

TRAINING CAMP

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

7 - 13 NOVEMBRE 2021



REGIONE
LAZIO

TEORIA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)

M. Cestelli Guidi

INFN-Laboratori Nazionali di Frascati



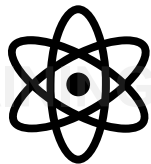
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DELLA
TUSCIA



POLO
MONUMENTALE
COLLE DEL DUOMO
VITERBO



OUTLINE

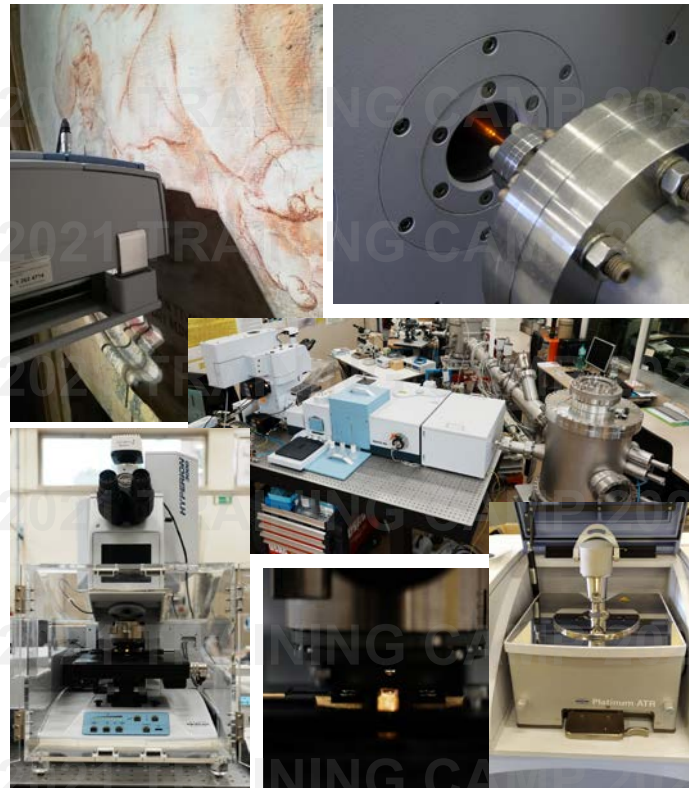


PRINCIPI FISICI DELLA
SPETTROSCOPIA FT-IR

LA SPETTROSCOPIA FT-IR
APPLICATA AI BENI CULTURALI

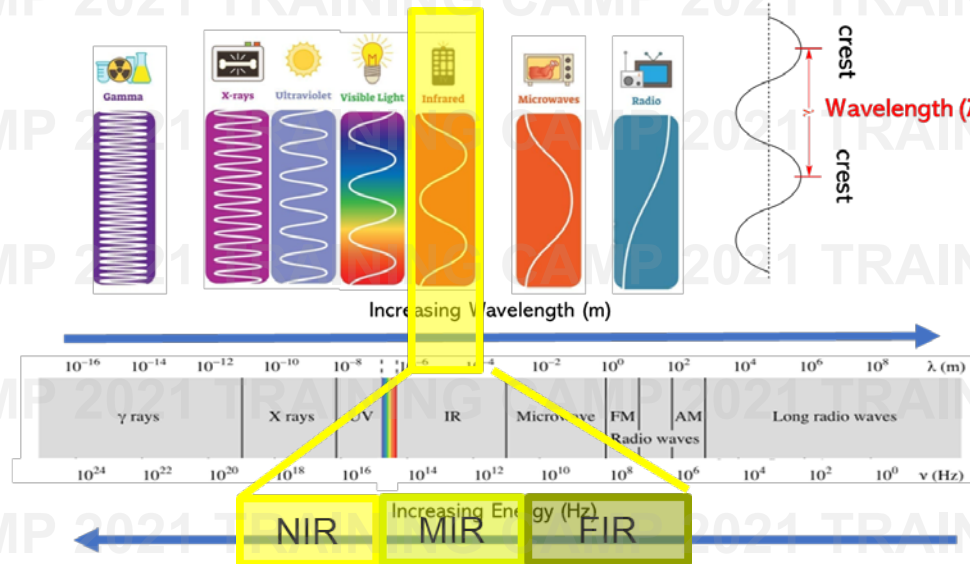


MODALITA' D'ACQUISIZIONE



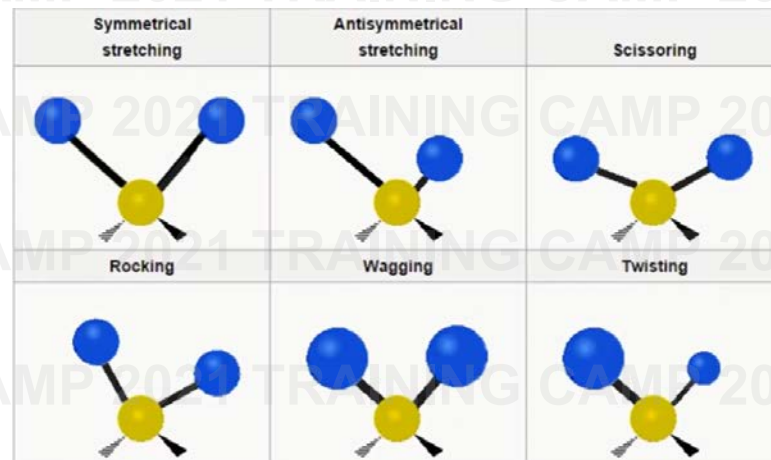
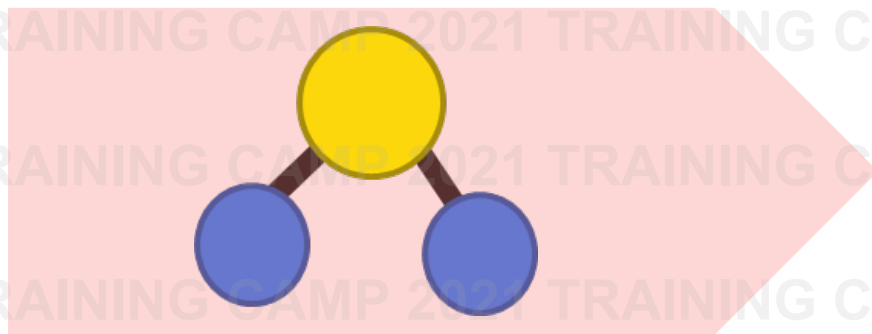
PRINCIPI FISICI

- La Spettroscopia Infrarossa studia l'interazione tra la materia e la radiazione Infrarossa.
- La radiazione infrarossa è una radiazione elettromagnetica con una lunghezza d'onda maggiore rispetto al Visibile.
- A seconda della lunghezza d'onda viene convenzionalmente suddivisa in tre intervalli: NIR (vicino IR), MIR (medio IR) e FIR (lontano IR).



