

# TRAINING CAMP

Dalla diagnostica alla fruizione museale: le opere  
del Museo del Colle del Duomo di Viterbo

7 - 13 NOVEMBRE 2021



REGIONE  
LAZIO

## La spettroscopia Raman e la sua applicazione per lo studio di materiali d'interesse nei Beni Culturali

V. Spizzichino

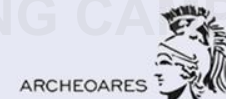
FSN-TECFIS-DIM (Laboratorio di Diagnostica e Metrologia Laser) ENEA Frascati



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI DELLA  
TUSCIA

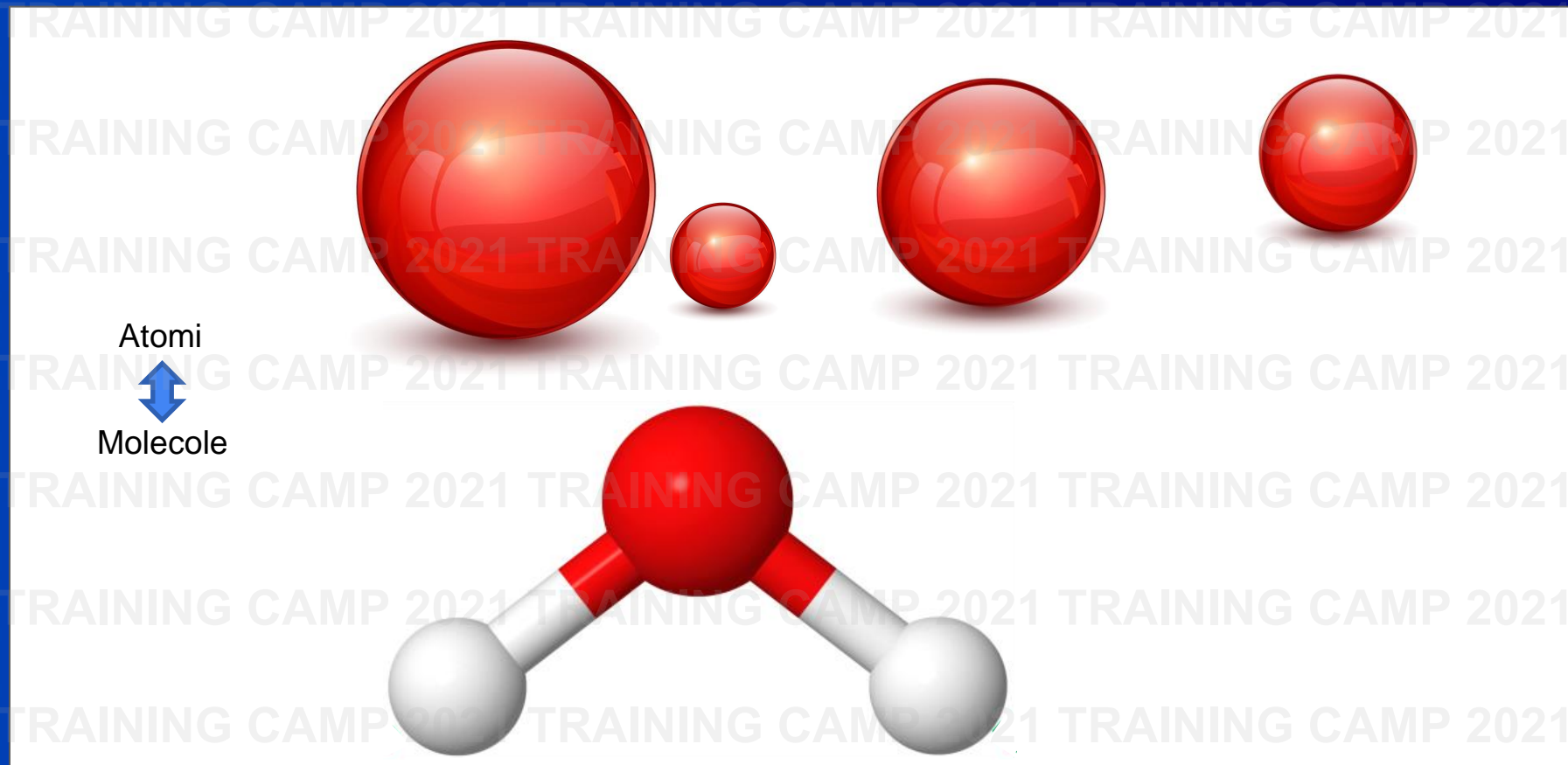


POLO  
MONUMENTALE  
COLLE DEL DUOMO  
VITERBO



- Brevi richiami teorici sulla spettroscopia Raman
- Come è fatto un sistema per la spettroscopia Raman
- Applicabilità nel campo dei BC
- Vantaggi e limiti
- Alcuni casi studio



