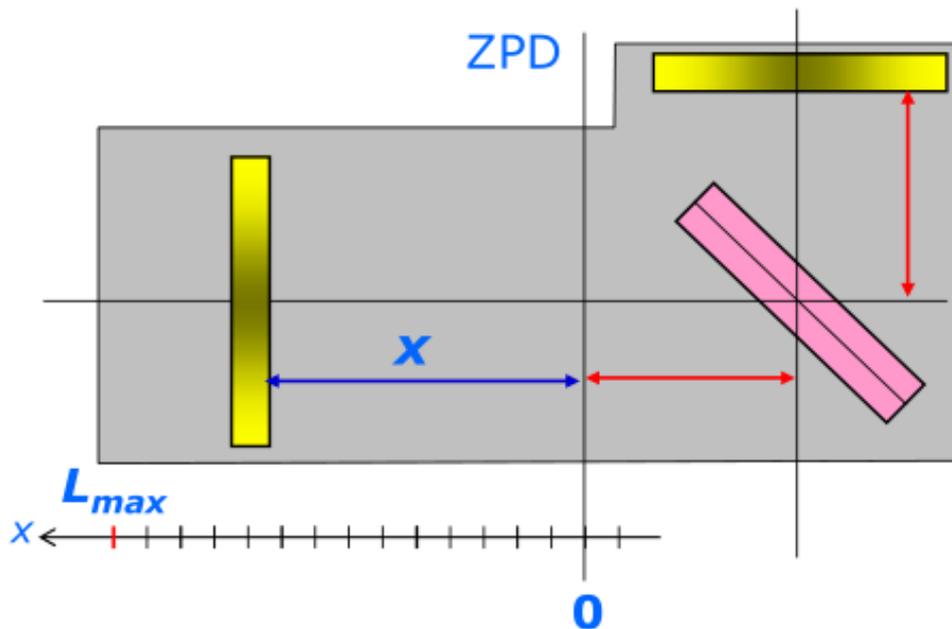
L'interferometro sfrutta il fenomeno dell'interferenza fra le onde e-m (caso di onda monocromatica da sorgente puntiforme)



Poiché uno specchio si muove, le onde non hanno la stessa fase ma si creerà una differenza di cammino ottico detta ritardo δ .

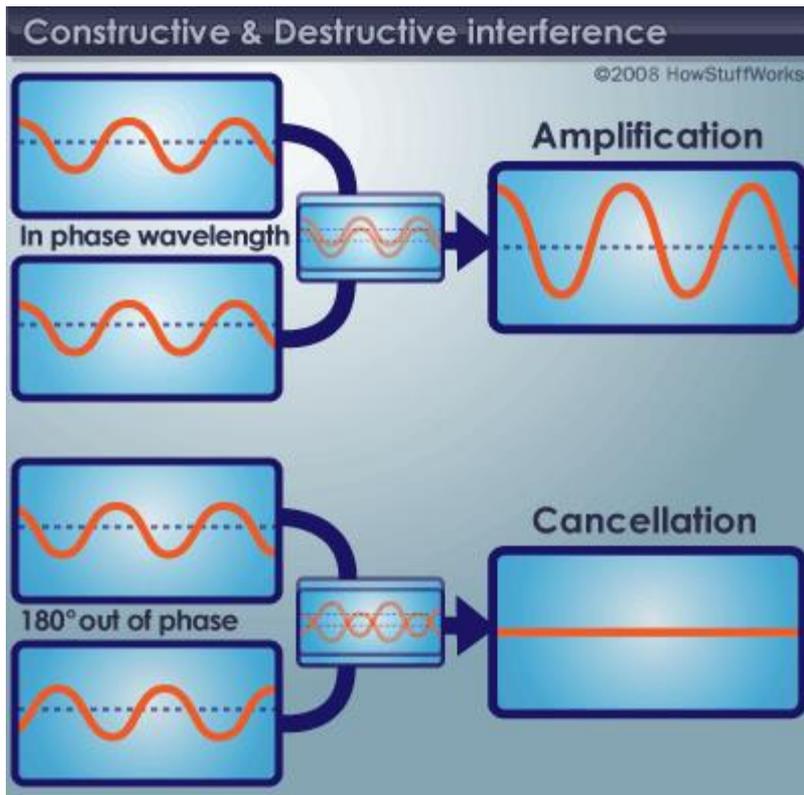
Un grafico dell'intensità della luce emergente in funzione del ritardo δ prende il nome di interferogramma.

- 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:

$$2x = 2vt$$



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

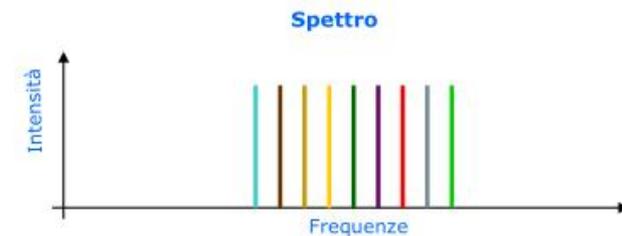
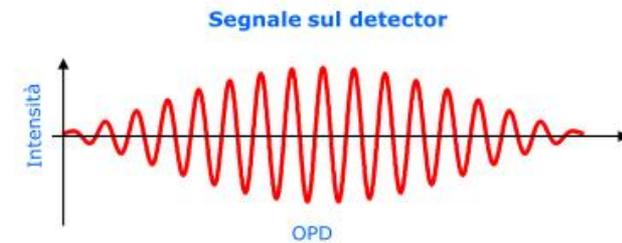
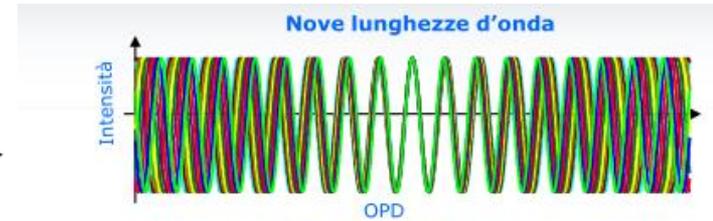
$$OPD = (2n+1) \frac{\lambda}{2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

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

- Origine dell'interferogramma: l'onda monocromatica

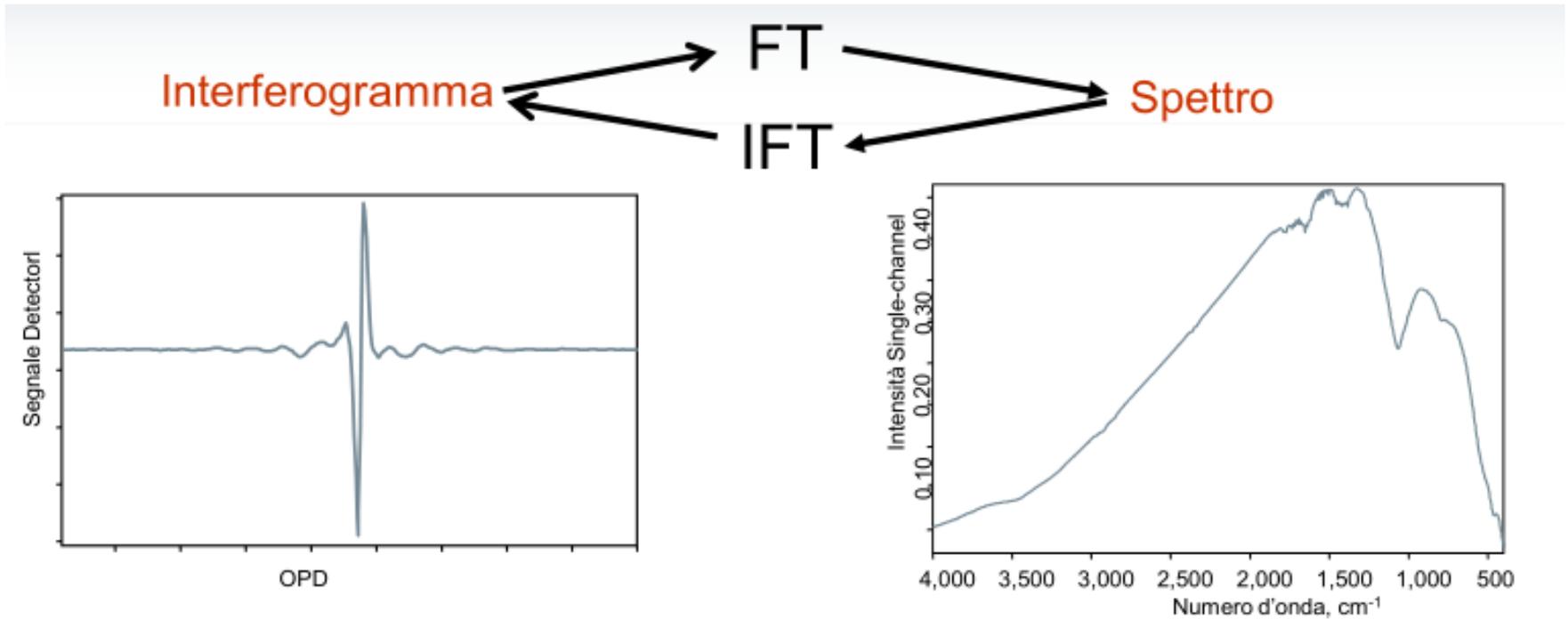


- Origine dell'interferogramma: onda policromatica a componenti discrete

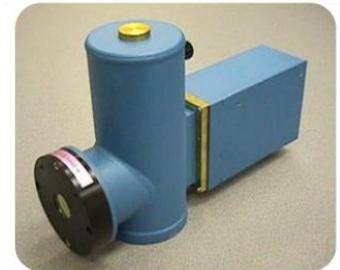
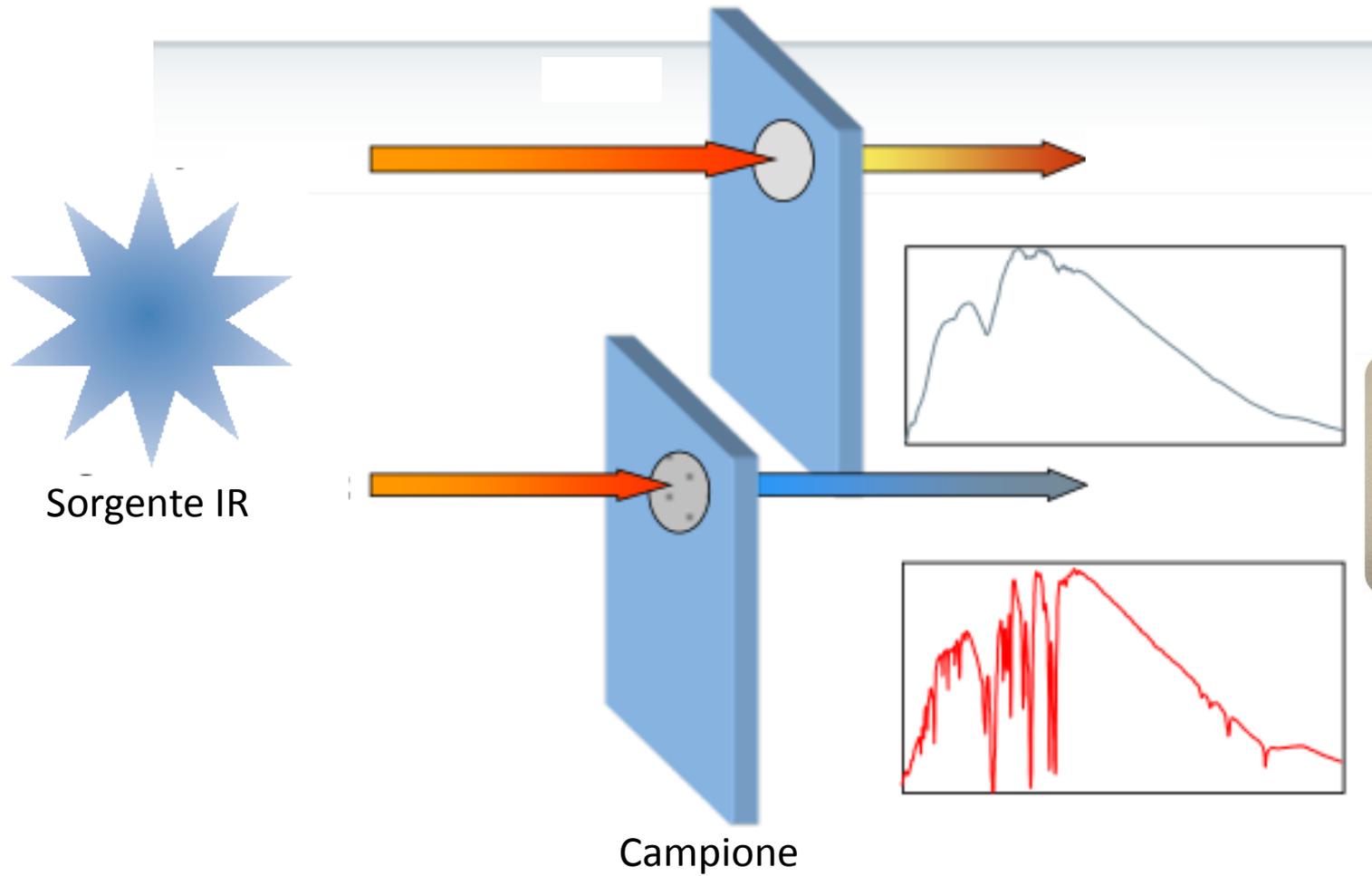


La spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FT-IR)

L'integrale della funzione matematica che esprime l'interferogramma prende il nome di trasformata di Fourier. Lo spettro finale che si ottiene non è altro che la trasformata di Fourier dell'interferogramma



Operativamente...



Rivelatore

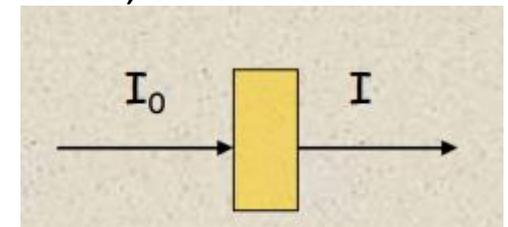
Nel MIR si tende ancora a lavorare in trasmittanza.

Prerequisito indispensabile: il campione deve essere il più omogeneo possibile, variazioni di concentrazione o di composizione possono dar luogo a risultati errati.

Per ottenere spettri interpretabili i campioni ad elevato assorbimento devono essere preparati in modo da avere spessori molto sottili (dell'ordine di qualche μm nel MIR), oppure devono essere diluiti in un mezzo opportuno.

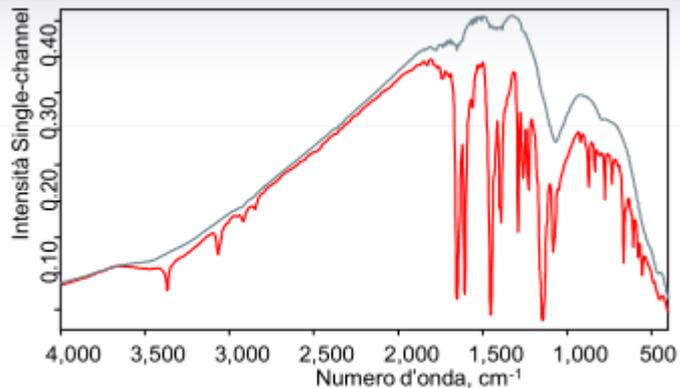
Il segnale registrato è la trasmittanza, ovvero la frazione di luce incidente, ad una data lunghezza d'onda che attraversa il campione:

$$\text{Trasmittanza (T)} = I / I_0$$

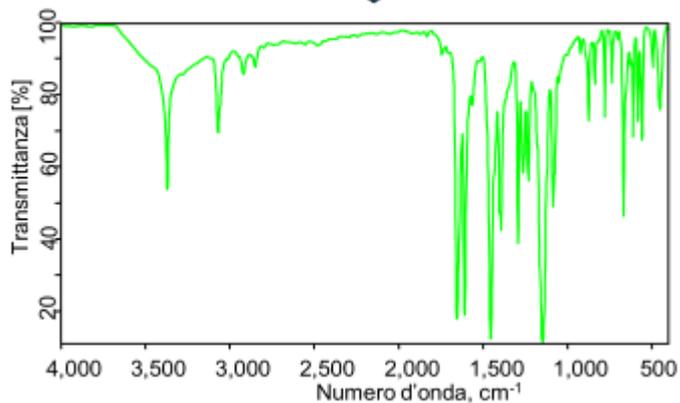


dove I_0 e I sono rispettivamente l'Intensità della radiazione luminosa incidente ed emergente dal campione attraversato.

