



Applicazioni della spettrofotometria

Come si studia ciò che non si vede?



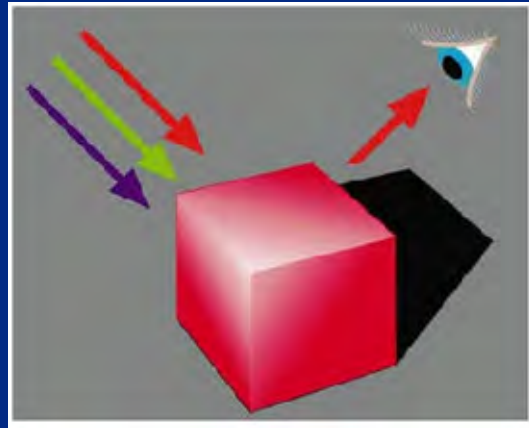
Si sollecita l'oggetto trasferendogli energia in maniera controllata.

Si studiano le reazioni che avvengono.

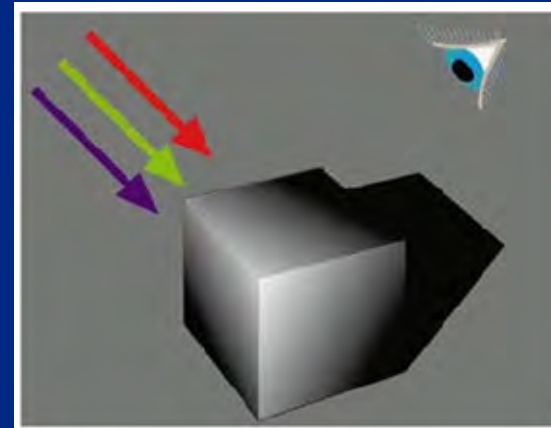
Si elaborano i modelli in base ai comportamenti riproducibili



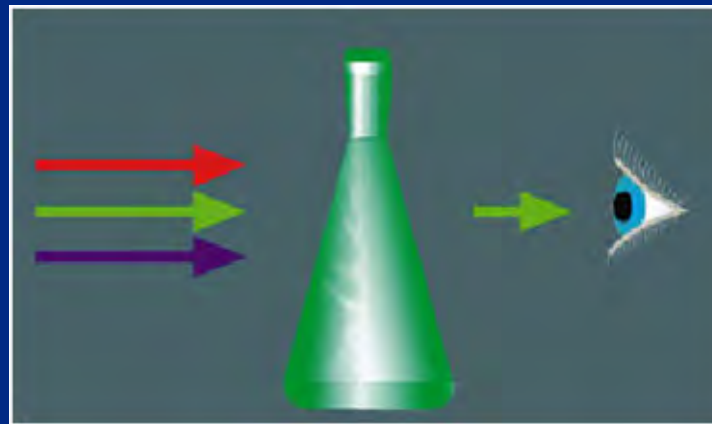
Radiazione



Riflessione



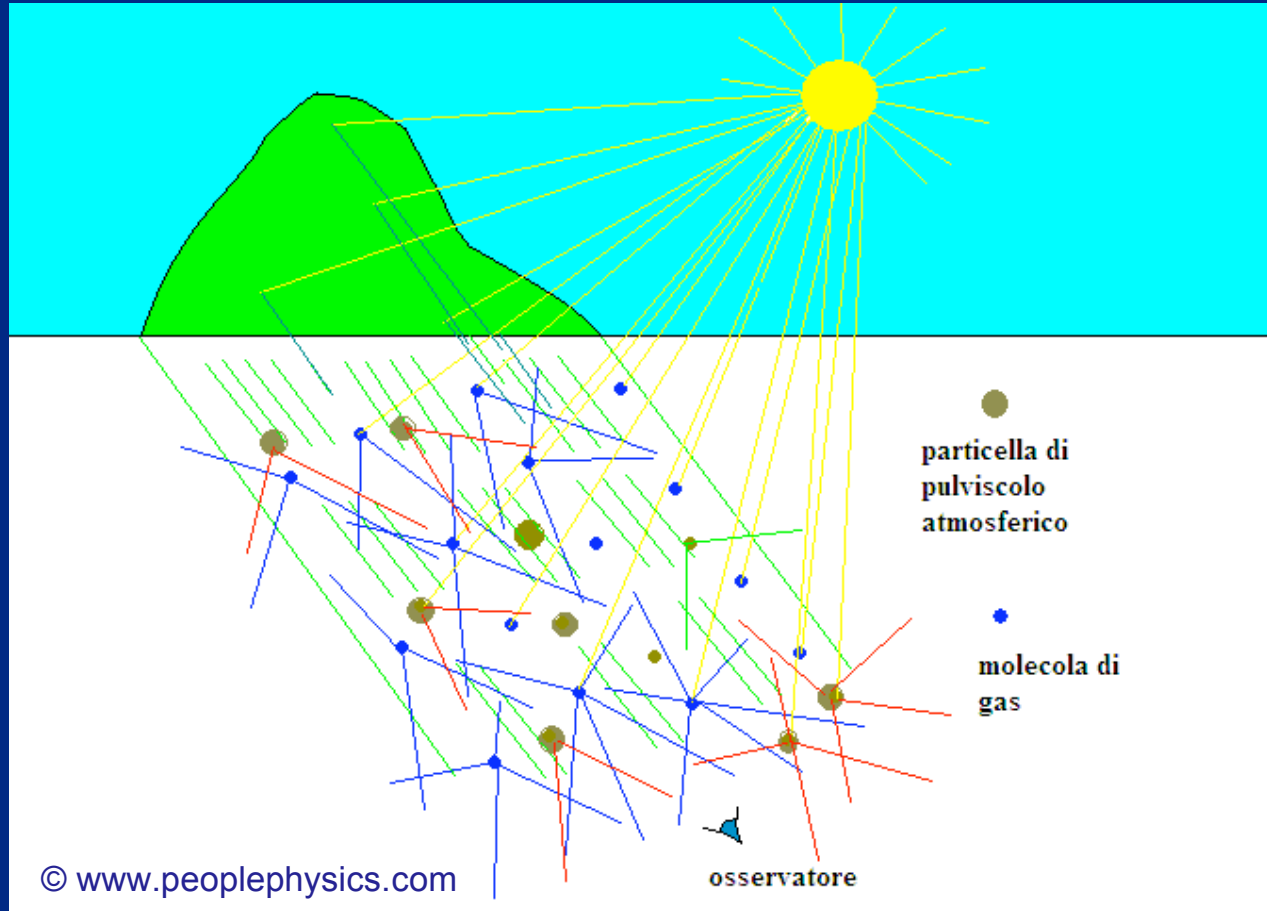
Assorbimento totale



Trasmissione



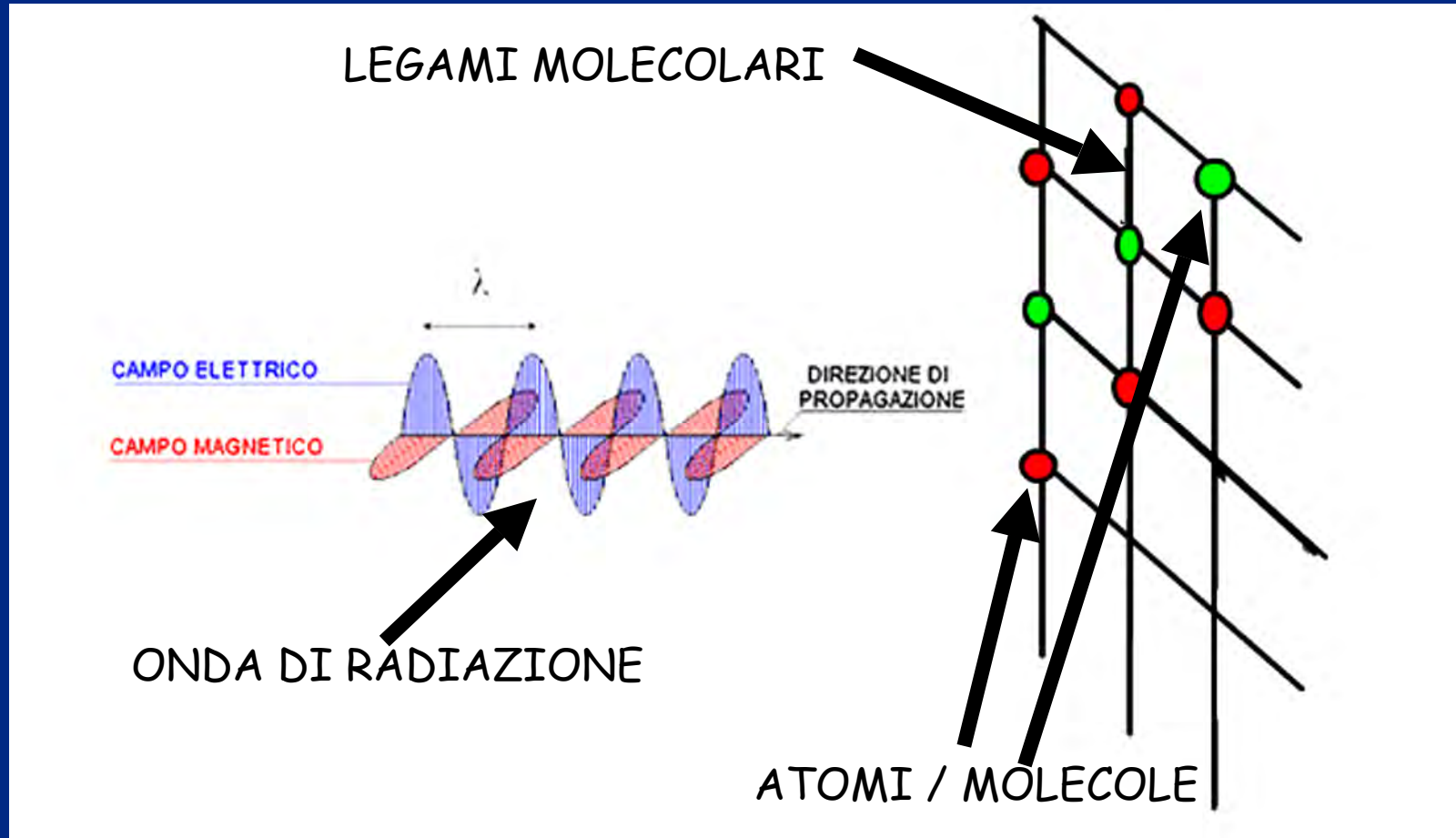
Radiazione - Diffusione (scattering)



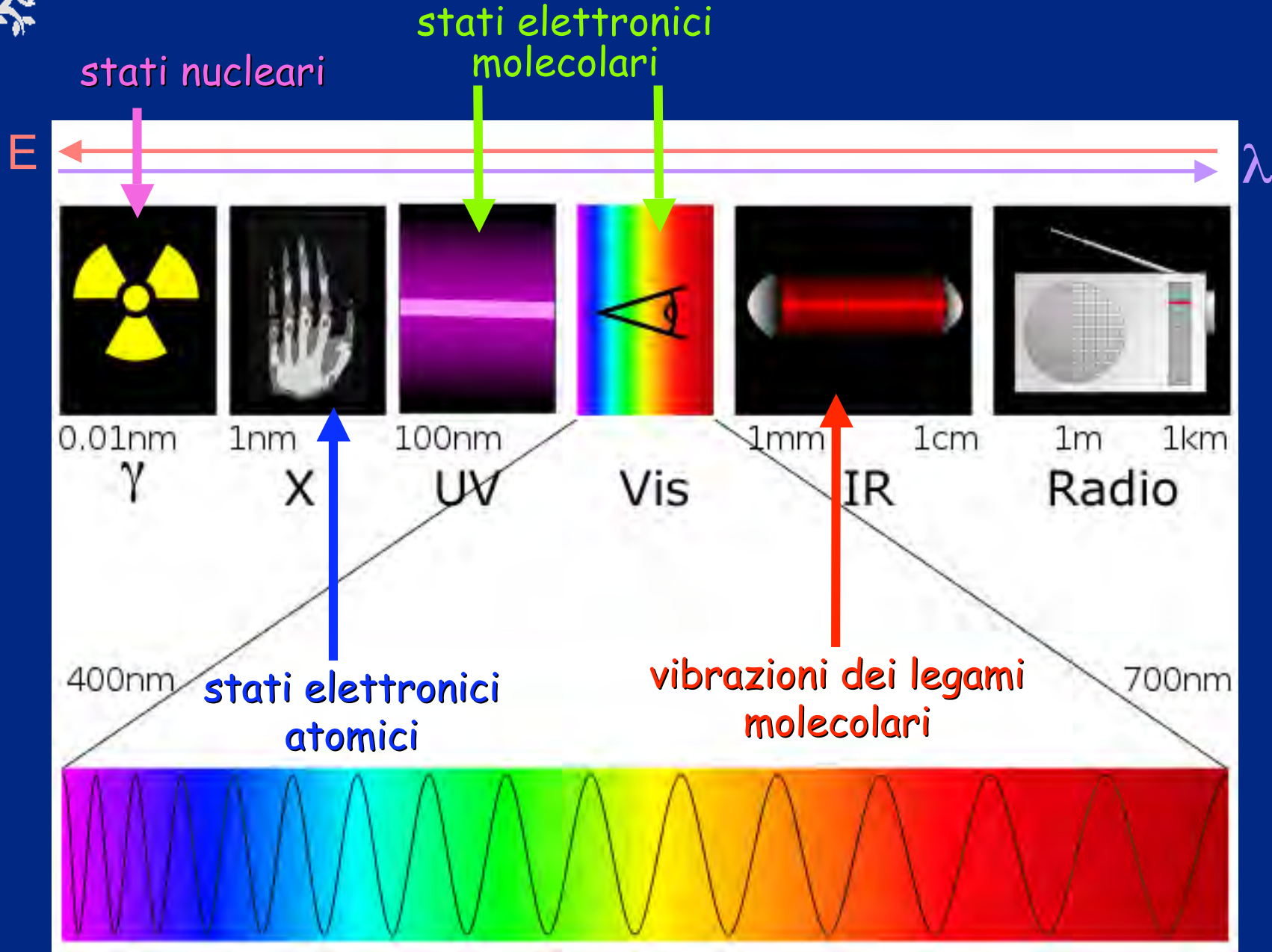
Quando la luce incontra delle discontinuità (ostacoli, passaggi da un mezzo a un altro) si possono avere diversi fenomeni, tra cui la diffusione, in cui la luce si propaga secondo direzioni non rigidamente correlate a quella della luce incidente.



Radiazione e materia



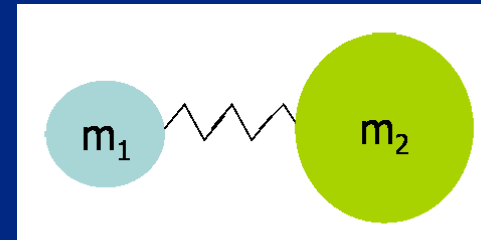
Radiazione e materia





Spettroscopie vibrazionali

- La materia solida, si presenta, in prima approssimazione come un modello "palle e molle".

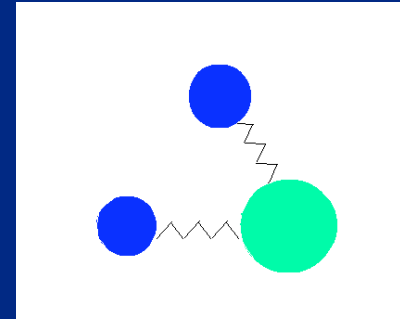


- Il legame chimico è la molla e i due atomi sono le masse.
- Ogni atomo ha una massa diversa e un singolo, doppio, triplo legame hanno differenti gradi di rigidità. Ogni gruppo di atomi vibrerà a frequenze ed energie caratteristiche, riconoscibili e identificabili.



Spettroscopia IR

Tutte le molecole al di sopra dello zero assoluto vibrano intensamente e ogni modo di vibrazione ha una sua frequenza tipica cui è associata una specifica energia.