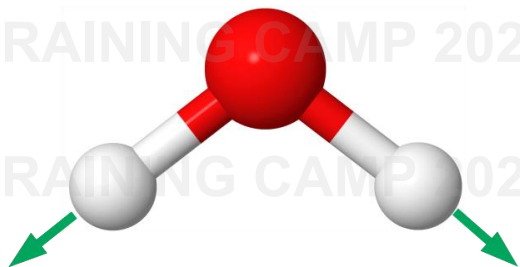




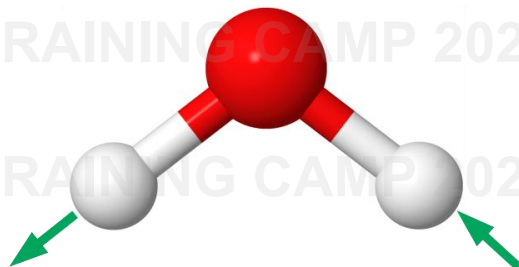
**Vibrazioni molecolari**



**Trasferimento di energia**



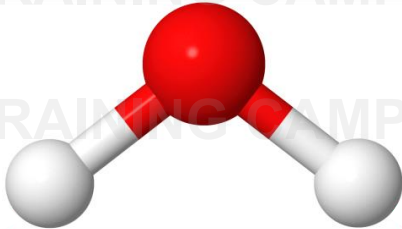
symmetric stretching



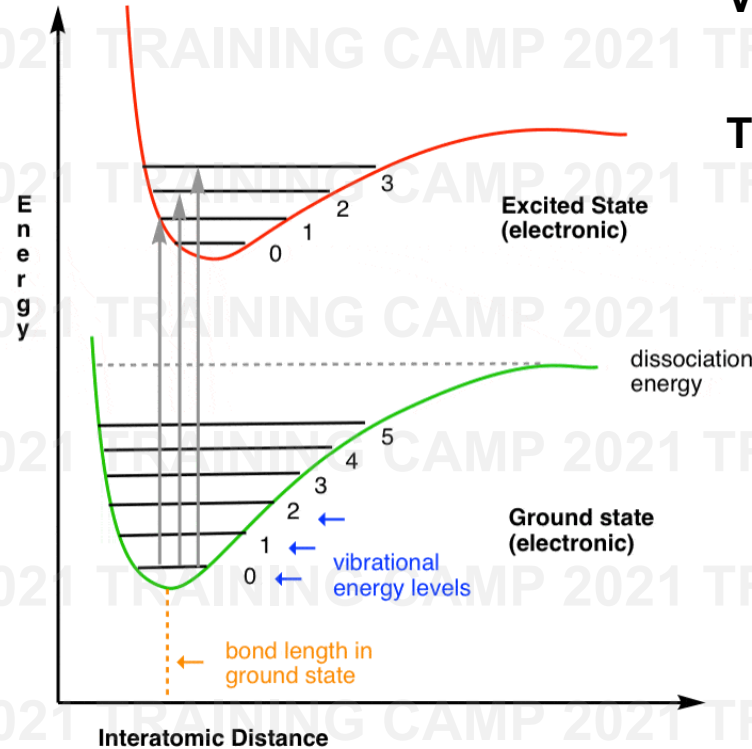
asymmetric stretching



bending



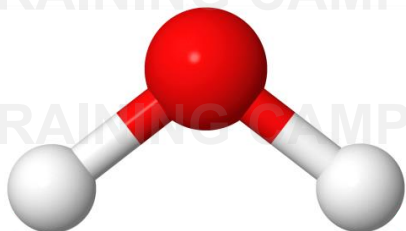
Each electronic energy level is itself composed of smaller "vibrational" energy levels



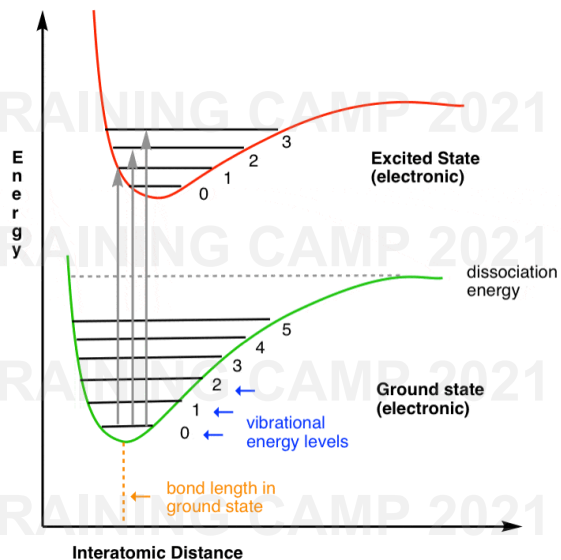
**Vibrazioni molecolari**



**Trasferimento di energia**



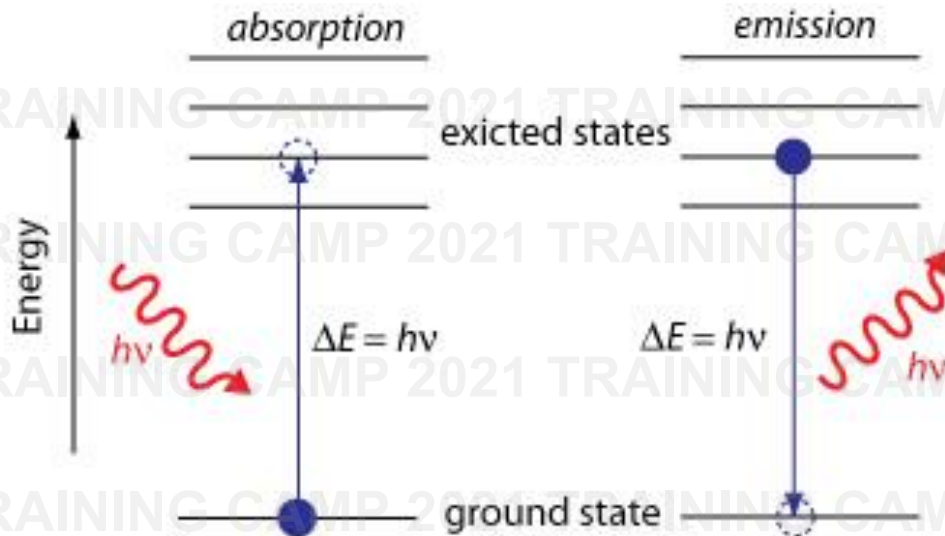
Each electronic energy level is itself composed of smaller "vibrational" energy levels



Vibrazioni molecolari



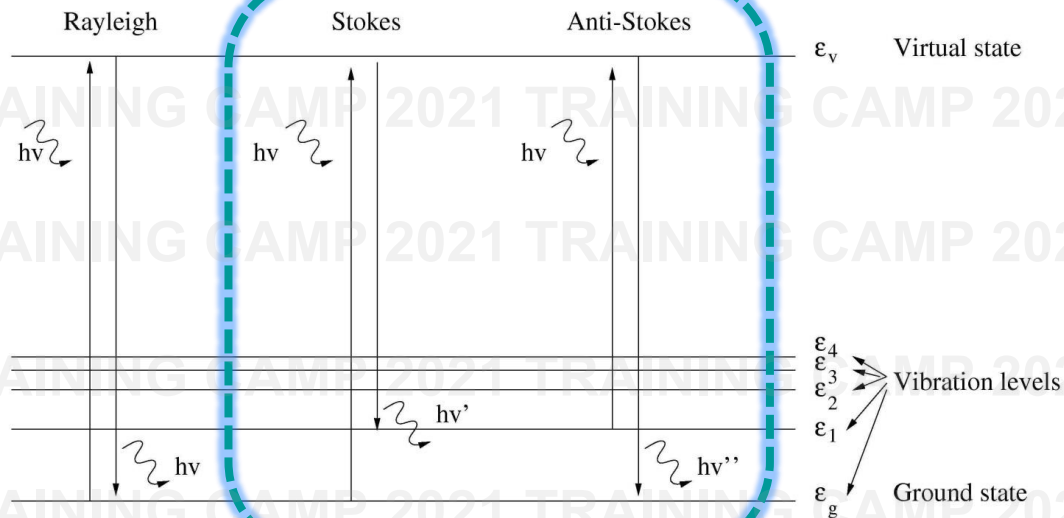
Trasferimento di energia



Un fotone di luce visibile può essere diffuso da un reticolo solido, da un liquido e da un gas con l'emissione o l'assorbimento di un fonone (quanto vibrazionale).