COME INTERAGISCE LA RADIAZIONE INFRAROSSA CON LA MATERIA?

- La radiazione IR attraversa il campione
- A seconda della sua energia attiva delle vibrazioni di specifici legami molecolari (assorbimento).
- L'energia assorbita risulterà «mancante» dal fascio incidente.



<https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>

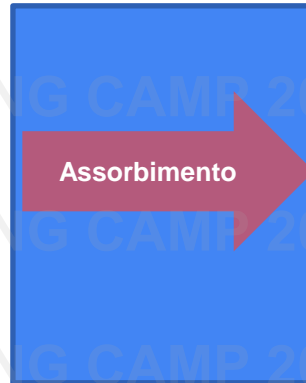
COME SI MISURA UNO SPETTRO INFRAROSSO?

- La radiazione IR è generata da una sorgente (Globalar, Lampada a Mercurio, etc) e viene indirizzata sul campione.
- Una parte della radiazione IR viene assorbita dal campione, una parte viene riflessa e una restante parte trasmessa.
- La radiazione trasmessa viene raccolta da un rivelatore, in grado di produrre un segnale elettronico.

Sorgente IR



Campione



Detector



<https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>

COME SI REALIZZA PRATICAMENTE UNA MISURA DI SPETTROSCOPIA IR?

