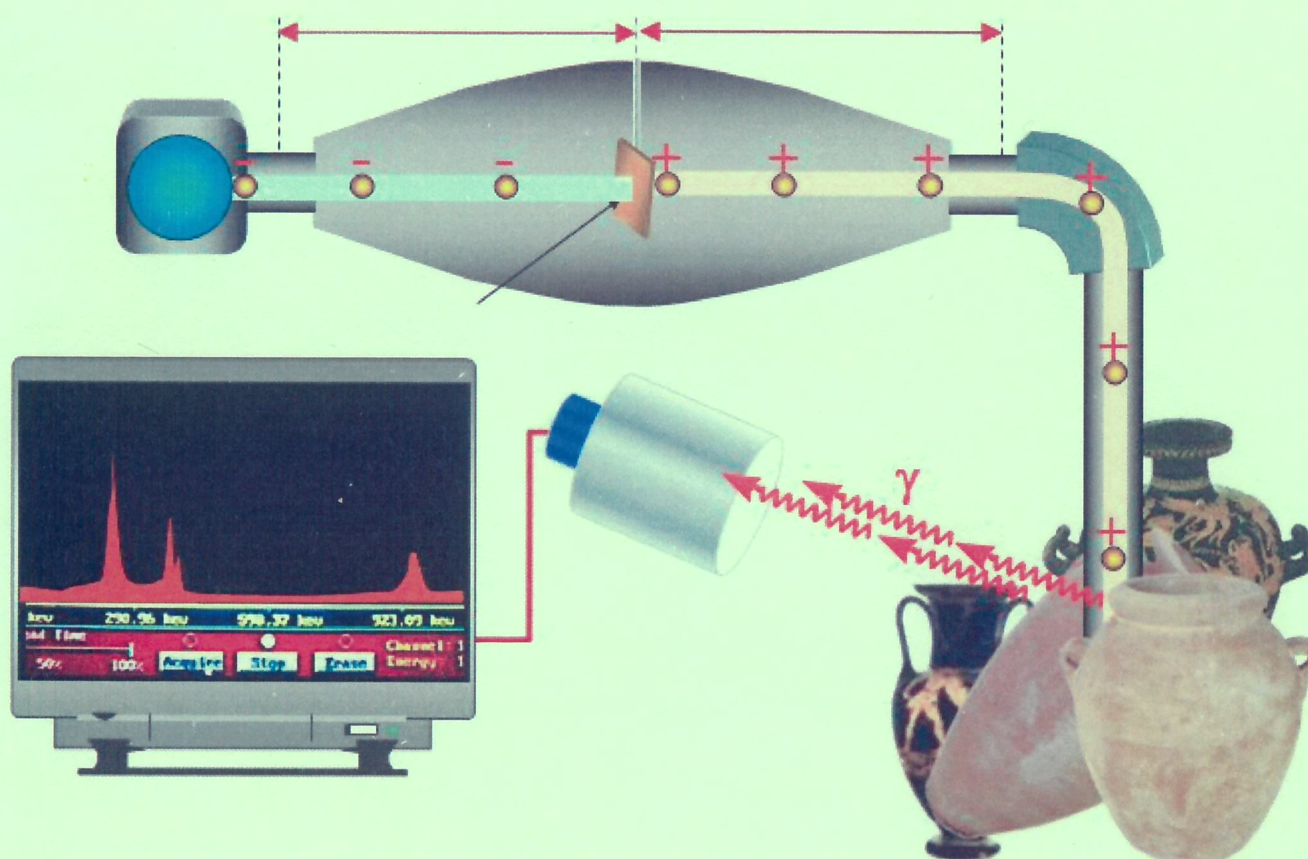


TECNICHE FISICHE PER I BENI CULTURALI

N. BONASIA, G. MOSCHINI
UNIVERSITÀ DI PADOVA

C. BUOSO, D. CECCATO, M. DE POLI, D. ZAFIROPOULOS
LABORATORI NAZIONALI DI LEGNARO DELL'INFN



INDICE

Campo elettrico e magnetico	3
Onde elettromagnetiche	15
Spettro elettromagnetico	20
Sorgenti di luce	41
Rivelatori	49
Interazione luce-materia	55
Colore dei corpi	60
Livelli energetici di una molecola	68
Spettri di assorbimento/emissione	79
Tecniche spettroscopiche	88
Tecnica Raman	99
Analisi multispettrale	117
Energia di legame degli elettroni	147
Fluorescenza X	156
Metodo sperimentale	166
Sorgenti di eccitazione	173
Esempi di analisi	200



1

TRA LE METODOLOGIE FISICHE FINALIZZATE ALLO STUDIO DEI MATERIALI E, IN PARTICOLARE, DELLE OPERE D'ARTE, VI E' L'UTILIZZO DI ONDE ELETTROMAGNETICHE, CIOE' OSCILLAZIONI DI CAMPI ELETTRICI E MAGNETICI AD ALTA FREQUENZA CHE SI PROPAGANO, NEL VUOTO O IN ARIA, CON LA VELOCITA' DELLA LUCE.

