

TRAINING CAMP

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

7 - 13 NOVEMBRE 2021



REGIONE
LAZIO

La tecnica di Fluorescenza Indotta da Laser (LIF) per lo studio di
materiali d'interesse nei Beni Culturali

V. Spizzichino

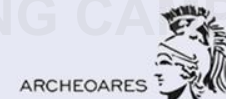
FSN-TECFIS-DIM (Laboratorio di Diagnostica e Metrologia Laser) ENEA Frascati



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DELLA
TUSCIA



POLO
MONUMENTALE
COLLE DEL DUOMO
VITERBO



- Brevi richiami sulle tecniche spettroscopiche in generale
- Spettroscopia laser
- Cos'è una sorgente laser e perché usarla
- La Fluorescenza Indotta da Laser (LIF)
- Analisi dei dati ed approcci metodologici
- Qualche caso studio

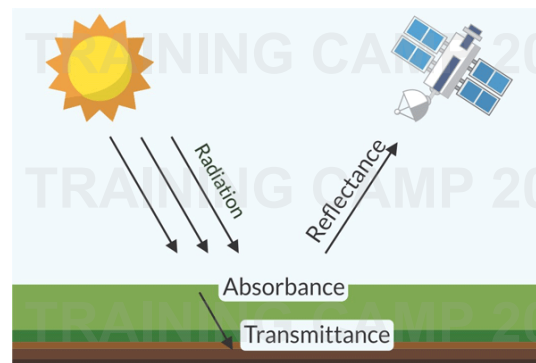


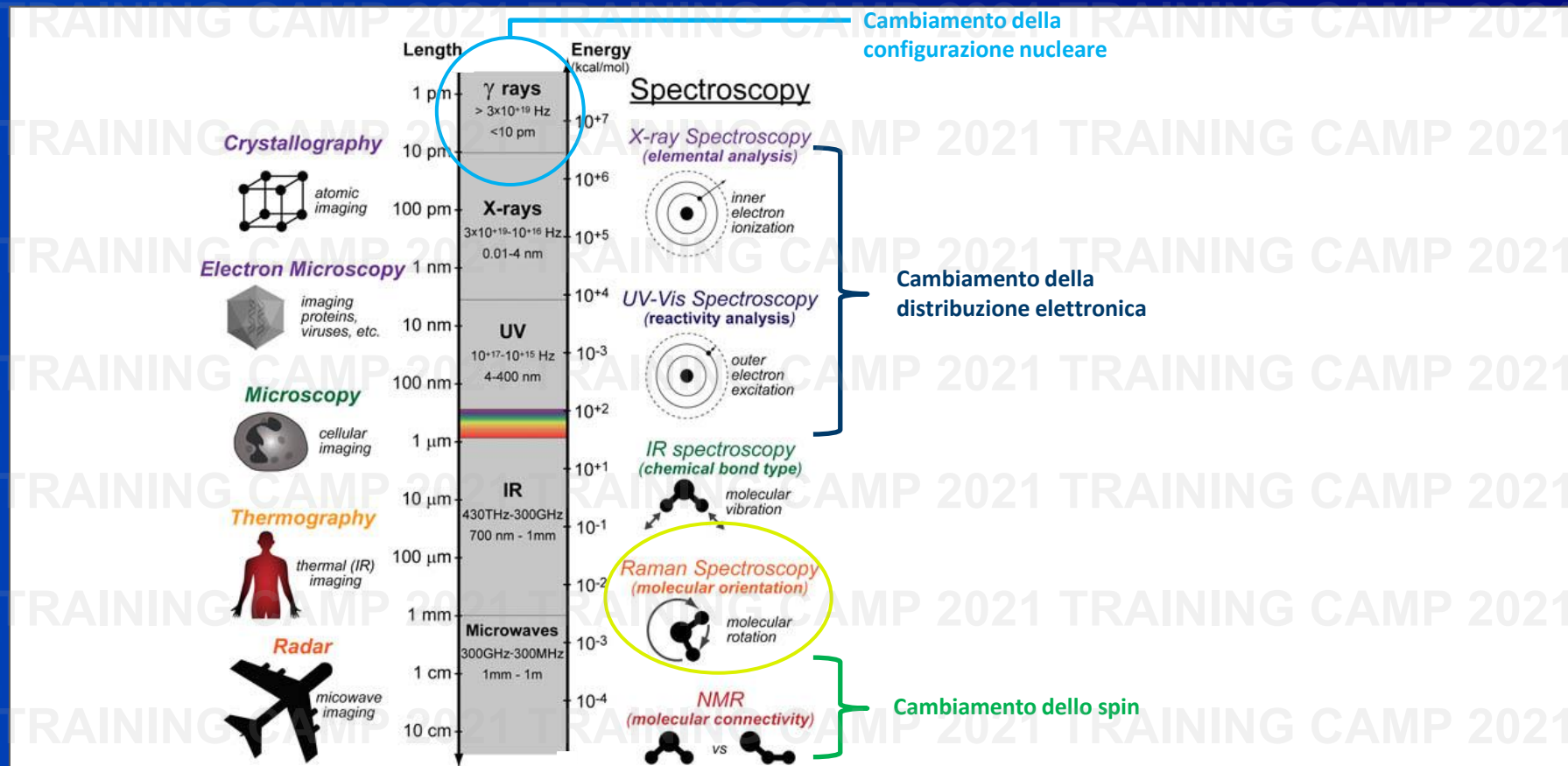
Le tecniche spettroscopiche si basano sullo studio della risposta di un materiale alla sua interazione con una radiazione elettromagnetica.

Le tecniche spettroscopiche sono generalmente distinte in:

- **metodi di assorbimento (misura dell'attenuazione della radiazione)**
- **metodi di emissione (misura della radiazione riemessa)**

Le tecniche spettroscopiche sono classificate in base alla regione dello spettro elettromagnetico coinvolta

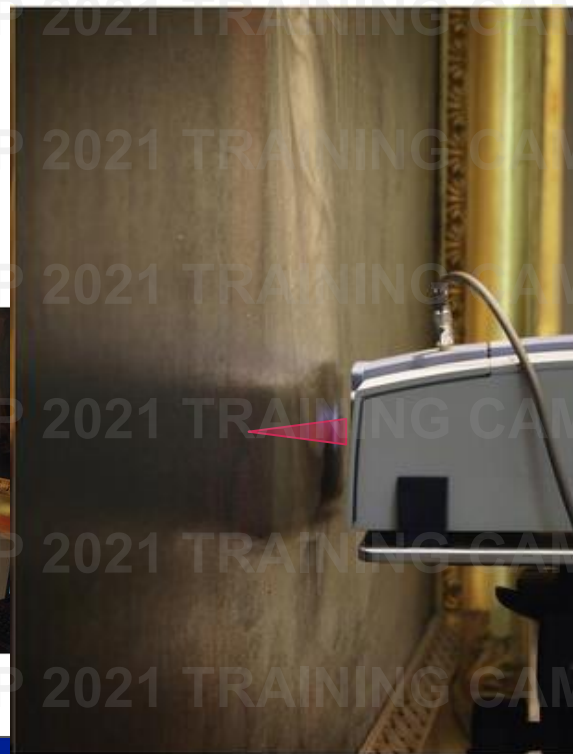




Tecnica	Cosa si misura	Strumenti	Applicazioni
Assorbimento UV-VIS	Transizioni elettroniche tra stati di valenza e stati eccitati o di conduzione	Spettrofotometri a doppio fascio	Analisi chimica molecolare ed atomica
Fluorescenza	Emissioni di fotoni da stati eccitati o di conduzione a stati fondamentali	LIF, fotografia alla lampada di Wood, microscopi a fluorescenza, ...	Studio dei livelli vibrazionali molecolari, analisi chimica molecolare, ...
Riflettanza	Diffusione elastica della luce	Colorimetri, imaging IR, spettrofotometri, ...	Colorimetria, trasferimento radiativo
Assorbimento IR	Transizioni tra stati vibrazionali eccitati e fondamentali	FTIR, spettrometri IR, ...	Caratterizzazioni molecolari, intorno chimico, ...
Diffusione Raman	Transizioni tra stati rotazionali eccitati virtuali e fondamentali	Spettrometri Raman	Caratterizzazioni molecolari, intorno chimico, ...
Fluorescenza a raggi X	Emissione di fotoni x tra livelli elettronici più esterni e livelli del core	Spettrometri X, SEM-EDX	Analisi chimica elementare di elementi pesanti
Diffrazione a raggi X	Lattice spacing nei cristalli	XRD	Cristallografia, studio di difetti, ...
LIBS, NMR, ICP-EOS, polarizzazione,

Principali elementi costituenti le strumentazioni per analisi tramite tecniche spettroscopiche:

1. Sorgente
2. Elementi disperdenti
3. Rivelatori



Principali elementi costituenti le strumentazioni
per analisi tramite tecniche spettroscopiche:

1. Sorgente
2. Elementi disperdenti
3. Rivelatori

Principali elementi costituenti le strumentazioni
per analisi tramite tecniche spettroscopiche:

1. **Sorgente**  **LASER**
2. Elementi disperdenti
3. Rivelatori

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

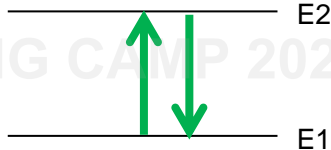
Come si produce la luce LASER?

1. Materiali con particolari caratteristiche nella disposizione dei livelli di energia vengono eccitati
2. L'eccitazione induce la cosiddetta inversione di popolazione nella distribuzione degli atomi (o delle molecole) tra i livelli energetici
3. Si ripristina lo stato iniziale del materiale con emissione di luce LASER



Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Sistema a due stati

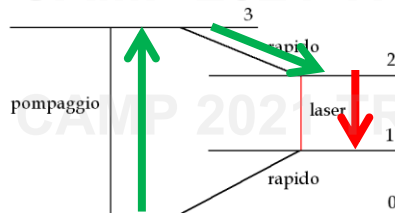


Eccitazione (assorbimento di $h\nu$)

Decadimento (emissione spontanea di $h\nu$ con probabilità A)

Popolazione di E1 e E2 secondo legge di Boltzmann $\frac{N_1}{N_2} = e^{-\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)}$

Cosa succede nel materiale attivo?