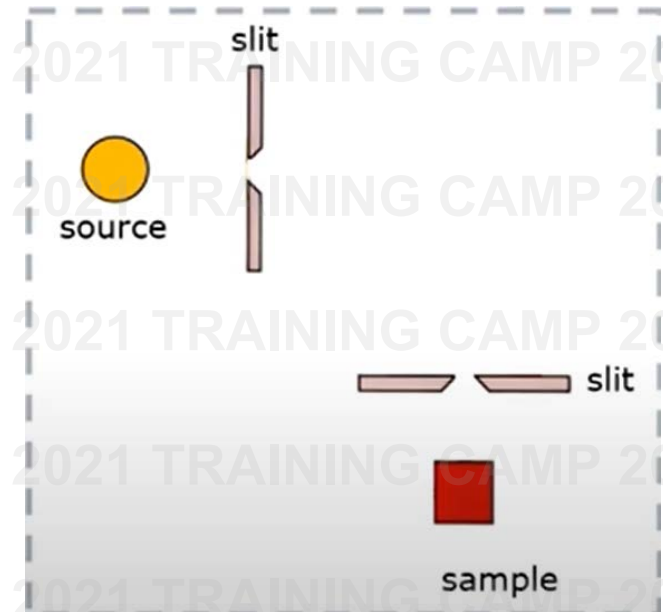
E' necessario usare un sistema che permetta di separare le diverse lunghezze d'onda contenute nella sorgente per poter misurare quali di esse vengono assorbite dal campione.

- I primi spettrometri erano a «reticolo», ossia sfruttavano il fenomeno della diffrazione per separare le lunghezze d'onda.

Gli svantaggi di questo metodo sono però diversi:

- 1) Passa poca luce attraverso le fenditure (il rapporto segnale/rumore sugli spettri è basso)
- 2) Le misure sono molto lente

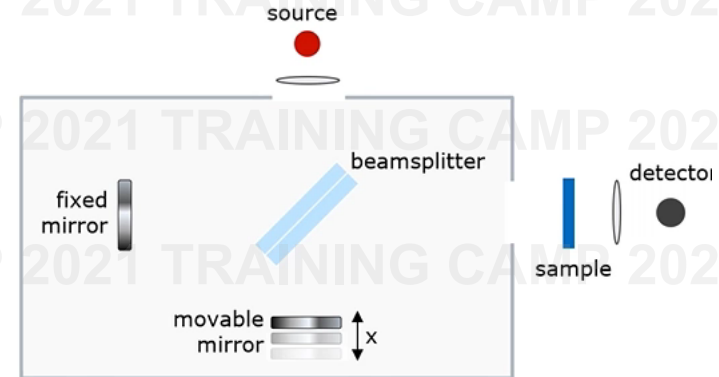
<https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>



COSA SI INTENDE PER SPETTROMETRO FT-IR (FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY)?

Il metodo attualmente utilizzato negli spettrometri attuali è basato [sull'interferometria in Trasformata di Fourier](#)

- Il cuore di uno spettrometro FT-IR è l'interferometro di Michelson.
- Durante la misura il fascio IR entra nell'interferometro e viene diretto su un beamsplitter.
- Il fascio viene diviso in due, e una parte diretta su uno specchio fisso ed una su uno specchio mobile.
- Il fascio viene poi ricombinato e diretto sul campione.
- Le informazioni spettrali di tutte le lunghezze d'onda sono acquisite simultaneamente riducendo i tempi di misura.

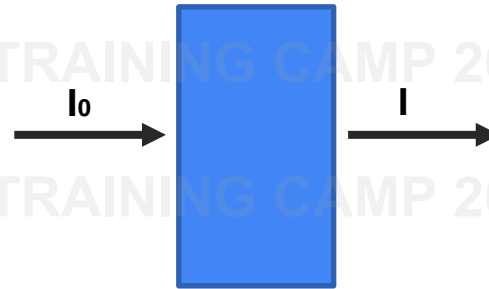


<https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>

COME SI OTTIENE UNO SPETTRO DI TRASMISSIONE DEL CAMPIONE?