Nella spettroscopia IR si colpisce il campione con l'intera gamma della radiazione infrarossa. L'**assorbimento** della radiazione provoca l'eccitazione delle molecole, che raggiungono uno stato energetico più elevato. Questo processo è quantizzato: solo determinate frequenze (energie) possono venir assorbite da una molecola.

Nell'interazione sono assorbite solo quelle frequenze della radiazione infrarossa che corrispondono alle frequenze vibrazionali **proprie della molecola** in esame. Ciò rende lo spettro raccolto **caratteristico** della molecola. Le transizioni sono **reversibili**.



Tipi di vibrazioni

stretching simmetrico ν_s

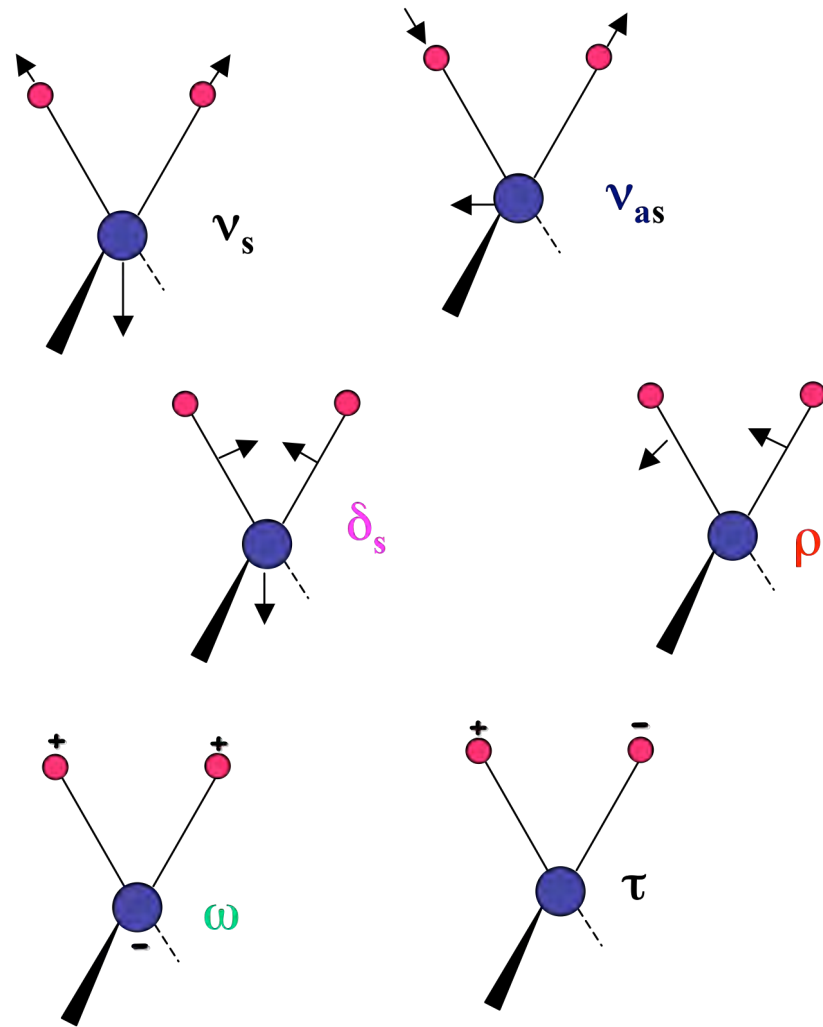
stretching asimmetrico ν_{as}

scissoring (in-plane bending δ_s)

rocking (in-plane bending ρ)

wagging (out-of-plane bending ω)

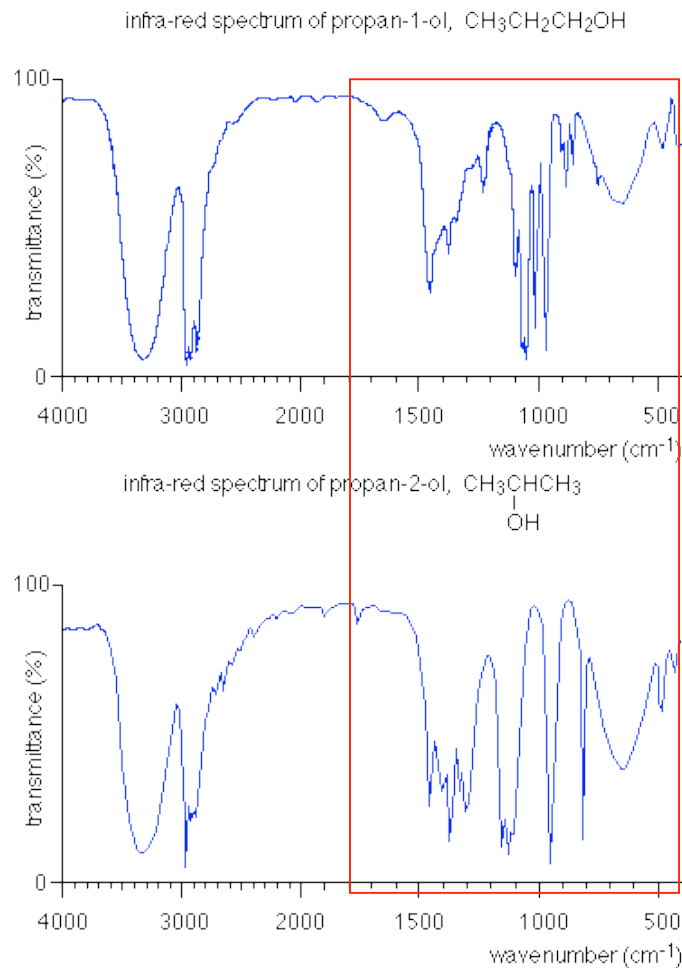
twisting (out-of-plane bending τ)





Spettroscopia IR

RICONOSCIMENTO SPECIFICO DEL MATERIALE



La zona di identificazione o
"fingertip region"

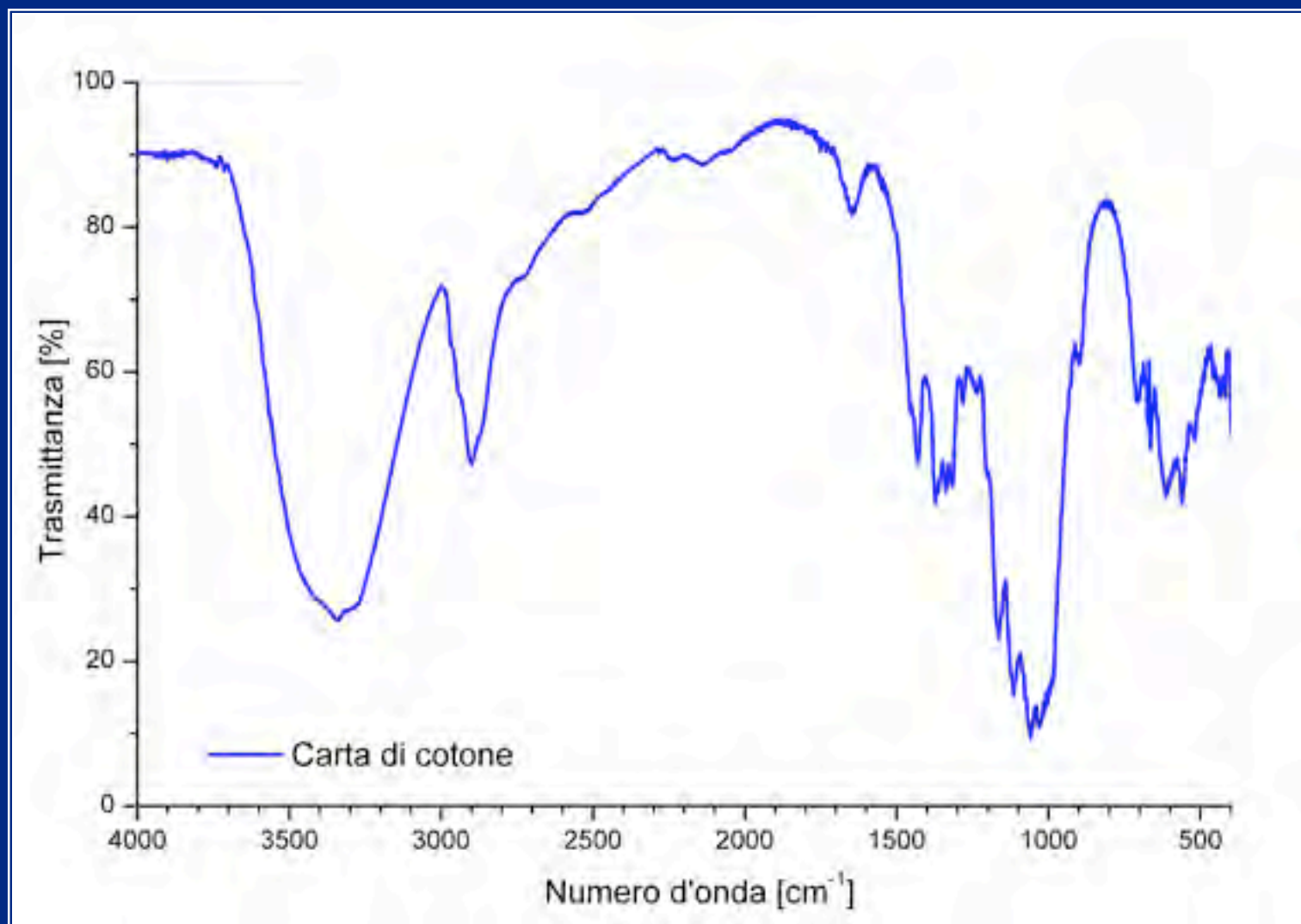
1800-500 cm^{-1}

permette di identificare il
singolo materiale.