Eccitazione (assorbimento di $h\nu$)

Decadimento (emissione spontanea di $h\nu_1$ con probabilità A)

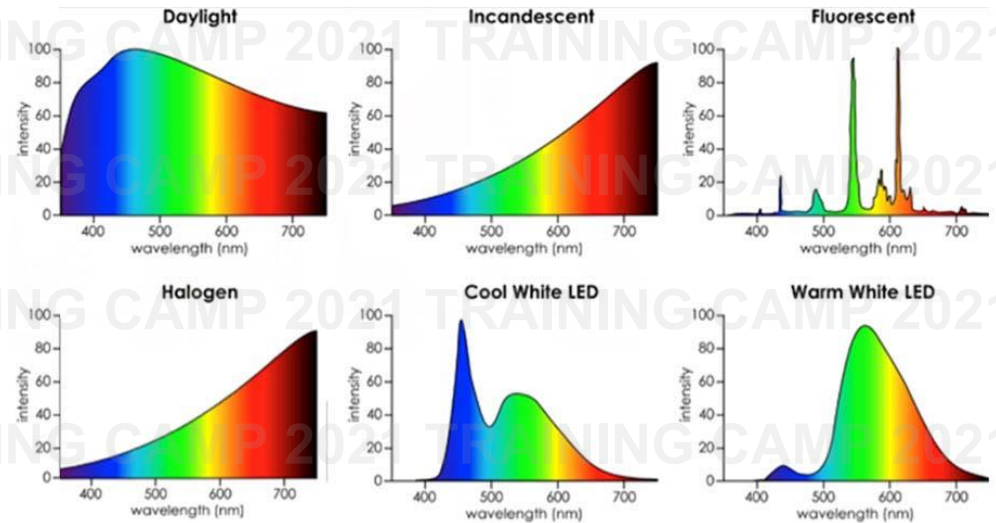
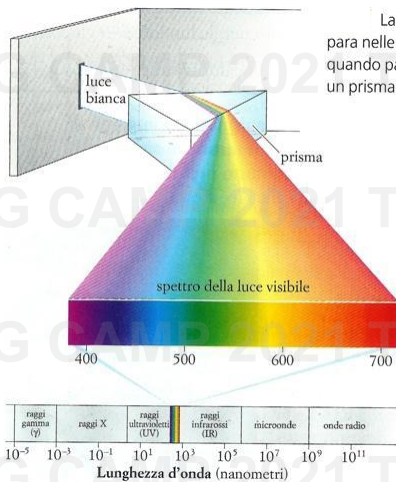
Inversione di popolazione e arricchimento del livello 2

Emissione stimolata

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Le caratteristiche dei LASER

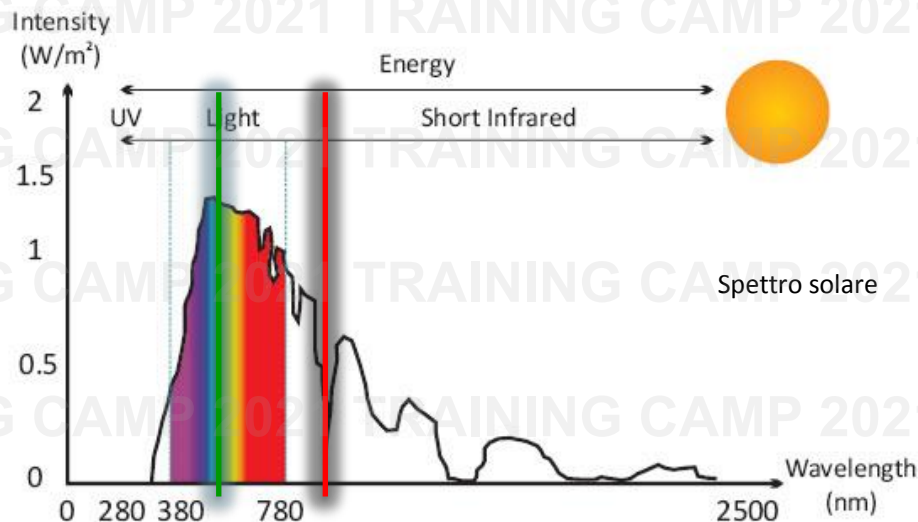
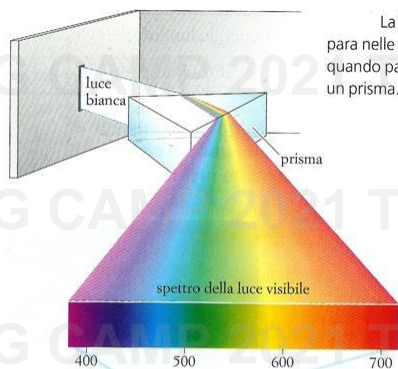
Monocromaticita'



Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Le caratteristiche dei LASER

Monocromaticita'



Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

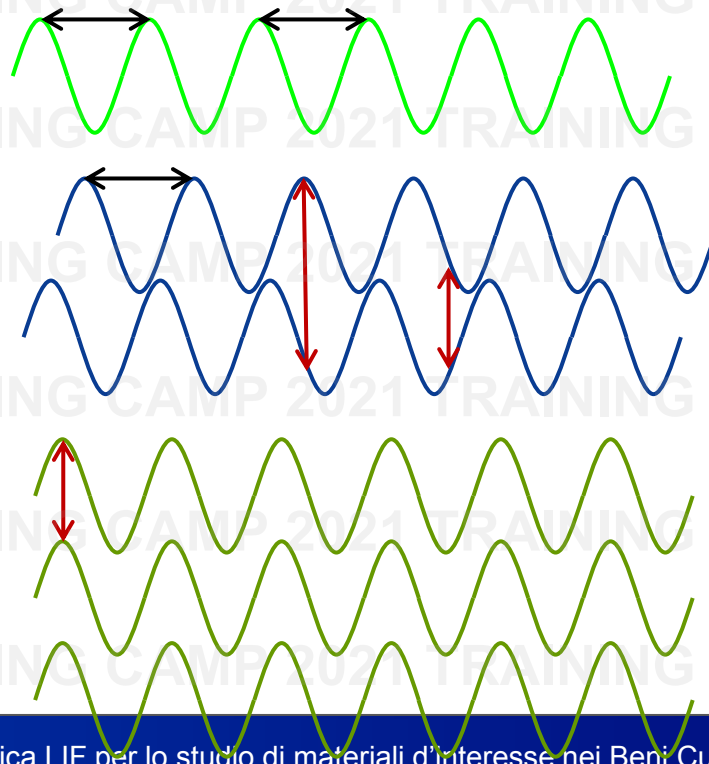
Le caratteristiche dei LASER

Monocromaticita'

Coerenza

Fascio incoerente:
fasi casuali

Fascio coerente:
fasi uguali



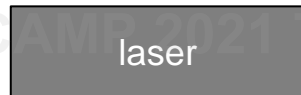
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Le caratteristiche dei LASER

Monocromaticita'

Coerenza

Collimazione



Piccolo angolo di divergenza

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Le caratteristiche dei LASER

Monocromaticita'

Coerenza

Collimazione

Alta brillantezza (alte potenze in piccole aree)