<https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>

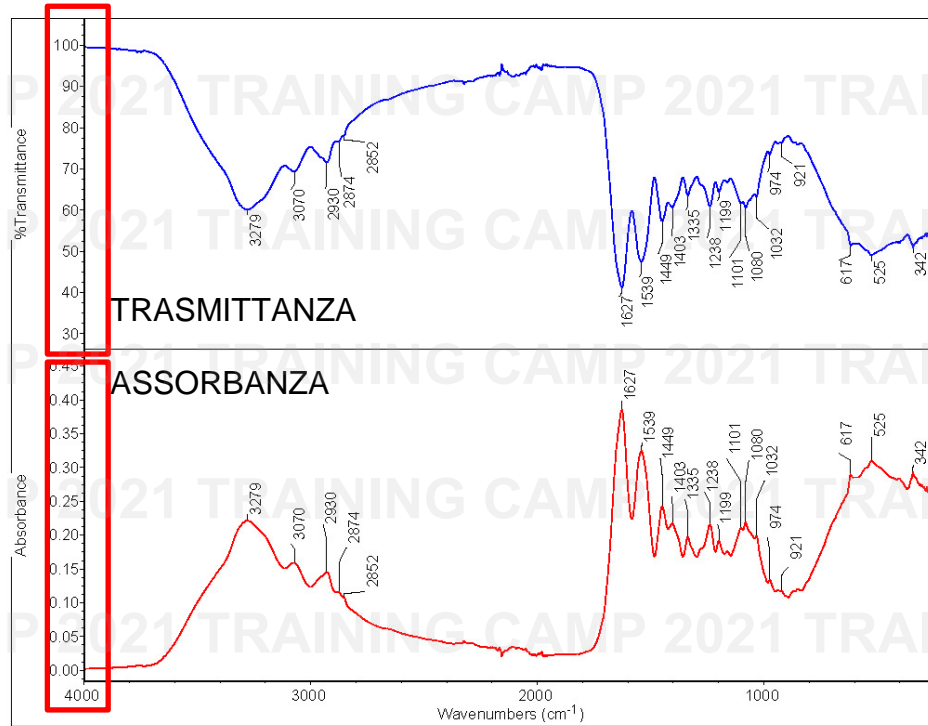


Il segnale registrato è la trasmittanza, ovvero la frazione di luce incidente, ad una data lunghezza d'onda che attraversa il campione:

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

dove I_0 e I_1 sono rispettivamente l'intensità della radiazione incidente ed emergente dal campione attraversato.

$$\text{Assorbanza} = -\ln T = \ln I_0 / I$$



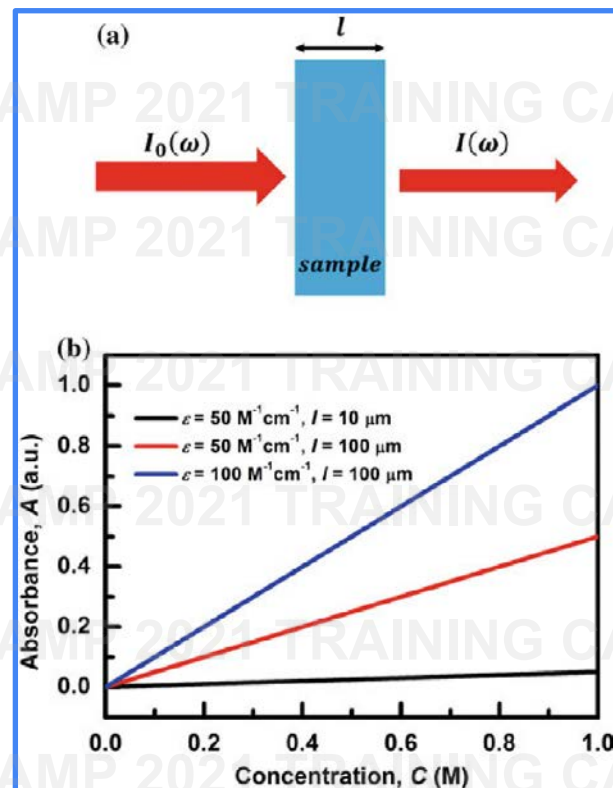
Legge di Beer-Lambert

$$A = C \times \epsilon \times l$$

C = concentrazione

ϵ = coefficient di estinzione molare

l = cammino ottico



PER COSA VIENE UTILIZZATO UNO SPETTRO FT-IR?



Lo spettro infrarosso rappresenta l'impronta digitale del composto in esame.

Utilizzato per la caratterizzazione dei materiali.