Spettroscopia IR

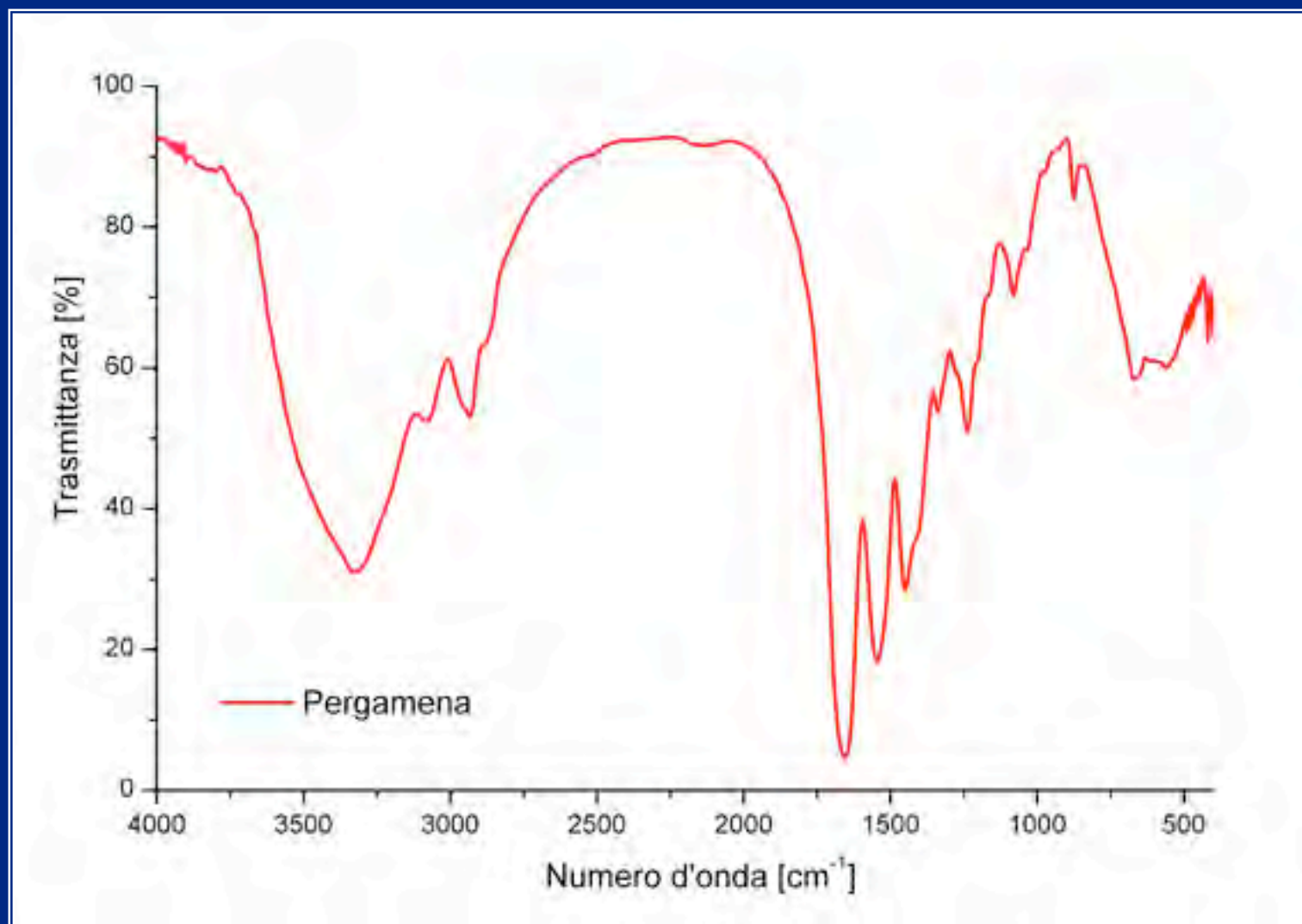
RICONOSCIMENTO SPECIFICO DEL MATERIALE





Spettroscopia IR

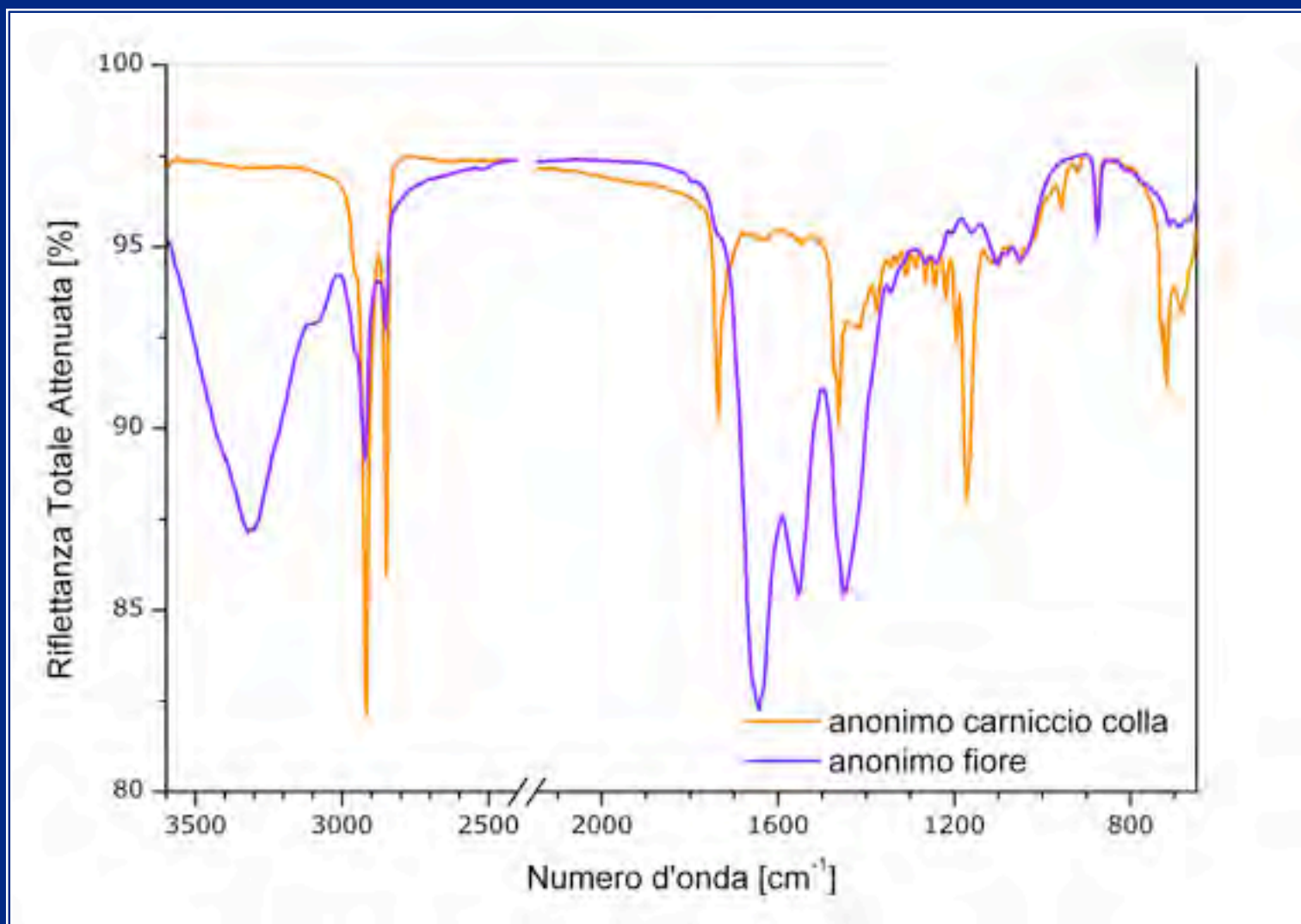
RICONOSCIMENTO SPECIFICO DEL MATERIALE



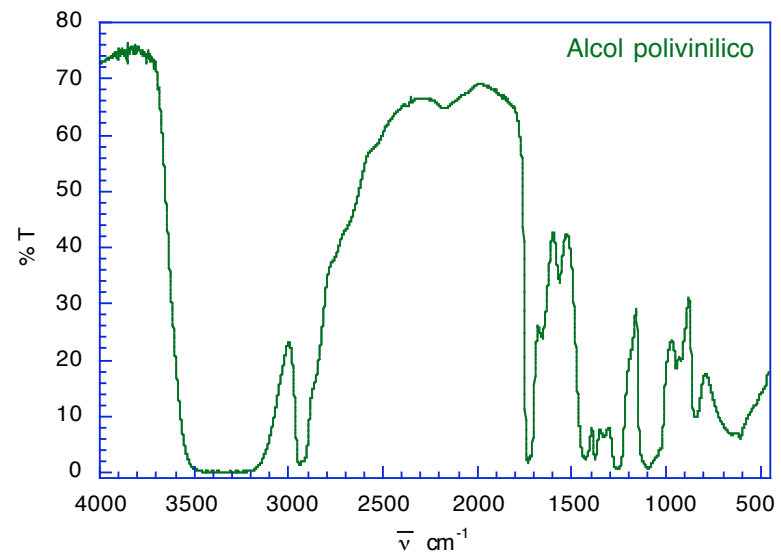
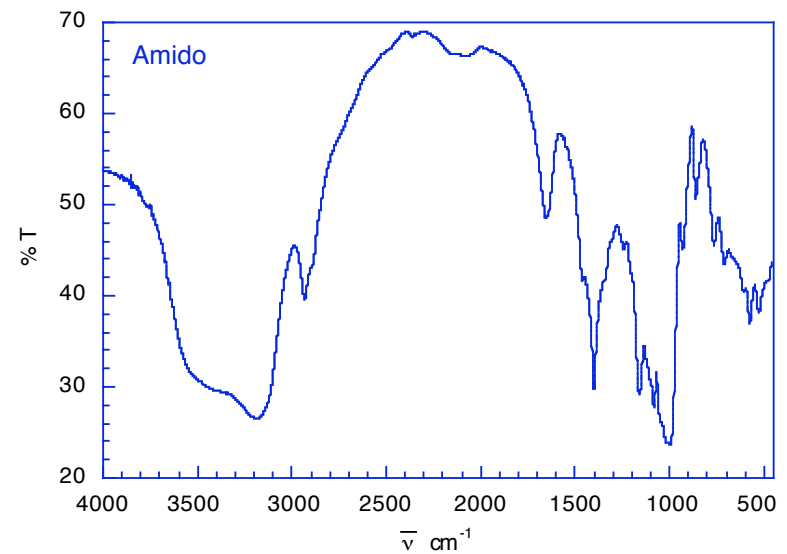
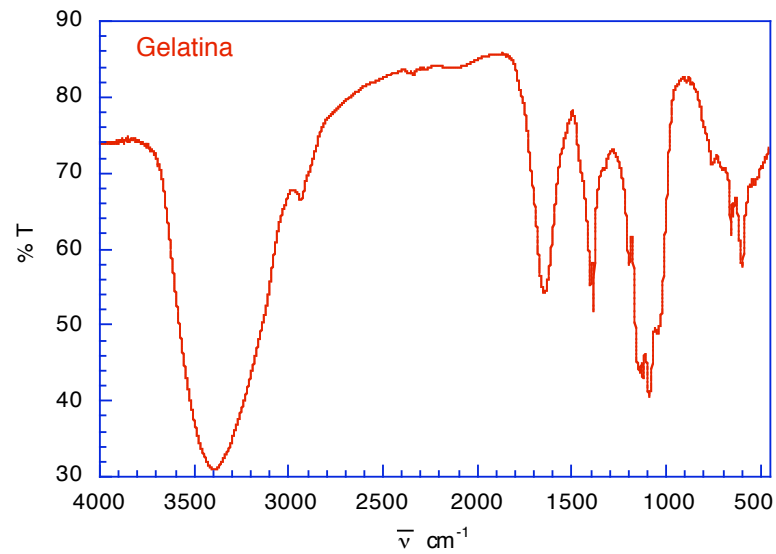


Spettroscopia IR

RICONOSCIMENTO SPECIFICO DEL MATERIALE



Collanti e adesivi in IR



Raman

ICPL-Roma Tre- L'Aquila-INFM





Spettroscopia Raman: effetto di **diffusione anelastica**.

Sorgente di eccitazione: radiazione **monocromatica** più energetica di quella infrarossa.

Interazione: può produrre due effetti differenti, diffusione elastica e anelastica.

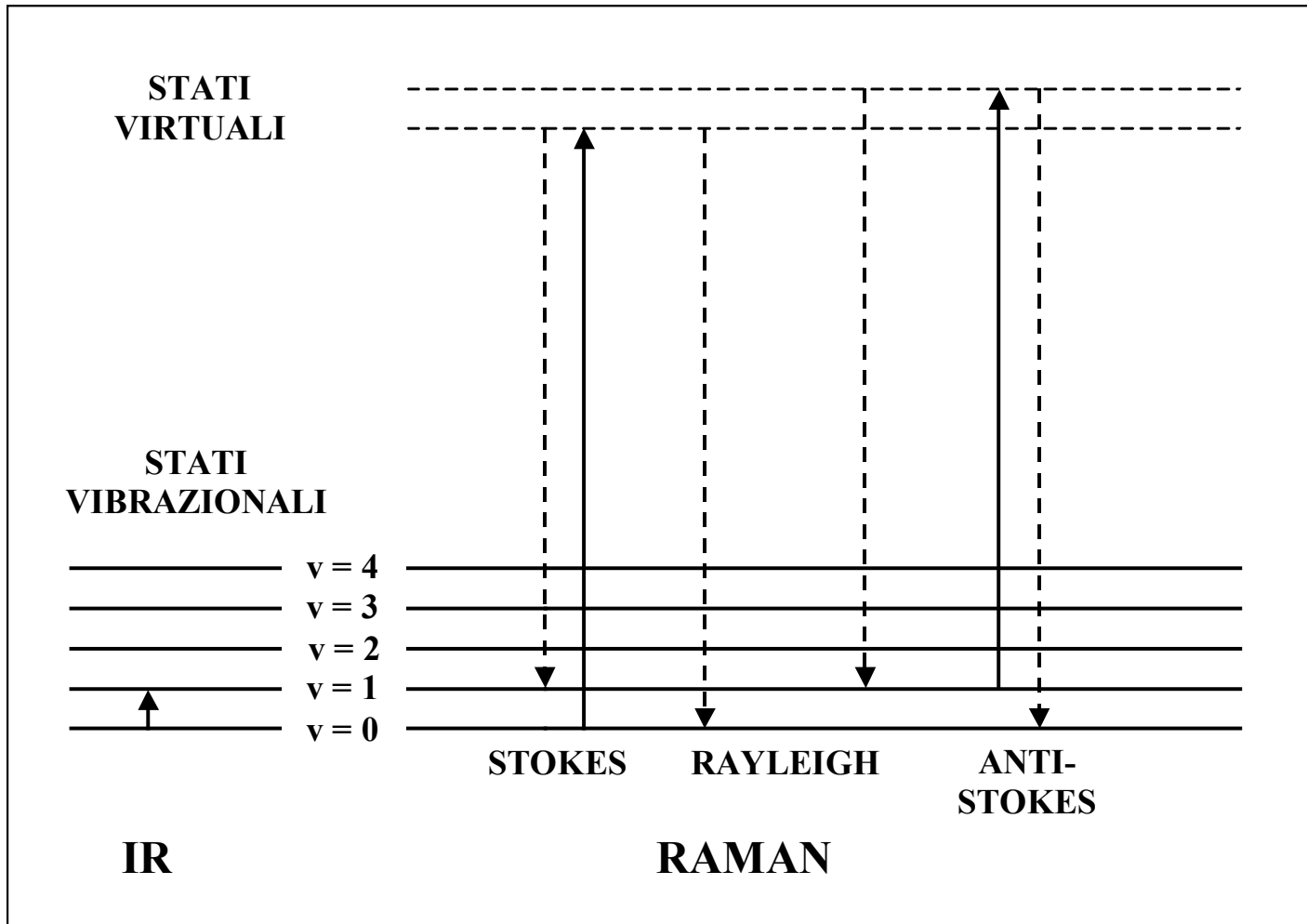
Diffusione elastica (Rayleigh) la molecola è eccitata su uno stato virtuale e poi ritorna nello stato vibrazionale originario, emettendo un fotone della stessa frequenza della radiazione incidente: non si ha assorbimento di energia.

Diffusione anelastica (Raman) la molecola raggiunge un livello vibrazionale differente da quello iniziale. La frequenza del fotone diffuso è diversa da quella della radiazione incidente.

Fotone diffuso può avere sia frequenza maggiore rispetto alla radiazione incidente (**linee anti-Stokes**), sia frequenza inferiore (**linee Stokes**). Le linee Stokes sono comunemente usate per fini diagnostici.



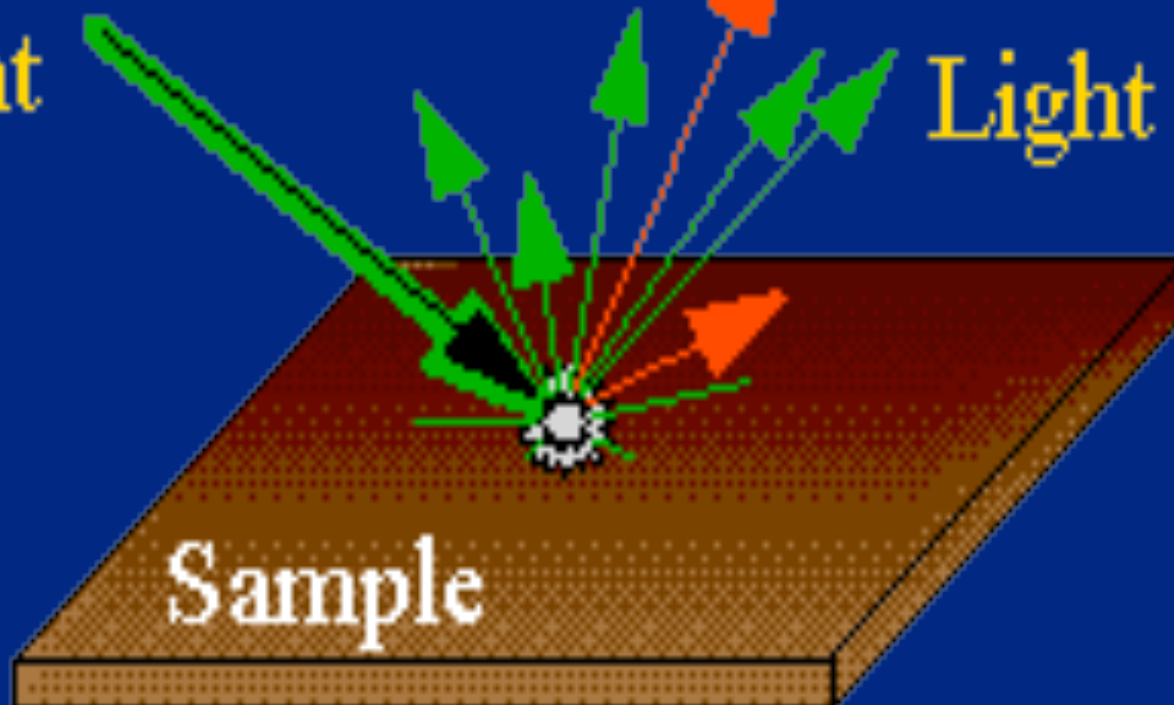
Stati energetici per IR e Raman





Incident
Light

Scattered
Light



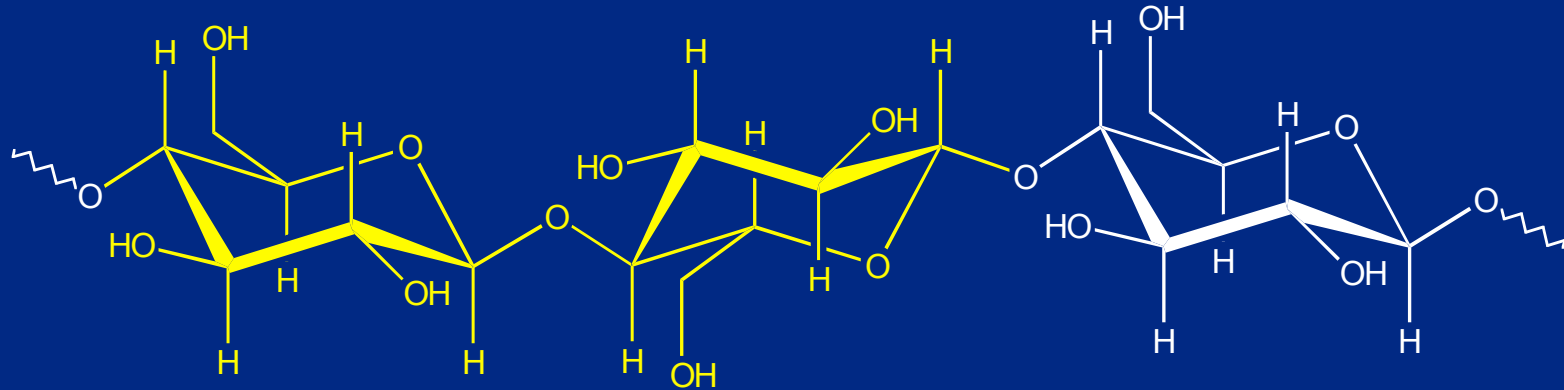


Spettroscopia Micro Raman

- è molto sensibile nell'analisi e nell'identificazione di composti chimici;
- le misure richiedono pochi minuti;
- l'intero foglio può essere analizzato in ogni suo punto;
- non è sensibile all'acqua legata nella cellulosa