A stato solido

A semiconduttori

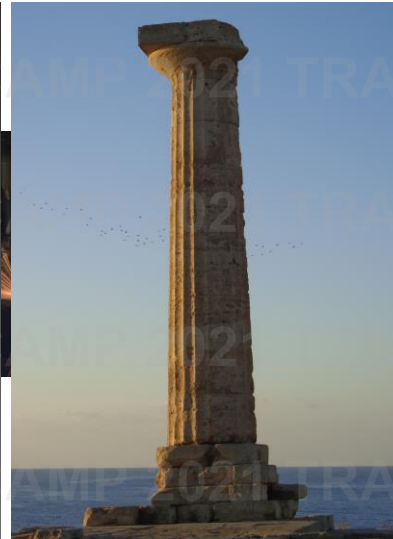
A gas

A coloranti organici

Chimici

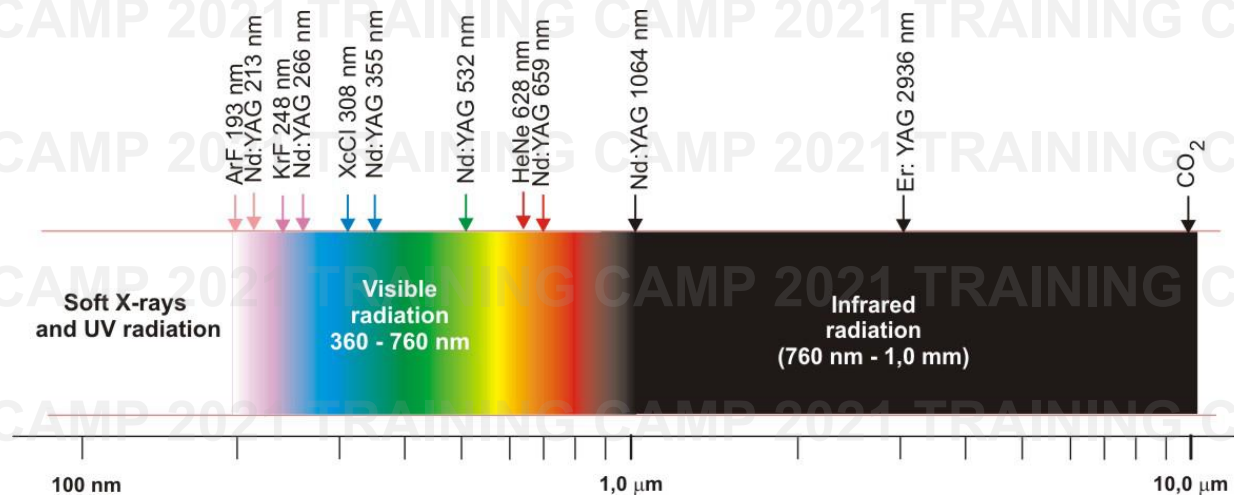
Ad elettroni liberi

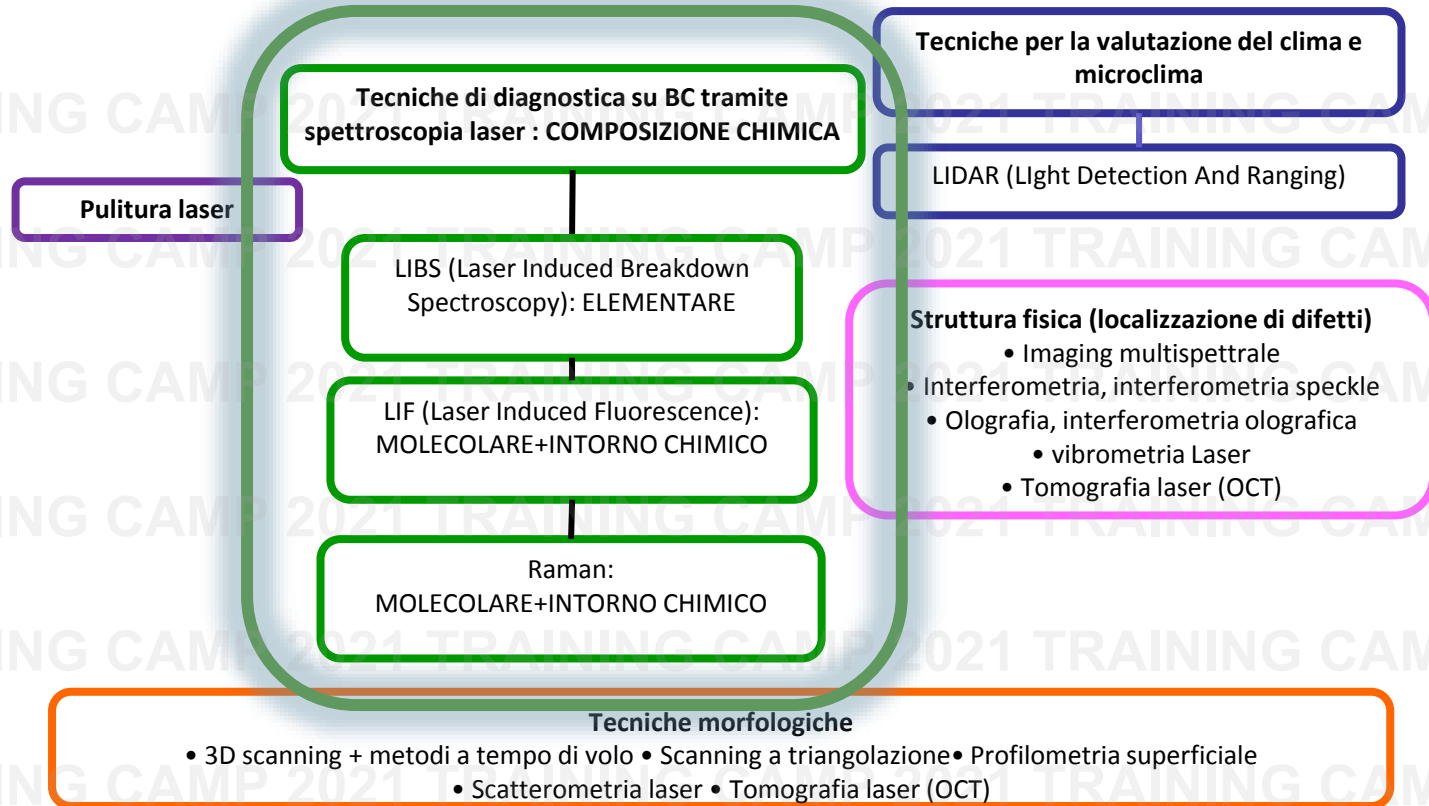
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

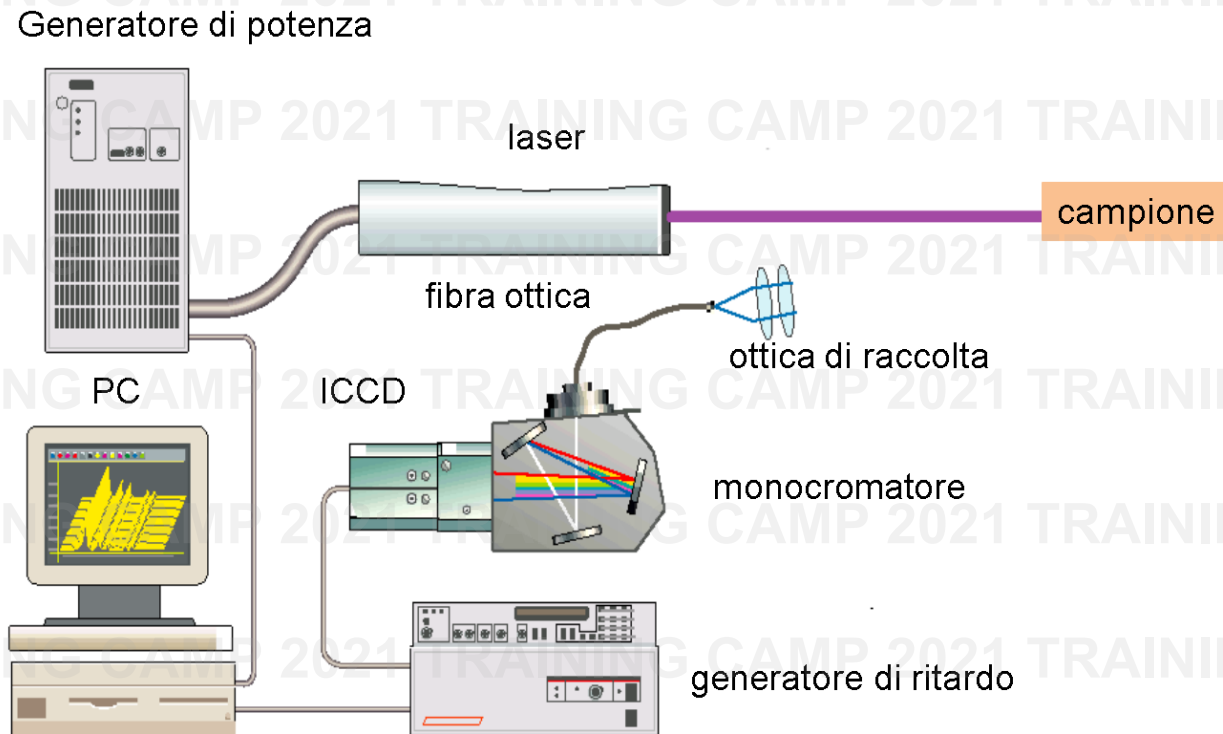


Conosciamo le problematiche e i quesiti diagnostici

Conosciamo i laser a disposizione e le loro caratteristiche







LIF (Fluorescenza Indotta da Laser)

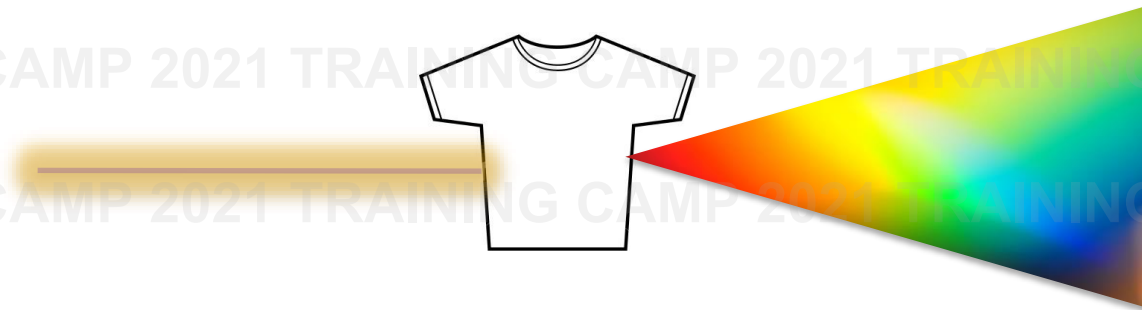
Cos'è la fluorescenza?

Il fenomeno della fluorescenza è sempre sotto i nostri occhi



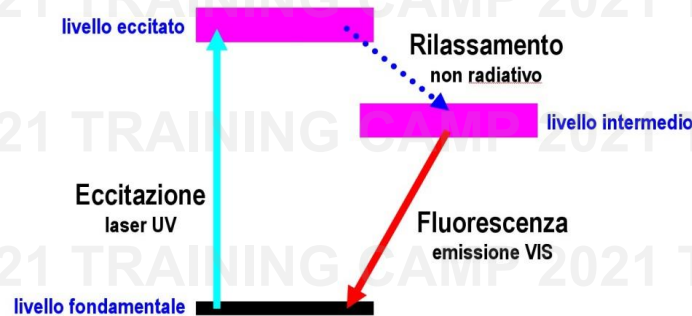
Cos'è la fluorescenza?

Alcune sostanze sono in grado di assorbire energia caratterizzata da una certa lunghezza d'onda e trasformarla in energia caratterizzata da lunghezze d'onda più alte.



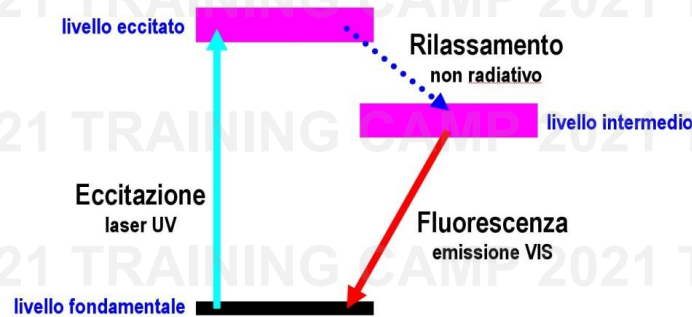
Noi notiamo in modo particolare il fenomeno quando la lunghezza d'onda **assorbita** è per noi **invisibile** e quella **riemessa** è, invece, **visibile**

Ma cosa succede all'interno delle molecole che costituiscono il materiale investito dalla radiazione?