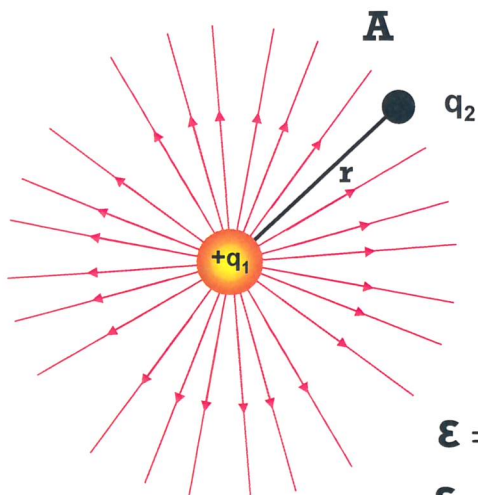
DI SEGUITO APPROFONDIREMO QUESTI ASPETTI.

2

CAMPO ELETTRICO

3

FORZA ELETTRICA DI COULOMB



$$F = \pm K \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$K = 9.0 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$$

$$F = \pm \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

ϵ = costante dielettrica del mezzo

ϵ_0 = costante dielettrica del vuoto

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N m}^2$$

$$K_e = \epsilon_0/\epsilon = \text{COSTANTE DIELETTRICA RELATIVA}$$

4

Un corpo carico elettricamente produce in *tutto* lo spazio circostante una nuova situazione fisica : se introduciamo un'altra carica elettrica, questa risente l'effetto di una forza (la forza elettrica di Coulomb) che segue la legge di Coulomb, cioè essa è direttamente proporzionale al prodotto delle due cariche e inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza. Questo nuovo stato di cose è quello che chiamiamo campo elettrico, che è un campo vettoriale di forze.

5

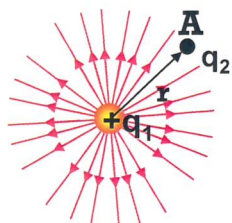
CAMPO ELETTRICO DI INTENSITA' E

E' la regione dello spazio dove una carica q_2 risente di forze da parte ad esempio della carica q_1 . L'intensità del campo elettrico in un suo punto è data da

$$\vec{E} = \vec{F} / q$$

dove F è la forza che agisce sulla carica q messa in quel punto

E viene misurato in N/C.



CAMPO ELETTRICO GENERATO DA CARICHE PUNTIFORMI O SFERICHE

CAMPI RADIALI

La carica puntiforme q_1 genera il campo elettrico, mentre la carica puntiforme q_2 è utilizzata per misurarne l'intensità.

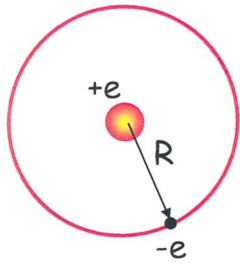
Nel punto A l'intensità del campo elettrico è data da $\vec{E} = \vec{F} / q_2$

$$E = \frac{k(q_1 \cdot q_2) / r^2}{q_2} = k \frac{q_1}{r^2}$$

6

ESEMPIO

Calcolo della forza tra protone ed elettrone nell'atomo di idrogeno.



$$R = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad K = 9 \cdot 10^9 \text{ SI}$$

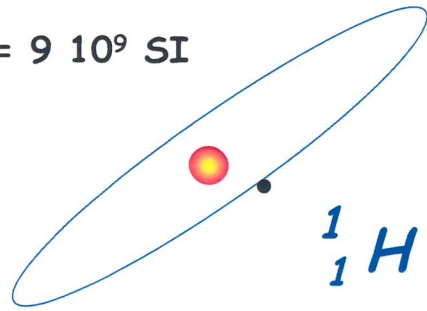
$$F = K \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$K = 9,0 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$$

$$q_1 = q_2 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = (9 \cdot 10^9)(1,6 \cdot 10^{-19})(1,6 \cdot 10^{-19})/(0,53 \cdot 10^{-10})^2 \text{ N}$$