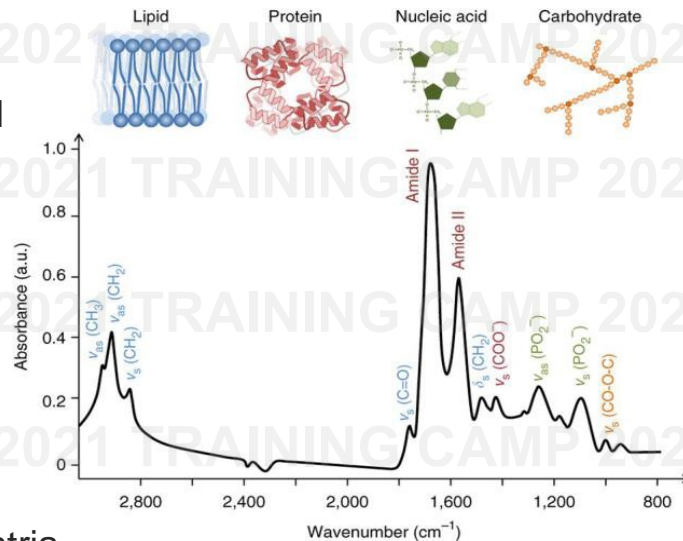


Molto utilizzata nel campo della chimica e dell'industria.

E nel campo dei Beni Culturali?

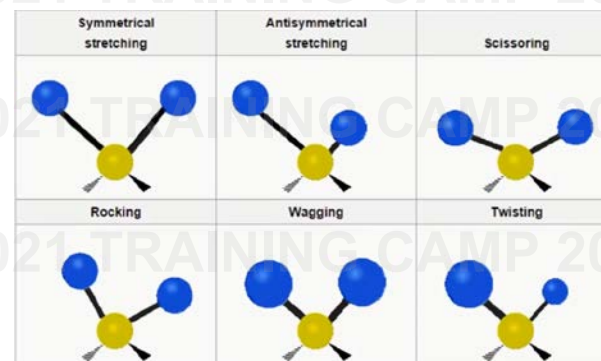
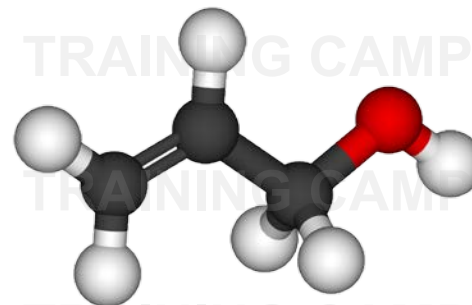


<https://www.youtube.com/watch?v=KR0WMB3AR3s>



LA SPETTROSCOPIA FT-IR APPLICATA AI BENI CULTURALI.

- Nel campo dei Beni Culturali, questa tecnica viene sempre più utilizzata per l'analisi superficiale dei materiali e dei manufatti nella fase preliminare al restauro, consentendo di ottenere informazioni utili per la scelta della migliore metodologia operativa (restauro, pulitura, ritocchi, etc).
- Consente di analizzare la componente organica, non altrimenti rilevabile con altre tecniche diagnostiche.
- Sono misurate transizioni tra livelli energetici vibrazionali prevalentemente nella regione del medio infrarosso (4000-500 cm^{-1}).



PIGMENTI E COLORANTI



Ossidi, Terre, Pigmenti inorganici: FIR
(lontano IR 200 – 10 cm^{-1})
Silicati, Carbonati, Coloranti Organici:
MIR (medio IR 4.000 – 200 cm^{-1})

LEGANTI



Lipidi, Proteine, Leganti sintetici: MIR

PRESENZA DI DEGRADO



Silicati, Carbonati, Fosfati, Nitrati,
Sostanze organiche: MIR

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)



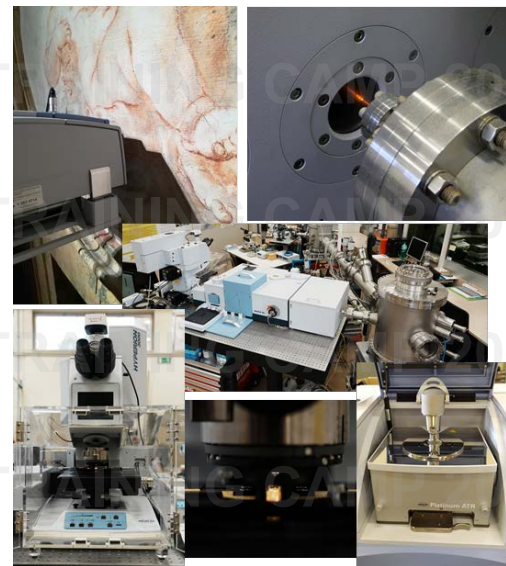
Riflessione speculare (cristalli, sezioni lucide)