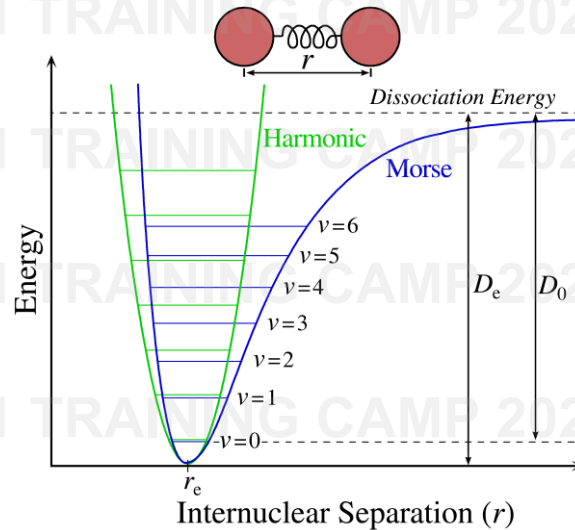
- Un fotone UV colpisce una molecola
- Questa passa dal livello fondamentale al livello eccitato.
- Dopo un tempo di decadimento (ns – μ s) passa a un livello intermedio, senza emettere radiazione.
- Emette luce visibile (fluorescenza) e ritorna al livello fondamentale.

Ma cosa succede all'interno delle molecole che costituiscono il materiale investito dalla radiazione?



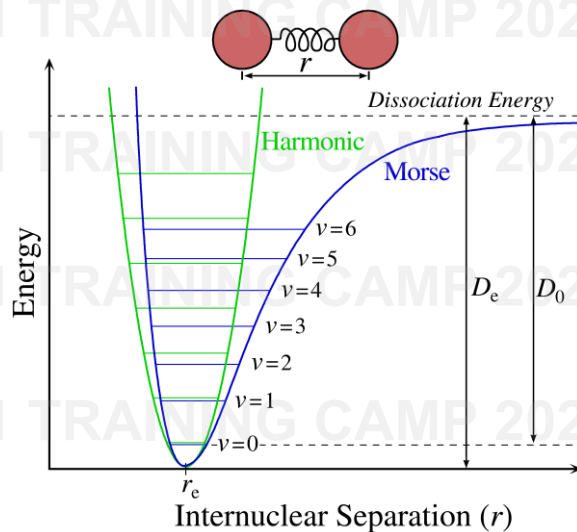
Il tempo di decadimento e il salto energetico tra livello intermedio e livello fondamentale sono caratteristici della molecola

Cosa sono questi «livelli molecolari» di cui parliamo?



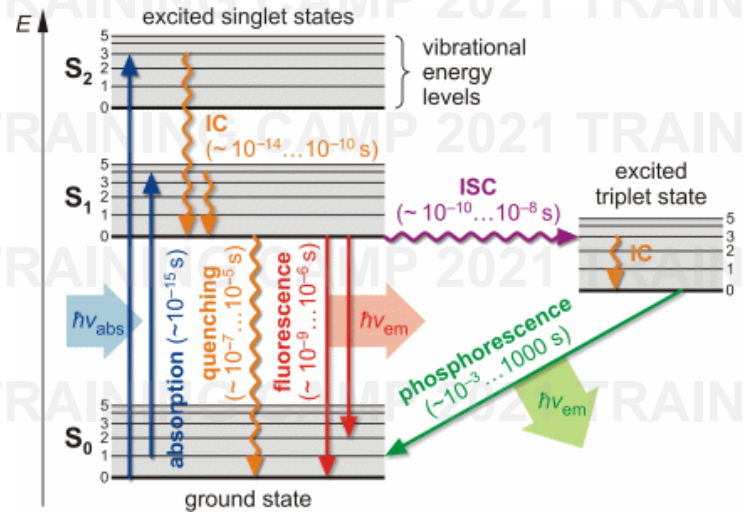
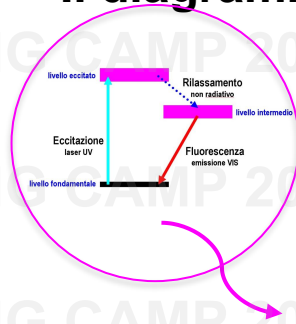
All'interno di una configurazione elettronica ci sono molte configurazioni vibrazionali (tante più quanto più complessa è la molecola)

Cosa sono questi «livelli molecolari» di cui parliamo?



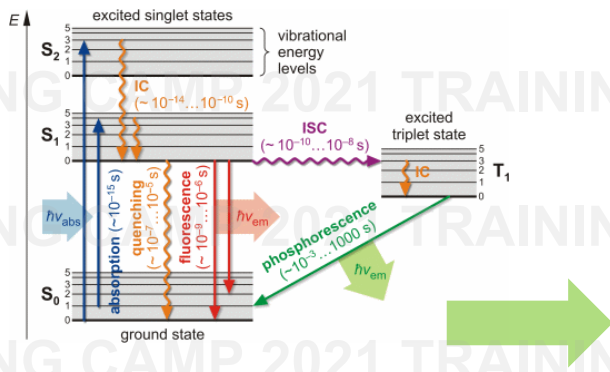
Scambi di energia con l'ambiente circostante fanno sì che la molecola passi da una configurazione vibrazionale ad un'altra, o da una configurazione elettronica ad un'altra (se l'energia è più alta)

Il diagramma di Jablonski spiega più in dettaglio cosa può accadere



Lo spettro di fluorescenza è l'impronta digitale della sostanza, essendo l'immagine della distribuzione degli stati vibrazionali eccitati e fondamentali

Il diagramma di Jablonski spiega più in dettaglio cosa può accadere



Electronic Absorption and Emission Bands

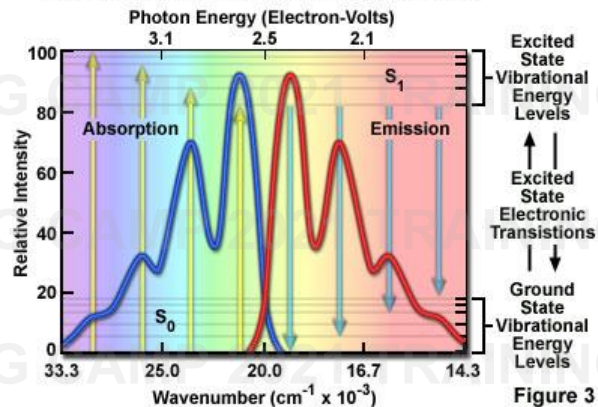
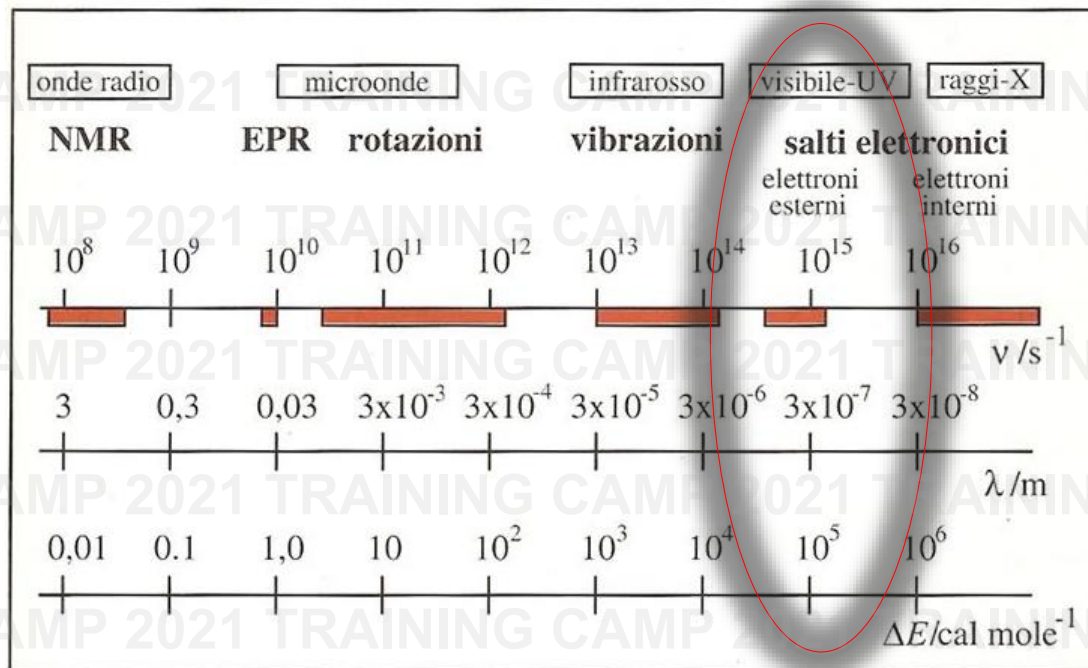


Figure 3

← Energia



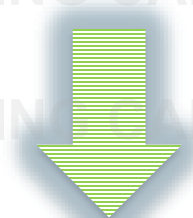
**Caratterizzazione chimica
di materiali**

(analisi chimica molecolare)

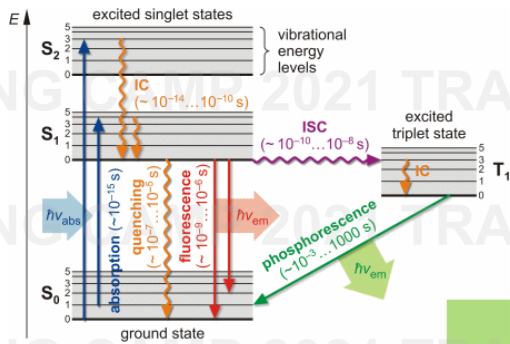
Spettroscopia molecolare

(studio e caratterizzazione
dei livelli vibronici)

**Finora abbiamo parlato di fluorescenza,
non esattamente di LIF (Laser Induced Fluorescence)**



Il diagramma di Jablonski spiega più in dettaglio cosa può accadere



Electronic Absorption and Emission Bands

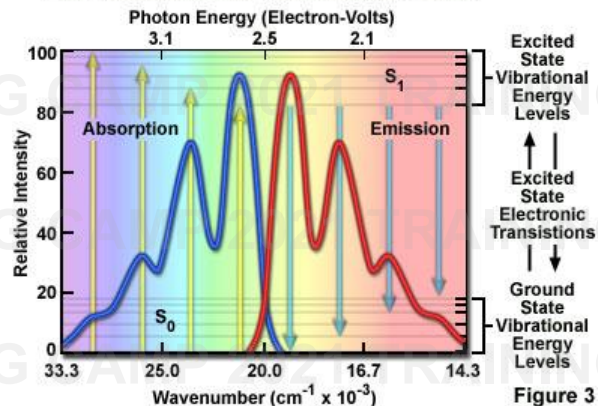


Figure 3

LASER

INTENSITA'
e
MONOCROMATICITA'