Questo "scattering" anelastico è molto meno intenso (perché molto meno frequente) dello scattering elastico (scattering di Rayleigh) → **Quindi si osserva usualmente utilizzando una sorgente laser (alta brillantezza).**

Se i fononi interessati sono acustici si parla di Scattering di Brillouin, se sono ottici, si parla di Scattering Raman

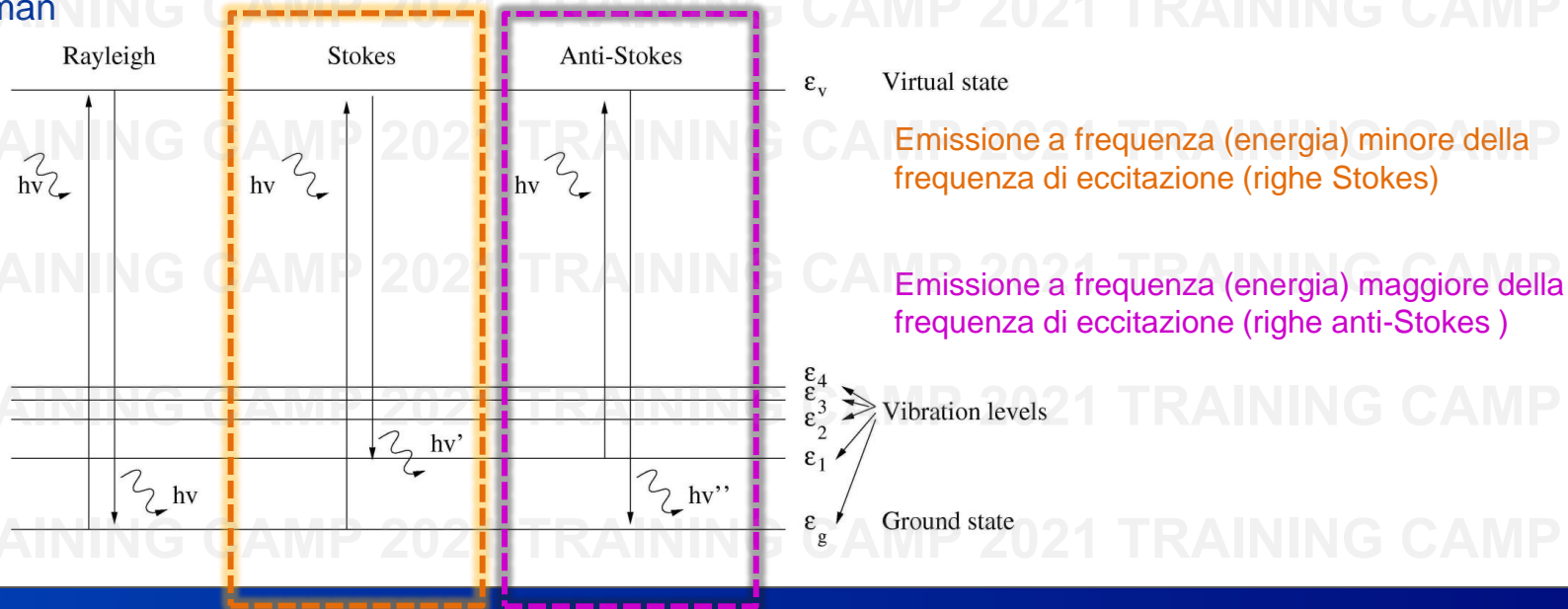




Un fotone di luce visibile può essere diffuso da un reticolo solido, da un liquido e da un gas con l'emissione o l'assorbimento di un fonone (quanto vibrazionale).

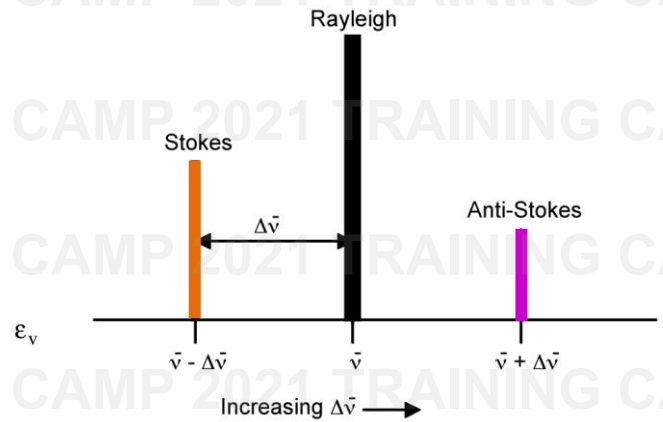
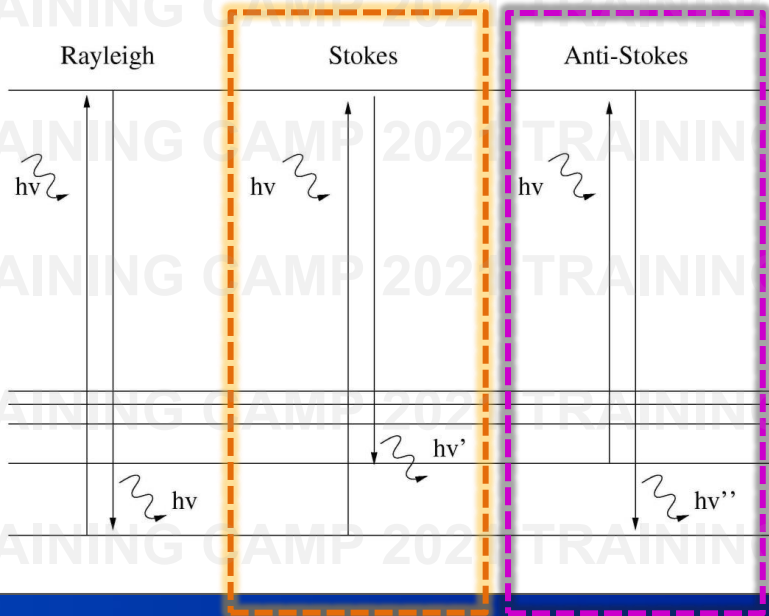
Questo "scattering" anelastico è molto meno intenso (perché molto meno frequente) dello scattering elastico (scattering di Rayleigh) → **Quindi si osserva usualmente utilizzando una sorgente laser (alta brillantezza).**