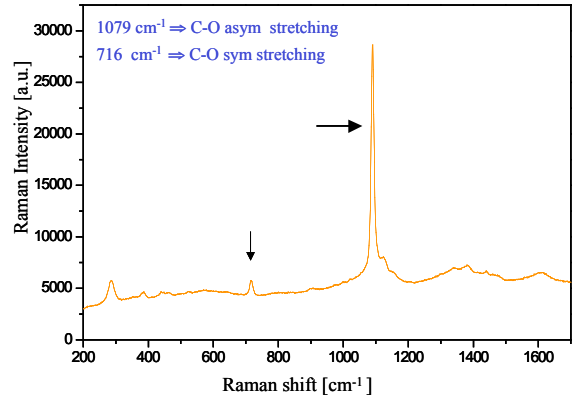
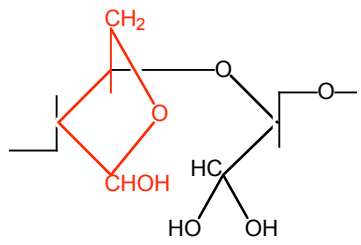
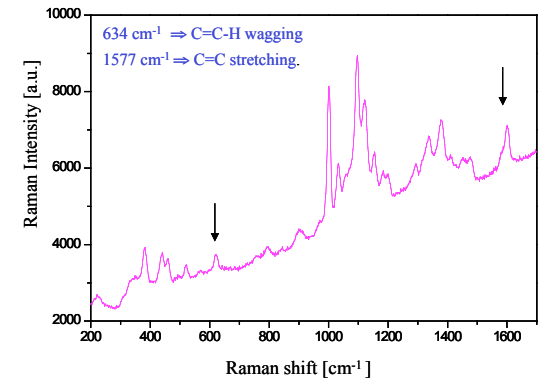
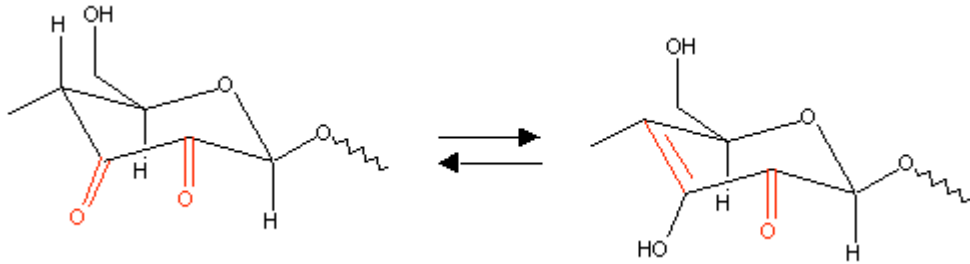
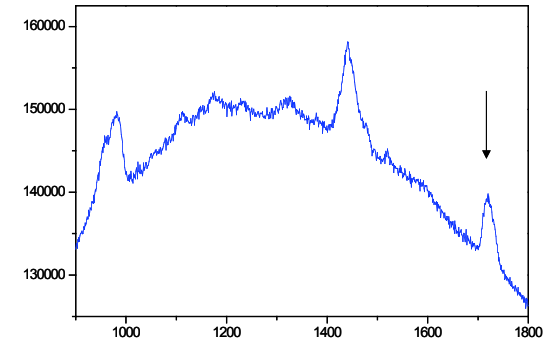
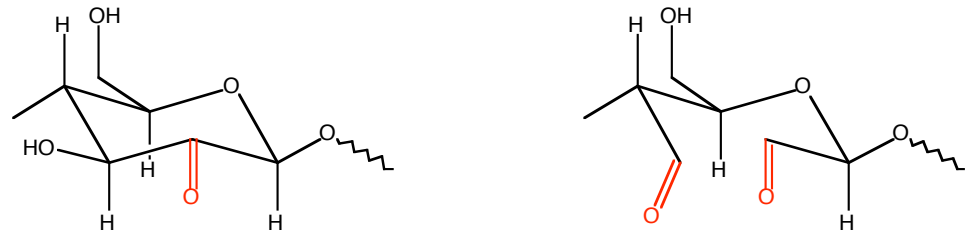
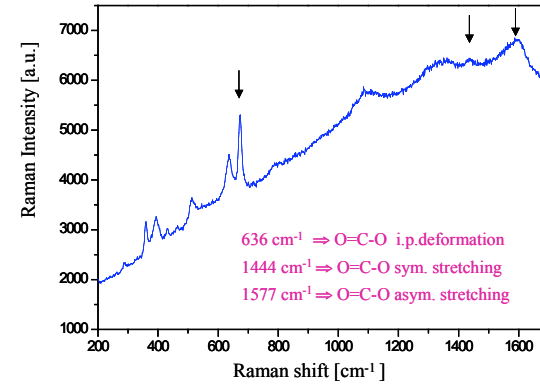
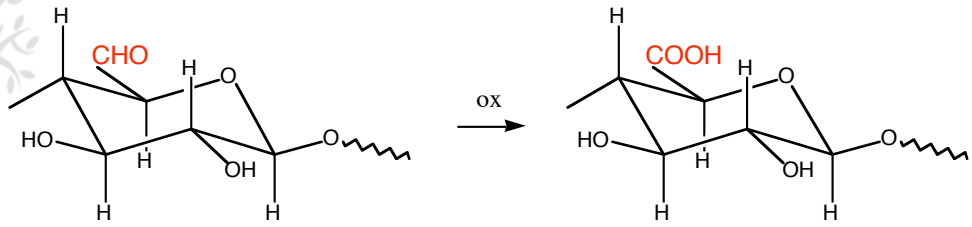


Principali cause di degradazione della cellulosa



Ossidazione

Idrolisi



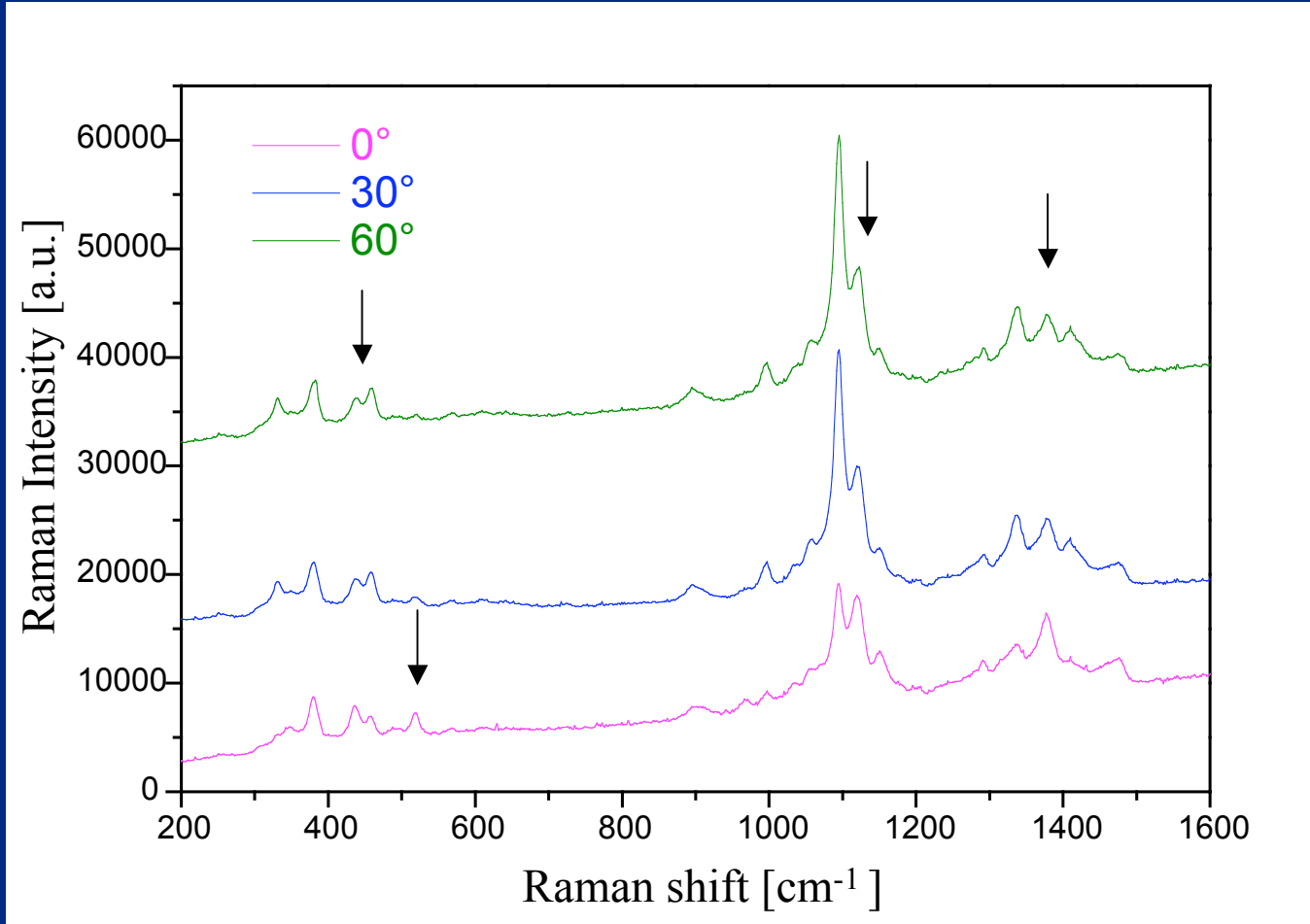


"indice" di ossidazione

- ⇒ L'intensità di alcune bande Raman dipende dall'orientamento delle fibre rispetto alla direzione di polarizzazione del campo elettrico
- ⇒ ma c'è una banda a 1577 cm^{-1} non cambia di intensità con la rotazione delle fibre
- ⇒ questa banda è un buon "marker" per l'ossidazione