Il suo valore è generalmente inferiore ad 1. Spesso la trasmittanza è espressa come valore percentuale.




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:

$$\text{Trasmittanza } T(\nu) = I / I_0$$

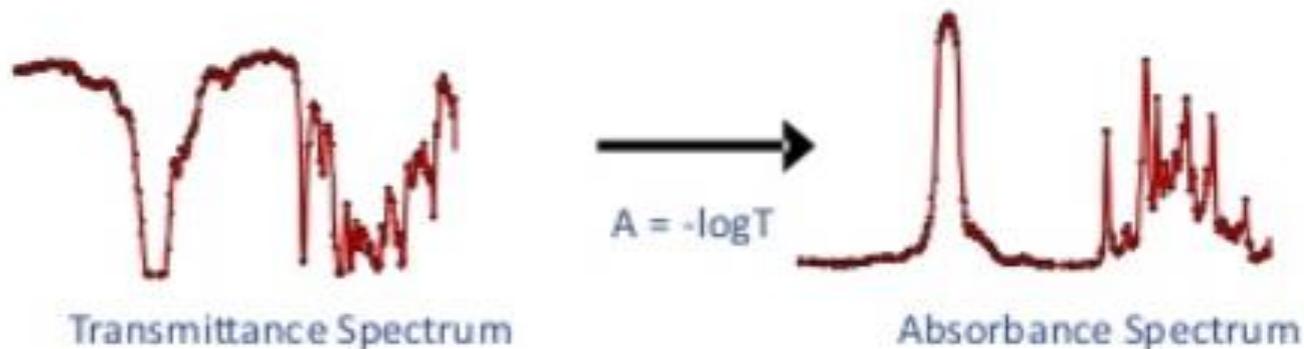
Assorbanza

Analisi adatta per campioni solidi, liquidi e gassosi. I gas non richiedono preparazione, mentre i liquidi possono essere diluiti, ed i solidi, possono essere diluiti, oppure analizzati sotto forma di pasticca di KBr.

Non adatta per materiali non campionabili o troppo spessi
La trasmittanza è legata all'assorbanza dalla seguente relazione:

$$\text{Abs} = -\log T$$

L'andamento della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per una data sostanza rappresenta lo spettro della sostanza stessa.



Legge di Lambert-Beer

Concentrazione:

Nell'IR rimane valida la legge di Lambert-Beer secondo cui l'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione:

$$A = \varepsilon b C$$

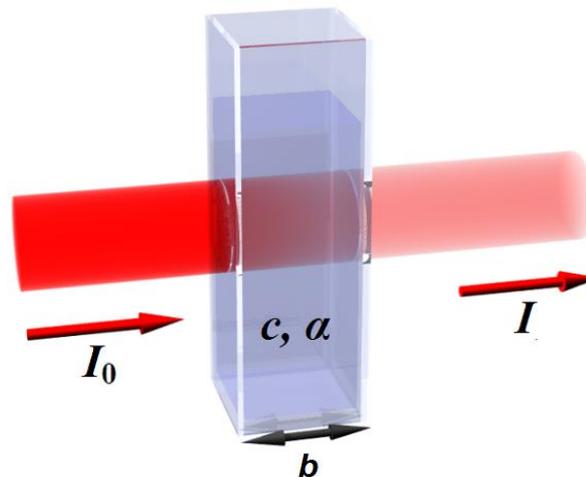
A = Assorbanza ad una certa lunghezza d'onda

ε = Coefficiente di estinzione molare

b = Cammino ottico

C = Concentrazione del campione

Per tradizione nel Medio infrarosso si tende ancora a lavorare in trasmittanza, considerata sempre la misura di riferimento ("assoluta")



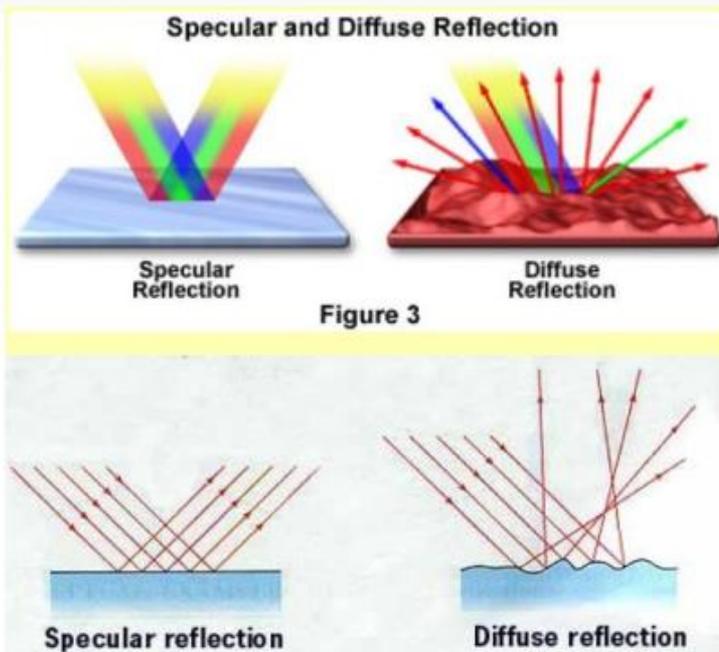
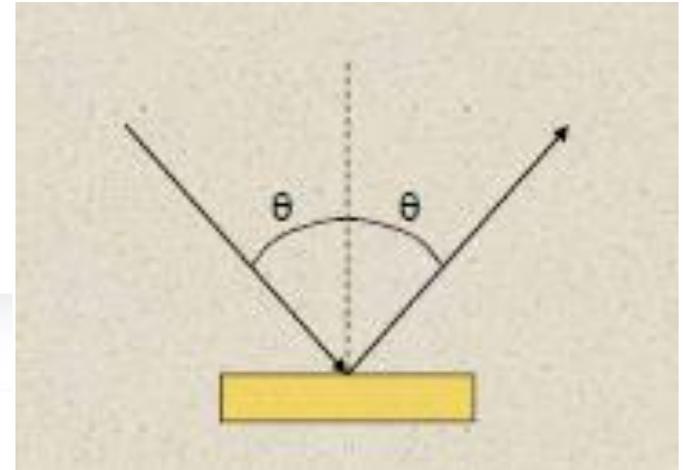
Trasmissione polvere in pasticche di KBr



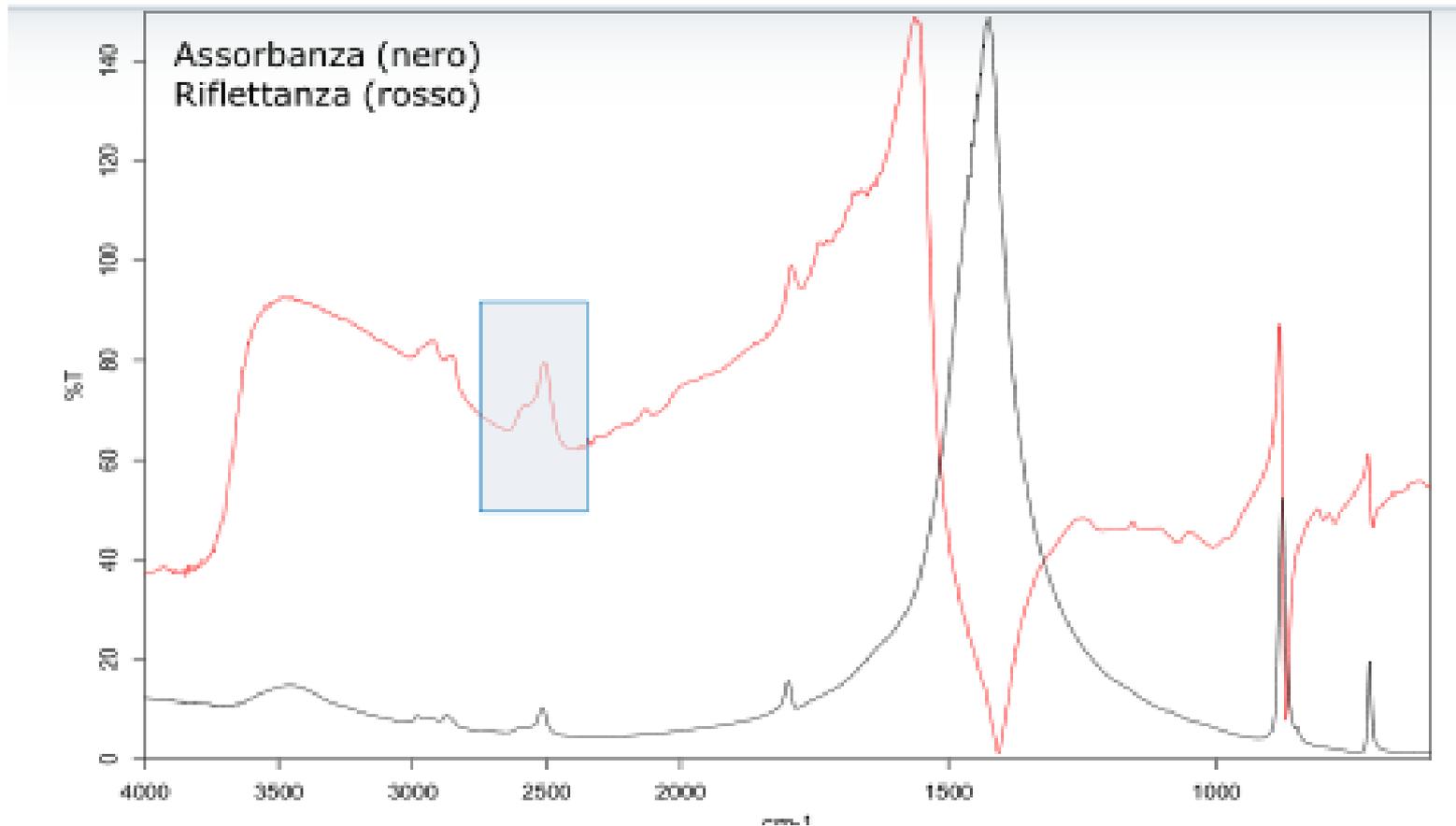
- Invasiva ☹️
- Distruttiva ☹️
- Laboriosa ☹️
- Molto precisa (misura assoluta) 😊
- Creazione di spettri di riferimento 😊

Riflessione Speculare

- Preparazione del campione lunga e accurata (lucidatura) ma si possono misurare anche campioni spessi.
- campioni solidi riflettenti anche di grandi dimensioni
- non distruttiva
- è necessario ottimizzare Θ
- Adatta per l'analisi di sezioni pittoriche



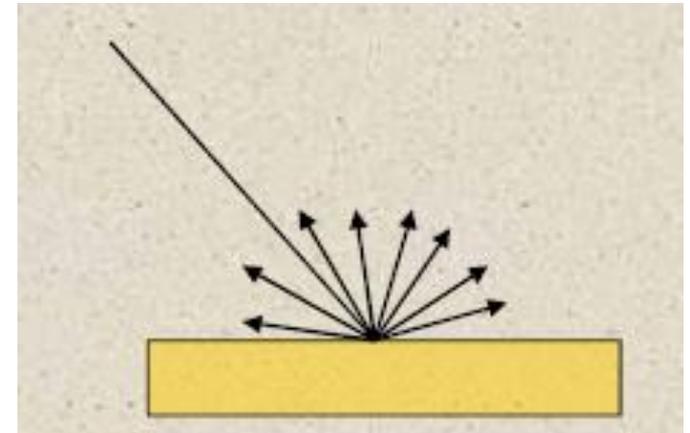
Esempi: il Carbonato di Calcio Assorbanza e Riflettanza (Calcite)



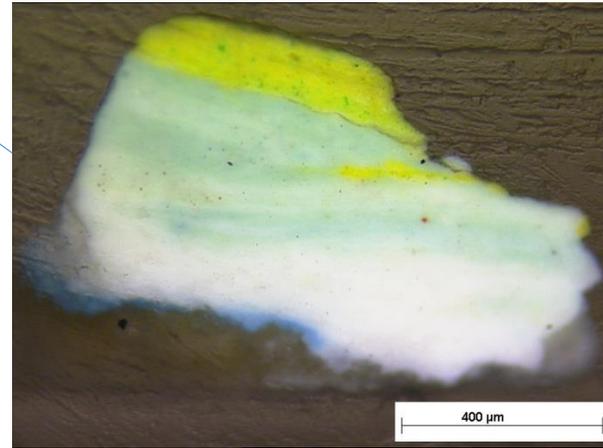
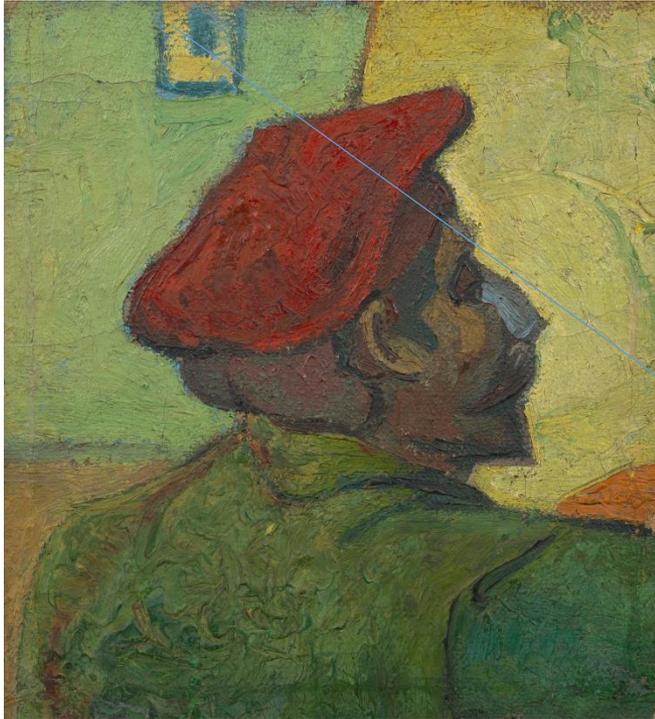
Riflessione diffusa (DRIFTS)

La riflessione diffusa della luce da parte di una superficie è una riflessione non speculare, in cui cioè un raggio di luce che incide sulla superficie non viene rimandato indietro ad un angolo determinato, ma viene diffuso su molte direzioni che possiamo descrivere come casuali. Un diffusore ideale (con riflettanza lambertiana) riflette la luce omogeneamente in tutte le direzioni. Un oggetto fatto da particelle che non assorbono la luce, come il gesso, o da fibre incolori, come la carta, o da un materiale policristallino, come il marmo di Carrara, riesce a riflettere indietro quasi tutta la luce che riceve, ma in maniera diffusa, non specularmente.