Riflettanza diffusa (polveri)



Attenuated Total Reflection (ATR) (superfici poco riflettenti)



MODALITA' D'ACQUISIZIONE IN TRASMISSIONE:

- Analisi adatta per campioni solidi, liquidi e gassosi. I gas non richiedono preparazione; Il campioni che assorbono tanto possono essere diluiti (liquidi) o assottigliati fino a spessori dell'ordine delle decine di micron (solidi), oppure macinati e diluiti in pasticche di KBr (polveri).
- Il campione in ogni caso deve essere molto omogeneo.
- La tecnica non è adatta per materiali troppo spessi/assorbenti
- L'andamento della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per una data sostanza rappresenta lo spettro della sostanza stessa.



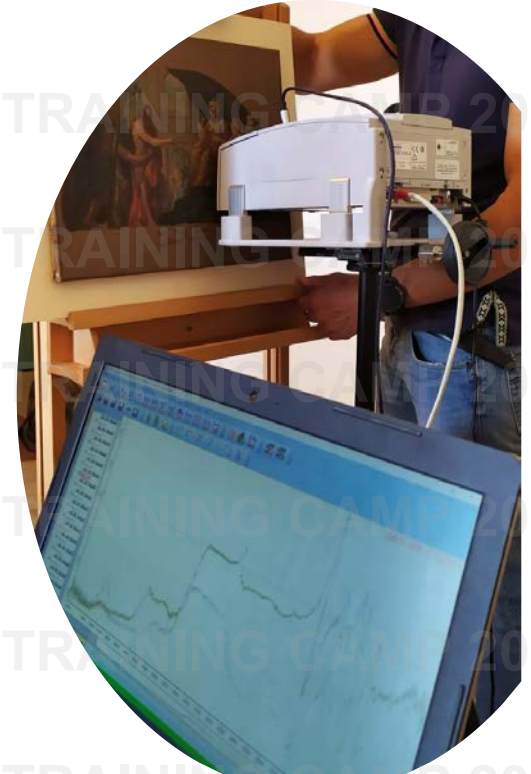
- ☹️ Invasiva
- ☹️ Distruttiva
- ☹️ Laboriosa
- 😊 Molto precisa (misura assoluta)
- 😊 Creazione di spettri di riferimento

MODALITA' D'ACQUISIZIONE IN RIFLESSIONE:

La radiazione incidente interagisce con la superficie in esame generando fenomeni di riflessione speculare e diffusa. Il metodo di acquisizione viene definito di riflessione esterna poiché lo strumento non ha bisogno di essere a contatto con il campione.

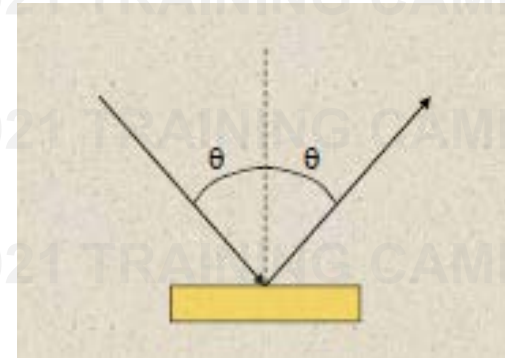
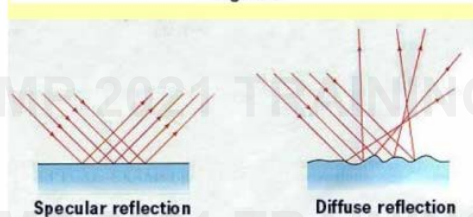
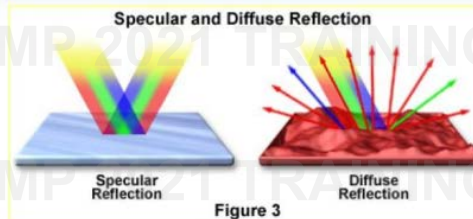


Schema di riflessione speculare (destra) e diffusa (sinistra).