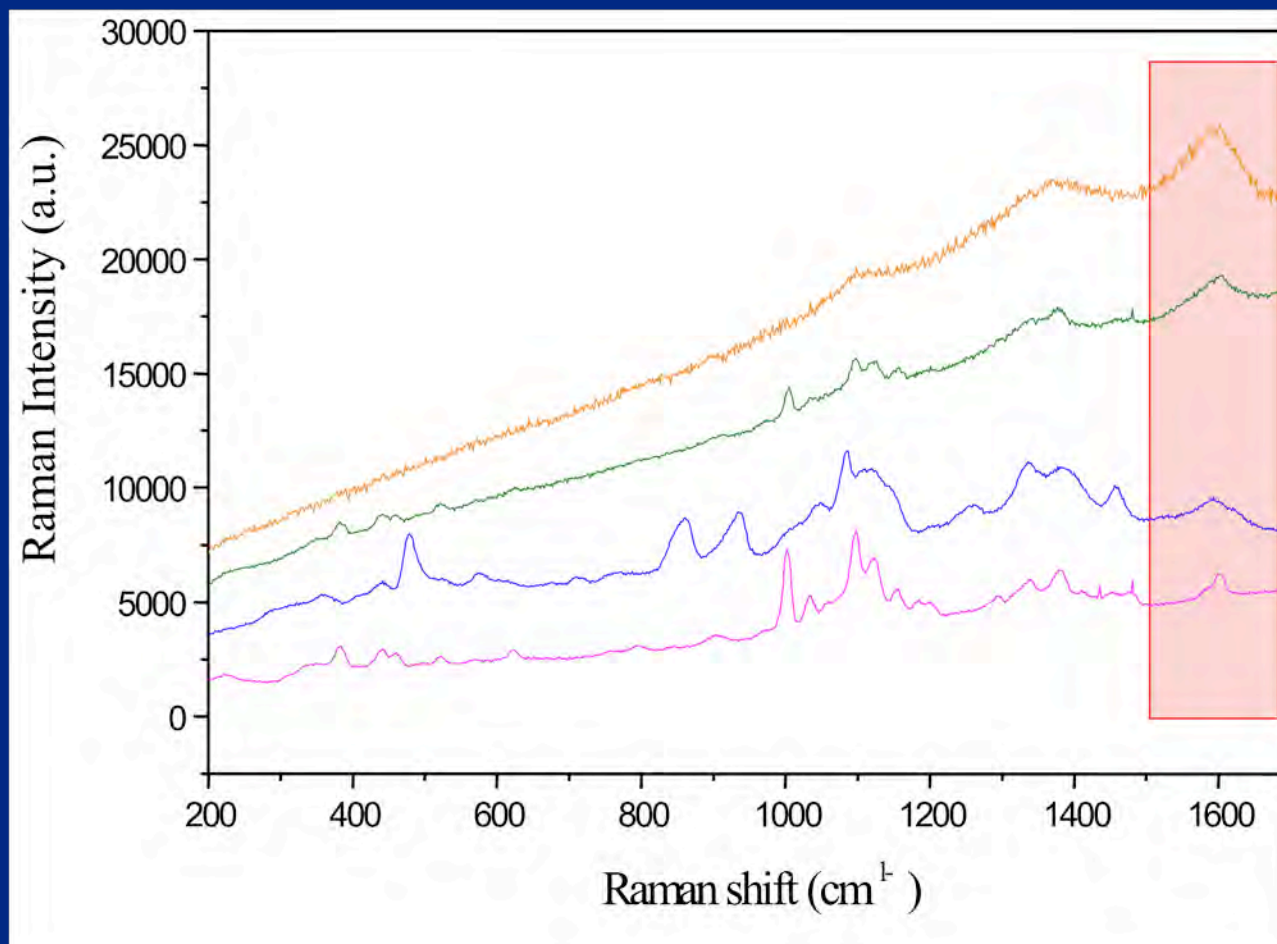


Spettri Raman di fibre di cotone non ossidate, dopo rotazione del campione



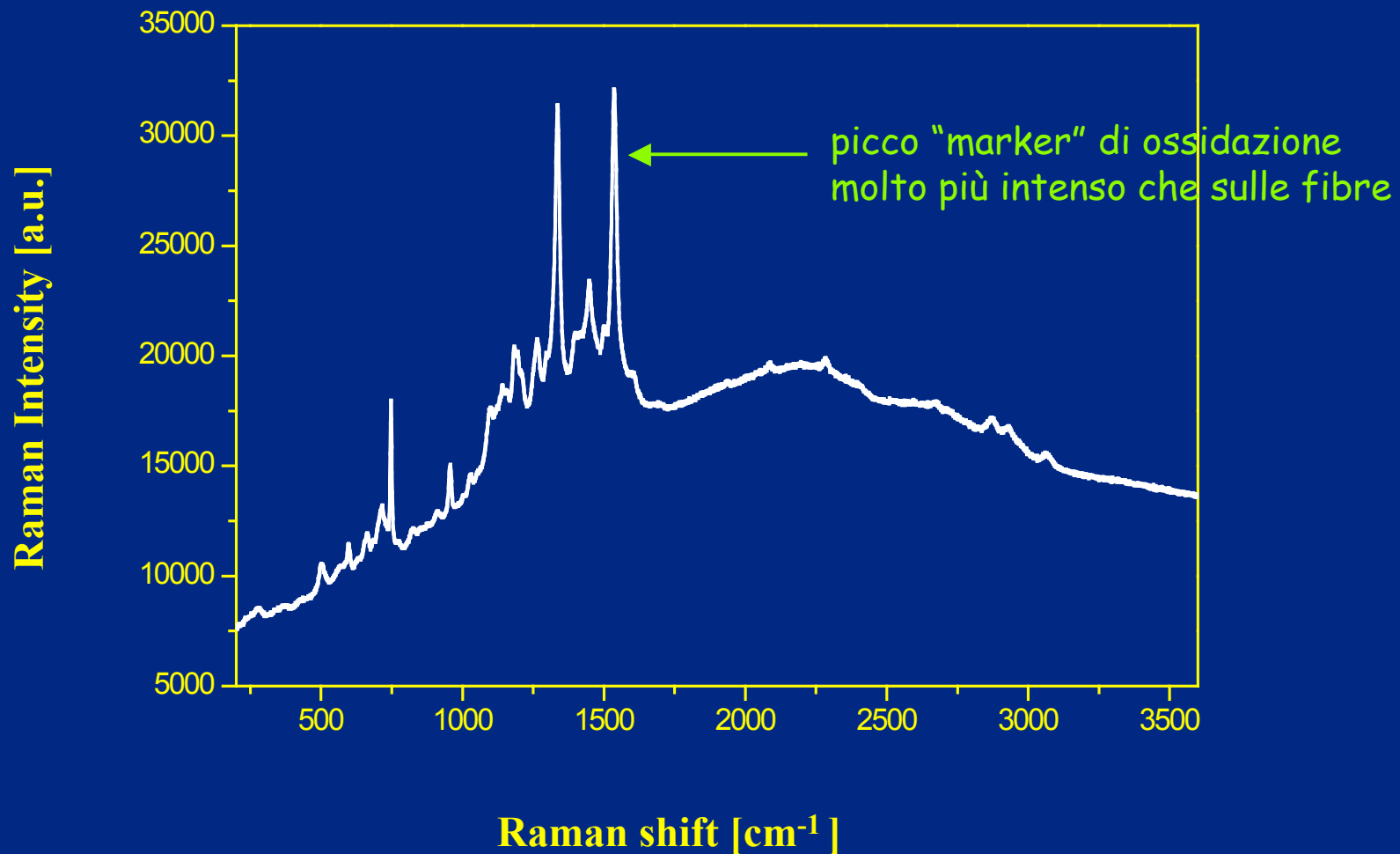


Spettri Raman di fibre di cotone con diversi gradi di ossidazione



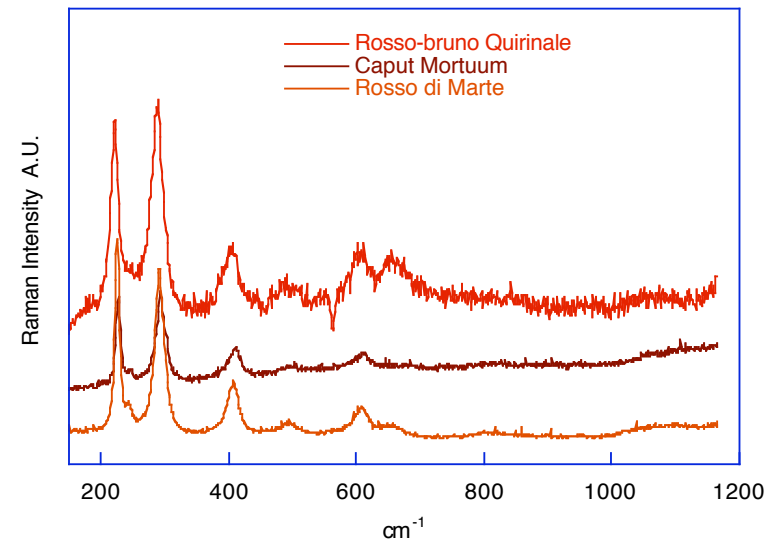
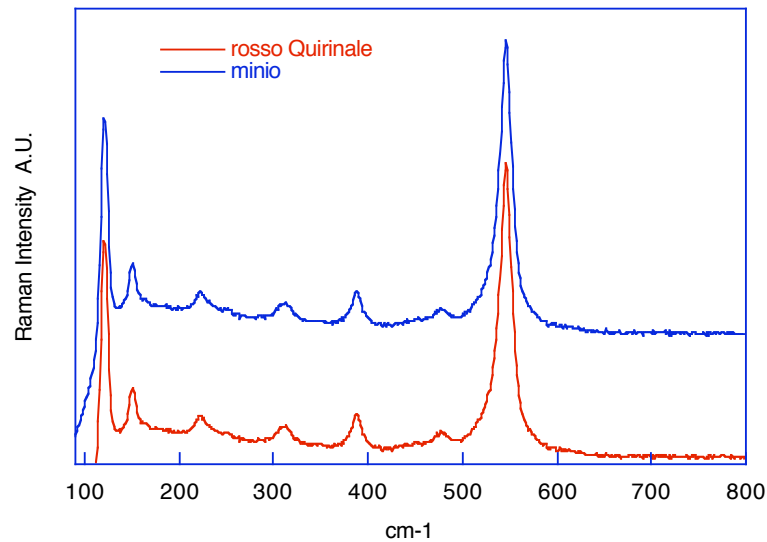


Ossidazione di fibrille



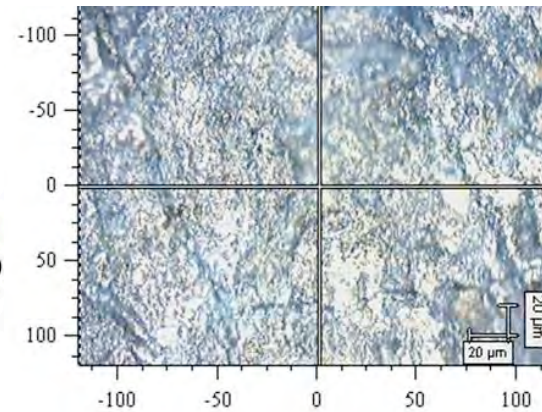
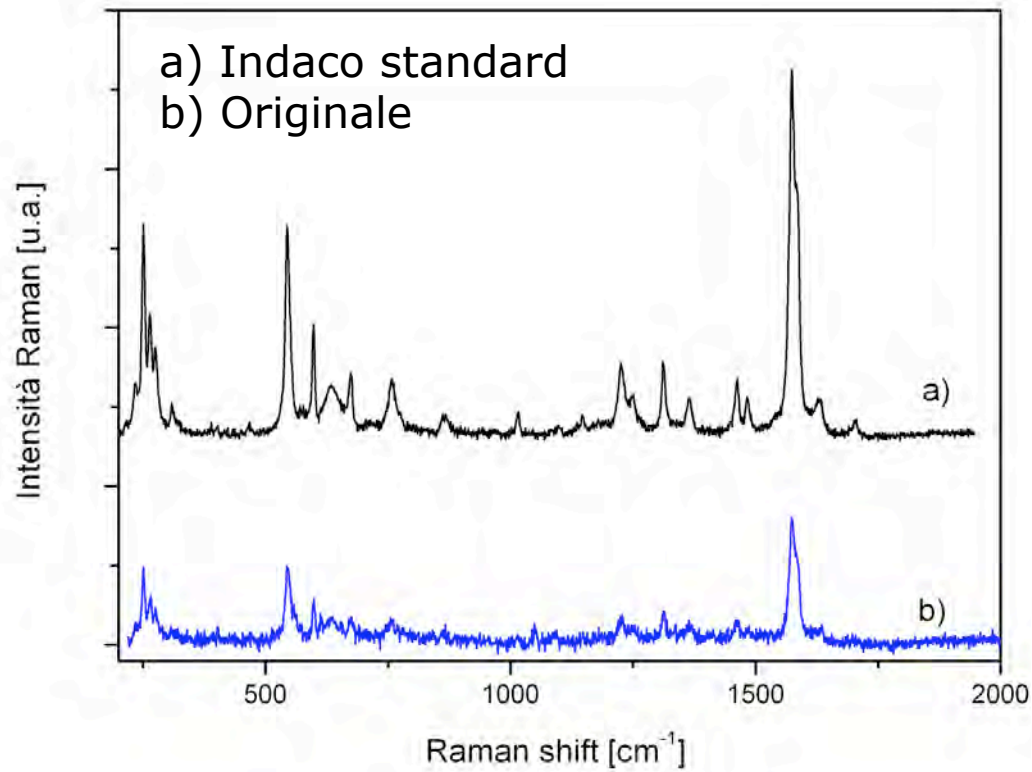


Caratterizzazione di pigmenti



stampe colorate a tempera - Quirinale (XVIII)

Ms Piana 3.207 XIII-XIV secolo
Biblioteca Malatestiana, Cesena





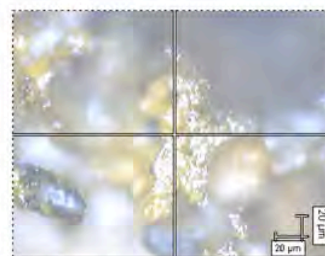
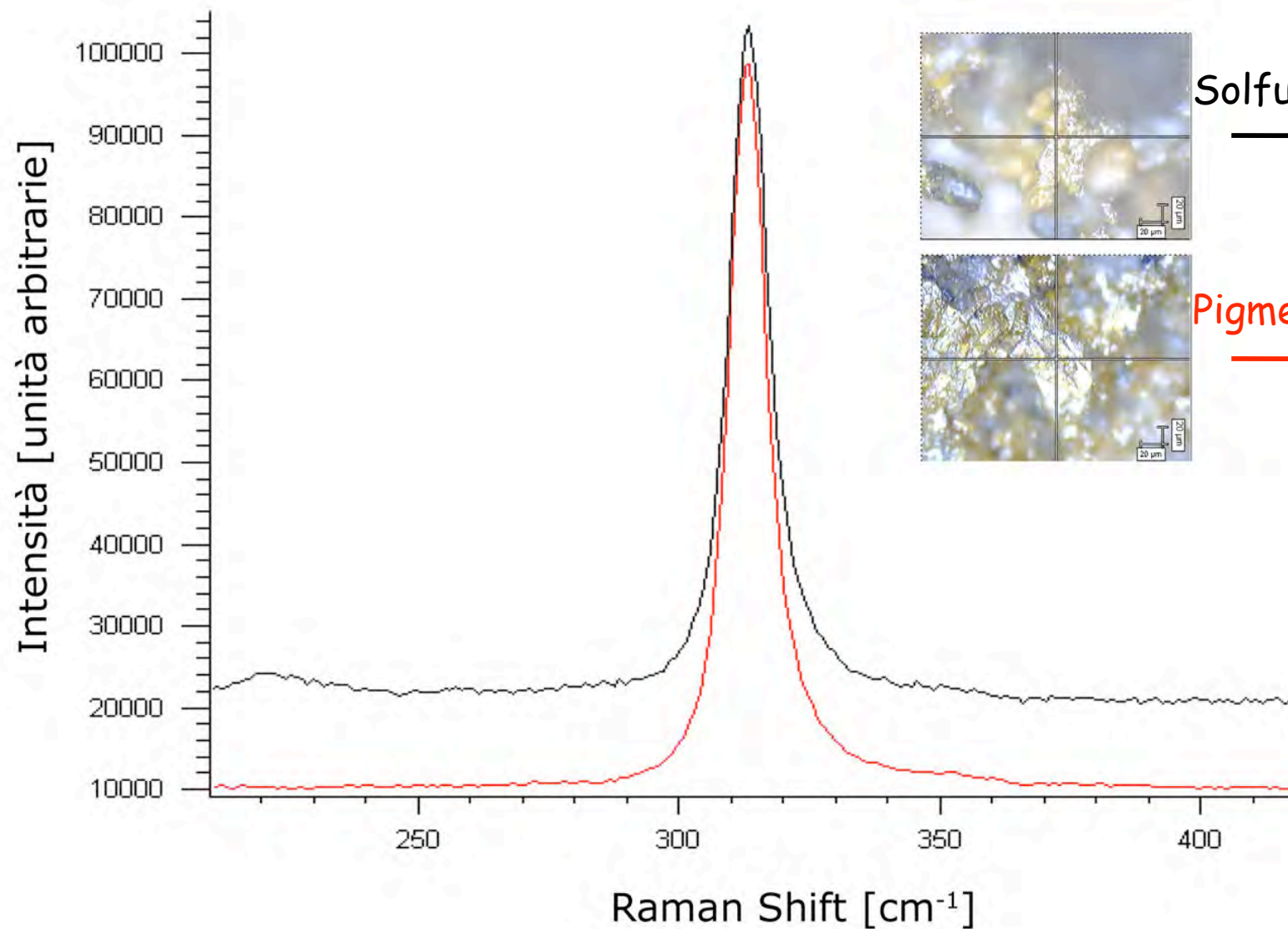
Ms Piana 3.207 XIII-XIV secolo
Biblioteca Malatestiana, Cesena



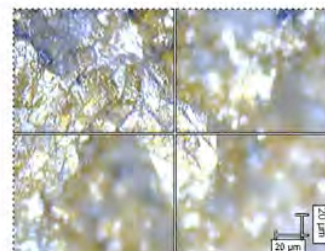


Ms Piana 3.207 XIII-XIV secolo
Biblioteca Malatestiana, Cesena

Il pigmento dorato è oro musivo.



Solfuro stannico



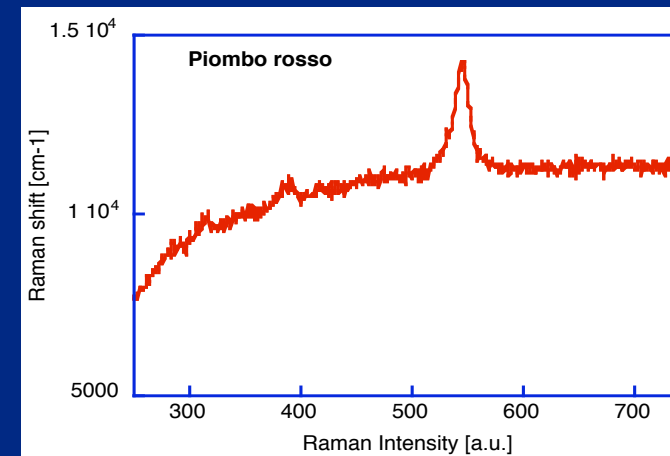
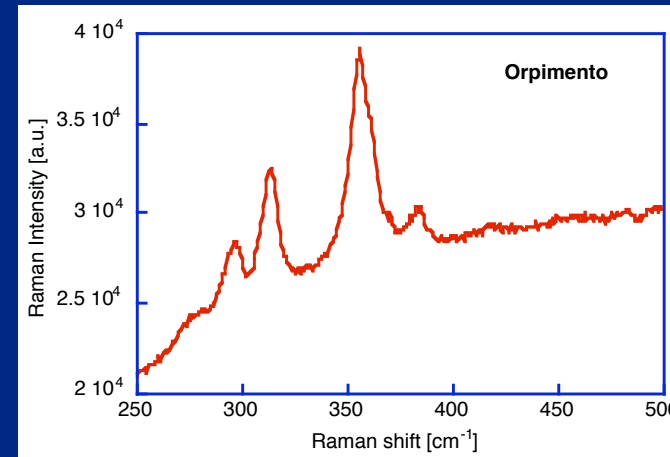
Pigmento originale