$$F = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ N}$$



7

CAMPO MAGNETICO

8

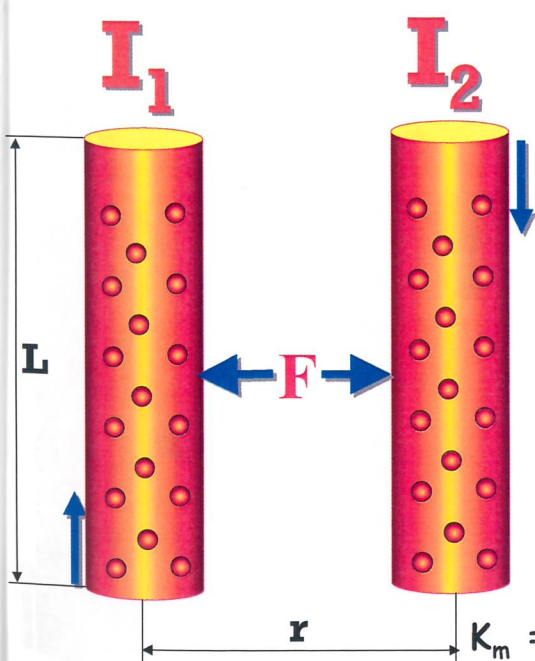
CAMPO MAGNETICO

Un campo magnetico è una regione di spazio estesa intorno ad un oggetto percorso da *corrente elettrica* (detto *sorgente del campo*), nella quale si manifestano forze su altri oggetti percorsi da *corrente elettrica*. Il campo magnetico può essere descritto mediante un vettore \underline{B} , detto *induzione magnetica*, riconducibile alla forza che in ogni punto della regione di spazio si manifesta su una corrente che venga posta in quel punto; l'intensità dell'induzione magnetica si misura in tesla (T).

9

FORZA MAGNETICA TRA DUE FILI PERCORSI DA CORRENTE ELETTRICA

TRA DUE FILI METALLICI PERCORSI DA CORRENTE ELETTRICA VI SONO FORZE CHE, A SECONDA DEL VERSO DELLA CORRENTE, SONO ATTRATTIVE O REPULSIVE



$$I = \frac{q}{t}$$

I si misura in Ampere

$$F = \frac{\mu}{2\pi} \left(I_1 \cdot I_2 \frac{L}{r} \right)$$

μ E' LA PERMEABILITA' MAGNETICA DEL MEZZO IN CUI SONO IMMERSI I FILI

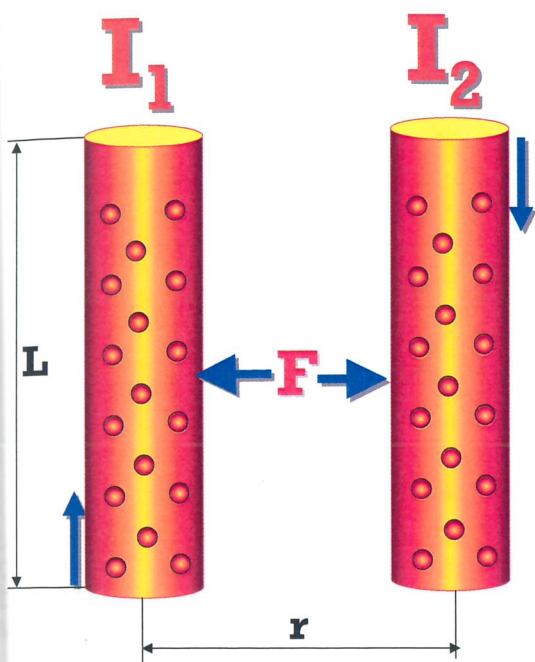
μ_0 E' LA PERMEABILITA' MAGNETICA DEL VUOTO ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m)

$K_m = \mu/\mu_0 =$ PERMEABILITA' MAGNETICA RELATIVA

10

INDUZIONE MAGNETICA E CAMPO MAGNETICO

CONSIDERIAMO DUE CONDUTTORI PARALLELI PERCORSI RISPETTIVAMENTE DALLE CORRENTI I_1 E I_2 E IMMERSI IN UN MEZZO DI PERMEABILITA' MAGNETICA μ



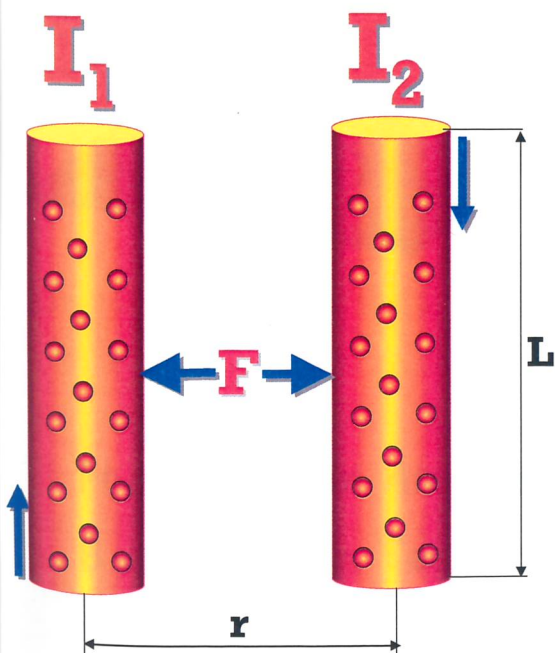
$$F = \frac{\mu}{2\pi} \left(I_1 \cdot I_2 \frac{L}{r} \right)$$