MODALITA' D'ACQUISIZIONE IN RIFLESSIONE:

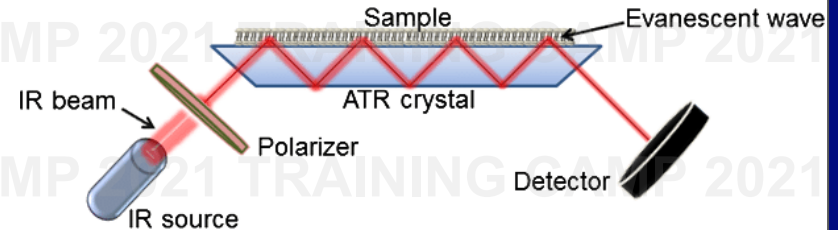
- Preparazione del campione lunga e accurata (lucidatura) ma si possono misurare anche campioni spessi.
- campioni solidi riflettenti anche di grandi dimensioni
- non distruttiva
- Adatta per l'analisi di sezioni pittoriche



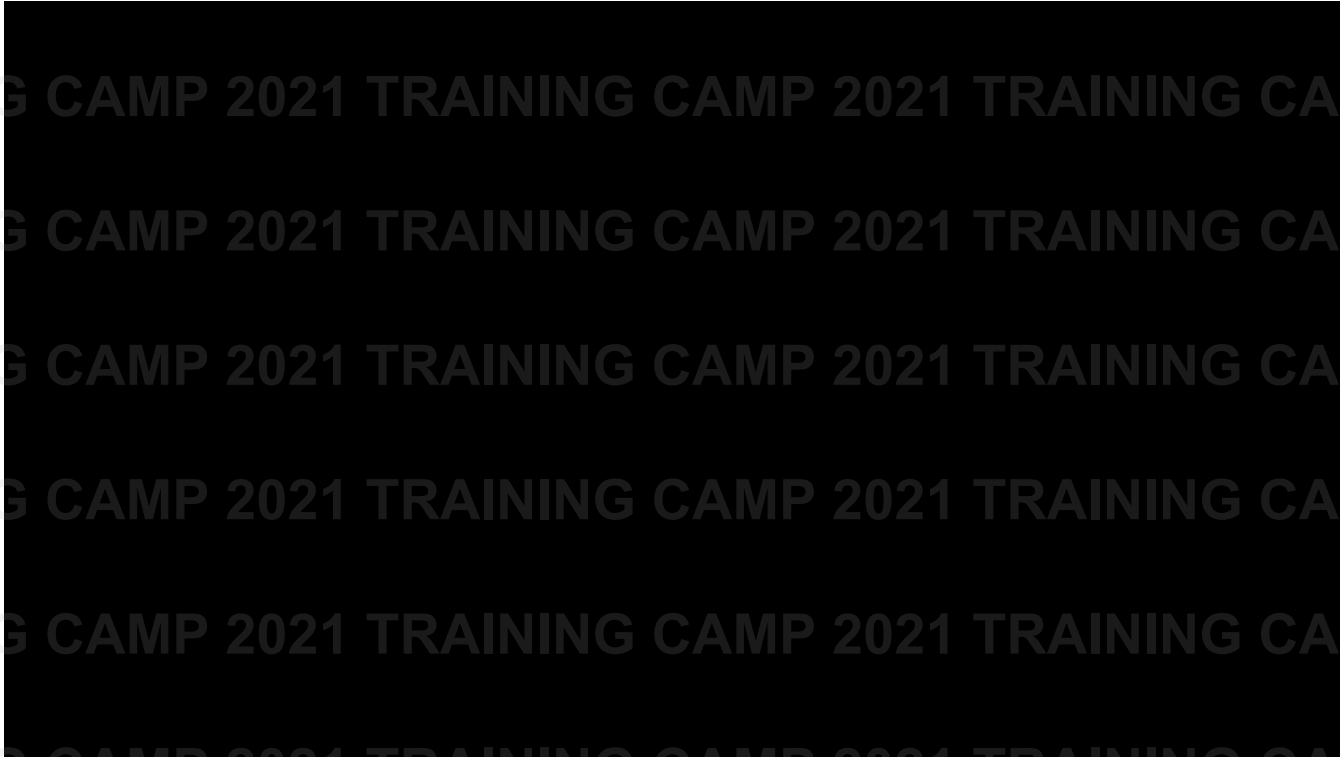
MODALITA' D'ACQUISIZIONE IN ATR (ATTENUATED TOTAL REFLECTION)

Metodo alternativo per misurare un campione in polvere (es. un pigmento) o un campione spesso e poco riflettente.