Caratterizzazione di pigmenti

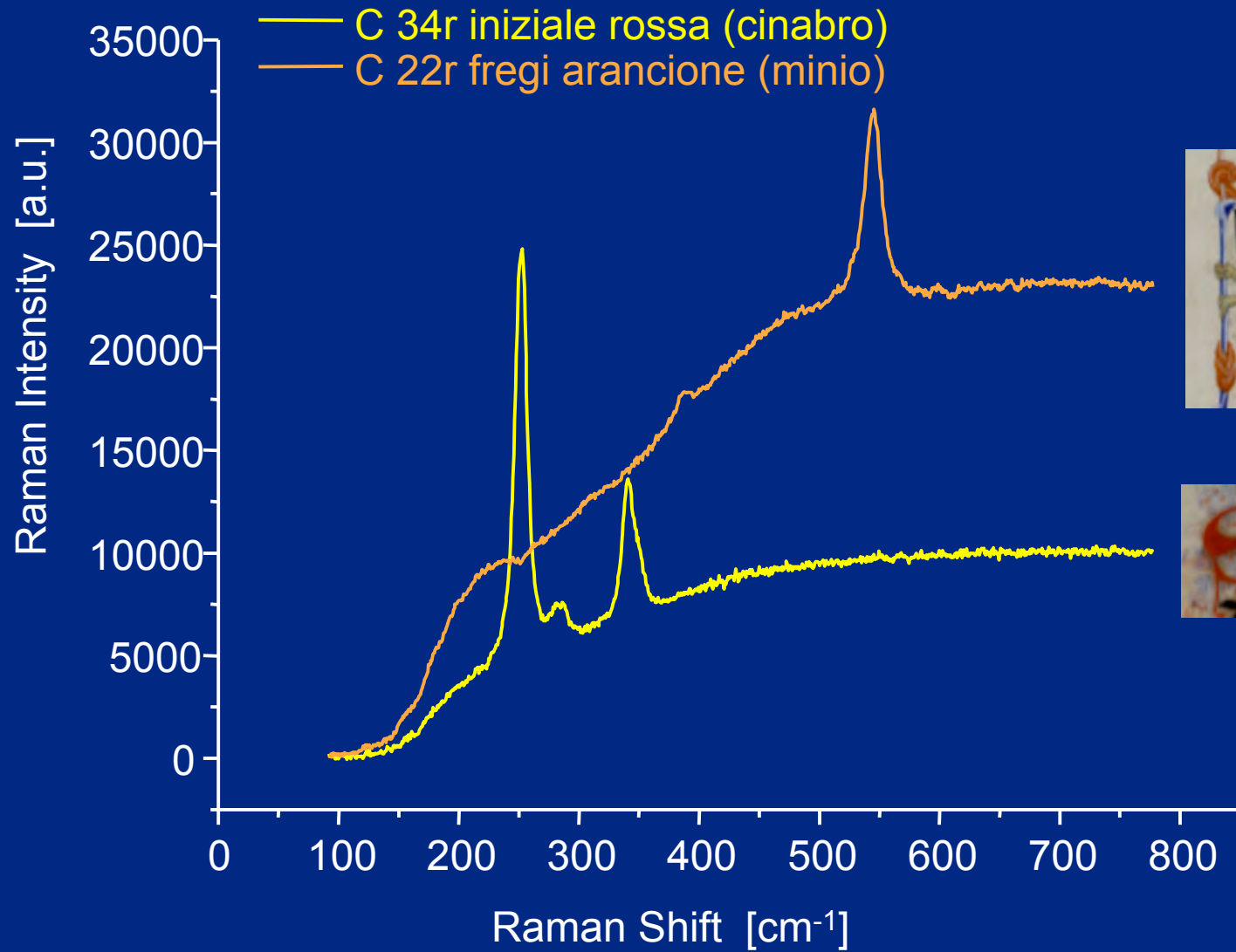


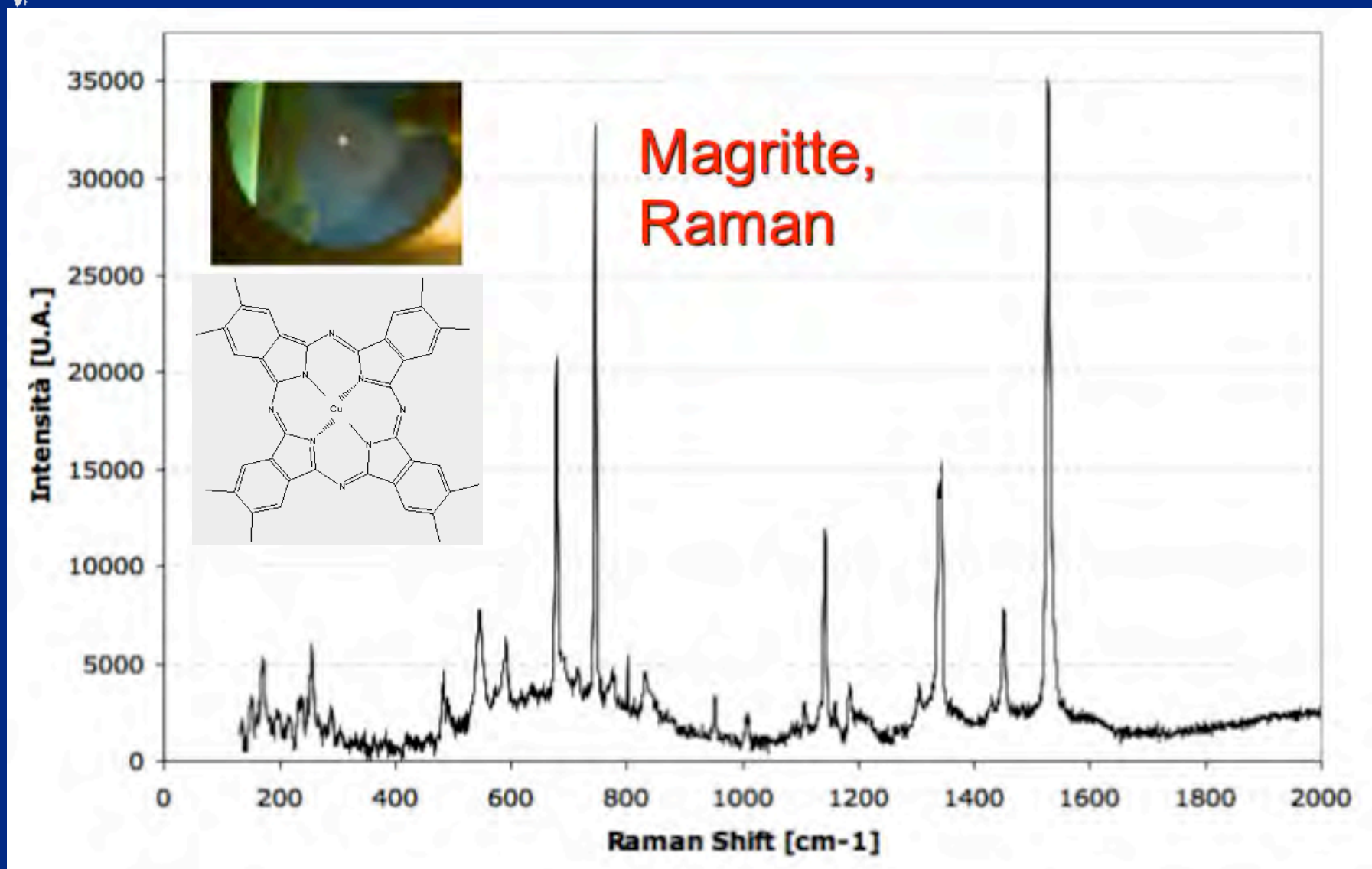
Bibbia Amiatina (679-716)



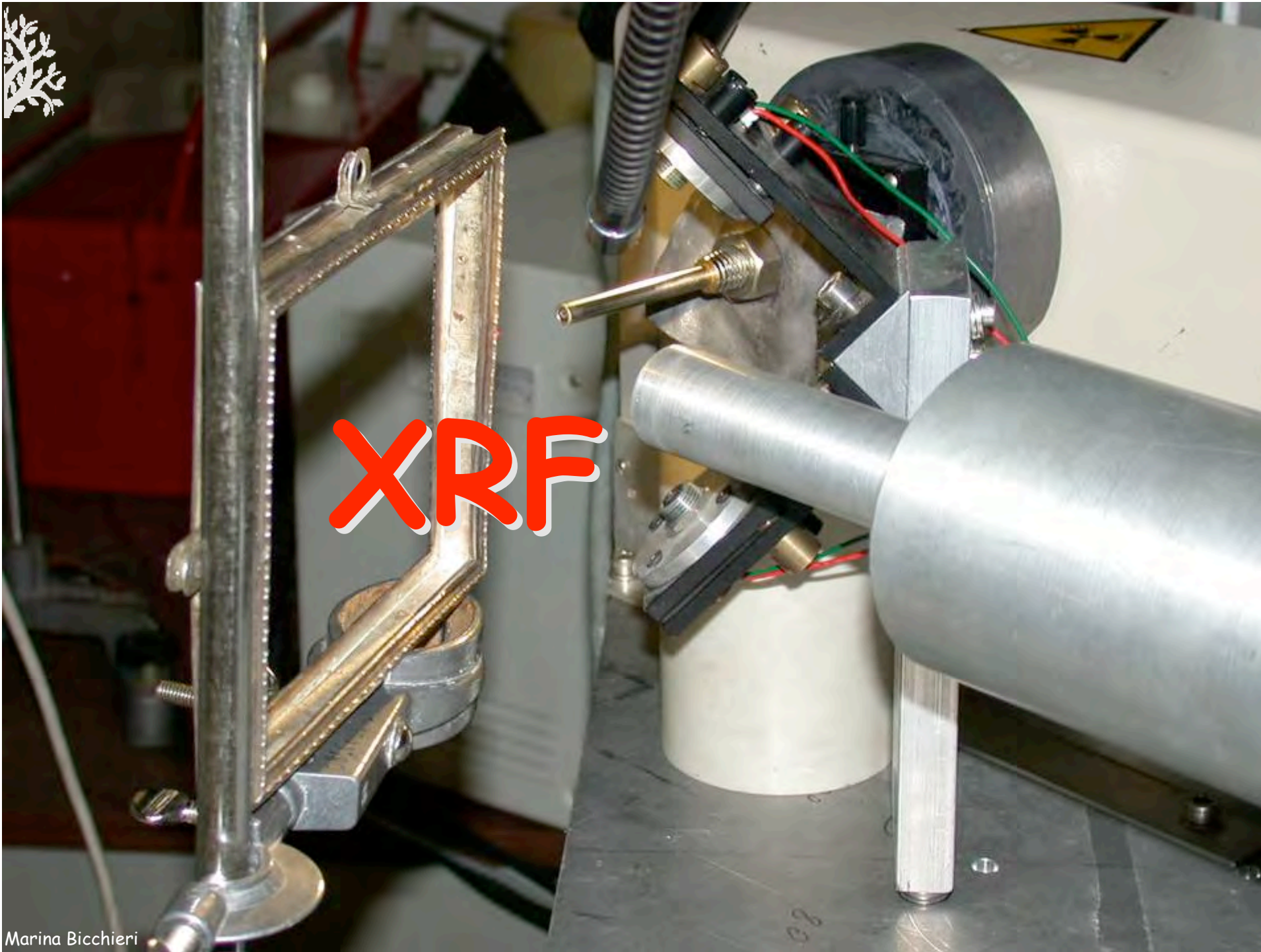


Pontificale di Salerno





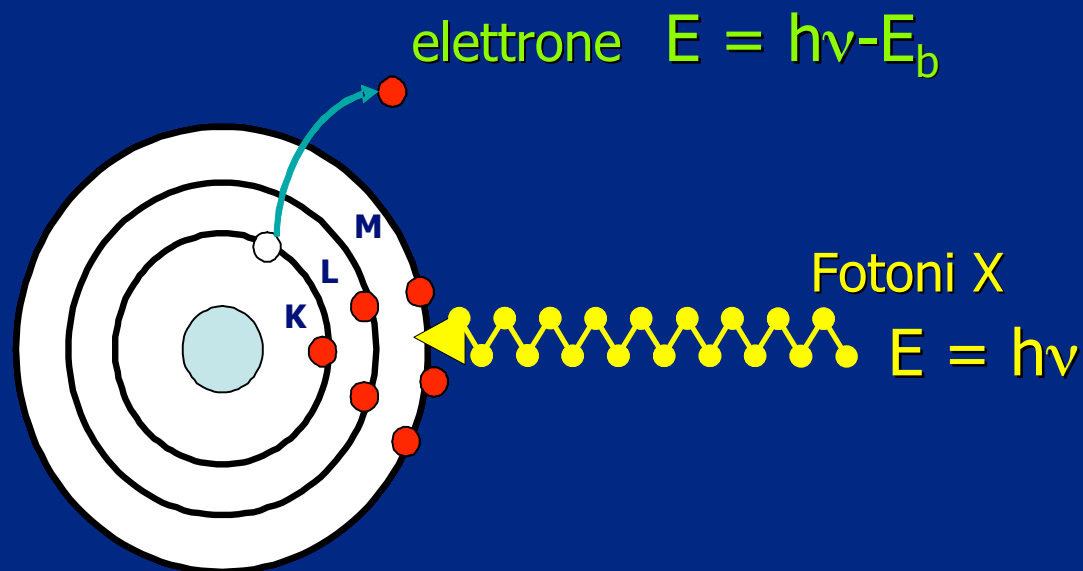
Blu di ftalocianina





XRF principi di funzionamento

Eccitazione

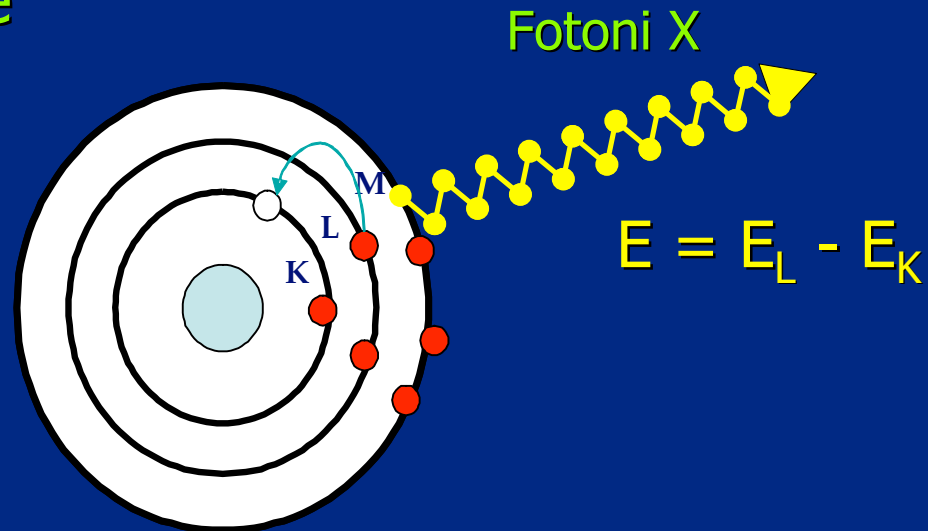


- Radiazioni ad alta energia come i raggi X eccitano gli elettroni dai livelli più interni di un atomo verso stati energetici eccitati.



XRF principi di funzionamento

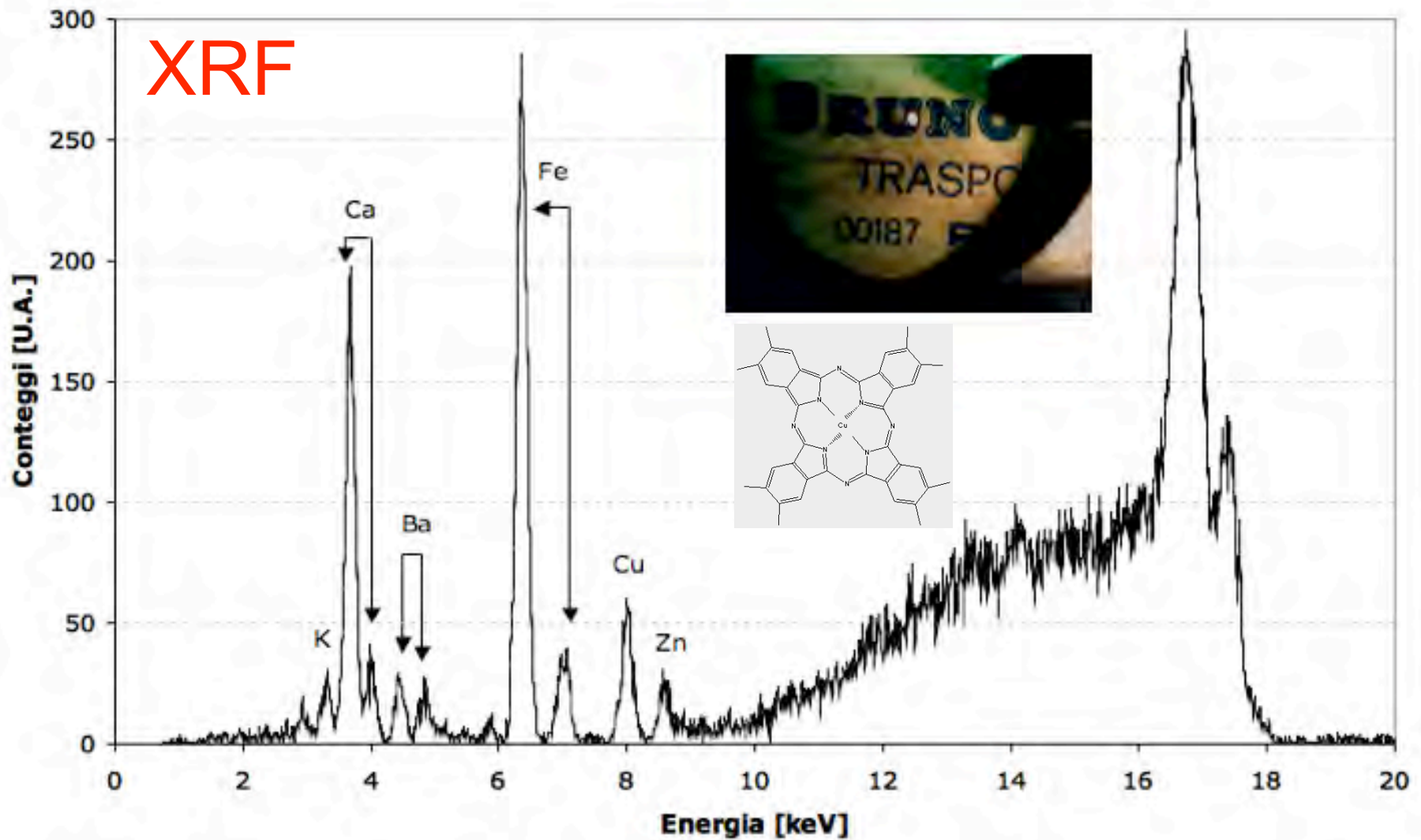
Diseccitazione



- Gli elettroni tendono poi a riassetarsi ricadendo verso gli strati più interni con emissione di raggi X caratteristici dell'elemento eccitato.