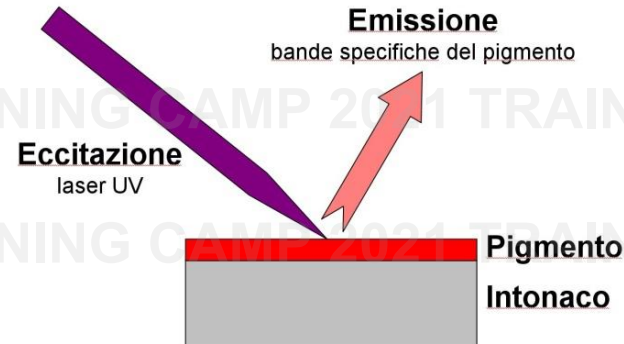
← Energia

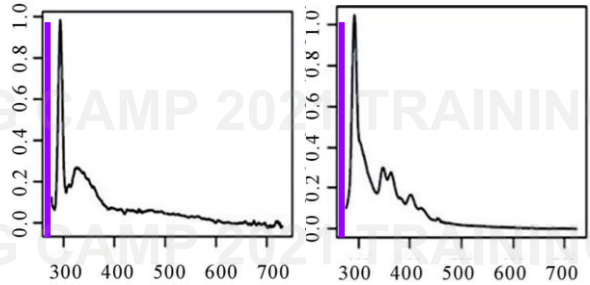
Cosa si può fare con la LIF?

- Studio dei livelli molecolari (con righe laser molto strette e stabili studio dello spettro vibronico emesso)
- Analisi della composizione chimica

Cosa si può fare con la LIF?

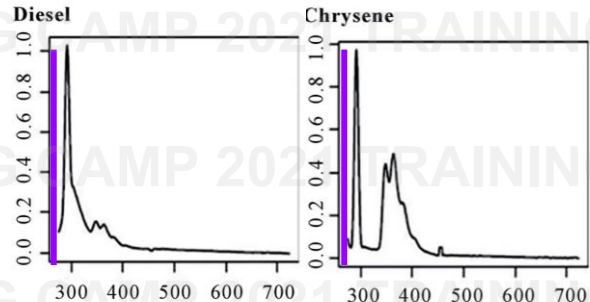
- Studio dei livelli molecolari (con righe laser molto strette e stabili studio dello spettro vibronico emesso)
- **Analisi della composizione chimica**





Wavelength (nm) cuvette C2-ex. 266 nm (UV2) Wavelength (nm) cuvette C2-ex. 266 nm (UV2)

Spettri differenti per sostanze differenti eccitate alla stessa lunghezza d'onda

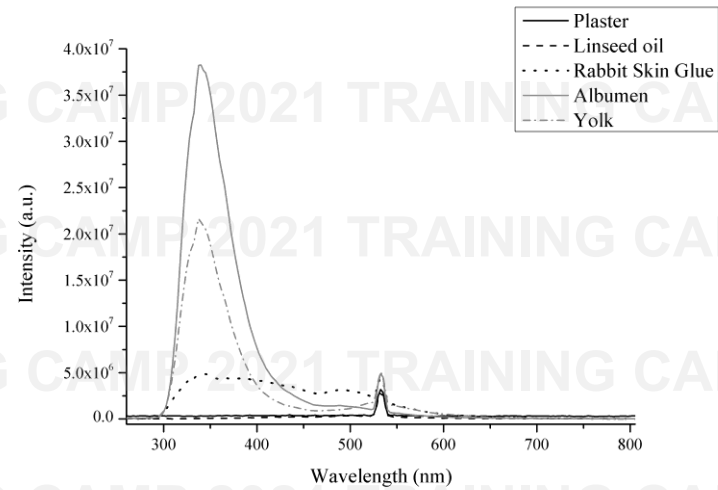
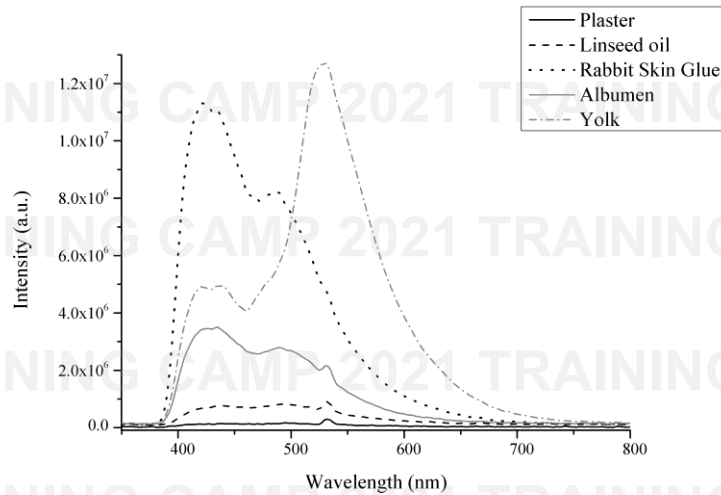


Wavelength (nm) cuvette C2-ex. 266 nm (UV2) Wavelength (nm) cuvette C2-ex. 266 nm (UV2)

anthrene

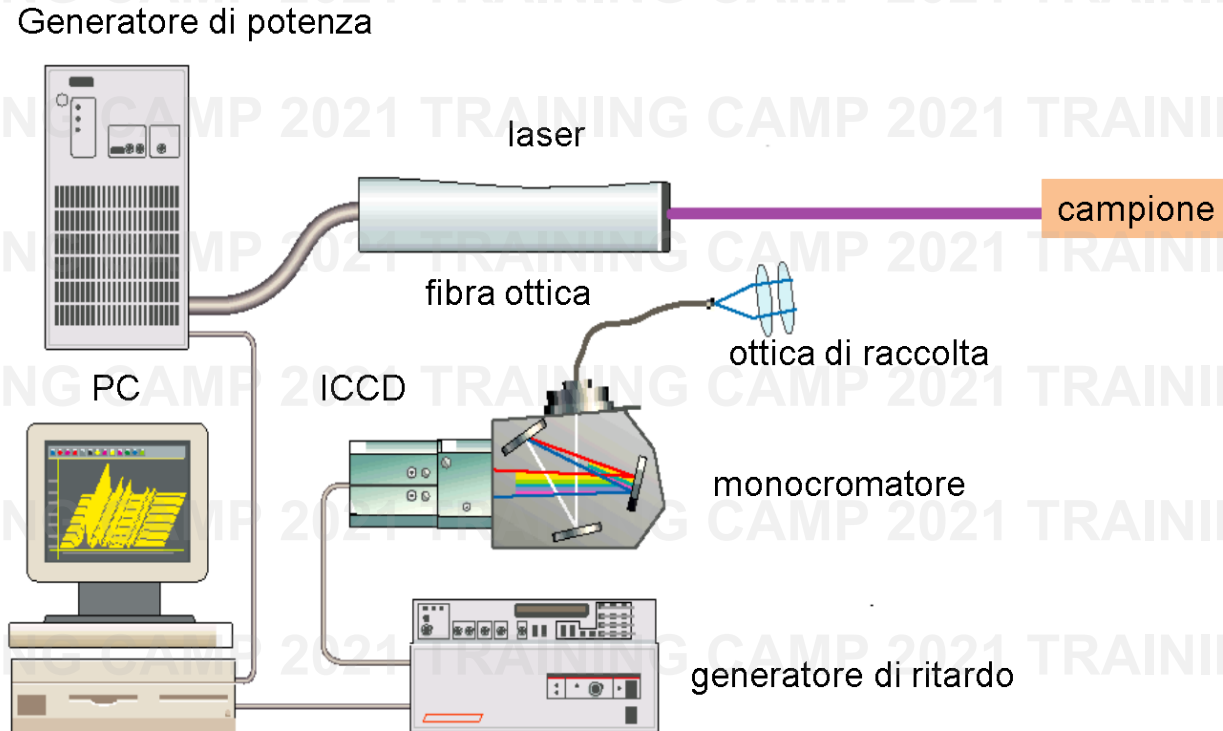
Benzene

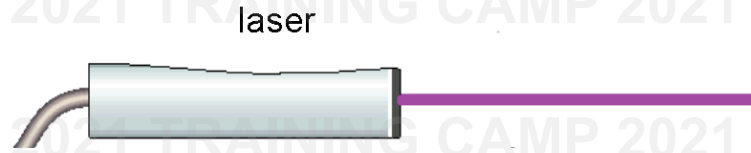
M.Sighicelli, I.Iocola, D.Pittalis, A.Lugliè, B.M.Padedda, S.Pulina, M.Iannetta, I.Menicucci, L.Fiorani, A.Palucci, An Innovative and High-Speed Technology for Seawater Monitoring of Asinara Gulf (Sardinia-Italy). Open Journal of Marine Science Vol.4 No.1(2014)



Spettri differenti per le stesse sostanze eccitate a differenti lunghezze d'onda

V.Spizzichino, L.Caneve, R.Fantoni, F.De Nicola, Spectral database of Renaissance fresco pigments by LIBS, LIF and colorimetry. Proceedings of the BSA Conference 2012, Bucharest (Romania).





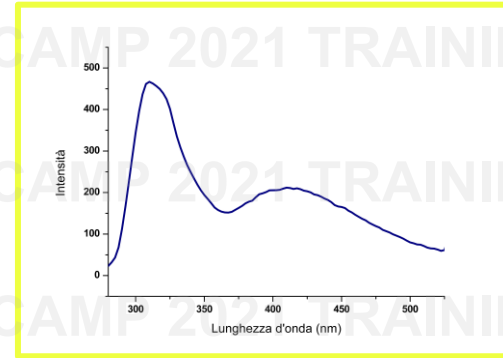
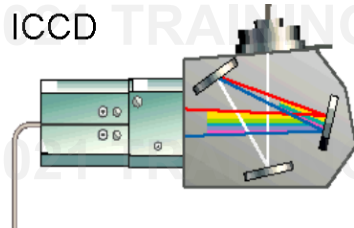
- Quale lunghezza d'onda?
- Continuo o impulsato?
- Quale intensità?