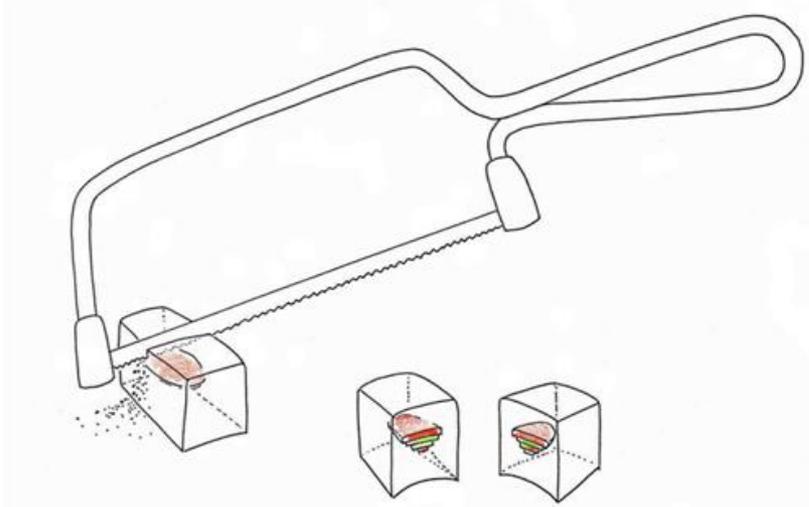
- campioni solidi non riflettenti, anche di grandi dimensioni
- polveri e liquidi
- non distruttiva



Viene registrato lo spettro della radiazione diffusa escludendo la componente speculare. Lo spettro di riflettanza, attraverso la trasformazione di Kubelka-Munk, viene trasformato in uno spettro simile a quelli in trasmittanza. Le fibre ottiche sono sfruttate vantaggiosamente per le misure FTIR in riflettanza.

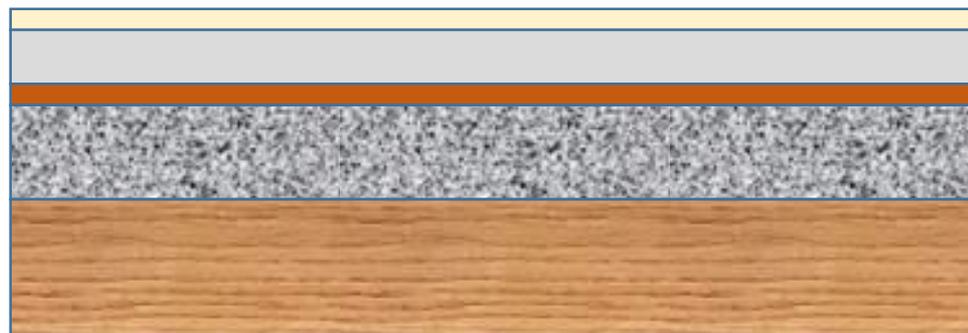


Sezioni stratigrafiche

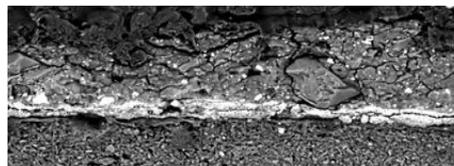


Le sezioni stratigrafiche

VERNICE
STRATO PITTORICO
IMPRIMITURA/DISEGNO
PREPARAZIONE
SUPPORTO



OM image (objective lens 100x)

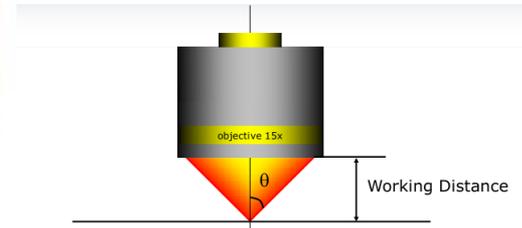


SEM image (BSE, magnification 100x)

MICROSCOPIA E IMAGING



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.



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

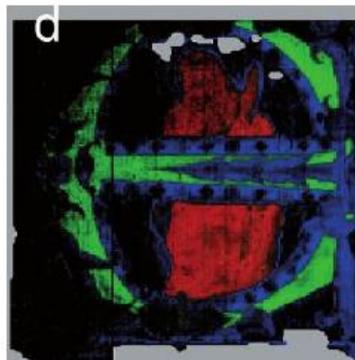
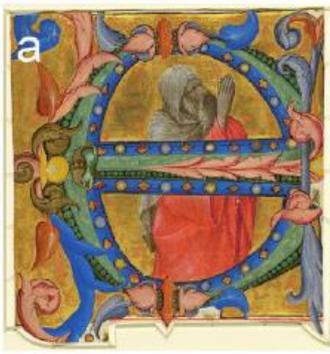
Apertura numerica

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

A seconda dei casi, è possibile ottenere un'immagine spettroscopica:

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

Ogni singolo punto (pixel) dell'immagine è uno spettro bidimensionale, quindi il risultato finale è un ipercubo in quattro dimensioni, da cui la necessità di trovare una rappresentazione grafica efficiente

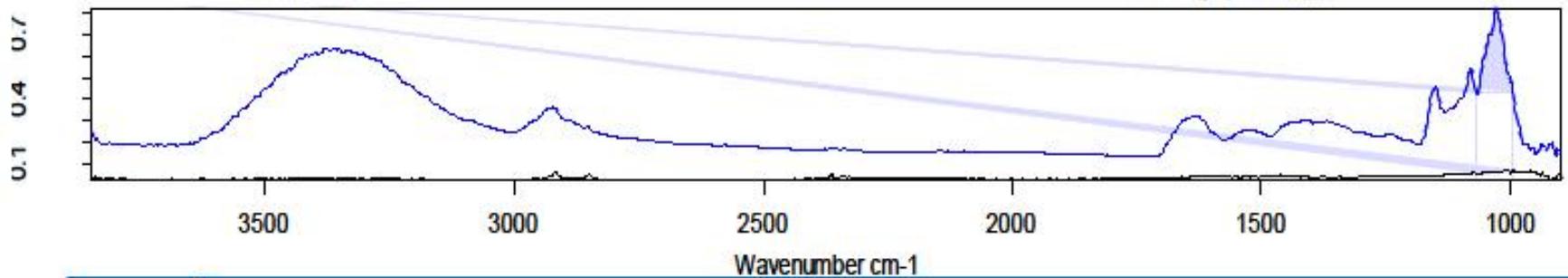
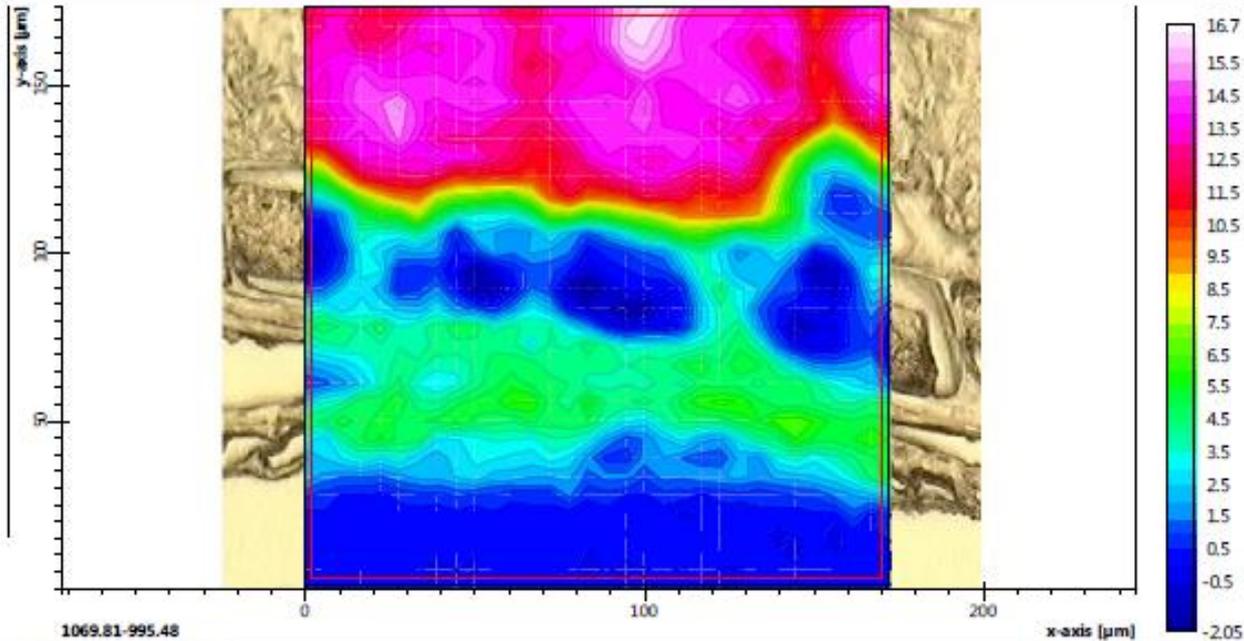


NIR image cube analysis of Lorenzo Monaco's Praying Prophet (1410/1413, 13.1 12.9 cm, Rosenwald Collection).

Near Infrared Reflectance Imaging Spectroscopy to Map Paint Binders In Situ on Illuminated Manuscript
Paola Ricciardi *et al.*

Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1 – 5

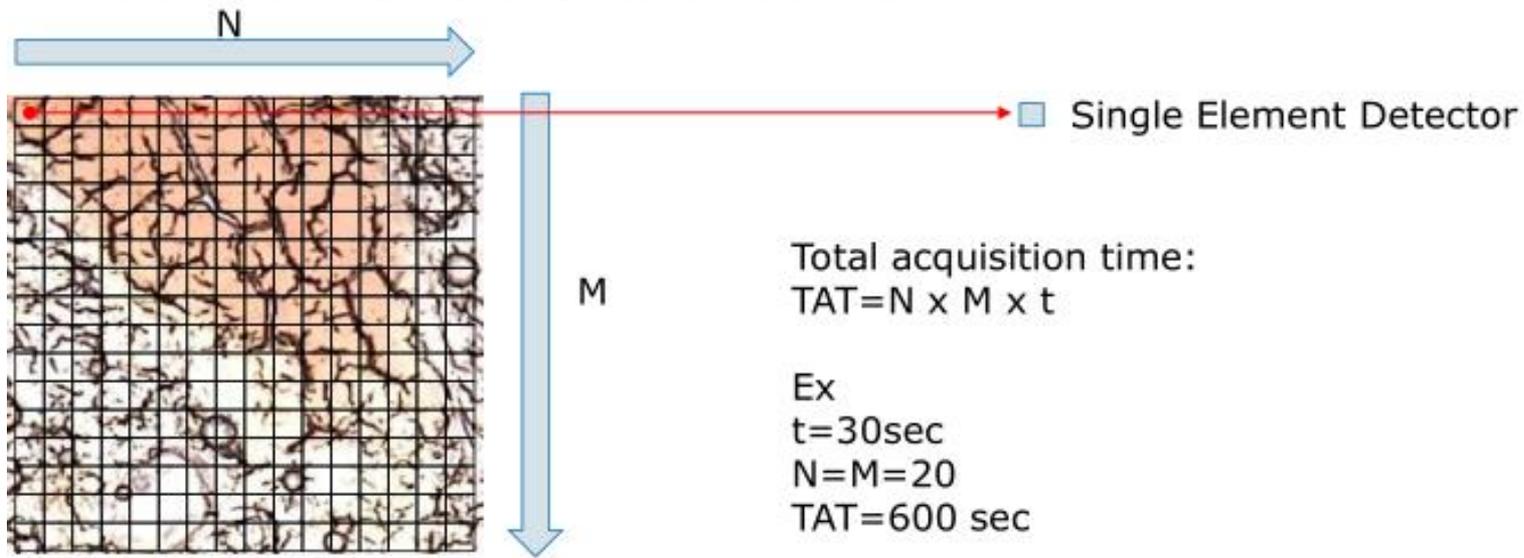
- Integrazione banda caratteristica



Mapping vs imaging

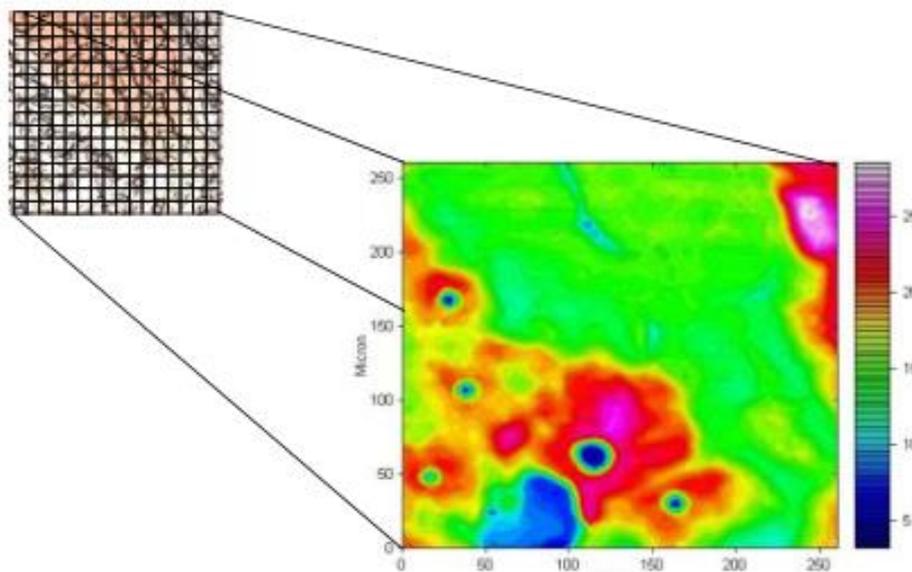
Mapping:

- Campione
- Stage portacampioni automatico gestito da PC
- Rivelatore a singolo elemento (MCT, $250\mu\text{m}$)



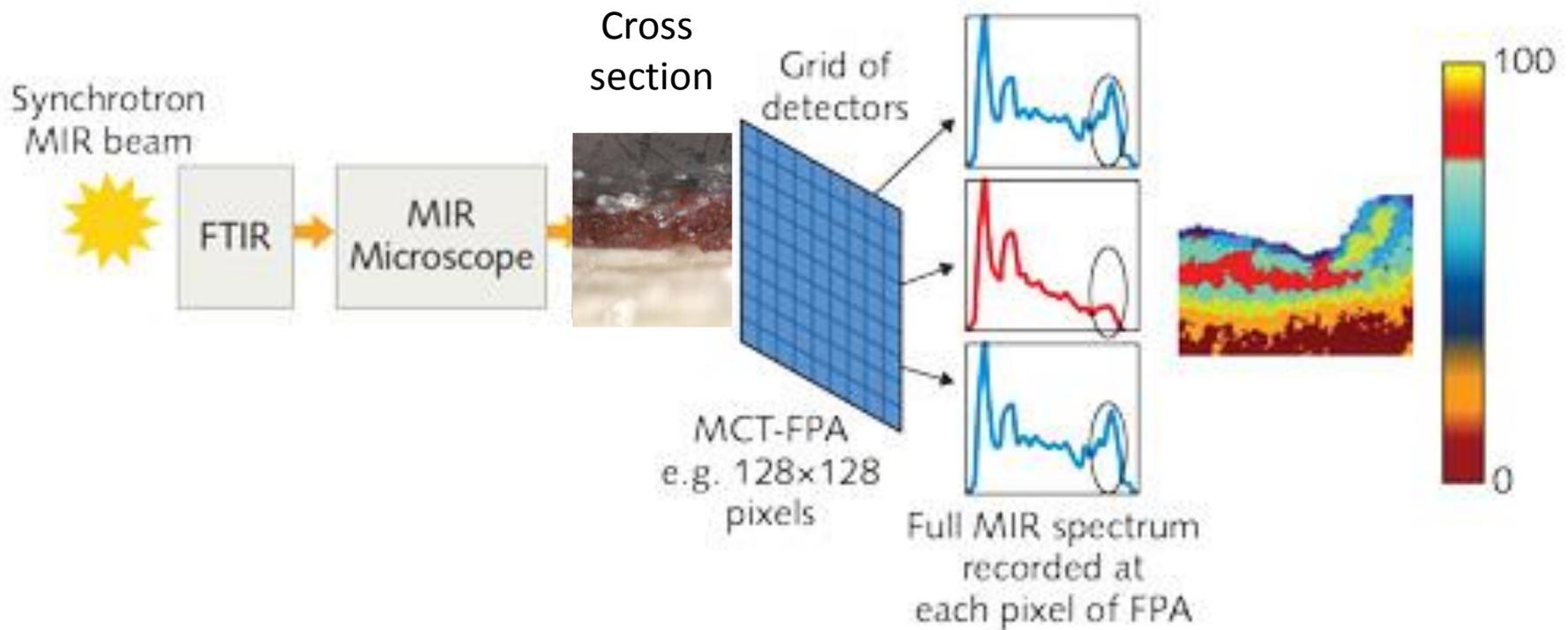
Imaging:

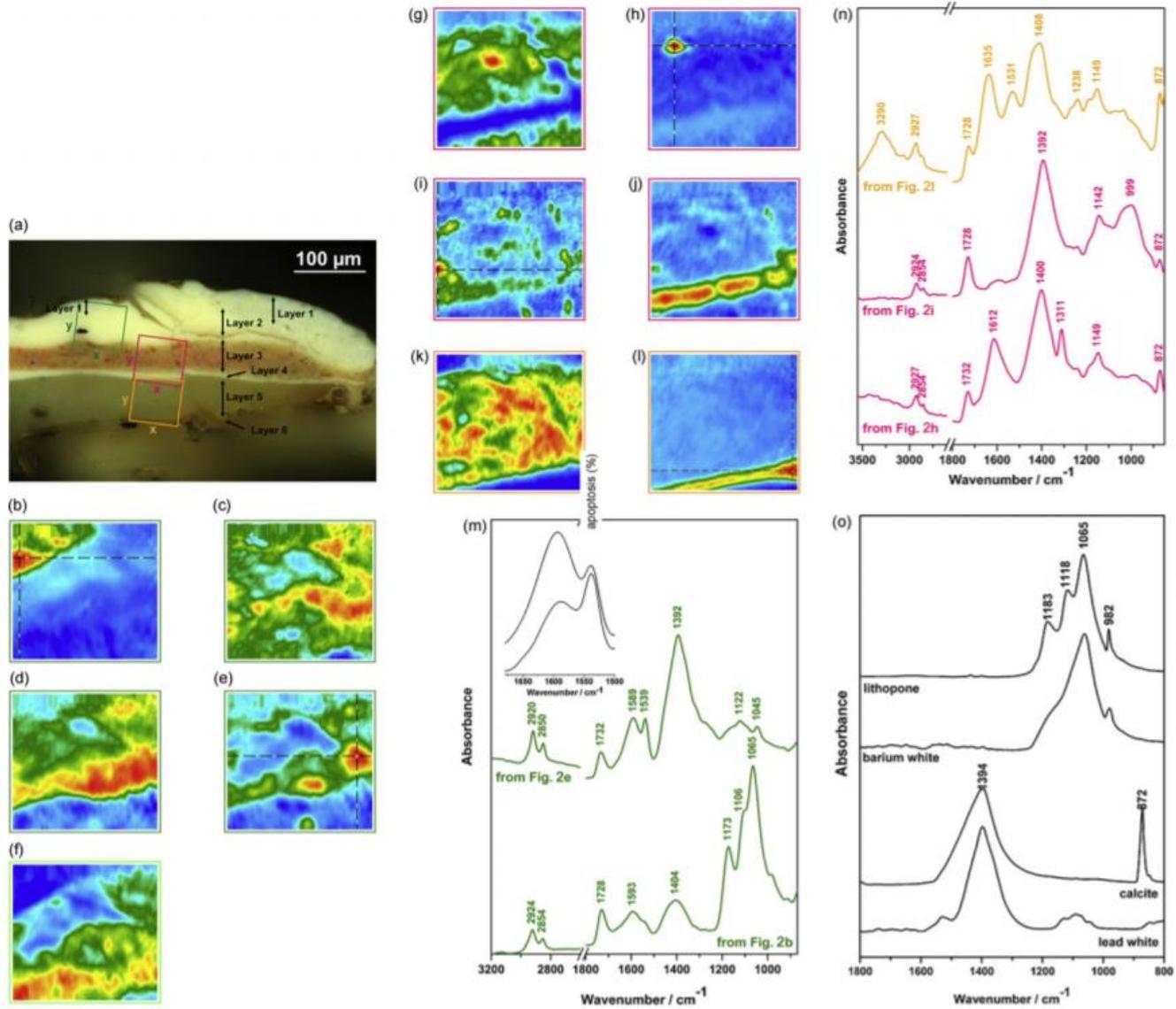
- Campione
- Stage portacampioni non necessariamente automatico
- Focal Plane Array Detector (64x64, 128x128, 256x256 – pixel da 40 μ m)



Total acquisition time:
 $TAT=t$

In t we are acquiring a
 $N \times N$ matrix of spectra

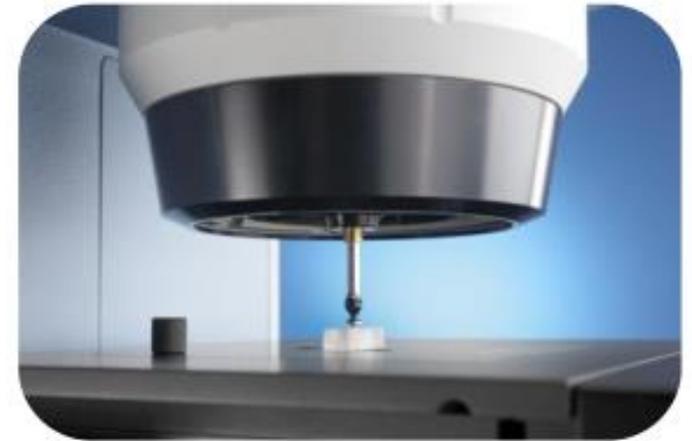




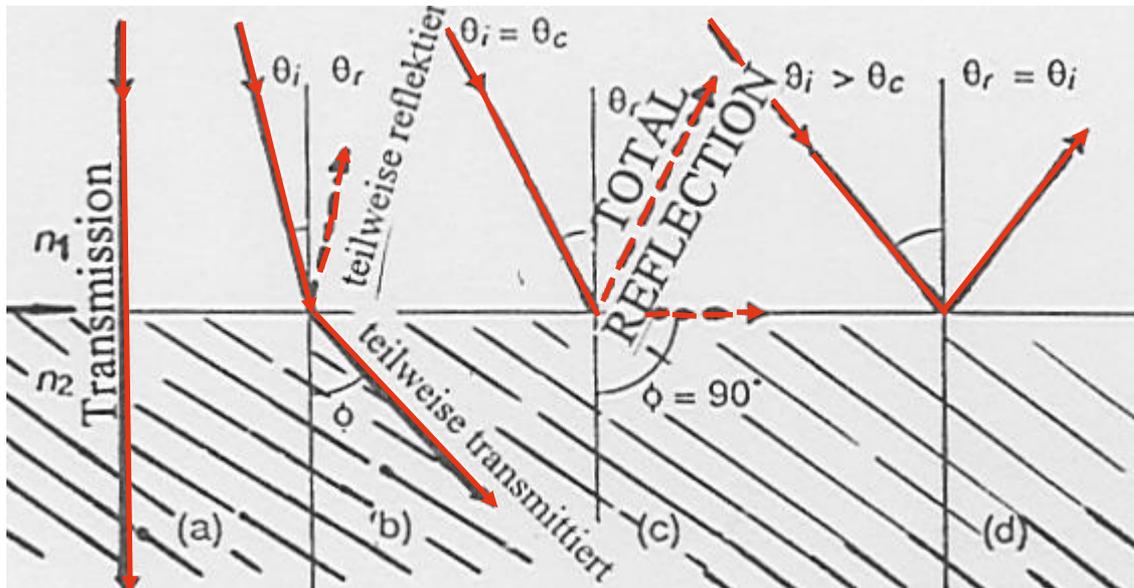
Metodo alternativo per misurare un campione in polvere (es. un pigmento) o un campione spesso e poco riflettente:
Attenuated Total Reflection (ATR)

Adatta per qualsiasi materiale che possa essere posizionato a diretto contatto col supporto per la riflessione interna. Il campione è posizionato su un supporto costituito da un cristallo con elevato indice di rifrazione (AgCl, ZnSe o bromioduro di silicio, germanio e tallio).

Il raggio viene riflesso più volte sulla superficie interna del cristallo e quindi sul campione, generando uno spettro di riflettanza del campione stesso.



Principi della spettroscopia in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)



Cristallo n_1

Campione n_2

Legge di Snell: $n_1 \times \sin\Theta_i = n_2 \times \sin\Theta_r$

Angolo critico: $\Theta_r = 90^\circ$

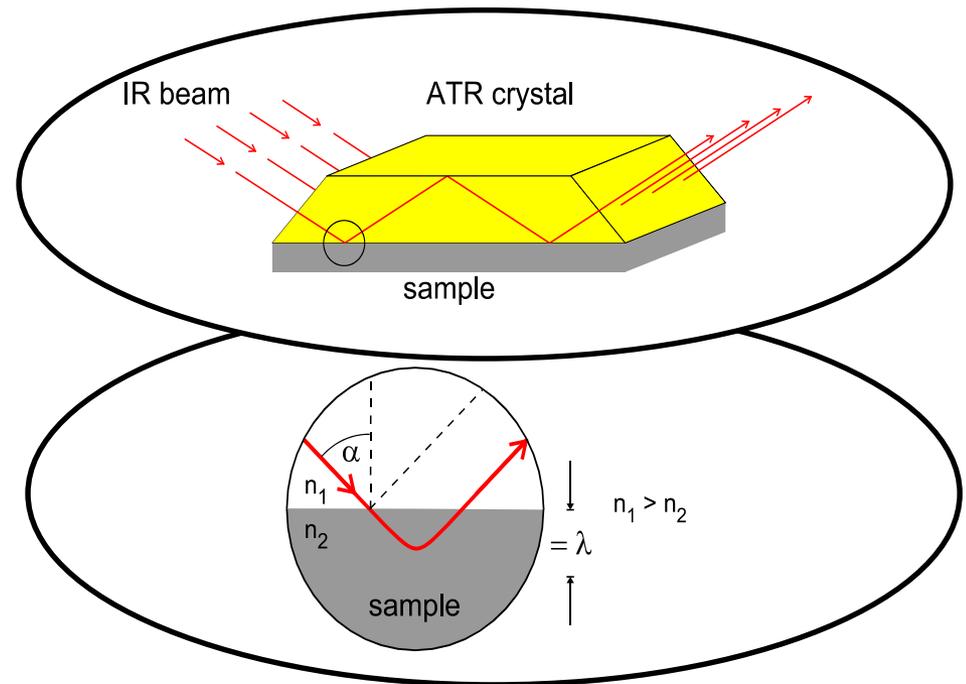
$$\sin\Theta_c = n_2 / n_1$$

(es. 38° per ZnSe per un campione con $n=1.5$)

La spettroscopia IR: ATR

Principio ATR:

Nella modalità ATR i raggi infrarossi sono diretti all'interno di un cristallo ad alto indice di rifrazione. I raggi, riflettendosi sulla superficie interna del cristallo, creano un'onda evanescente che si proietta sul campione posto in stretto contatto con il cristallo. Parte dell'energia dell'onda è assorbita dal campione e la radiazione riflessa è restituita al rivelatore, originando uno spettro di trasmittanza. Per ottenere lo spettro, è quindi necessario porre il cristallo ATR a contatto con la superficie del campione. La risposta analitica proviene da uno strato di 2-3 μm del campione.



La spettroscopia IR: ATR

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

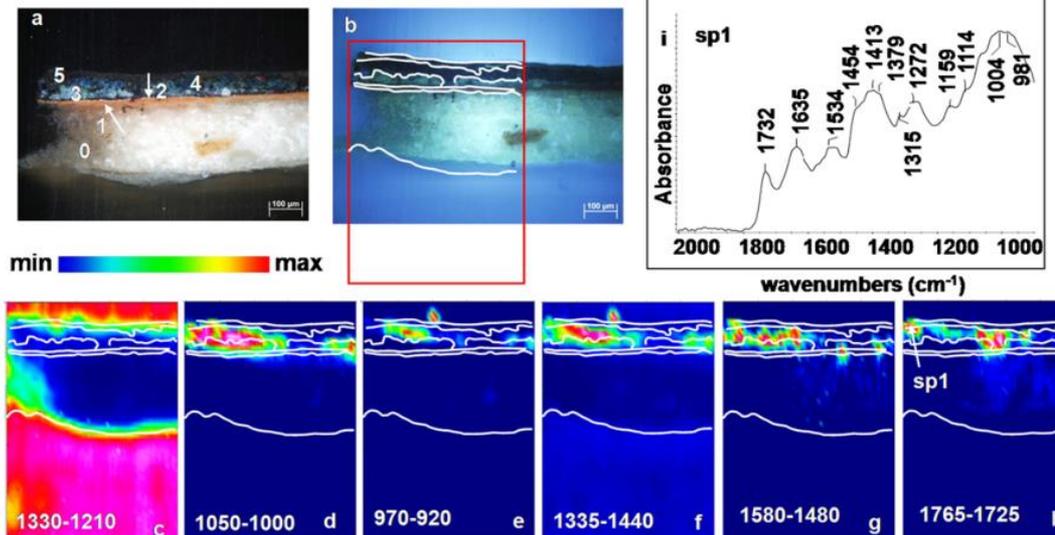
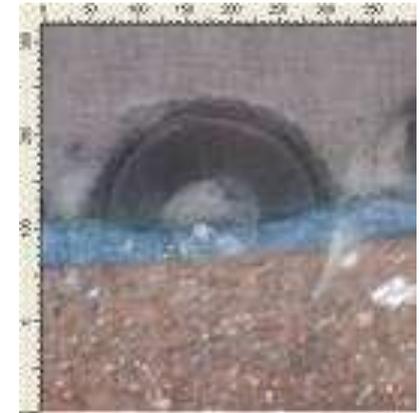


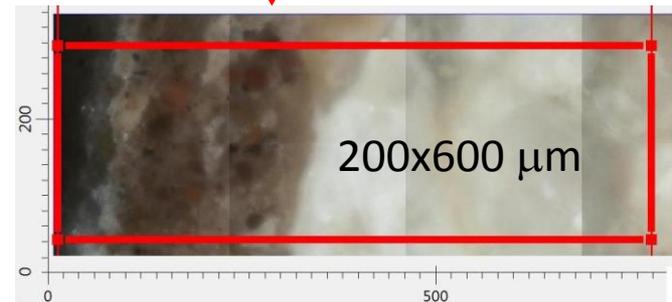
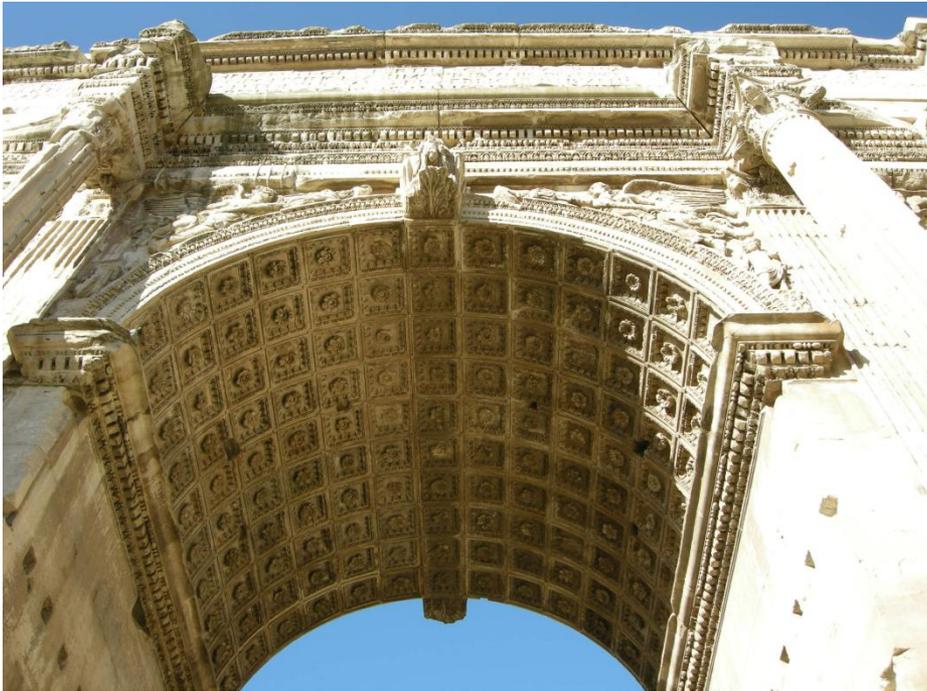
Fig. 2. Detail of a cross-section from the polychrome sculpture (Fe2): (a) visible microscopic image; (b) image of sample under ultraviolet light; (c) FT-IR image created by plotting the integrated absorbance of the embedding resin band between 1330 and 1200 cm^{-1} ; (d) FT-IR image showing the distribution 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.