IL FILO CONDUTTORE PERCORSO DALLA CORRENTE I_1 E' IMMERSO NEL CAMPO MAGNETICO GENERATO DALLA CORRENTE ELETTRICA I_2 ; VICEVERSA LA CORRENTE I_2 SPERIMENTA IL CAMPO MAGNETICO GENERATO DALLA CORRENTE I_1

11

INDUZIONE MAGNETICA E CAMPO MAGNETICO

L'ESPERIENZA DIMOSTRA CHE LA FORZA ESERCITATA DALLA CORRENTE I_1 SULLA CORRENTE I_2 E' DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA CORRENTE I_2 E ALLA LUNGHEZZA L DEL CONDUTTORE PERCORSO DALLA CORRENTE I_2 IMMERSO NEL CAMPO MAGNETICO PRODOTTO DALLA CORRENTE I_1 :



$$F = B \cdot I_2 \cdot L$$

CONFRONTANDO CON

$$F = \frac{\mu}{2\pi} \left(I_1 \cdot I_2 \frac{L}{r} \right)$$

$$B = \frac{\mu}{2\pi} \cdot \frac{I_1}{r}$$

B RAPPRESENTA IL MODULO DEL VETTORE INDUZIONE MAGNETICA CREATA ALLA DISTANZA r DA UN FILO PERCORSO DALLA CORRENTE I_1

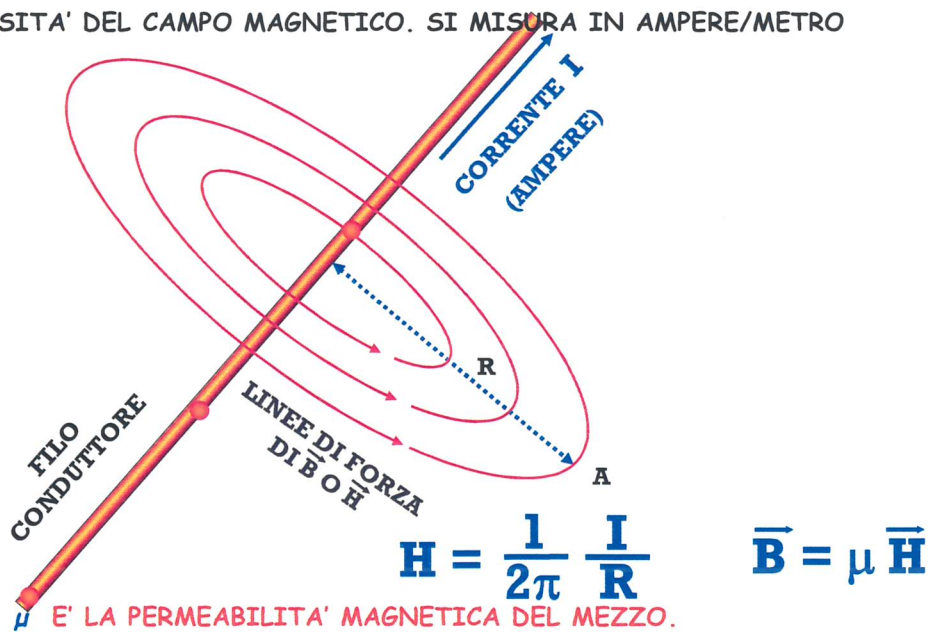
12

INDUZIONE MAGNETICA E CAMPO MAGNETICO

→
B
→
H

VETTORE INDUZIONE MAGNETICA SI MISURA IN GAUSS O TESLA (1 TESLA = 10⁴ GAUSS)

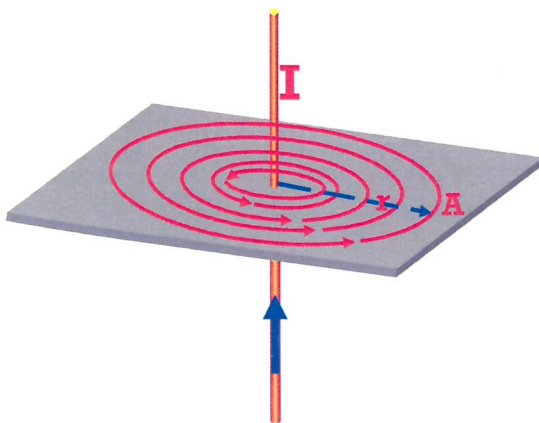
VETTORE INTENSITA' DEL CAMPO MAGNETICO. SI MISURA IN AMPERE/METRO



L'INTENSITA' DEL CAMPO MAGNETICO NEL PUNTO A PRODOTTO DA UN FILO PERCORSO DALLA CORRENTE DI I AMPERE E' DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALL' INTENSITA' DELLA CORRENTE E INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA DISTANZA R DEL PUNTO DAL FILO. H SI MISURA PERTANTO IN AMPERE/METRO.