Soglie di danneggiamento
dei materiali

- o Quale rivelazione? Multispettrale o iperspettrale?



ICCD



monocromatore

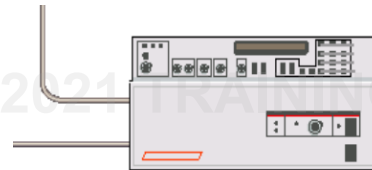
- o Quale risoluzione?
- o Quale sensibilità?

- Risolviamo in tempo?
- Come si esclude il rumore ambientale?

fibra ottica



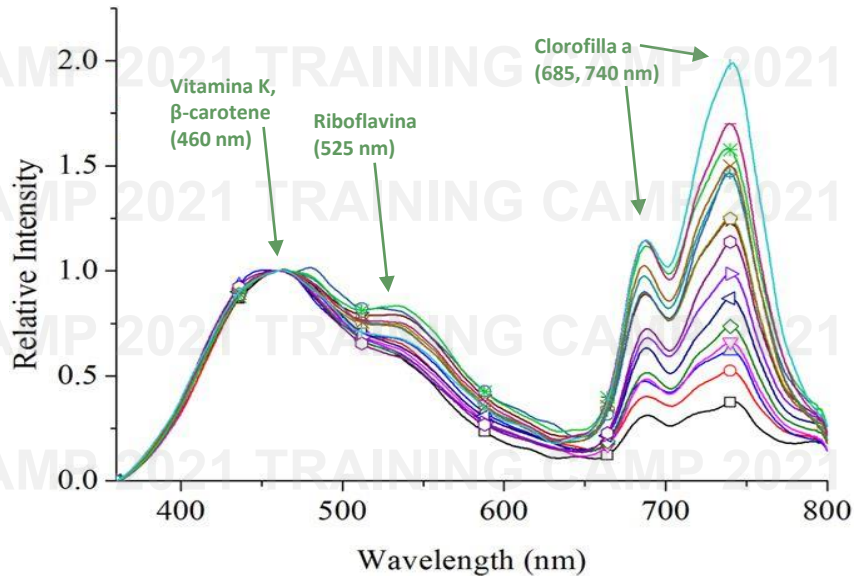
ottica di raccolta



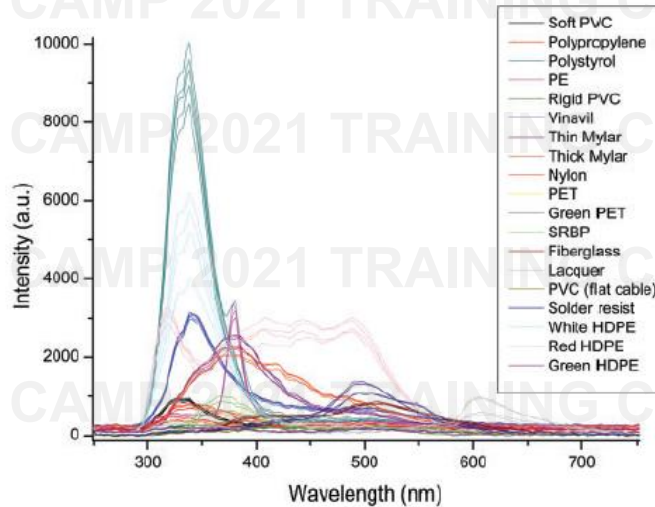
generatore di ritardo

- Analisi delle singole bande spettrali
- Analisi statistica

- Analisi delle singole bande spettrali
- Analisi statistica



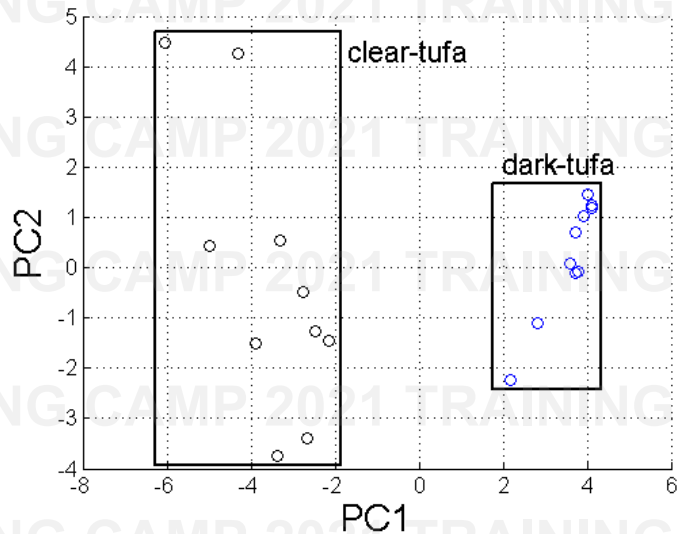
- Analisi delle singole bande spettrali
- **Analisi statistica**



Spettri complessi, convoluzione di molte bande differenti. Necessità di individuare le componenti che racchiudano la maggior parte della varianza.

V. SPIZZICHINO, L. CANEVE, F. COLAO, L. RUGGIERO, CHARACTERIZATION AND DISCRIMINATION OF PLASTIC MATERIALS BY LASER INDUCED FLUORESCENCE. APPLIED SPECTROSCOPY 70(6) 2016.

- Analisi delle singole bande spettrali
- **Analisi statistica**



Classificazione e clustering di spettri

Per es.:

- Principal Component Analysis (PCA)
- Spectral Angle Mapper (SAM)
- Linear Discriminant Analysis (LDA)
- Quadratic Discriminant Analysis (QDA)
- ...

- Analisi delle singole bande spettrali
- Analisi statistica

Necessità di cercare una specifica sostanza

- Raccolta di spettri di riferimento
- Individuazione delle caratteristiche spettrali più significative tramite considerazioni chimiche, analisi statistiche di dati di riferimento o dati di letteratura
- Determinazione di rapporti di intensità od algoritmi funzionali alla discriminazione
- Selezione di valori soglia per riconoscimenti automatici di determinate sostanze.

Necessità di caratterizzare in modo completo superfici incognite

- Aumentare il rapporto segnale/rumore
- Tenere correttamente in conto i fattori sperimentali
- Deconvoluzione degli spettri
- Confronto con database di riferimento.

E' sufficiente la LIF per la caratterizzazione di superfici?

NO

(o almeno non sempre)

E' sufficiente la LIF per la caratterizzazione di superfici?

Non tutte le molecole producono spettri di fluorescenza



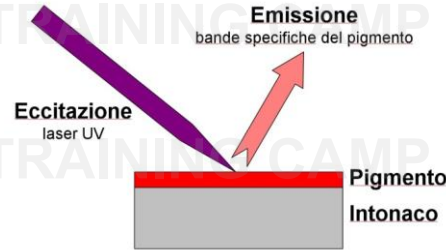
Si possono usare altre tecniche di spettroscopia molecolare: **Raman, IR**

L'informazione molecolare può non essere sufficiente



Si possono usare tecniche di spettroscopia atomica: **LIBS, XRF**

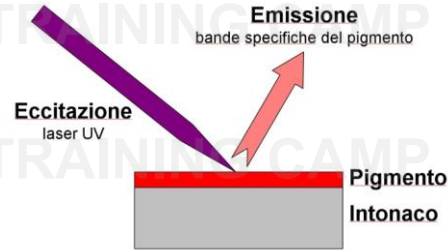
Si possono usare tecniche di diffrazione: **XRD**



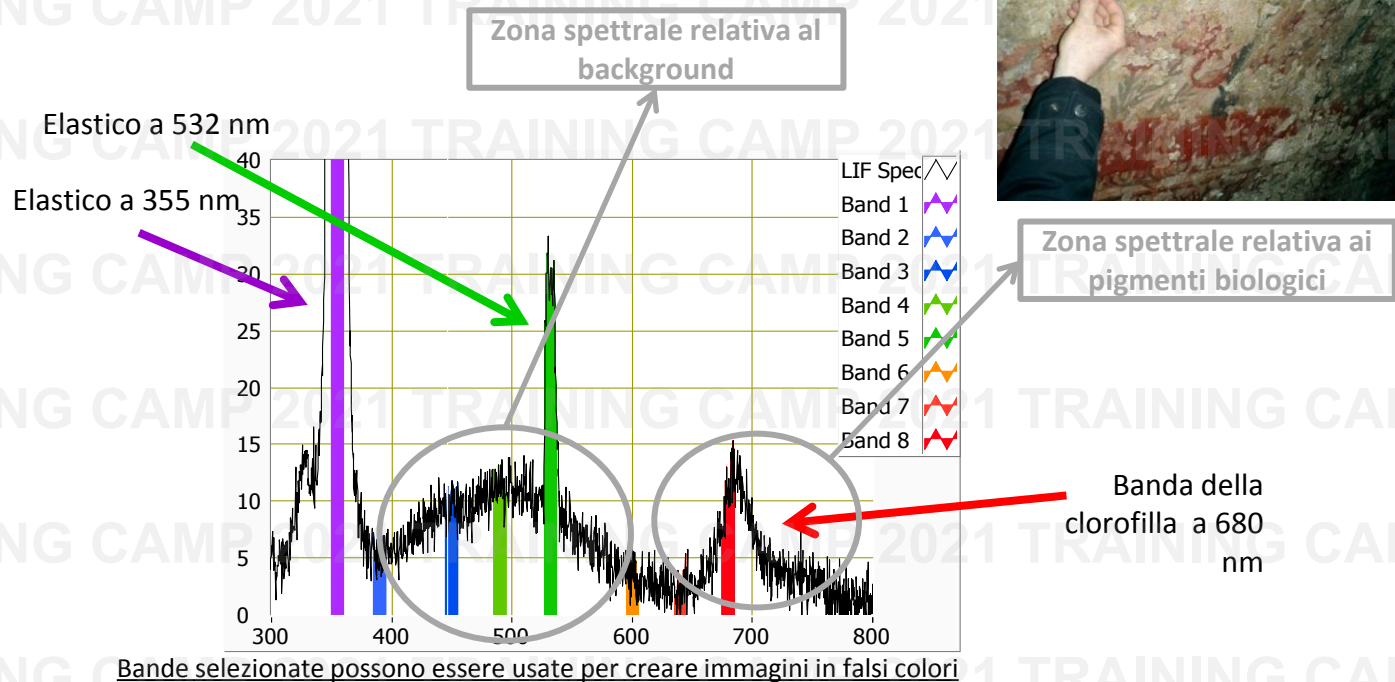
La tecnica è remota (non c'è bisogno di contatto tra strumento e superficie in studio).
Può quindi bastare l'accesso ottico. Può lavorare in situ.