CASI STUDIO

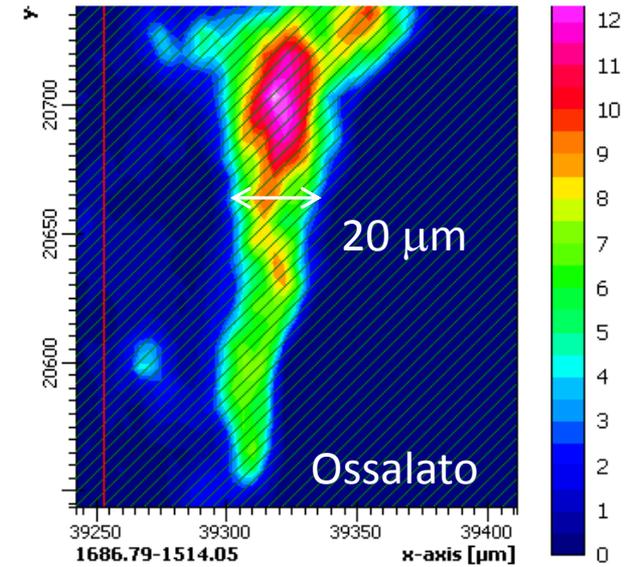
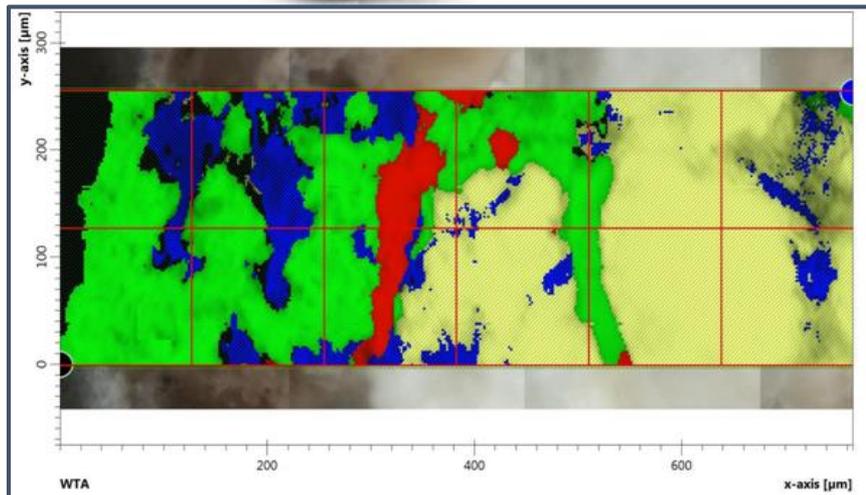
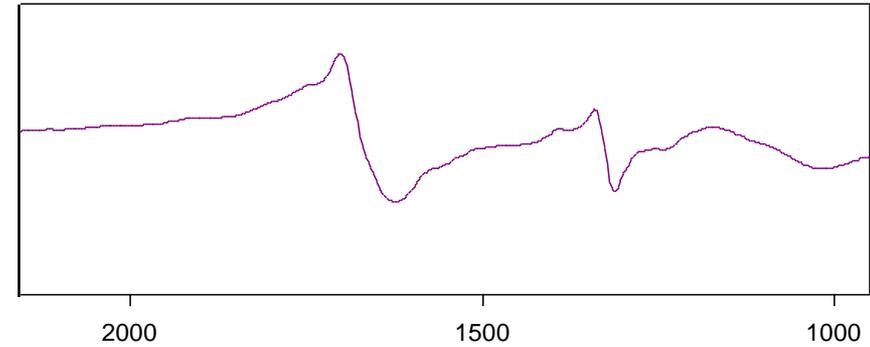
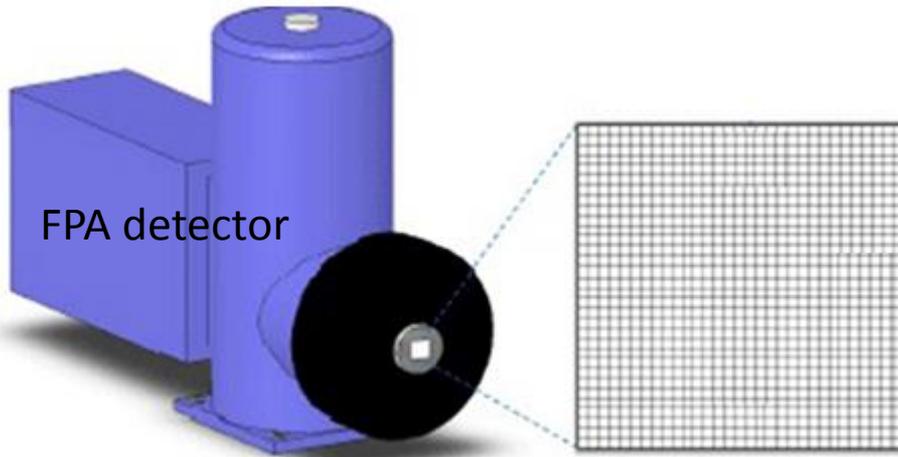
Septimius Severus's Arch degradation products



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



MICRO FT-IR chemical imaging



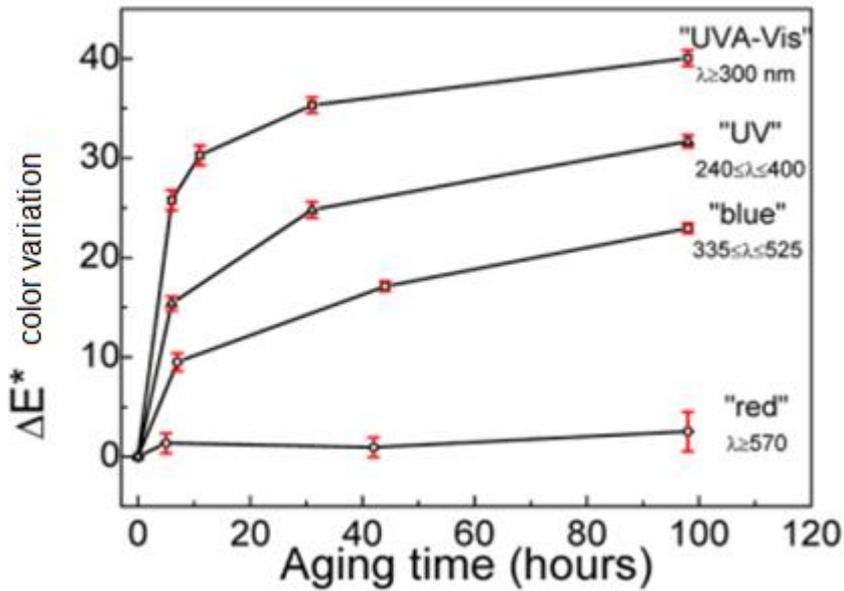
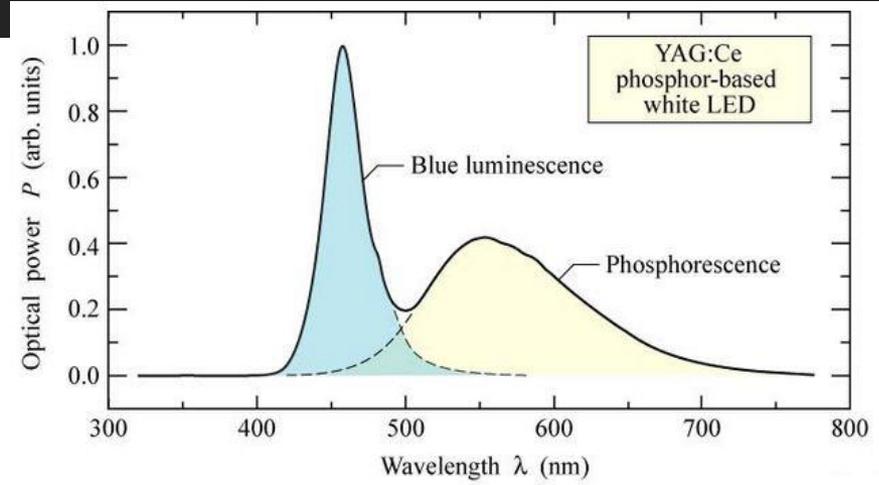
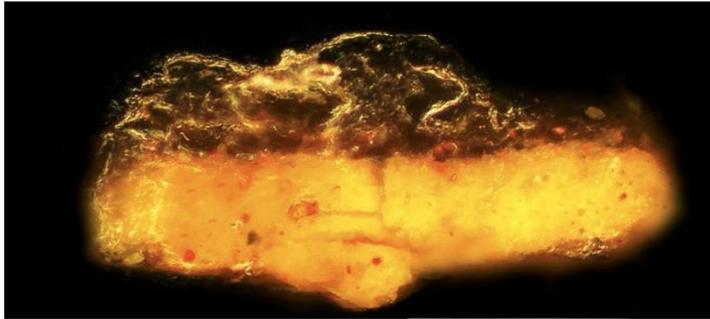


Studio dei processi di degradazione dei pigmenti gialli di Van Gogh



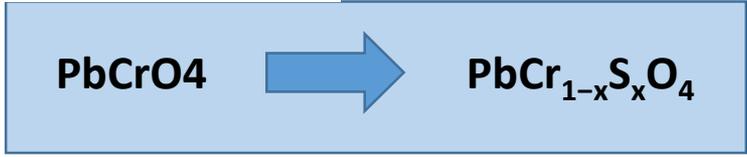
<http://www.vangogh.ua.ac.be/>

Phosphor-based white LED light



unaged "UVA-Vis" "UV" "blue" "red"

To avoid photo induced darkening of the susceptible variants of the lead chromate-based pigments, it is advisable to minimize their exposure to light with wavelengths shorter than about **525 nm**



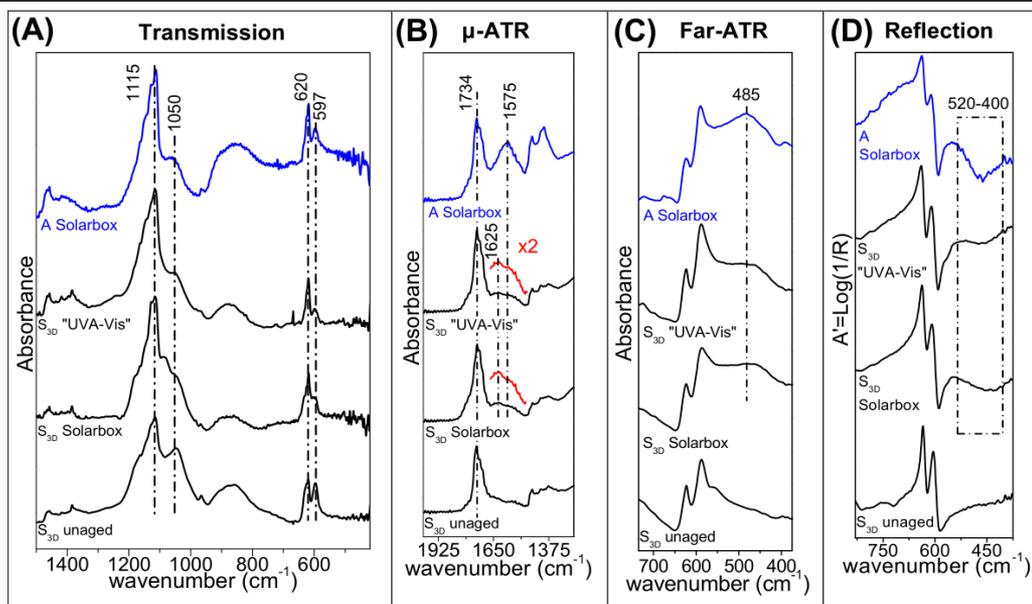


Figure 2. (A) Transmission mid- (B) μ -ATR mid- (C) ATR far- and (D) reflection mid-FTIR spectra of (from bottom to top) (black) paint S_{3D} before and after exposure to UVA-visible light and (blue) aged historic sample A. “Solarbox” and “UVA-Vis” labels indicate the different systems for performing the ageing treatments.

kgl00 | ACSJCA | JCA10.0.1465/W Unicode | research.3f (R3.4.11:3887 | 2.0 alpha 39) 2012/09/13 09:54:00 | PROD:JCAVA | rq_1824473 | 10/17/2012 15:16:08 | 8

1 Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van 2 Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 4. Artificial 3 Aging of Model Samples of Co-Precipitates of Lead Chromate and 4 Lead Sulfate

5 Letizia Monico,^{†,‡} Koen Janssens,^{*,‡} Costanza Miliani,[§] Geert Van der Snickt,[‡]
 6 Brunetto Giovanni Brunetti,^{†,§} Mariangela Cestelli Guidi,^{||} Marie Radepon,^{‡,⊥} and Marine Cotte^{⊥,@}

7 [†]Centre SMAArt and Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy

8 [‡]Department of Chemistry, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium

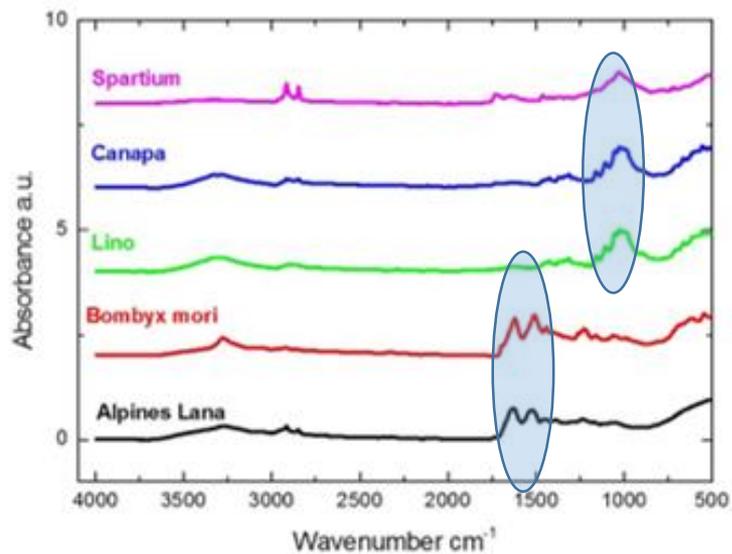
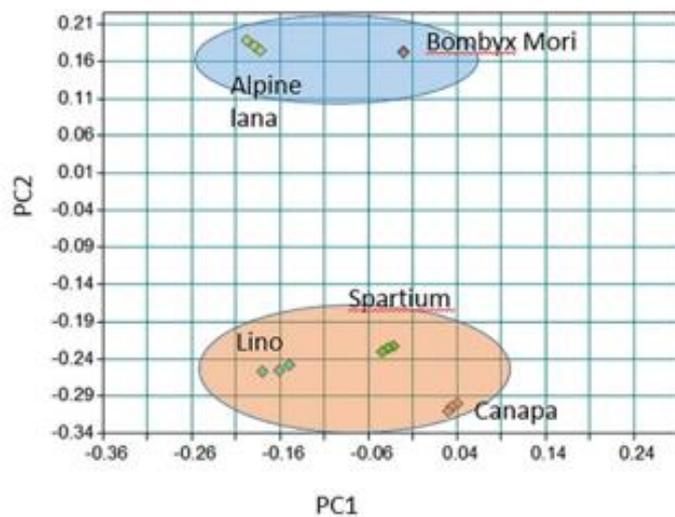
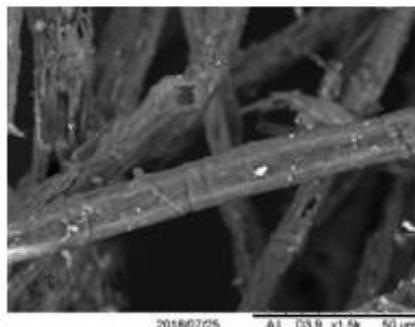
9 [§]Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), c/o Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, via
 10 Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy