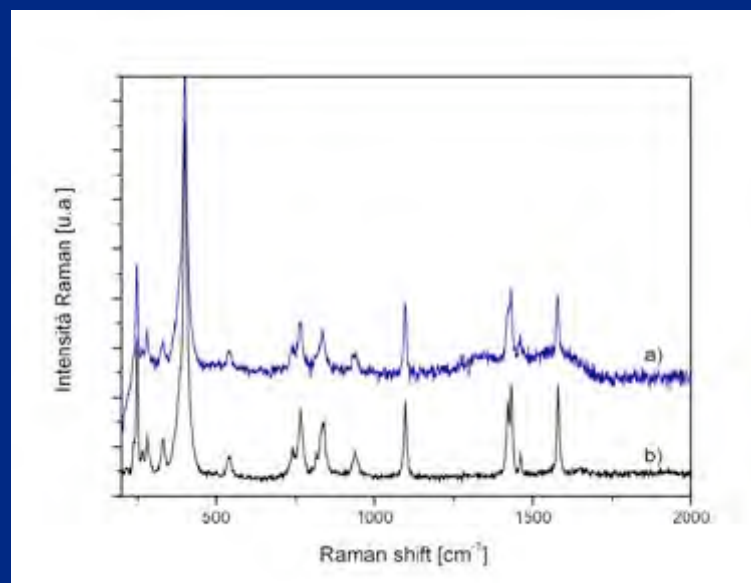
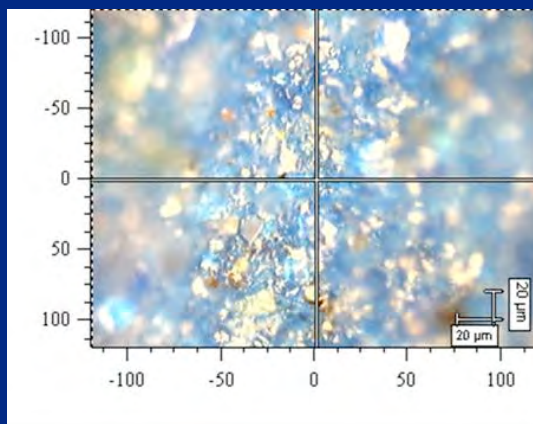
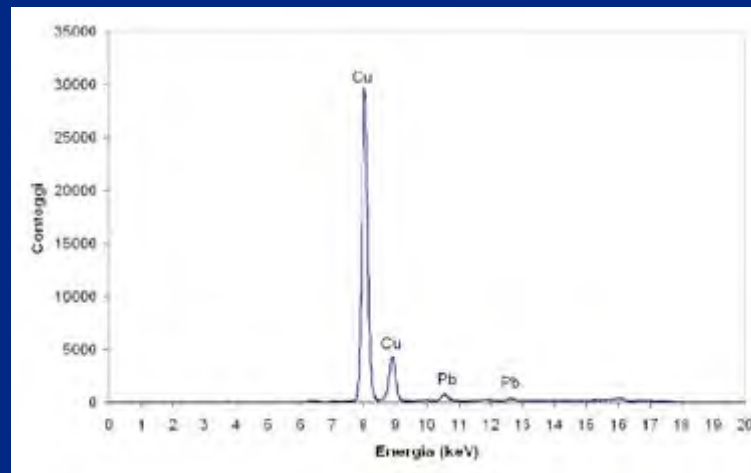
XRF



Blu di ftalocianina



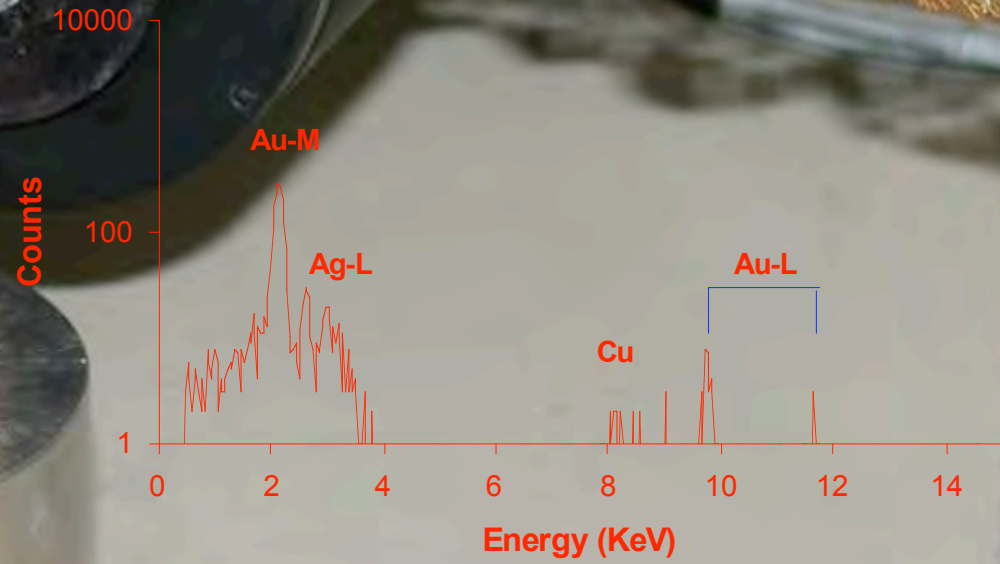
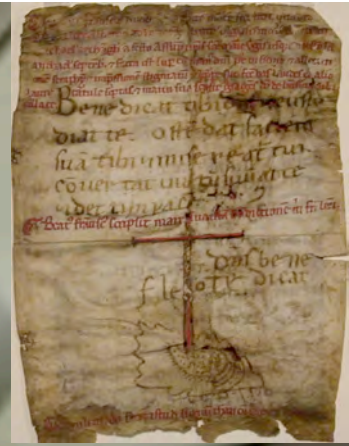
Ms Piana 3.207 XIII-XIV secolo Biblioteca Malatestiana, Cesena



PIXE- α

LNS (CT) -

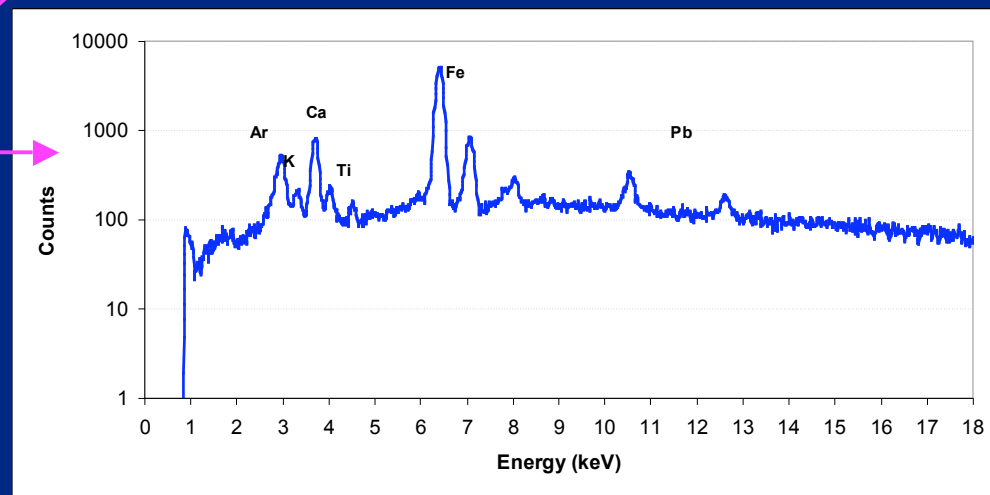
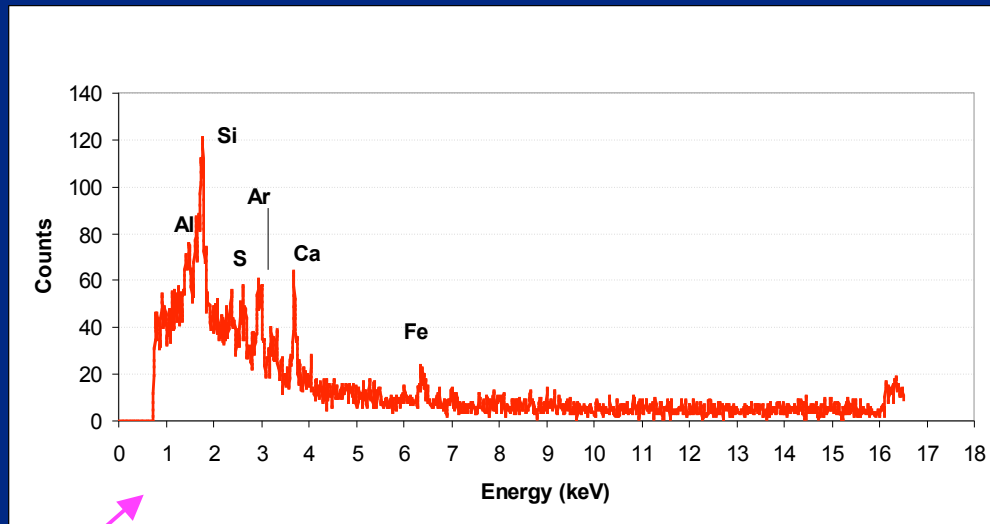
ICPL





Bibbia Amiatina VII- VIII secolo

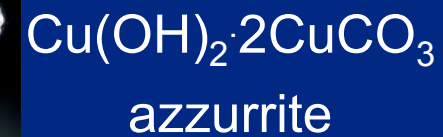
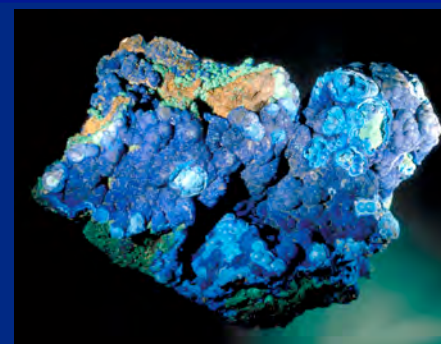
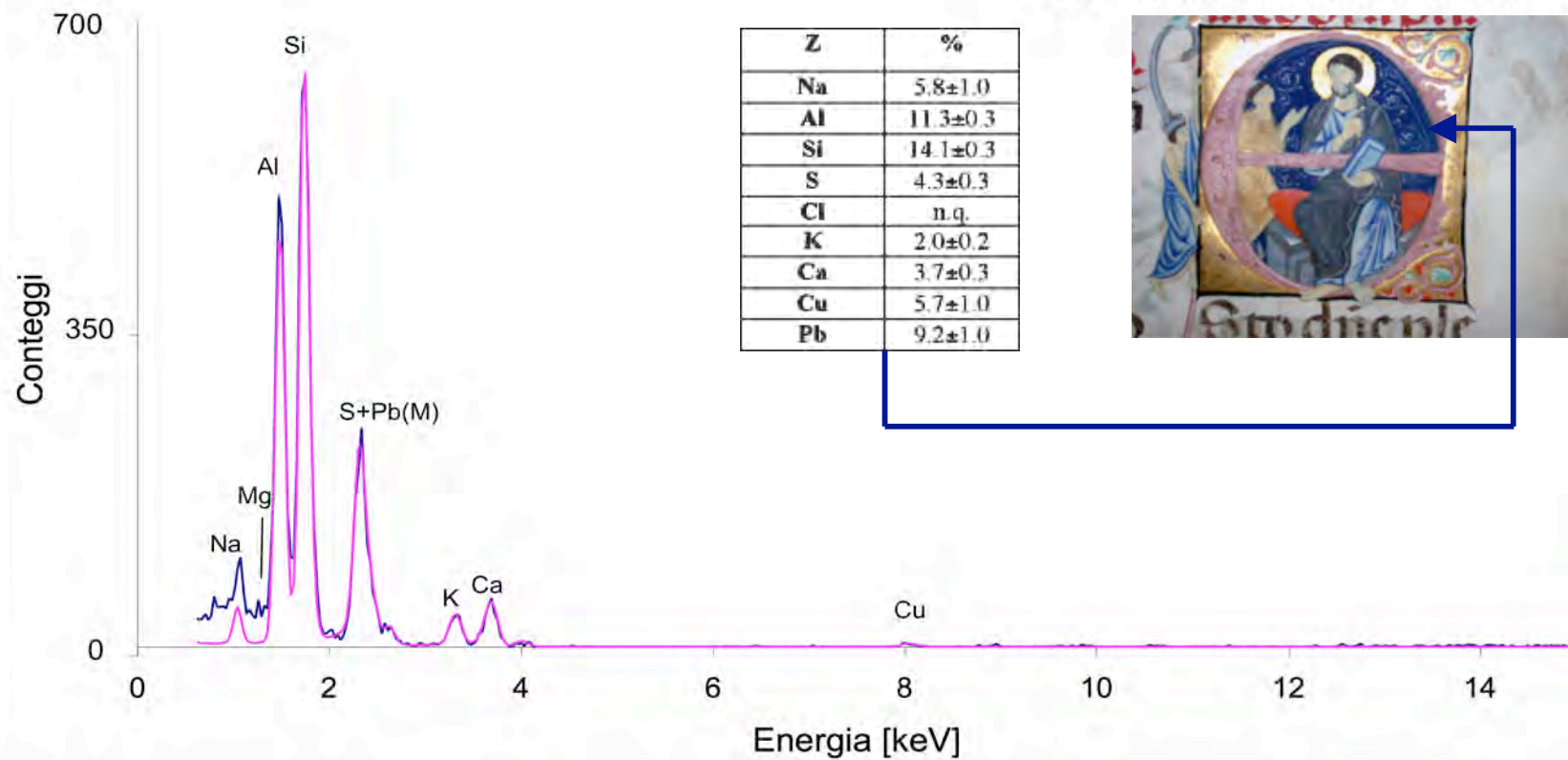




in alto spettro PIXE- α ;
in basso spettro XRF



c.93v - Sfondo miniatura con Cristo



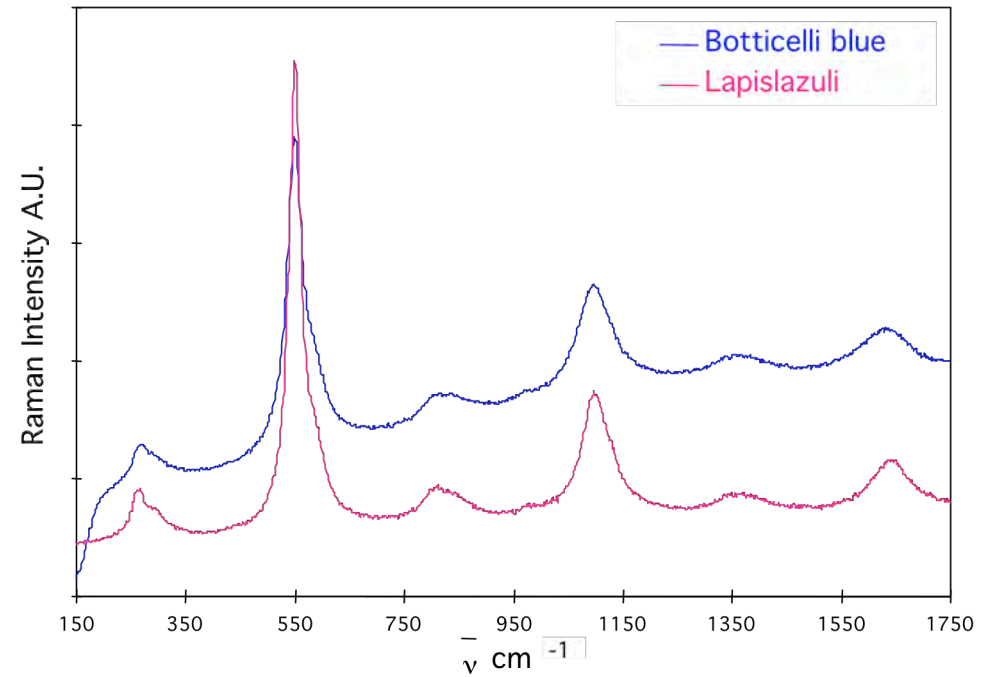
*Limiti di applicabilità
Raman+XRF+PIXE*