Non è richiesta **NESSUNA** preparazione del campione. Tempi brevi di preparazione
della misura.

Prime risposte in tempi brevi.



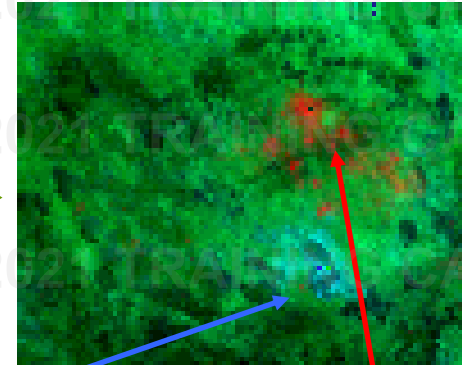
Valutare pro e contro della tecnica in confronto ad altre tecniche disponibili in base alla tipologia di campione, alle informazioni richieste sul campione e alle sue condizioni ambientali



Individuazione della presenza di microrganismi pericolosi per l'opera



Immagine a falsi colori

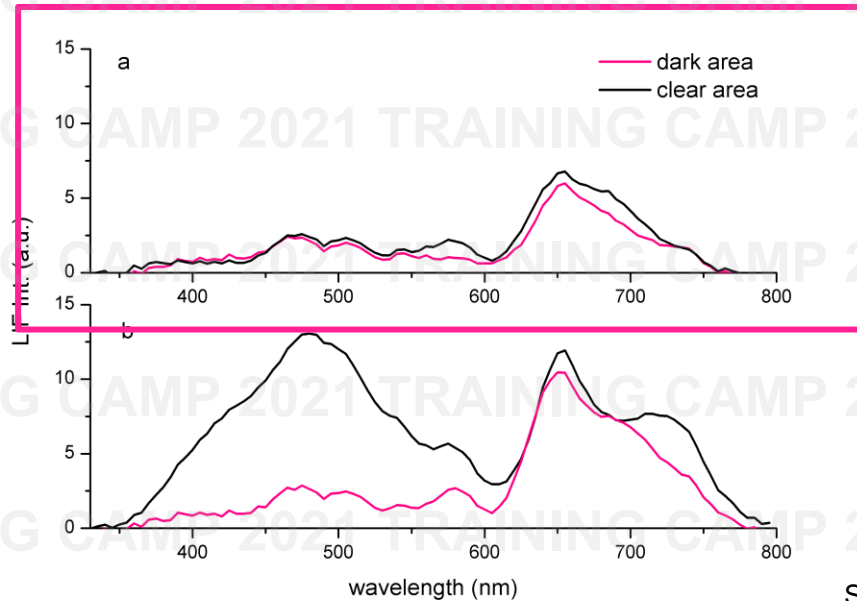


Microrganismi

Alghe

Si può sapere dove è necessario intervenire

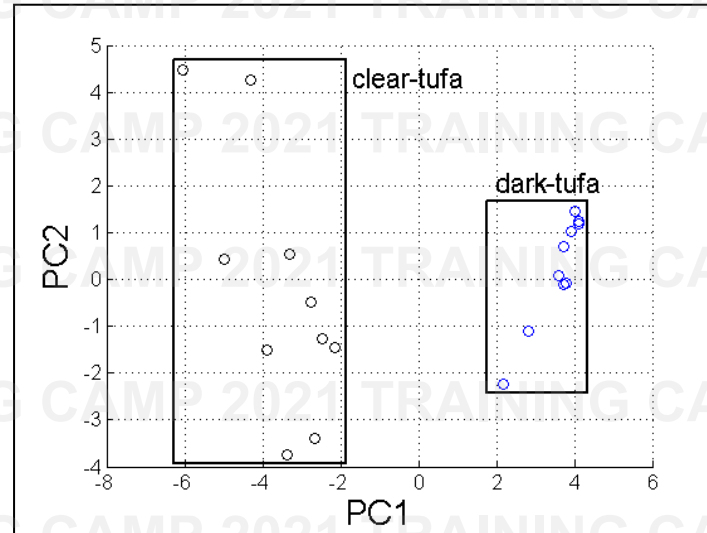
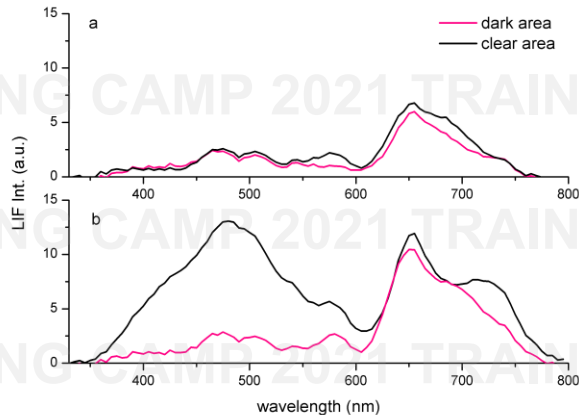
Individuazione della presenza di microrganismi pericolosi per l'opera



Numero di variabili molto elevato →
i metodi statistici possono aiutare a
trovare quelle più significative

Spettri LIF di biofilms da aree chiare e scure su: (a) tufo e (b) malta.

Individuazione della presenza di microrganismi pericolosi per l'opera



Principal Component Analysis (PCA) su biofilm chiari e scuri su campioni di tufo

L.Caneve, F.Colao, V.Spizzichino. *Analysis of biofilms from Roman catacombs by laser induced fluorescence and multivariate analysis.* Proceedings of III edition of CMA4CH, Mediterranean Meeting. Application of Multivariate Analysis and Chemometry to Cultural Heritage and Environment, Taormina (Italy), 26-29 September 2010 .

Casi di scarsa o assente documentazione anche
nel caso di opere contemporanee

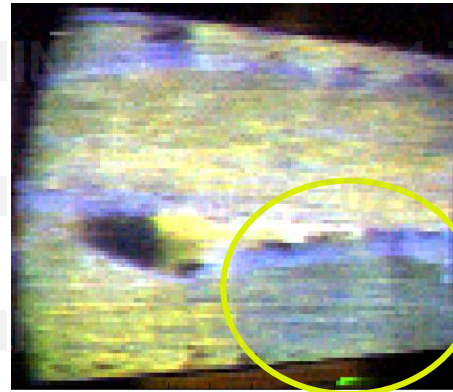


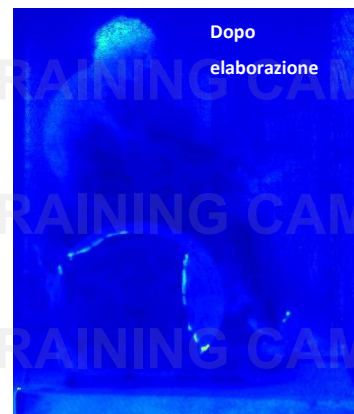
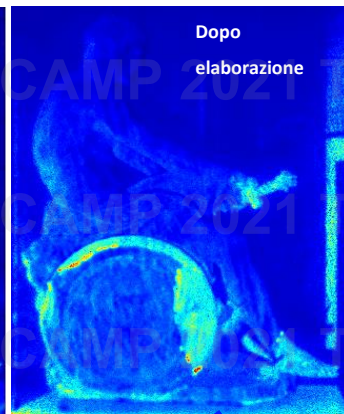
Immagine LIF in falsi
colori:
R=608 nm
G=545 nm
B=342 nm

Laser @ 266 nm
E= 3 mJ
about 20min/m²

Intervento passato

V. Spizzichino, F. Angelini, L. Caneve, F. Colao, R. Corrias, L. Ruggiero, *In situ study of modern synthetic materials and pigments in contemporary paintings by laser-induced fluorescence scanning*, *Studies in Conservation* 2015 VOL. 60 (supplement 1) ISSN 0039-3630 pp.S178-S184

Casi in cui anche l'intervento di restauro è un'opera d'arte



Integrazione con marmo di
tipo differente (Rinascimento)

Intervento moderno
con consolidanti
polimerici e sbiancanti

Stabilire protocolli standard di irradiazione e di valutazione degli eventuali danni

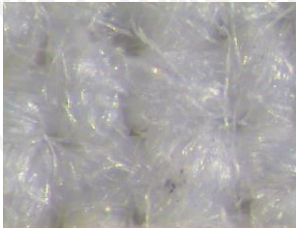
Quali tecniche possono essere utilizzare per la valutazione?