11 ^{||}INFN - Laboratori Nazionali di Frascati, Via E. Fermi 40, I-00044 Frascati (Roma), Italy

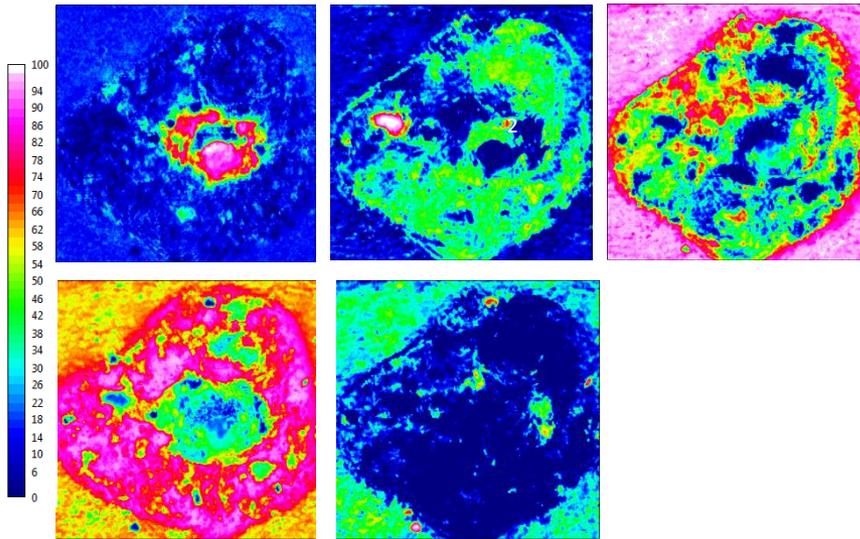
12 [⊥]Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, CNRS UMR8220, 3, rue Galilée, F-94200 Ivry-Sur-Seine, France

13 [@]European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 6, rue Jules Horowitz, F-38000 Grenoble, France

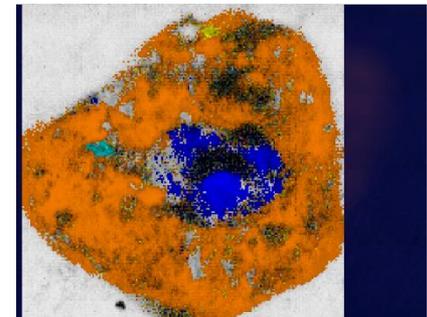
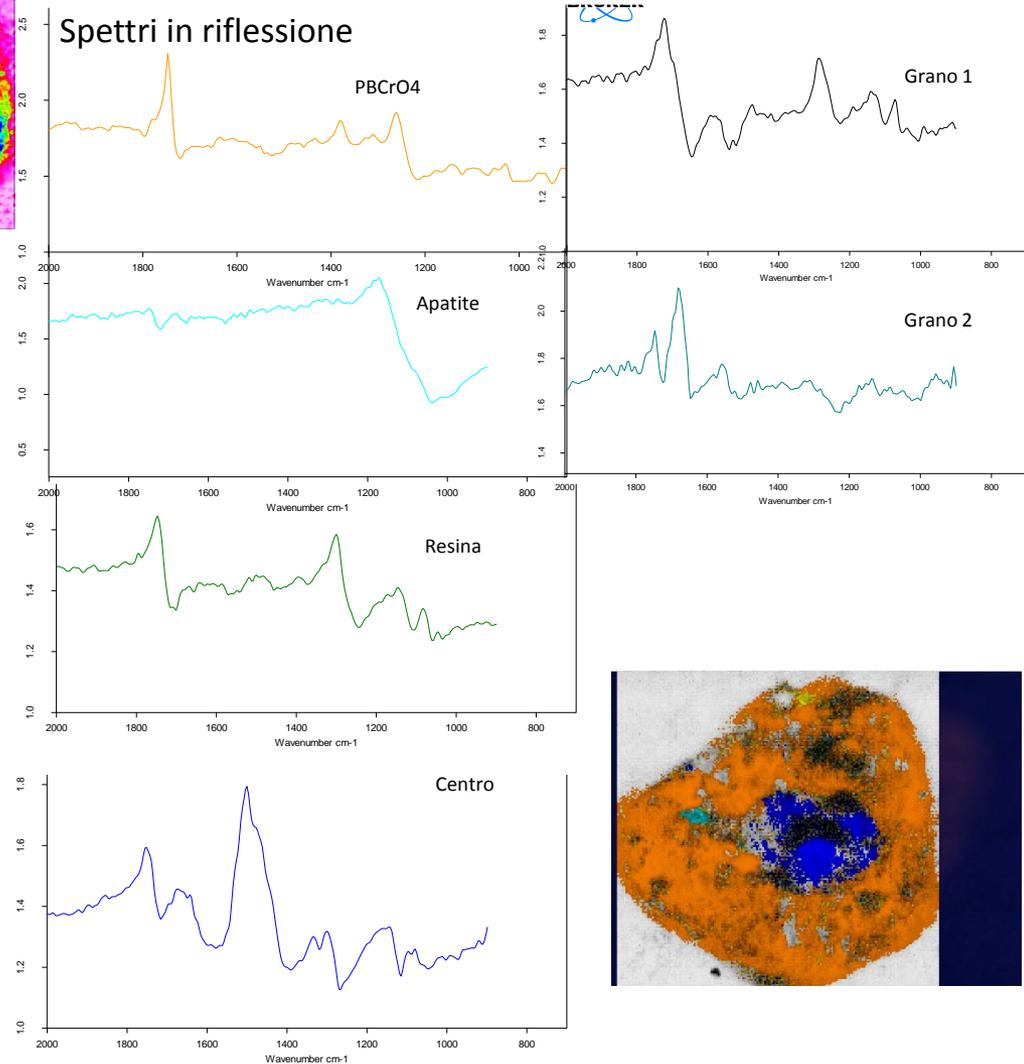
Caratterizzazione di Fibre tessili antiche



Analisi dipinti contemporanei: Lucio Fontana



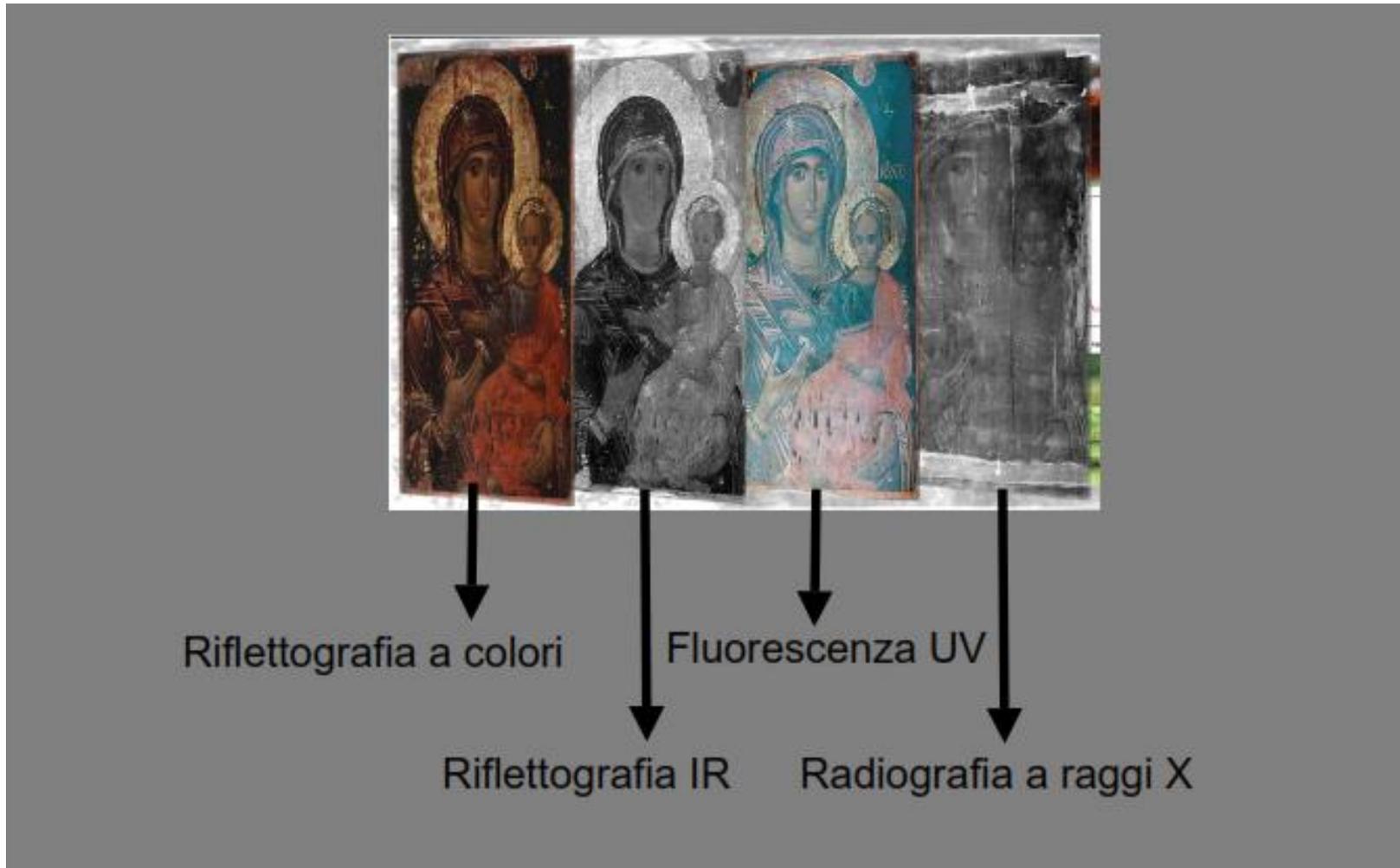
- Giallo di Cromo (confermato XRF e Raman)
- Apatite
- Resina
- Nero?
- Centro?
- Grano1
- Grano2



TECNICHE DI IMAGING MULISPETRALE

Tecniche di Imaging Multispettrale

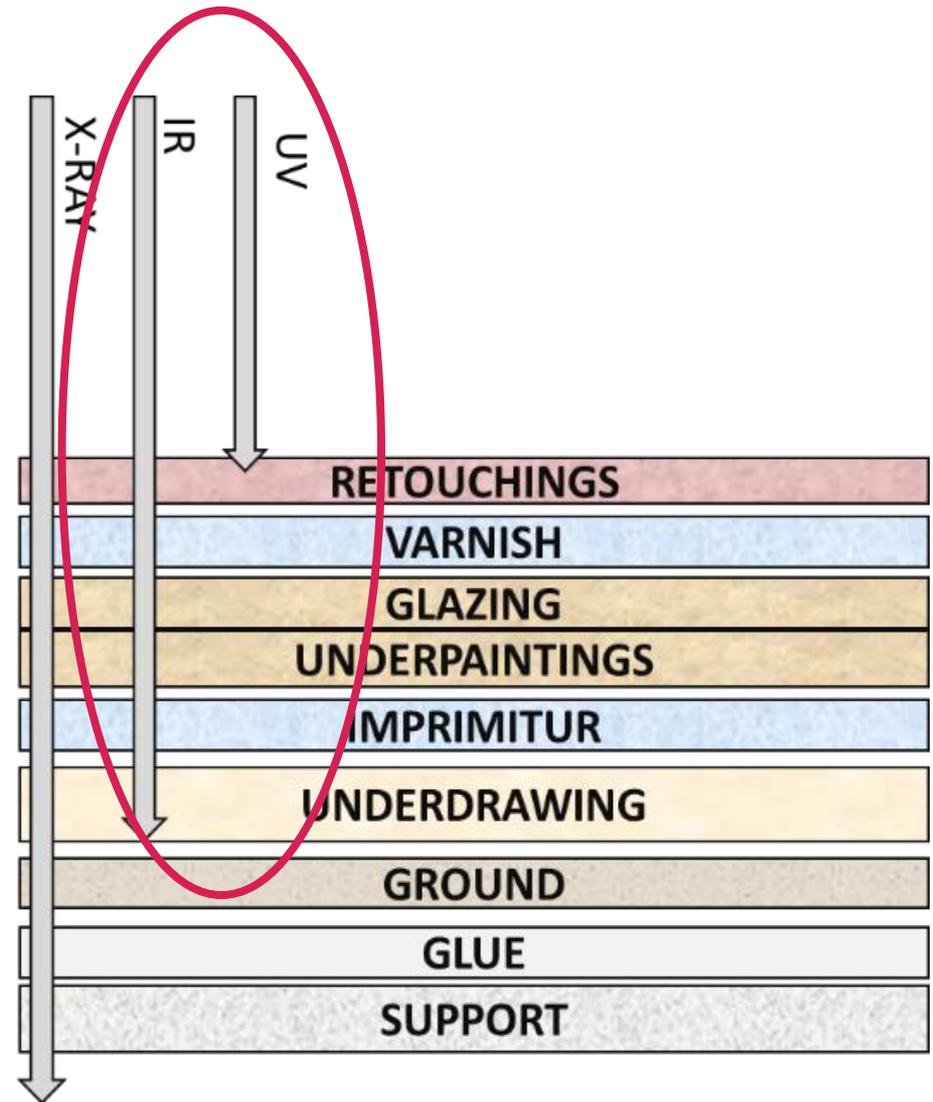
Tecniche di Imaging: è la conversione in immagini fotografiche visibili di interazione della superficie con radiazioni elettromagnetiche non rivelabili all'occhio umano



Le analisi multispettrali rappresentano il primo approccio metodologico per lo studio di un manufatto artistico, fornendo una panoramica sullo stato di conservazione di un'opera d'arte ed indirizzando eventuali e successive analisi composizionali.

- Studio del comportamento spettrale dei pigmenti o dei leganti a differenti lunghezze d'onda
- Analisi dei vari strati che compongono la superficie di un manufatto artistico
- Informazioni sia sullo stato di conservazione dell'opera in esame che sulle sue modalità di esecuzione.
- Attraverso l'analisi dei livelli più superficiali (Fluorescenza UV riflessa), è possibile risalire alla presenza di sostanze filmogene che testimoniano recenti interventi di restauro, mentre quelle di fluorescenza UV nel visibile, permettono di individuare eventuali aree caratterizzate dalla presenza di attacchi biologici.
- Sfruttando la trasparenza di alcuni materiali a lunghezze d'onda maggiori (NIR-MIR) è possibile recuperare i disegni preparatori.

Utilizzando diverse sorgenti di radiazioni è possibile ottenere una diversa stimolazione del campione in esame, al fine di studiarne i materiali componenti in diversi range spettrali, sfruttando la diversa capacità di penetrazione delle sorgenti utilizzate.



Tecniche di Imaging Multispettrale

Il termine multispettrale, in riferimento alla diagnostica su Beni Culturali, indica l'acquisizione di informazioni spaziali e spettrali attraverso l'acquisizione di immagini in diverse bande spettrali.

Senza filtro

BP 370

BP 470

BP 526

BP 830

LP 695

LP 850



RIFLETTOGRAFIA INFRAROSSA (IRR)

La riflettografia IR (IRR) è una tecnica d'analisi che sfrutta la trasparenza alla radiazione IR degli strati pittorici consentendo di visualizzare elementi non visibili ad occhio nudo.