13

CAMPO MAGNETICO H E INDUZIONE MAGNETICA B



$$\mathbf{H} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mathbf{I}}{R}$$

$$\mathbf{\bar{B}} = \mu \mathbf{\bar{H}}$$

H misurato in Ampere/metro (A/m)

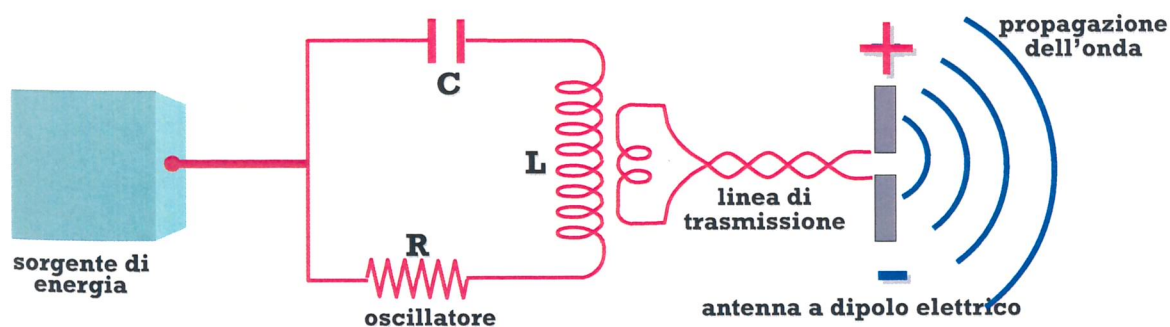
B misurato in Tesla o Gauss (1 Tesla = 10⁴ Gauss)

14

ONDE ELETTROMAGNETICHE

15

COME SI GENERA UN'ONDA ELETTROMAGNETICA

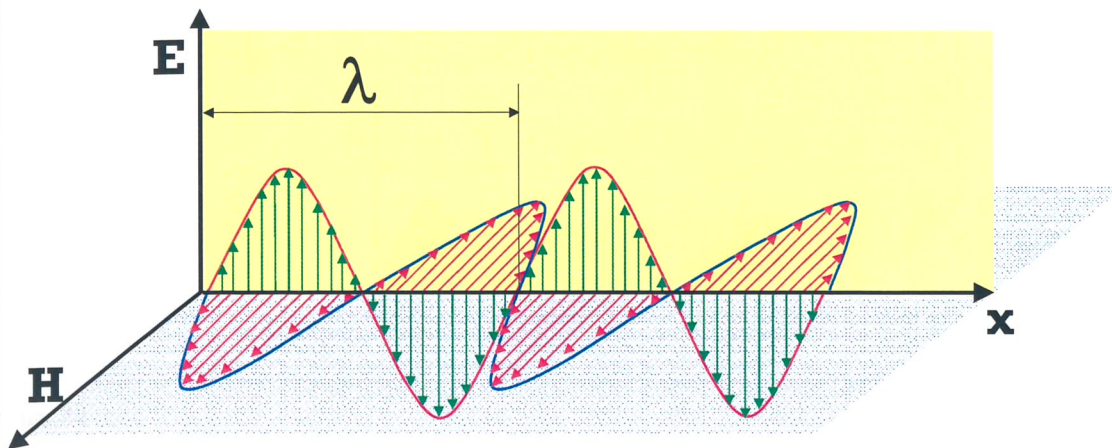


Una corrente alternata che si propaga lungo un conduttore (antenna) provoca nello spazio circostante un campo magnetico alternato il quale induce un campo elettrico alternato che a sua volta provoca di nuovo un campo magnetico alternato e così di seguito. Queste successive concatenazioni generano nello spazio attorno al conduttore un campo elettromagnetico.

16

LUNGHEZZA D'ONDA DELL'OSCILLAZIONE

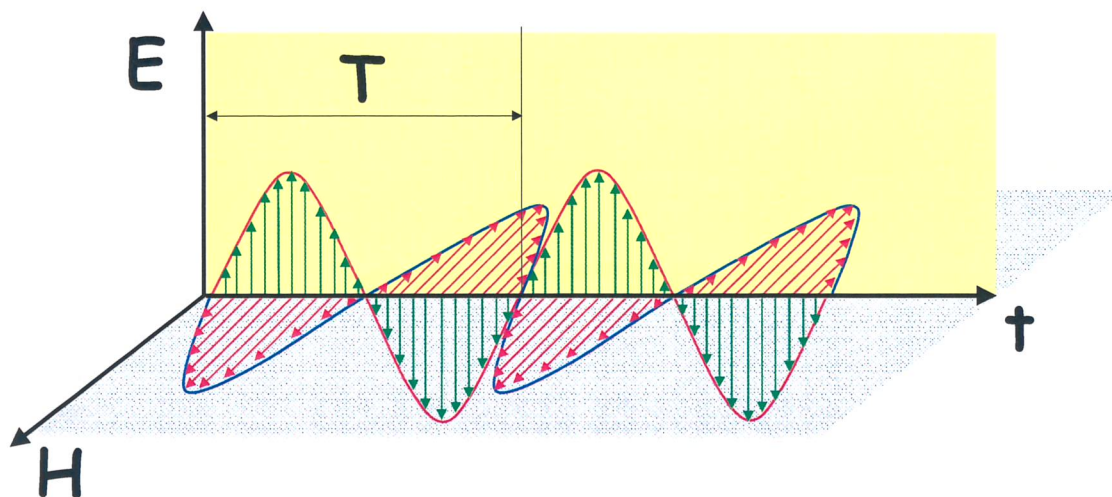
Propagazione di un'onda nella direzione **X**