Se i fononi interessati sono acustici si parla di Scattering di Brillouin, se sono ottici, si parla di Scattering Raman





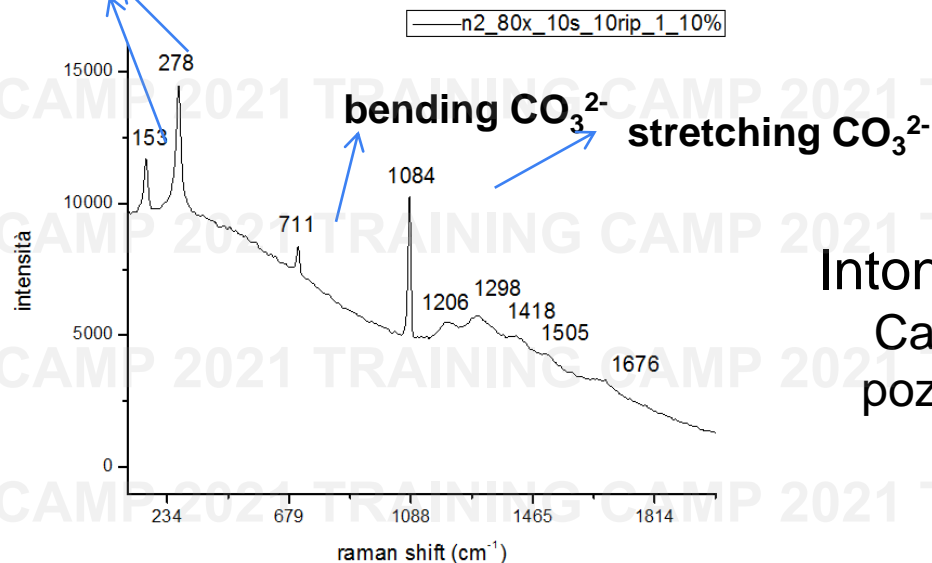
Lo spettro Raman è un'impronta digitale della sostanza, dipendendo dalla distribuzione degli stati vibrazionali



Da cui originano spettri di questo tipo

## Come è fatto uno spettro Raman: righe Stokes e residuo di fluorescenza

modi del reticolo



Intonachino:  
CaCO<sub>3</sub> +  
pozzolana

La presenza di bande di fluorescenza (di intensità molto superiore) può essere l'handicap



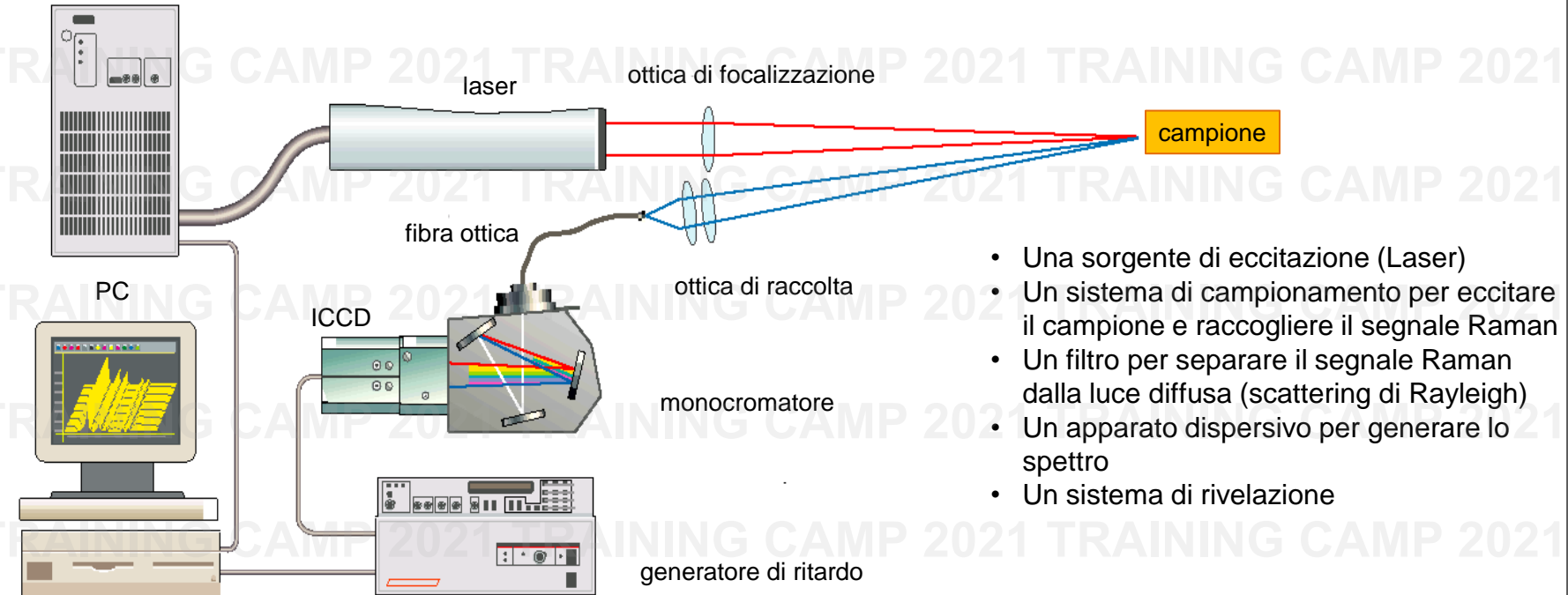
E' importante la selezione della lunghezza d'onda di eccitazione

## Riassumendo

- La molecola torna al livello iniziale e riemette un fotone con la stessa energia del fotone incidente (*diffusione Rayleigh*)
- La molecola ricade in un livello superiore a quello iniziale ed emette un fotone con frequenza minore  $n_0 - n_1 = n_{st}$  (*diffusione Raman Stokes*)
- La molecola va ad occupare uno stato inferiore rispetto a quello originario ed emette luce di frequenza maggiore  $n_0 + n_1 = n_{ast}$  (*diffusione Raman anti-Stokes*)

Tecnica di spettroscopia molecolare: informazioni sul tipo  
di molecole e sulle fasi cristalline.

generatore di potenza



- Una sorgente di eccitazione (Laser)
- Un sistema di campionamento per eccitare il campione e raccogliere il segnale Raman
- Un filtro per separare il segnale Raman dalla luce diffusa (scattering di Rayleigh)
- Un apparato dispersivo per generare lo spettro
- Un sistema di rivelazione

Gli strumenti per diverse spettroscopie laser condividono gran parte della componentistica.  
Cosa differenzia gli apparati?