- Adatta per qualsiasi materiale che possa essere posizionato a diretto contatto col supporto per la riflessione interna.
- Il campione è posizionato su un cristallo con elevato indice di rifrazione (Diamante, ZnSe, Germanio).
- Il raggio viene riflesso più volte sulla superficie interna del cristallo e quindi sul campione, generando uno spettro di assorbanza del campione stesso.



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



Modalità di acquisizione in micro FT-IR:

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

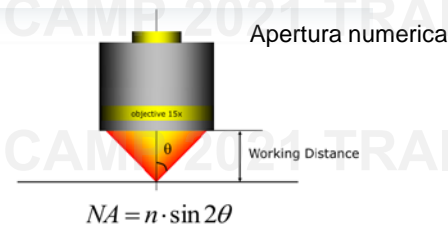
La sorgente del microscopio (che di solito contiene uno o più rivelatori) è lo spettrometro FT-IR.

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



Perché usare un microscopio IR?

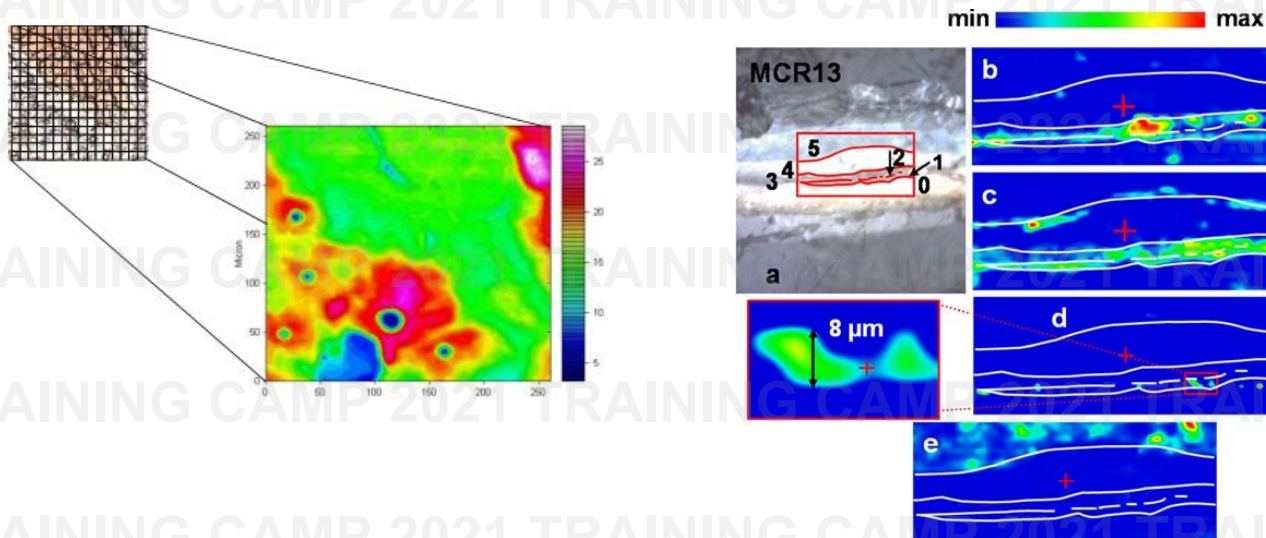
- Vedere campioni piccoli (dimensioni lineari < 1mm) per poterli misurare, eliminando problemi di allineamento del campione stesso
- Avere la possibilità di analizzare campioni altamente disomogenei con elevate risoluzioni spaziali
- Avere un sistema flessibile che permetta di lavorare in trasmissione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

MODALITA' D'ACQUISIZIONE CON MICRO-FT-IR:

- L'obiettivo del mapping e dell'imaging è quello di generare un'immagine, chiamata immagine chimica, contenente informazioni spettrali, che si può sovrapporre all'immagine visibile.
- A seconda del rivelatore utilizzato (elemento singolo o Focal Plane Array FPA) è possibile ottenere un'immagine chimica:



E. Joseph, Analytical and Bioanalytical Chemistry 396(2):899-910

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