λ rappresenta la lunghezza di una oscillazione completa misurata in metri

17

PERIODO E FREQUENZA DELL'OSCILLAZIONE



T rappresenta la durata temporale di una oscillazione completa misurata in secondi

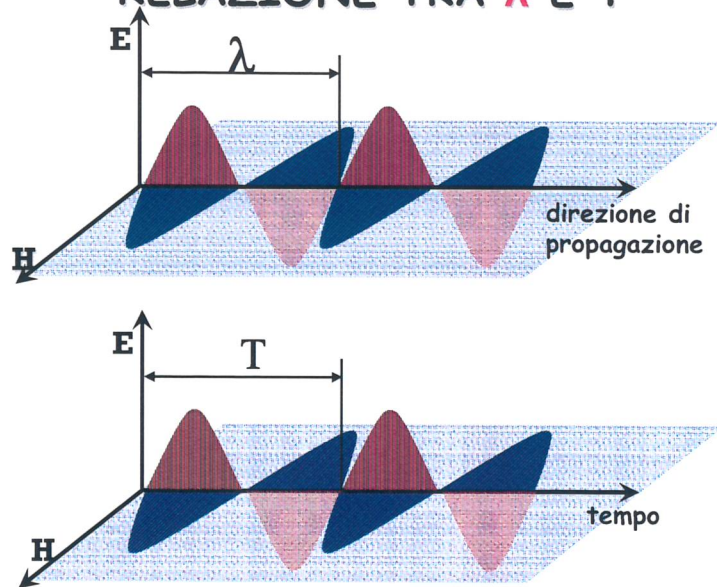
$\frac{1}{T} = f$ = numero di oscillazioni complete in un secondo = **frequenza dell'oscillazione**

La frequenza si misura in Hertz (Hz)

Multipli: KHz (mille Hz) ; MHz (1 milione di Hz) ; GHz (1 miliardo di Hz)

18

RELAZIONE TRA λ E T



In un tempo pari al periodo T l'onda percorre uno spazio pari a λ , pertanto con una velocità di propagazione V

$$\lambda / T = V$$

ovvero

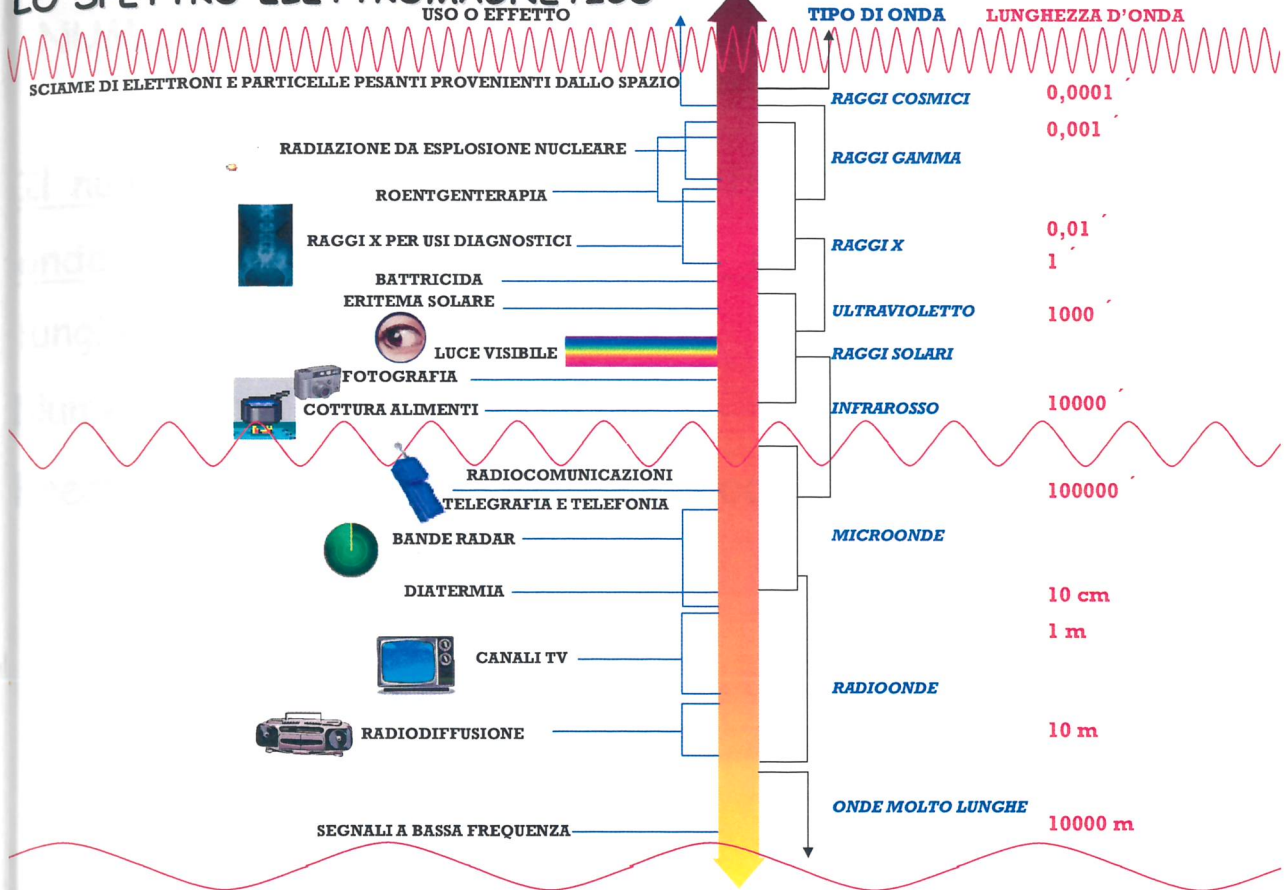
$$\lambda \cdot 1/T = \lambda \cdot f = V$$