## Riassumendo

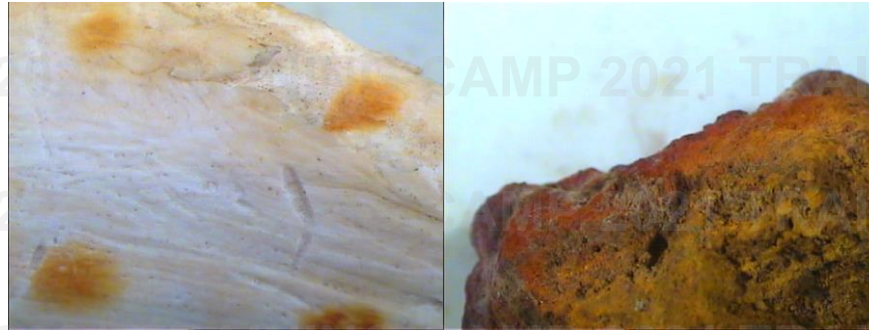
### Applicazioni nel campo dei Beni Culturali:

- Caratterizzazione
- Autenticazione
- Datazione
- Restauro
- conservazione

### **È molto apprezzata nel settore dei Beni Culturali per:**

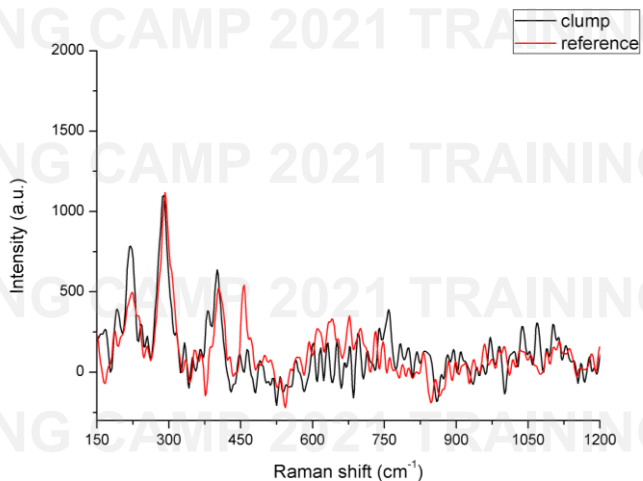
- Non-distruttività
- Rapidità
- Sensibilità
- Campioni tal quali
- Analisi *in situ*

**Campioni preistorici del Museo delle Origini (La Sapienza, Roma), provenienti dall'area archeologica di Grotta Polesini (Tivoli), datati approssimativamente 12000 anni fa.**



Principale interesse per gli archeologi è determinare se sia stato utilizzato un primordiale pigmento a base di ocre per decorare l'osso. In caso, si tratterebbe della prima forma di "arte".

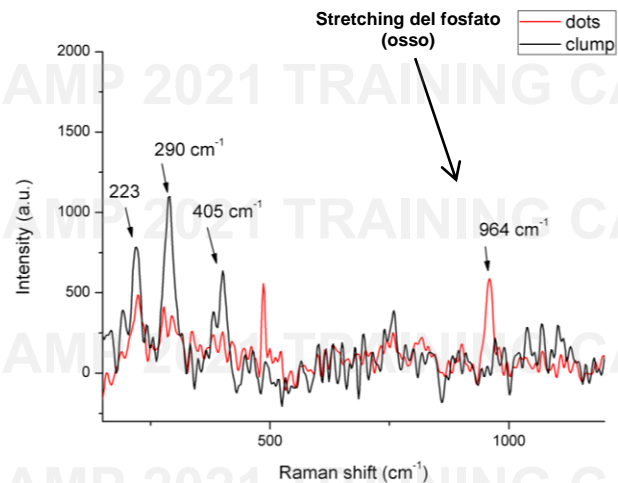
E' stato, quindi, studiato anche un grumo di terra locale bruciata.



Confronto tra spettro Raman del grumo di terra e del riferimento di ocre (ematite)



**Buona sovrapposizione**



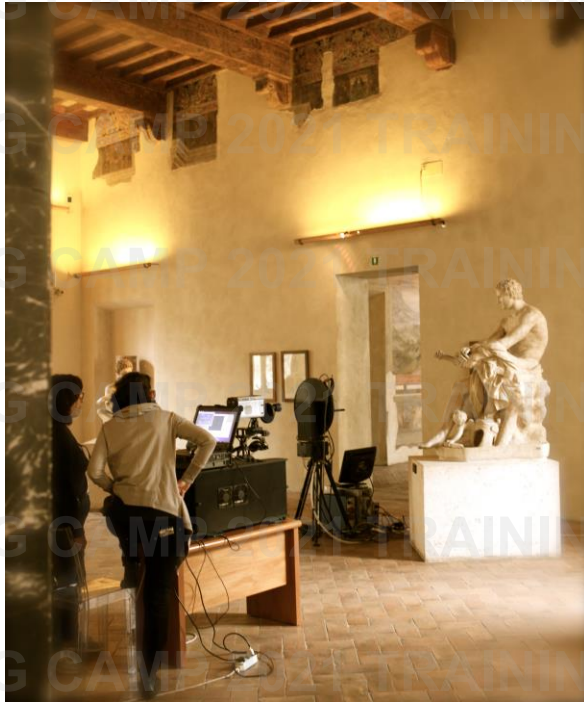
Confronto tra spettro Raman delle macchie su osso e del riferimento di ocre (ematite)