Nel campo dei Beni Culturali è principalmente utilizzata per l'identificazione di:

- Disegni preparatori
- Pentimenti
- Caratterizzazione degli inchiostri misti

Principio fisico:

La IRR si basa sulla raccolta di radiazione appartenente alla regione del NIR (0,75 e 3 micron) riemessa da una superficie opportunamente illuminata.

Solitamente si usano due lampade alogene di potenza compresa tra 300 e 1000 watt, opportunamente raffreddate e distanziate dalla superficie pittorica

Requisito importante è l'uniformità dell'illuminazione, inoltre un orientazione di circa 45 gradi del sistema di illuminazione rispetto alla superficie analizzata consente di eliminare la componente speculare della radiazione IR.



Icona Mariana – XIX sec.

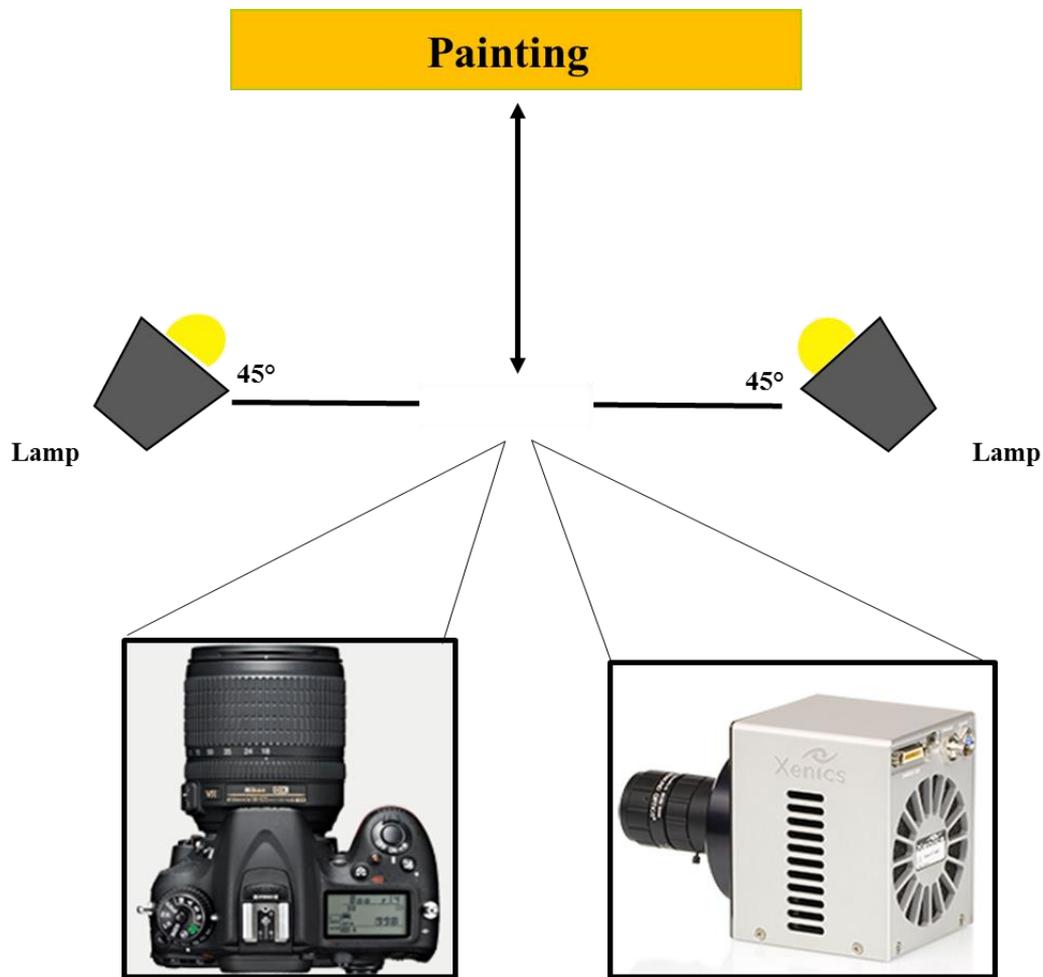
Digital Reflex Camera:

Nikon D7100-NIR converted;
 sensor type: Si; spectral
 band: 370-1100nm;
 resolution: 24.1 MegaPixel.

Camera SWIR:

XENICS “Xeva – 1.7-640”;
 sensor type: InGaAs;
 spectral band: 900-1700nm;
 resolution: 640x512; pixel
 pitch: 20µm; array cooling:
 TE1-cooled down to 263K;
 pixel operability: >99%.

Software: XENICS software
 for “Xeva – 1.7-640”.



Nikon D-7100 NIR Converted

Xenics-Xeva-1.7 - 640

Riflettografia IR

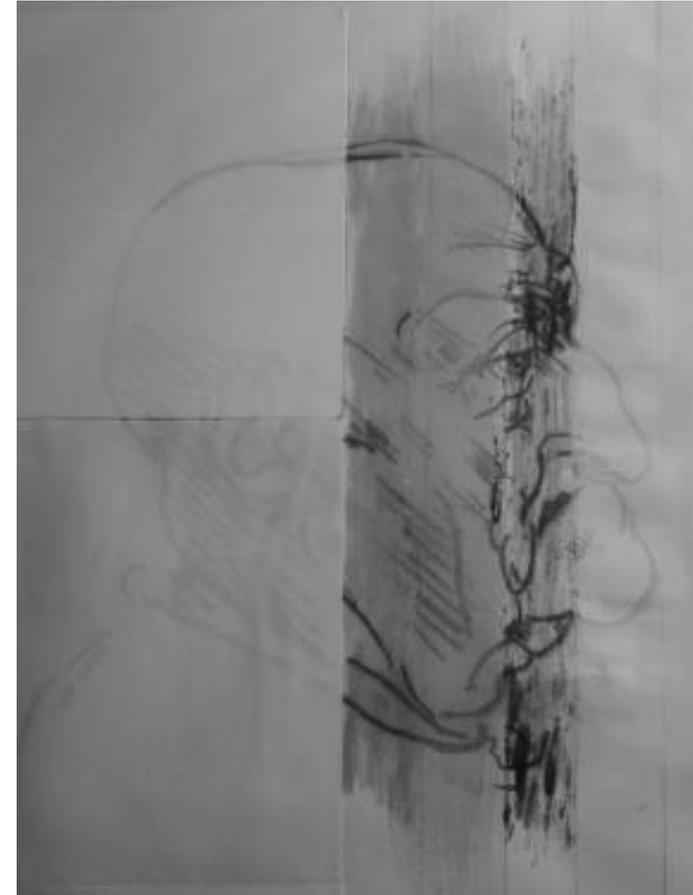


Disegno

Coperto da carta



Coperto con pigmenti



NIR image

Applicazioni:

- Studio dei disegni preparatori
- Evidenziare la tecnica pittorica dell' artista
- Studio della pennellata
- Informazioni sulla stratigrafia dell'opera
- Miglioramento della leggibilità dell'opera
- Individuare la presenza di restauri pregressi
- Stato di conservazione
- Ridipintura
- Caratterizzazione degli inchiostri

Riflettografia IR



INFRAROSSO IN FALSCO COLORE (IRC)

La tecnica consente di ottenere un'immagine tricromatica utilizzando due componenti del visibile e una del vicino infrarosso.

In pratica...

Si acquisiscono tre immagini utilizzando tre filtri differenti: Blu, Verde e Rosso

Durante il post processing dei dati:

La componente Verde (500-600 nm) viene tradotta nell'IRC con colore BLU

La componente Rossa (600-700 nm) con colore VERDE

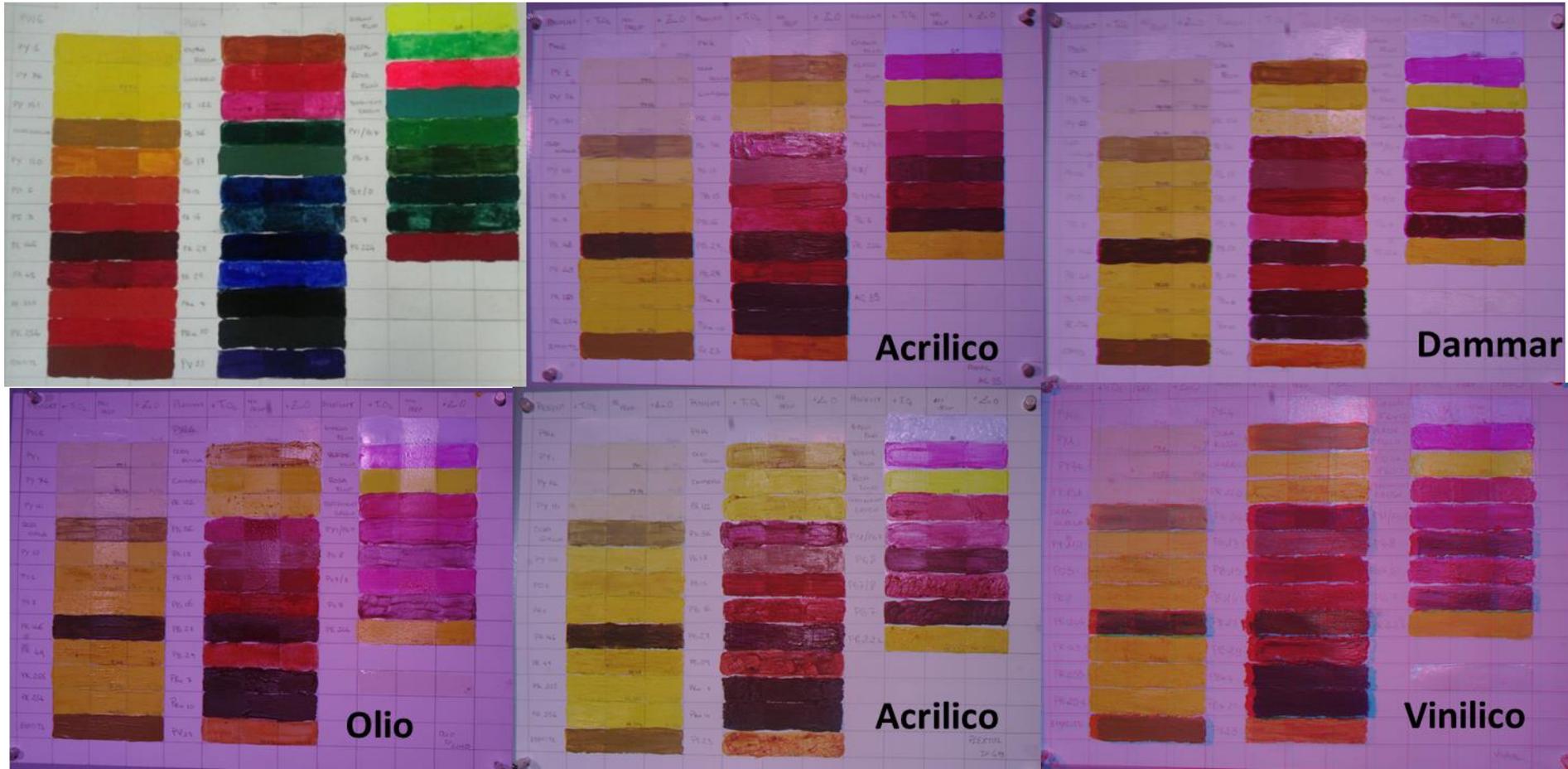
Mentre la componente del vicino IR (700-900 nm) con colore ROSSO

...Si elimina la componente Blu!

Come si identificano i pigmenti?

Confronti con stesure di references di laboratorio

Infrarosso in falso colore



Il legante utilizzato non interferisce nell'immagine in IRC.

Infrarosso in falso colore



Anonimo (XVI sec.): (a) Immagine a colori, (b) Riflettografia IR a banda larga, (c) Riflettografia multispettrale: falso colore per differenziare i pigmenti.

Autori: C. Daffara, E. Pampaloni, L. Pezzati, M. Barucci, R. Fontana

Titolo: Multispectral IR Reflectography SMIRR: An Advanced Tool for Art Diagnostics

Rivista: Accounts of Chemical Research

Anno: 2010

Riferimenti bibliografici: 43 (2010), pp. 847-856

FLUORESCENZA UV (UVF)

La fluorescenza UV (UVF) è un tipo di analisi per immagini che consiste nello studio della risposta che si ottiene osservando nel visibile superfici illuminate con radiazione ultravioletta (UVA: 310-380 nm).

Fluorescenza UV: proprietà che posseggono alcuni corpi sottoposti a irraggiamento UV di emettere radiazioni di energia minore (lunghezza d'onda maggiore) nella banda del visibile.

Nello specifico, la componente visibile (radiazione di fluorescenza) viene registrata fotograficamente e analizzata.

Utile per:

Caratterizzazione materiali organici (pigmenti, leganti, coloranti)

Ridipinture e Restauri moderni (meno fluorescenti rispetto al resto del dipinto)

Emissione di luce da parte di materiali in seguito ad un trasferimento di energia sufficiente ad attivare l'emissione luminosa → Ovvero emissione di fotoni dovuta al passaggio di e^- da stati eccitati a stati fondamentali

- Fotoluminescenza
- Bioluminescenza
- Elettroluminescenza
- Radioluminescenza
- Chemoluminescenza

L'energia è fornita dall'assorbimento di radiazione elettromagnetica nel range spettrale del visibile.

Fosforescenza: Si distingue dalla fluorescenza perché in quest'ultima l'effetto è immediato e si interrompe appena viene interrotta la fonte di energia, mentre nella fosforescenza l'effetto continua anche dopo, con tempi anche di diverse decine di secondi.

Fluorescenza: Il ritorno allo stato fondamentale avviene tra stati con la stessa molteplicità e non richiede cambio di spin.

La **fluorescenza** è il risultato di un processo fisico in tre stadi successivi, che avviene in gruppi delle molecole definite **fluorofori** o **fluorocromi** ad esempio idrocarburi policiclici o eterociclici. Il nome deriva dalla fluorite, minerale di calcio e fluoro, in cui è stato osservato per la prima volta il fenomeno.