$\lambda \cdot f = V$ è la relazione generale che correla lunghezza d'onda, frequenza e velocità in un'onda elettromagnetica.

19

SPETTRO ELETTROMAGNETICO

LO SPETTRO ELETTRMAGNETICO



21

ONDE ELETTRMAGNETICHE E LORO UTILIZZO



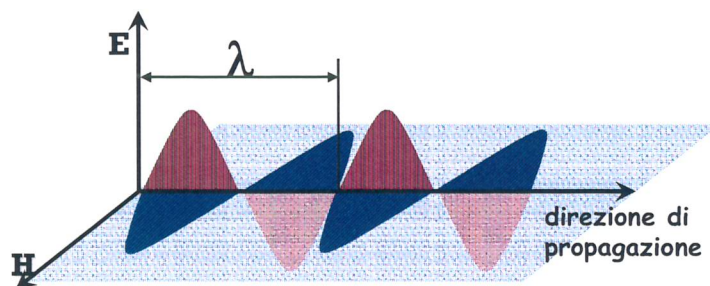
22

NUMERO D'ONDA DI UN'ONDA ELETTROMAGNETICA

Il numero d'onda (ν), (cm^{-1}) è definito come il numero di onde (lunghezze d'onda) in un cm. E' l'inverso della lunghezza d'onda

Numero d'onda: ($\bar{\nu} = 1/\lambda$ in cm^{-1})

Frequenza = Numero d'onda \times c (velocità della luce)



23

ENERGIA DI UN'ONDA ELETTROMAGNETICA

L'ENERGIA TRASPORTATA DA UN'ONDA ELETTROMAGNETICA E' DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA FREQUENZA f DI OSCILLAZIONE DEL CAMPO ELETTRICO E DI QUELLO MAGNETICO.

Energia di un'onda elettromagnetica = $h \cdot f$

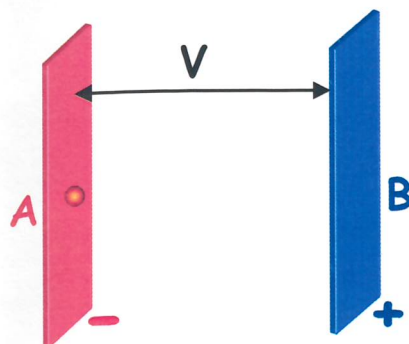
h = costante universale = $6,625 \cdot 10^{-34}$ Js

f = frequenza di oscillazione

LA QUANTITA' **$h \cdot f$** E' COMUNEMENTE CHIAMATA **FOTONE**

24

UNITA' DI MISURA DELL'ENERGIA : ELETTRONVOLT



DI NORMA, L'ENERGIA E' MISURATA IN
JOULE

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

QUANDO UN ELETTRONE ATTRAVERSA LA DIFFERENZA DI POTENZIALE DI 1 VOLT SI DICE CHE L'ELETTRONE HA ACQUISTATO UNA ENERGIA DI 1 ELETTRON VOLT (eV)