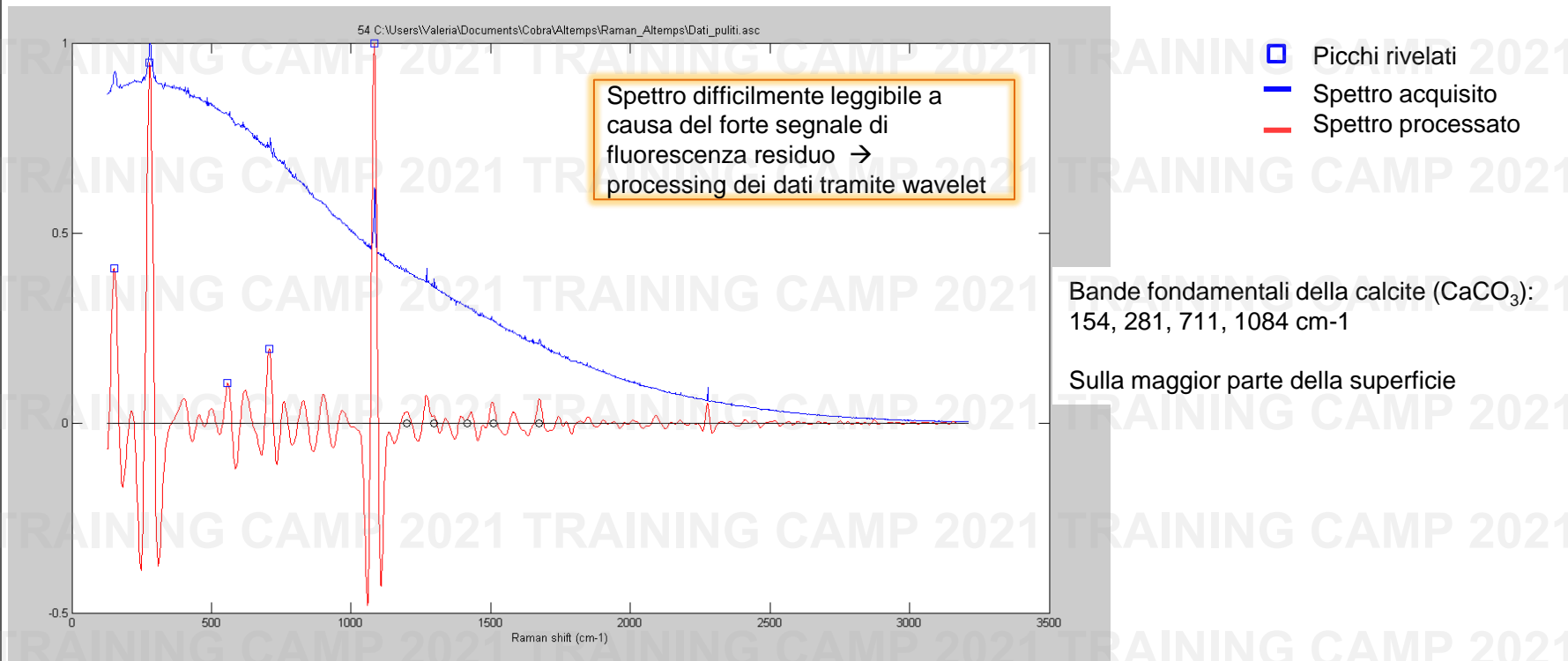
**Sovrapposizione insufficiente**



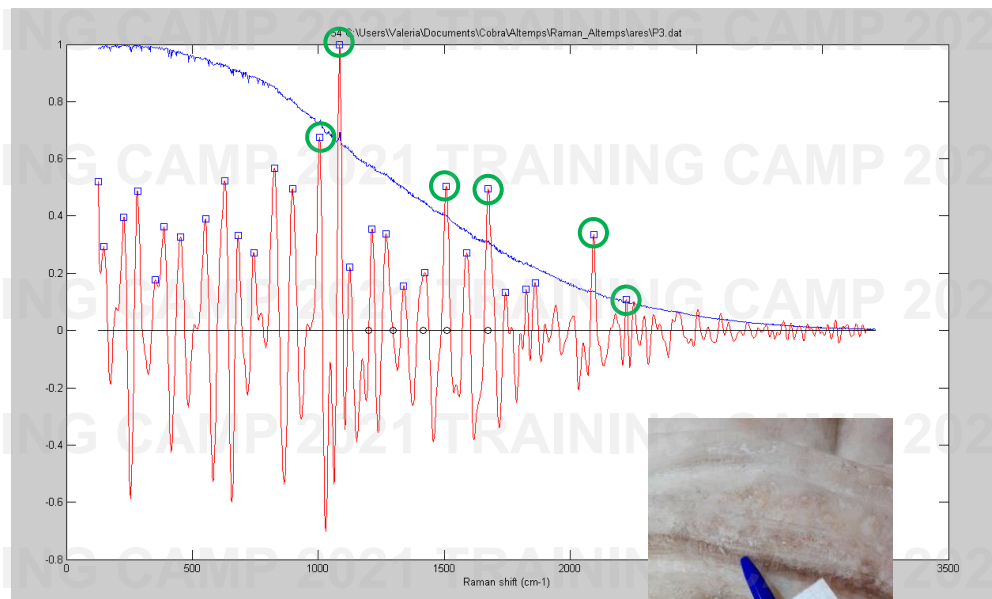
**Studio dei materiali utilizzati per il chiaro scuro sull'Ares Ludovisi di palazzo Altemps**



## Studio dei materiali utilizzati per il chiaro scuro sull'Ares Ludovisi di palazzo Altemps



## Studio dei materiali utilizzati per il chiaro scuro sull'Ares Ludovisi di palazzo Altemps



- Picchi rivelati
- Spettro acquisito
- Spettro processato

Bande rivelate :

1007  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CaSO}_4$

1084  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CaCO}_3$

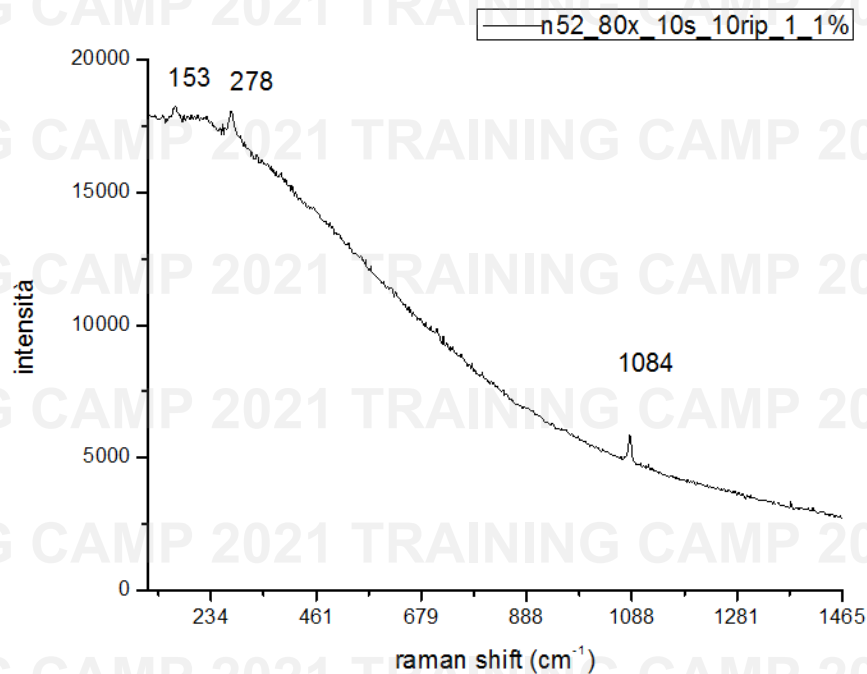
1507, 1674, 2092, 2255  $\text{cm}^{-1}$