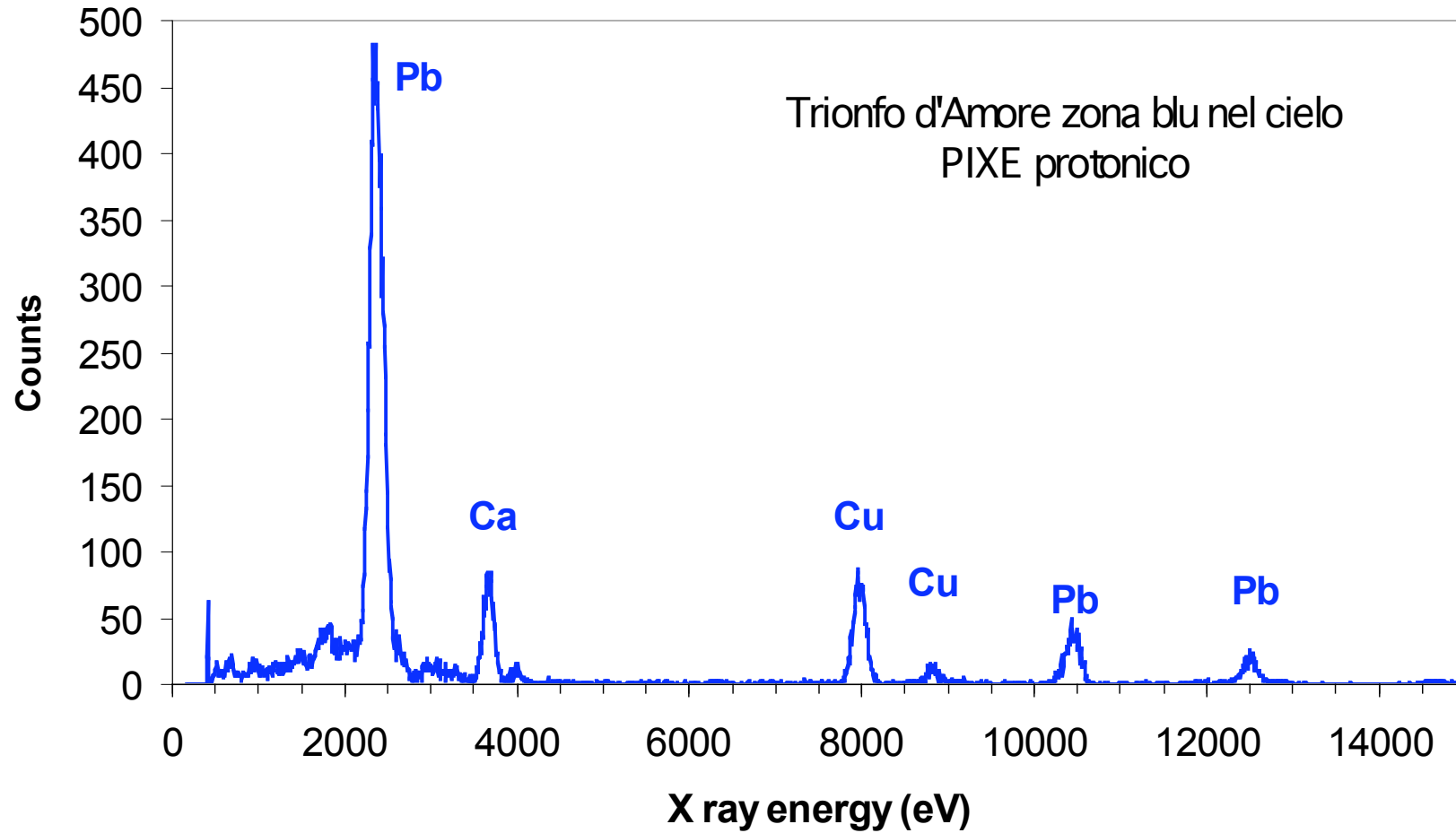


- Alcuni composti danno fluorescenza che contribuisce allo spettro Raman con un fondo molto elevato
- Composti organici non si vedono né in XRF né in PIXE
- Inesatta conoscenza della matrice oscura rende difficile la determinazione quantitativa in PIXE
- Spessore sottile rende XRF solo qualitativa
- Limiti di rilevabilità devono essere correttamente valutati

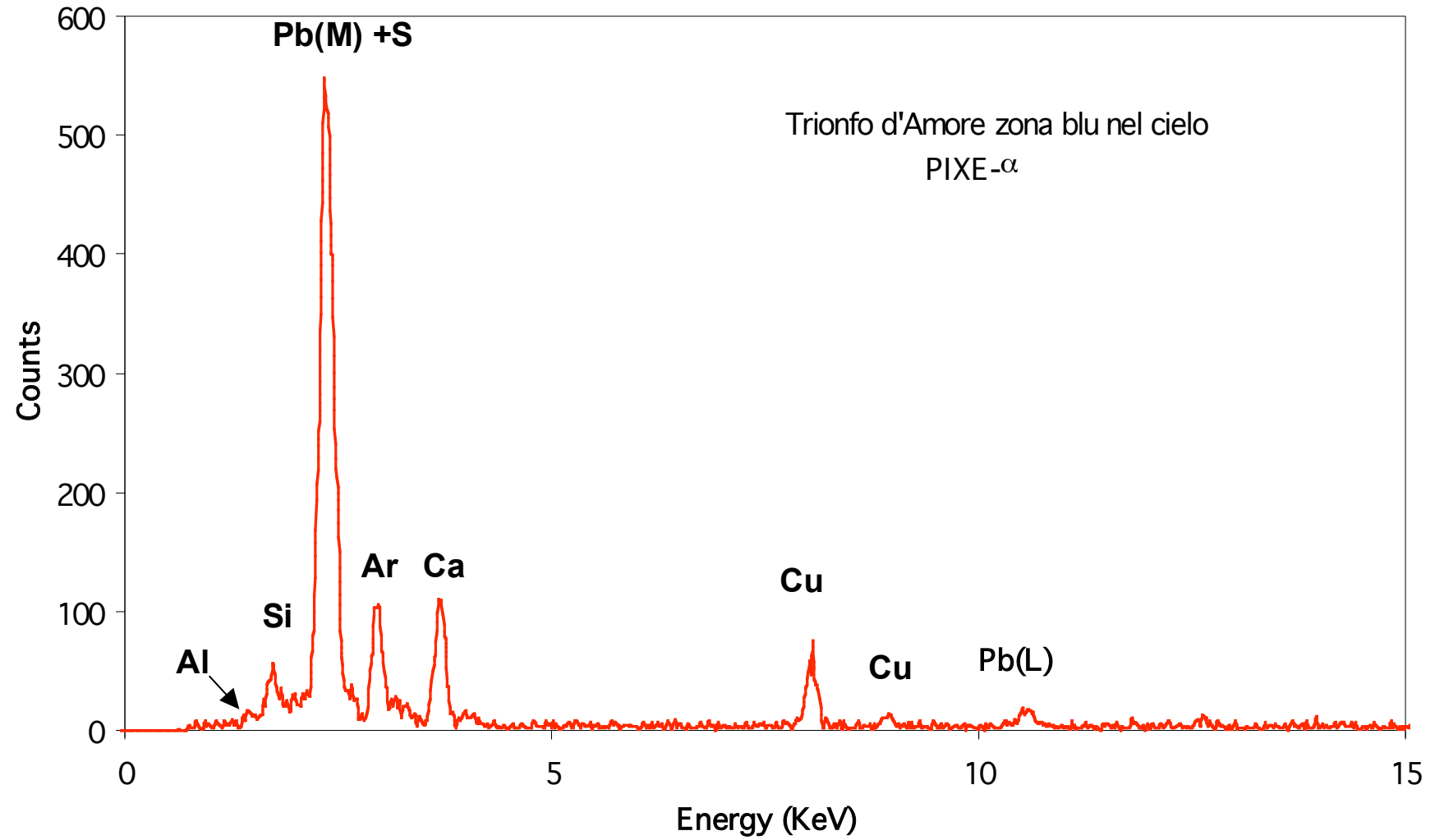


*"Trionfo d'amore" attribuito a Botticelli
Pergamena miniata datata 1485-1500*





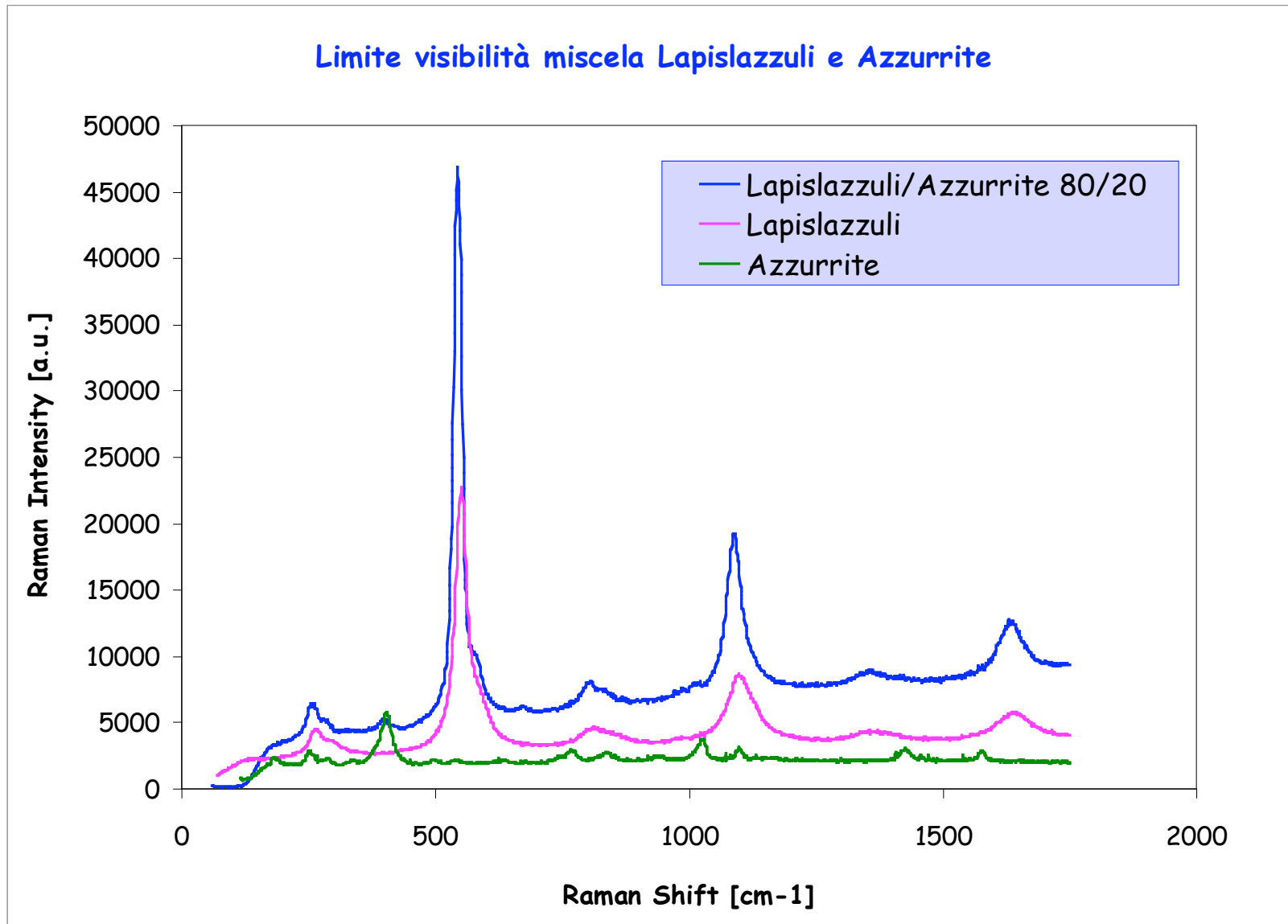




LNS-CT, INFN



Limite visibilità miscela Lapislazzuli e Azzurrite





RGB

animant
§.19. Hic anima
torzicos dive
Philosophi
cum homin
se limitant

UV

animant
§.19. Hic anima
torzicos dive
Philosophi
cum homin
se limitant

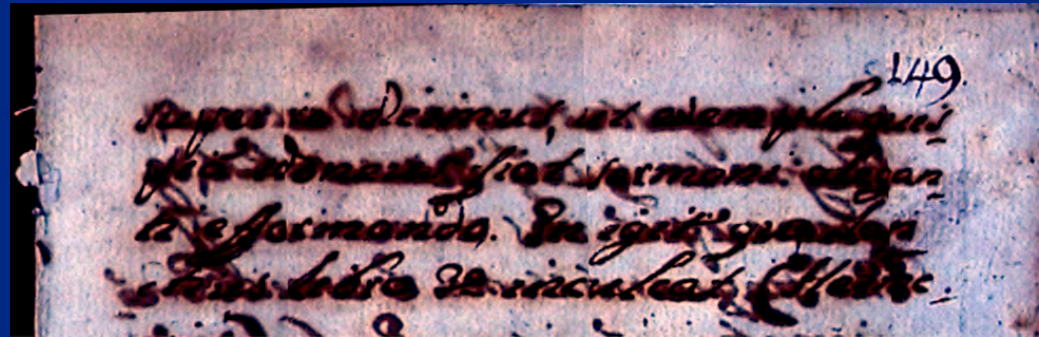
animant
§.19. Hic anima
torzicos dive
Philosophi
cum homin
se limitant

IR

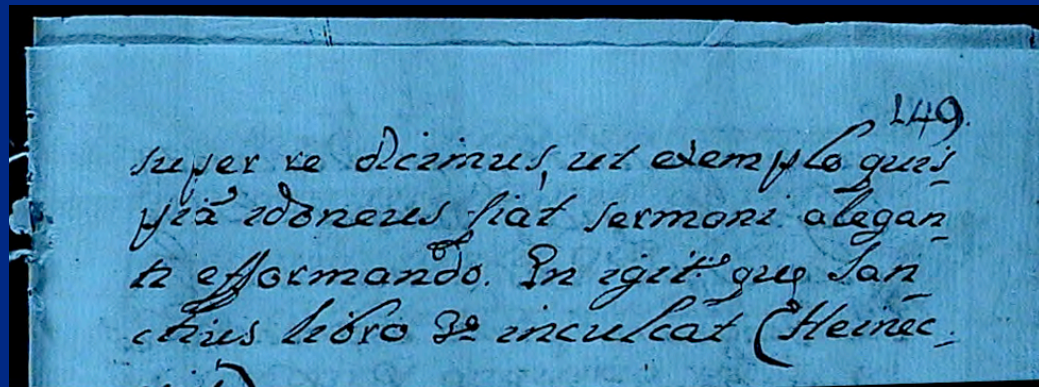
**Tecniche
multispettrali**



UV



IR



Tecniche
multispettrali