Strumentazione:

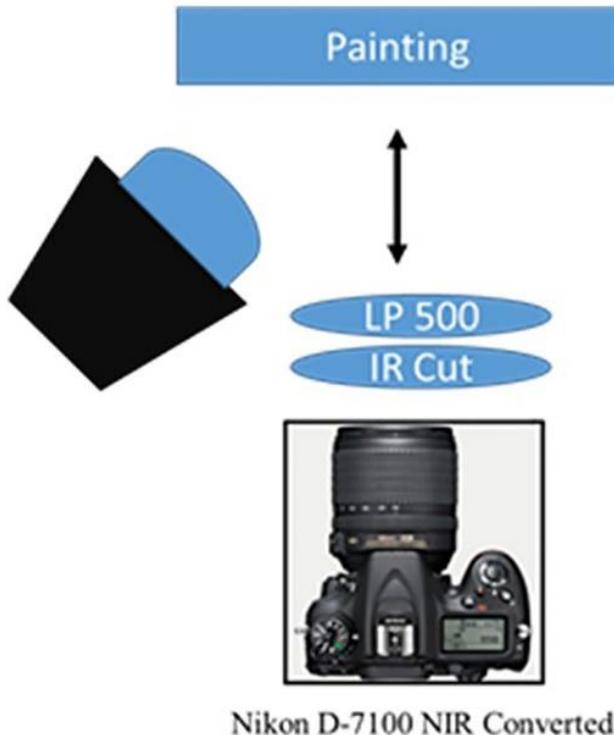
Lampada di Wood (con filtro che tagli componente UV fino a 400 nm)

Camera fotografica

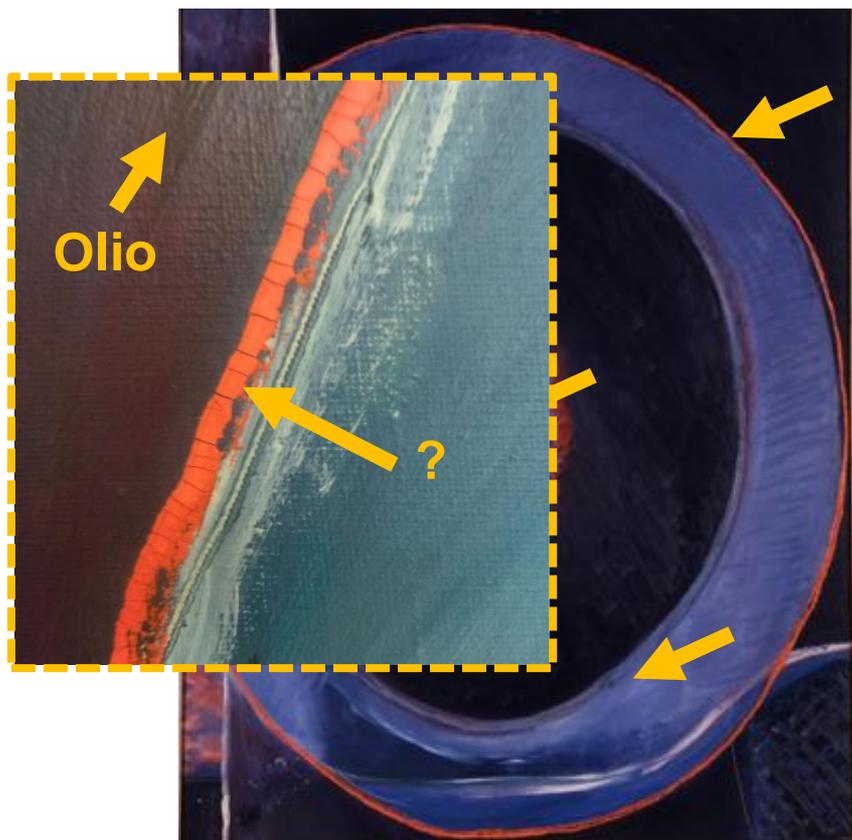
Condizione Necessaria: Ambiente di lavoro completamente buio (l'unica componente visibile che si deve raccogliere è quella proveniente dalla superficie analizzata)

I tempi di acquisizione devono essere lunghi (circa 30 s) in modo da intensificare l'effetto della fluorescenza indotta.

Tipo di analisi fortemente influenzata dall'invecchiamento dell'opera in studio.



Fluorescenza UV



Foto

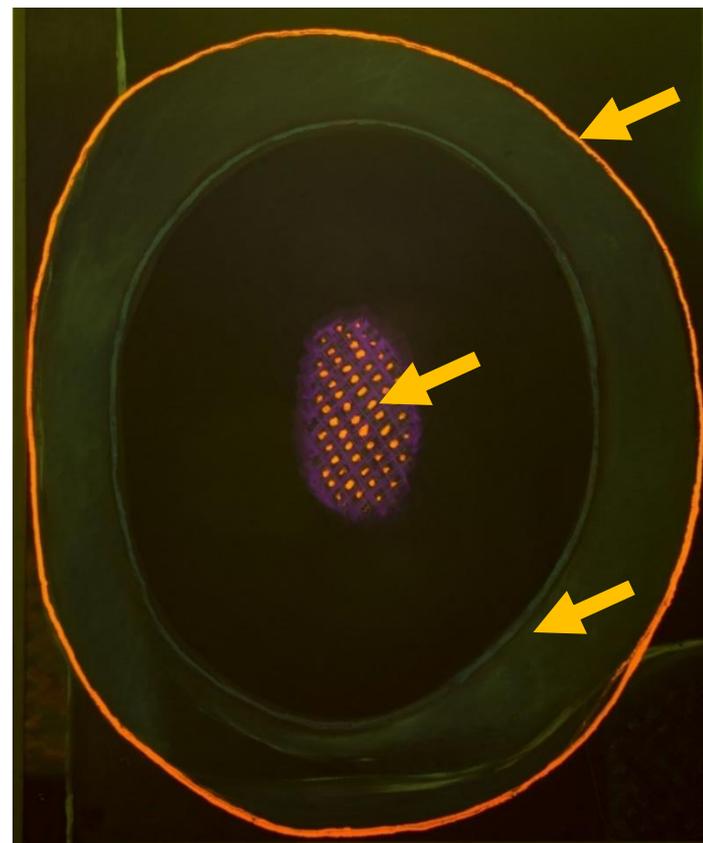


Immagine di Fluorescenza

I pigmenti arancioni e blu presentano un'intensa emissione di fluorescenza

Tale comportamento indica una differente composizione rispetto a quelli dello sfondo.

Studio della polimatericità delle opere contemporanee (Museo MACRO Roma)

Fluorescenza UV

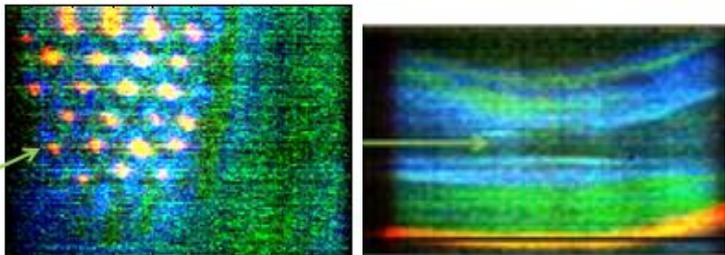
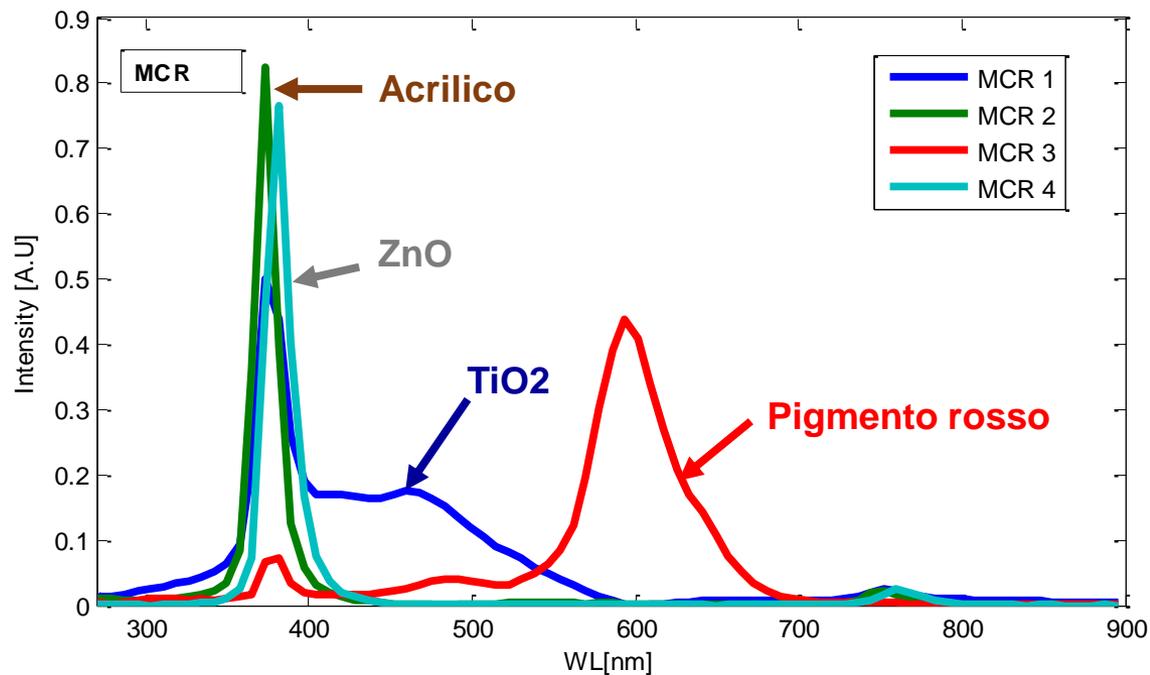
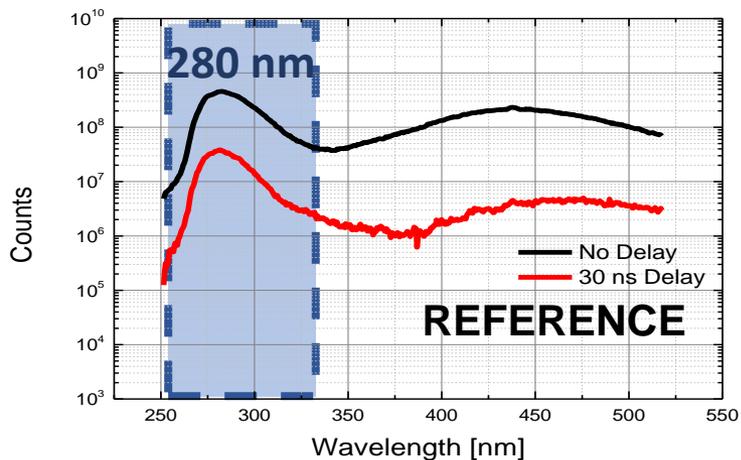
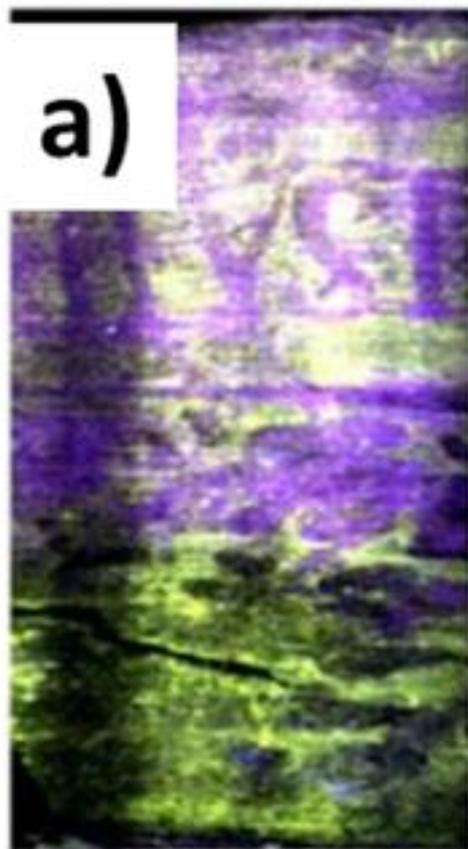


Immagine RGB LIF @ 600, 500, 400 nm



**Tecnica Mista:
Olio e Acrilico su Tela**

Recupero dell'iscrizione "perduta"



Area non trattata

Area trattata



Sviluppo e diffusione di metodi, tecnologie e strumenti avanzati per la **CO**nservazione dei Beni Culturali, basati sull'applicazione di Radiazioni e di tecnologie **Ab**ilitanti

Catacombe di S.
Alessandro, Roma

Almaviva, S., Fantoni, R., Colao, F., Puiu, A., Bisconti, F., Nicolai, V. F., ... & Bellagamba, S. (2018). LIF/Raman/XRF non-invasive microanalysis of frescoes from St. Alexander catacombs in Rome. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 201, 207-215.

Progetto della regione Lazio
interamente dedicato al
trasferimento tecnologico e
all'innovazione nella conservazione
della CH.

(Luglio 21, 2015 - 20 Dicembre 2017)

Coordinatore Dr. Roberta Fantoni
roberta.fantoni@enea.it

- Caratterizzazione della "patina" superficiale
- Recupero dell'iscrizione perduta

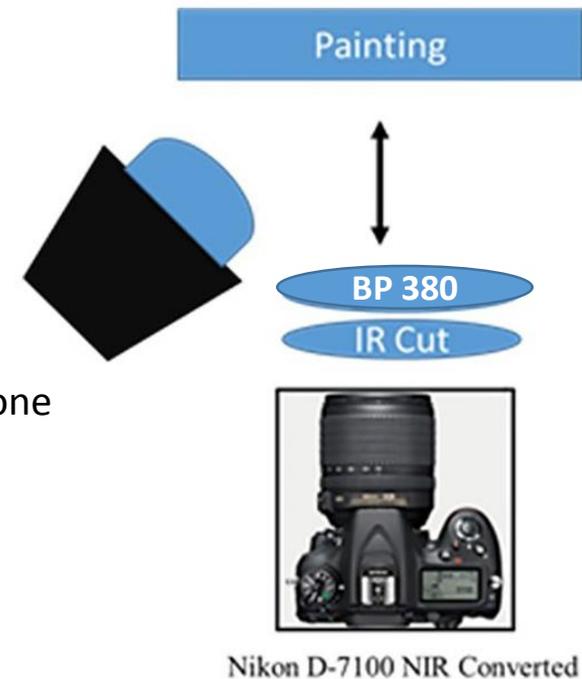
Fluorescenza UV



Studio di eventuali ridipinture o restauri non documentati

RIFLETTOGRAFIA UV (UVR)

Rispetto alla UVF è necessario sopprimere la radiazione visibile mentre viene registrata solamente quella UV. Davanti all'obiettivo vengono posti filtri trasparenti alle lunghezze d'onda inferiore ai 400 nm.



Si illumina con un lampada di wood (UV) e si registra la riemissione UV dei materiali.

Utile per:

- Recupero leggibilità del testo
- Caratterizzazione dei materiali
- Confronto con immagini di Fluorescenza

TERMOGRAFIA (IRT)

Principio fisico: Tutti gli oggetti che possiedono una temperatura superiore allo zero assoluto emettono onde elettromagnetiche.

Le radiazioni IR emesse dall'oggetto in studio vengono registrate e rese visibili sotto forma di immagini (termogrammi).

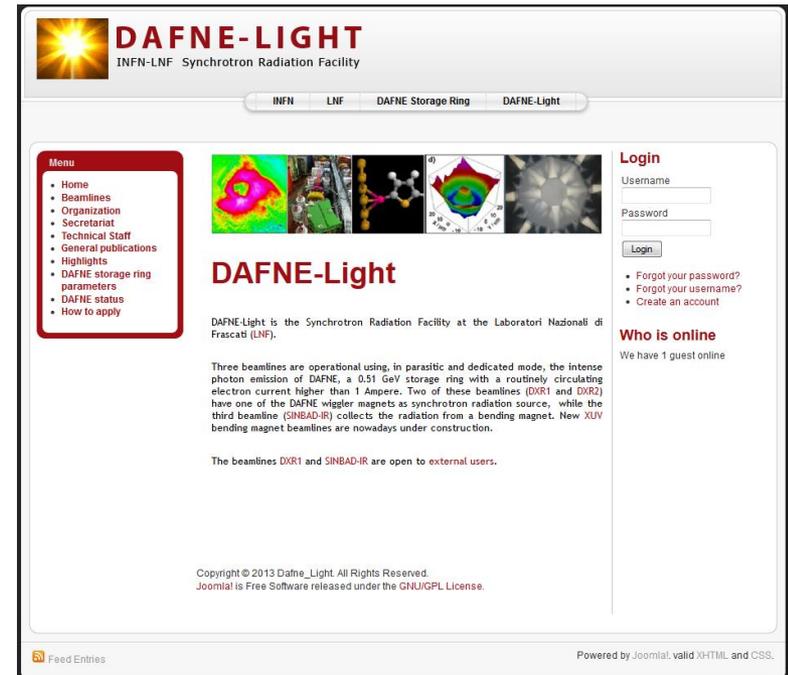
La termografia consente di evidenziare differenze strutturali all'interno dell'oggetto attraverso un riscaldamento (per mezzo di lampade) e poi il successivo raffreddamento, durante il quale vengono registrati i termogrammi, ovvero la differente inerzia termica dei materiali che compongono l'oggetto.

Range d'analisi: 2000 e i 5600 nm

Utile per...

- Studio di strutture architettoniche
- Studio di distacchi
- Studio di pentimenti
- Studio di eventuali differenze termiche, fonte di degrado su dipinti mobili

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 wigglers 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