Spettri rumorosi, ma risultati riproducibili



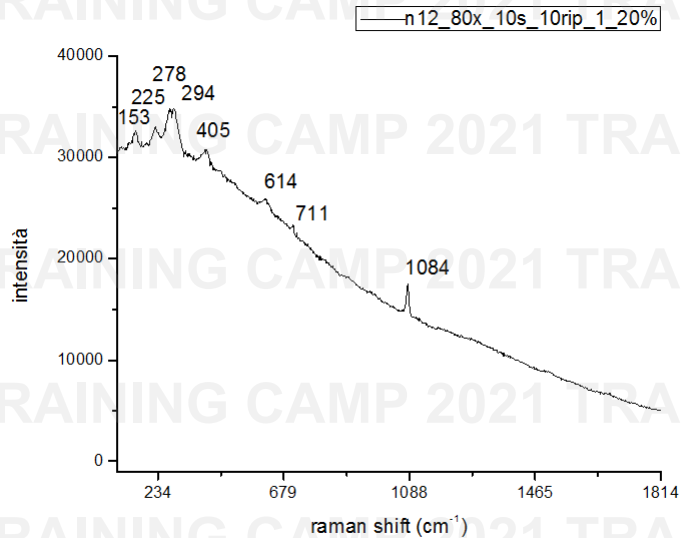
Nessuna sovrapposizione con spettri  
Raman di riferimento di pigmenti naturali

## Bianco san Giovanni - $\text{CaCO}_3$



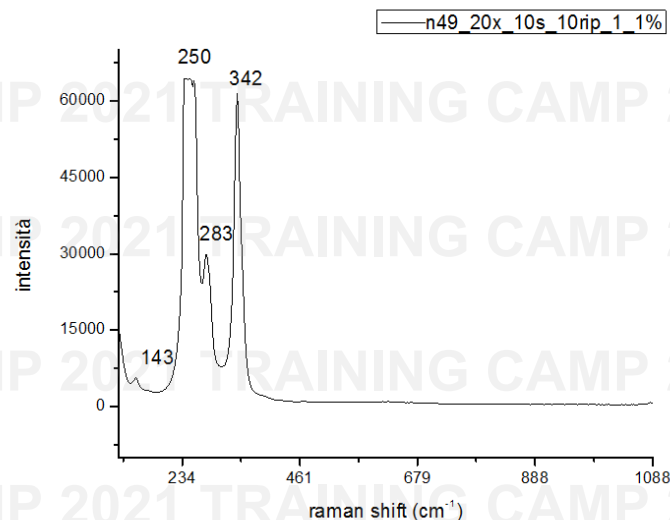
modi del lattice

stretching  $\text{CO}_3^{2-}$



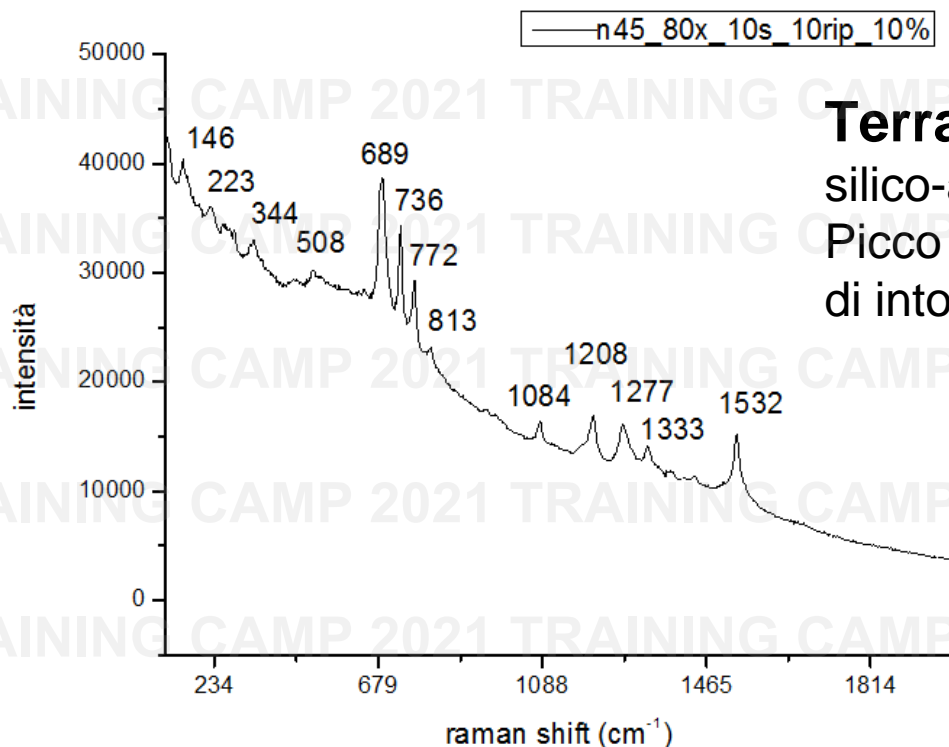
## Ocra rossa:

Ossidi di ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) +  
silicati argillosi



**Cinabro:**  
Solfuro di  
mercurio  $\text{HgS}$

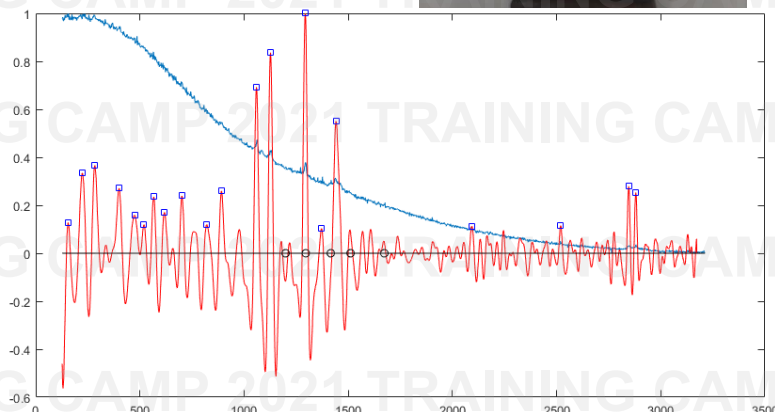
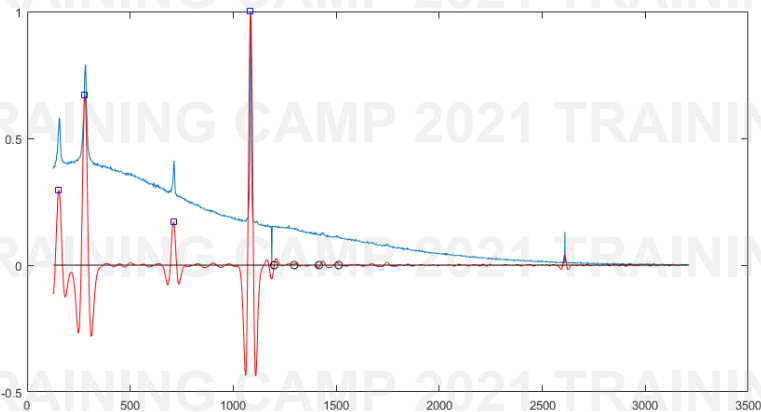




## Terra verde antica:

silico-alluminati ferrosi e ferrici di K e Mg.  
Picco a 1084cm<sup>-1</sup> da riferirsi al substrato di intonaco.