- LIF stessa (per eventuali modifiche chimiche)
- Microscopia (per eventuali danni meccanici)
- Colorimetria (per eventuali variazioni cromatiche)

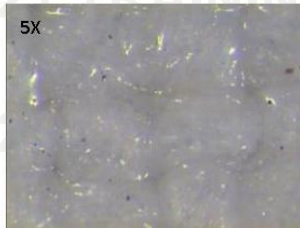
Stabilire protocolli standard di irradiazione e di valutazione degli eventuali danni

Microscopia

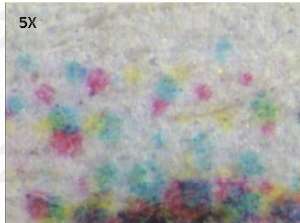
Cotone 320 spari



Cotone con colla vinilica 1000 shots



Print paper– 320 shots



Colorimetria

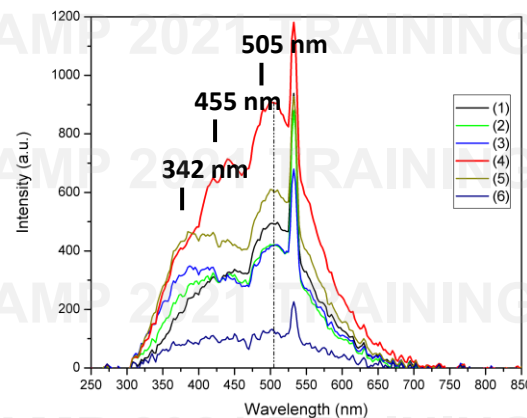
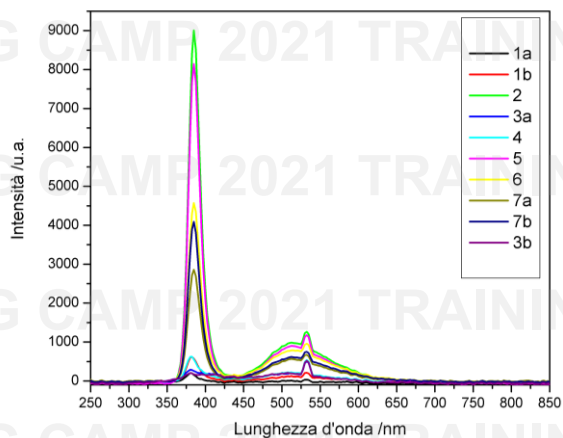
MATERIALS	ΔE
COTTON (C)	0.10
VINYLIC GLUE ON COTTON (CV)	0.21
WRAPPING PAPER (CP)	0.25
CHESTNUT WOOD (CAST)	0.3

Da confrontare con i valori di riferimento riportati nelle normative

Stesso autore, stesso anno di produzione, aspetto molto simile

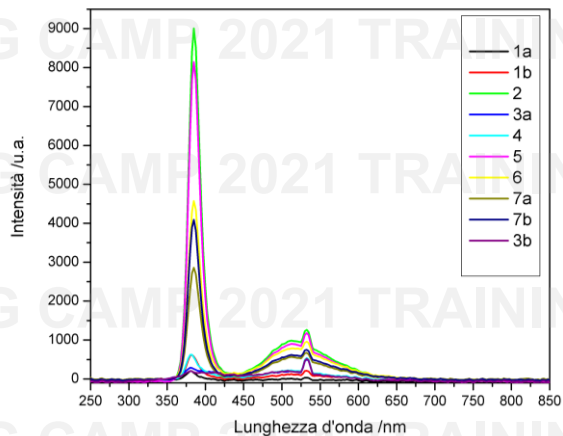


Stesso autore, stesso anno di produzione, aspetto molto simile

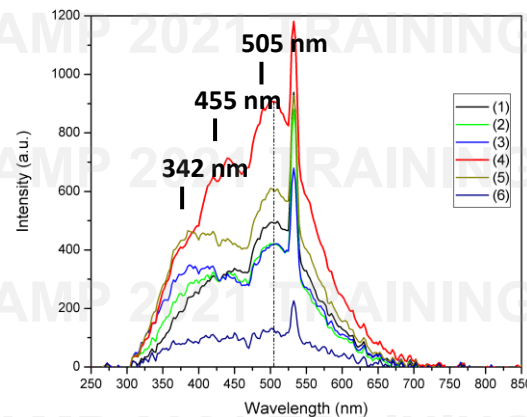


Stesso autore, stesso anno di produzione, aspetto molto simile

Bianco San Giovanni (CaCO_3)
+
Ossido di titanio



Gesso (CaSO_4)

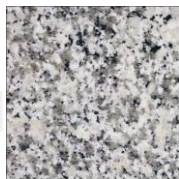


Database di rocce

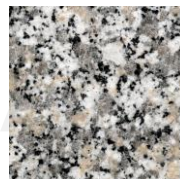
Magmatiche



Rosa Porrino



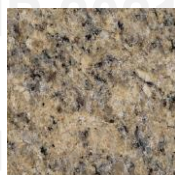
Bianco Sardo



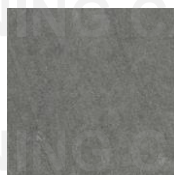
Rosa Beta



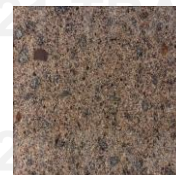
Nero Africa



Giallo Veneziano



Basaltina



Peperino

Database di rocce

Metamorfiche



Botticino



Coreno



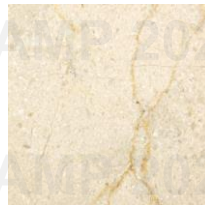
Rosso
Verona



Trani



Verde
Guatemala



Fior di Crema



Giallo
Istria



Rosa
Portogallo



Spuma Beige

Database di rocce

Sedimentarie



Travertino

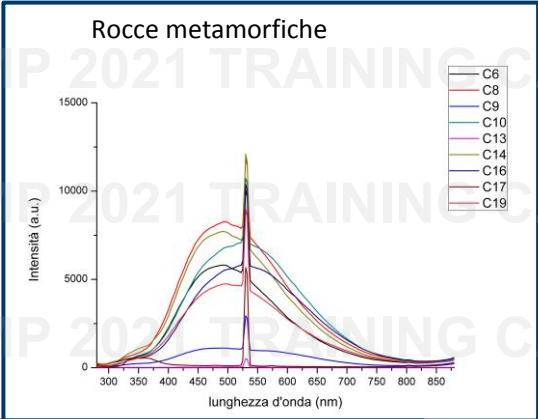
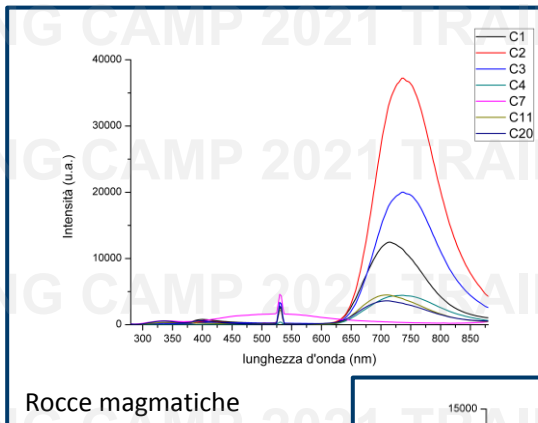


Pietra Serena

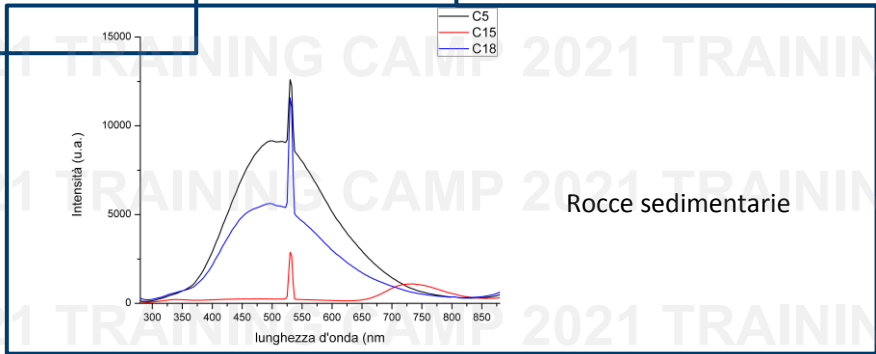


Limestone

Database di rocce

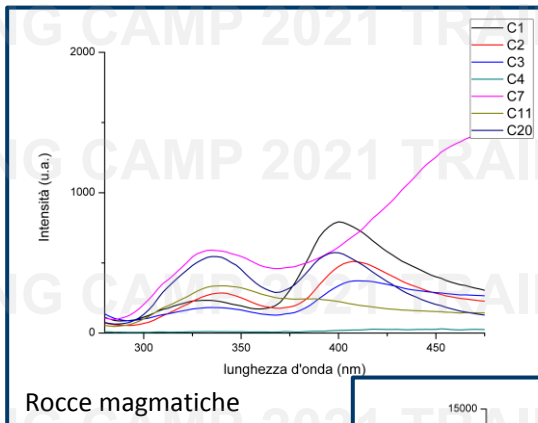


Rocce magmatiche

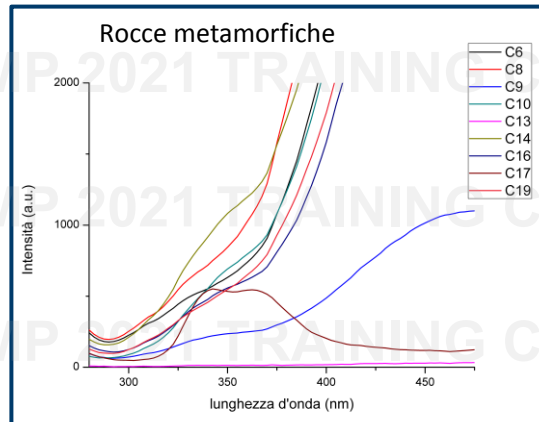


Rocce sedimentarie

Database di rocce

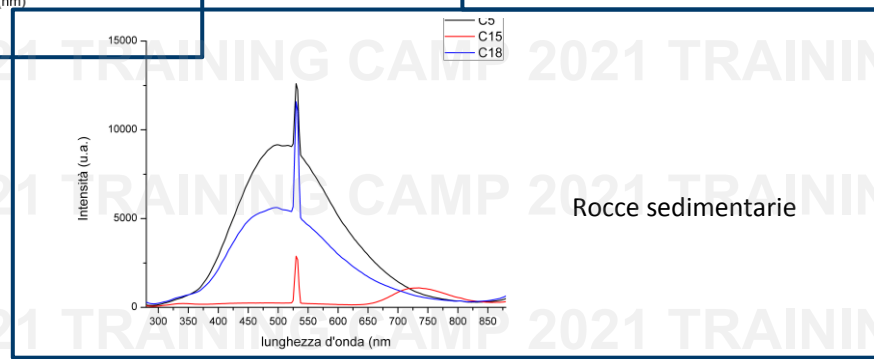


Rocce metamorfiche



↔
ZOOM

Rocce magmatiche



Rocce sedimentarie

TIRANDO LE SOMME...

Conoscendo i **quesiti diagnostici**, la **tipologia di materiale** e di ambiente in cui ci si trova ad operare si possono scegliere le tecniche più adatte per lo studio

TIRANDO LE SOMME...

Per l'analisi di **materiali organici naturali e di sintesi**

- Cere
- Tessuti
- Cellulosa
- Protettivi
- Consolidanti
- Coloranti
- ...

LIF + Raman

TIRANDO LE SOMME...

Per l'analisi di pigmenti inorganici



**LIBS + LIF +
Raman**

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