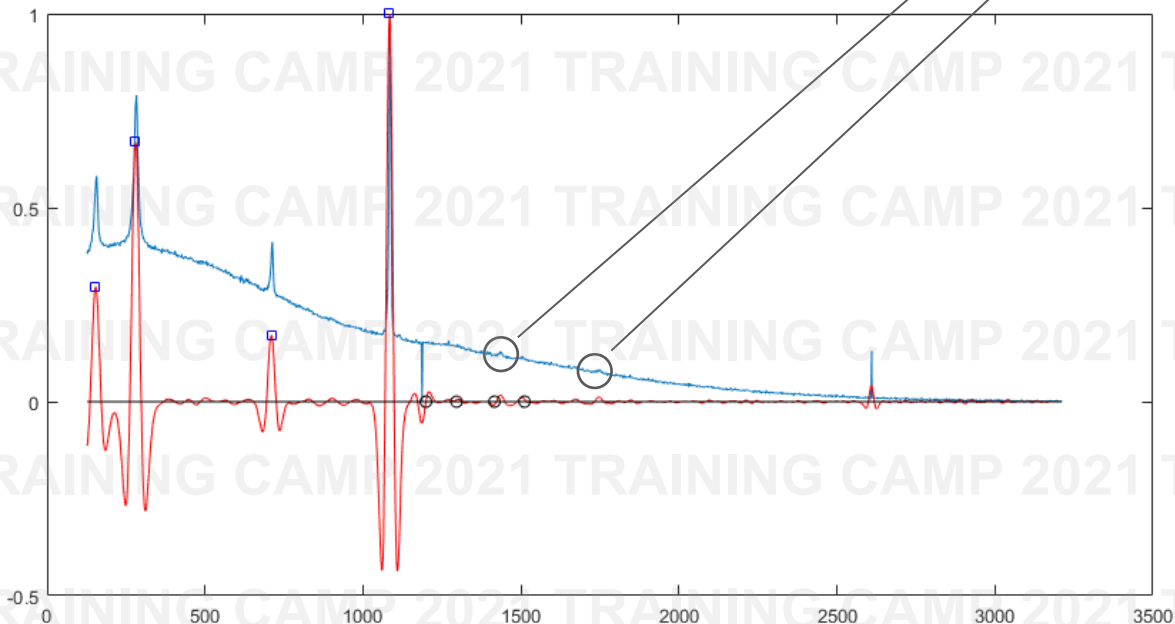
### Palazzo Chigi di Ariccia





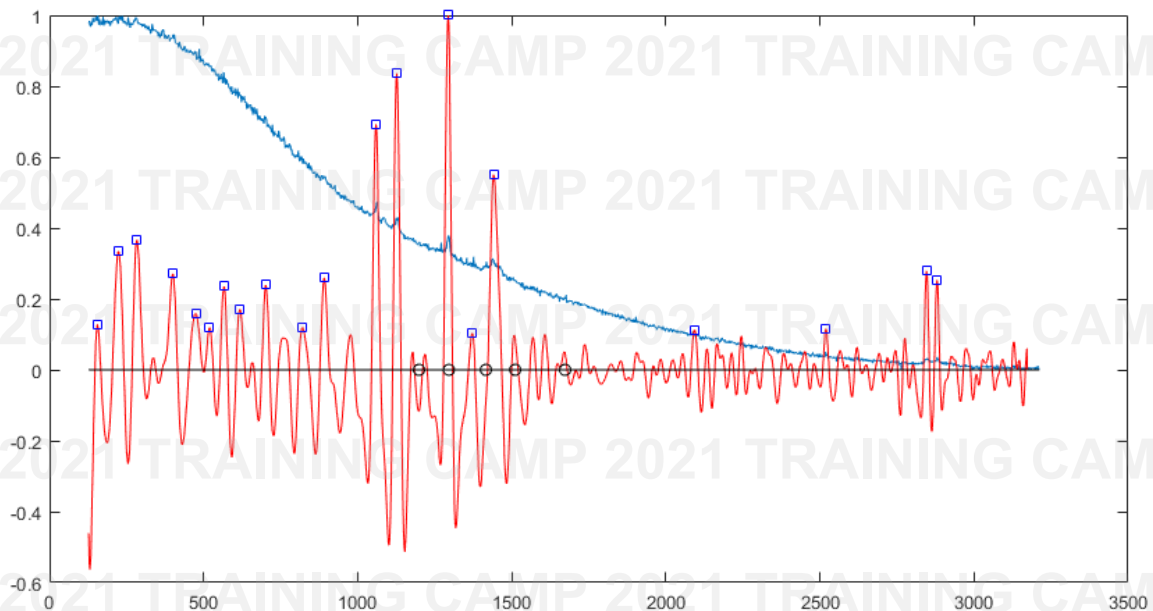
## Palazzo Chigi di Ariccia

Spettro della calcite e righe a  $1436$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , che farebbero pensare alla presenza di un sottile strato di olio vegetale (olio di lino, olio di papavero) distribuito più o meno uniformemente sull'intera superficie del busto



## Palazzo Chigi di Ariccia

225, 285, 886, 1061, 1127, 1296, 1440, 2846, 2881  $\text{cm}^{-1}$ , che sono perfettamente in accordo con lo spettro Raman della cera d'api



# TRAINING CAMP

Dalla diagnostica alla fruizione museale: le opere  
del Museo del Colle del Duomo di Viterbo

7 - 13 NOVEMBRE 2021



REGIONE  
LAZIO

# GRAZIE!

---



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI DELLA  
TUSCIA



POLO  
MONUMENTALE  
COLLE DEL DUOMO  
VITERBO