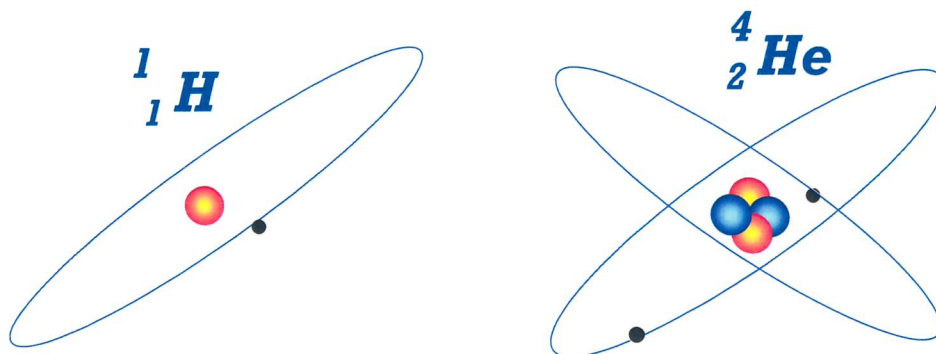
MULTPLI

V = MILLE VOLT	→	ENERGIA = 1 KeV (MILLE eV)
V = UN MILIONE DI VOLT	→	ENERGIA = 1 MeV (UN MILIONE DI eV)
V = UN MILIARDO DI VOLT	→	ENERGIA = 1 GeV (UN MILIARDO DI eV)

25

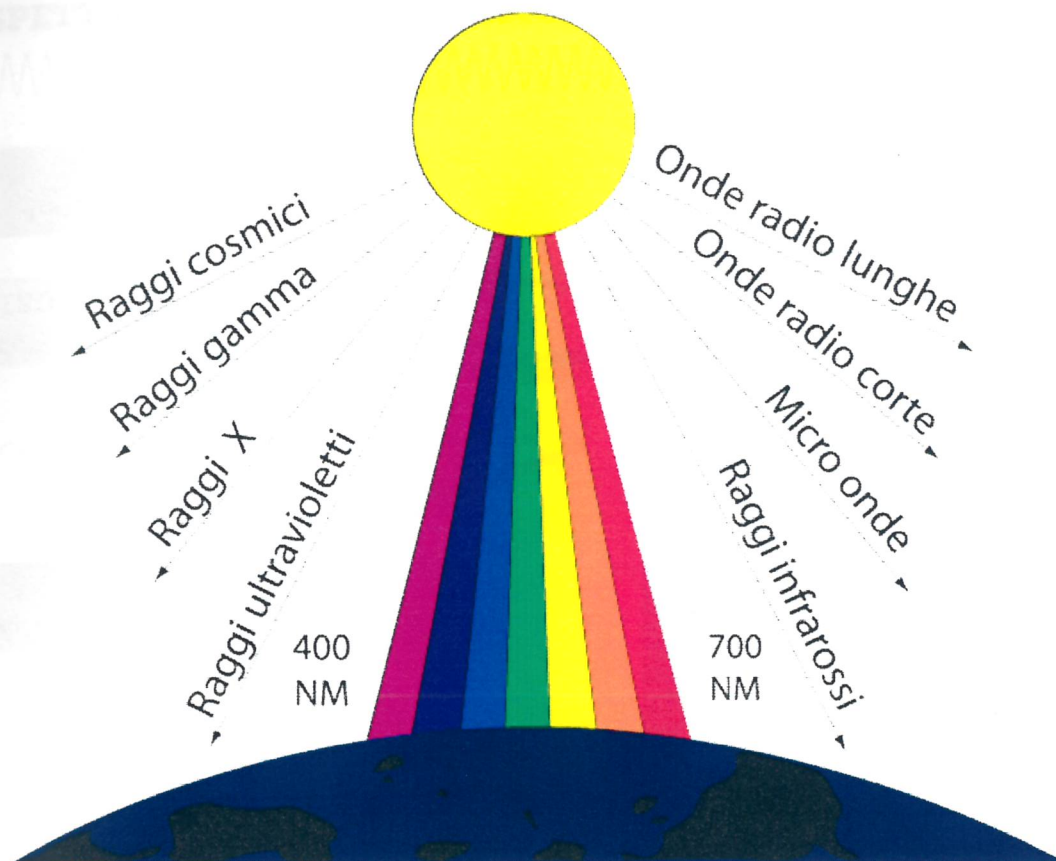
ONDE ELETTROMAGNETICHE IONIZZANTI E NON IONIZZANTI

UN'ONDA ELETTROMAGNETICA E' DETTA IONIZZANTE QUANDO E' IN GRADO DI PRODURRE PROCESSI DI IONIZZAZIONE, CIOE' TOGLIERE ELETTRONI, NEGLI ATOMI E MOLECOLE DELLA MATERIA



PER DEFINIZIONE UN'ONDA ELETTROMAGNETICA E' IONIZZANTE QUANDO LA SUA ENERGIA E E' MAGGIORE DI 12 eV OVVERO LA SUA LUNGHEZZA D'ONDA λ E' MINORE DI 100 nm

26



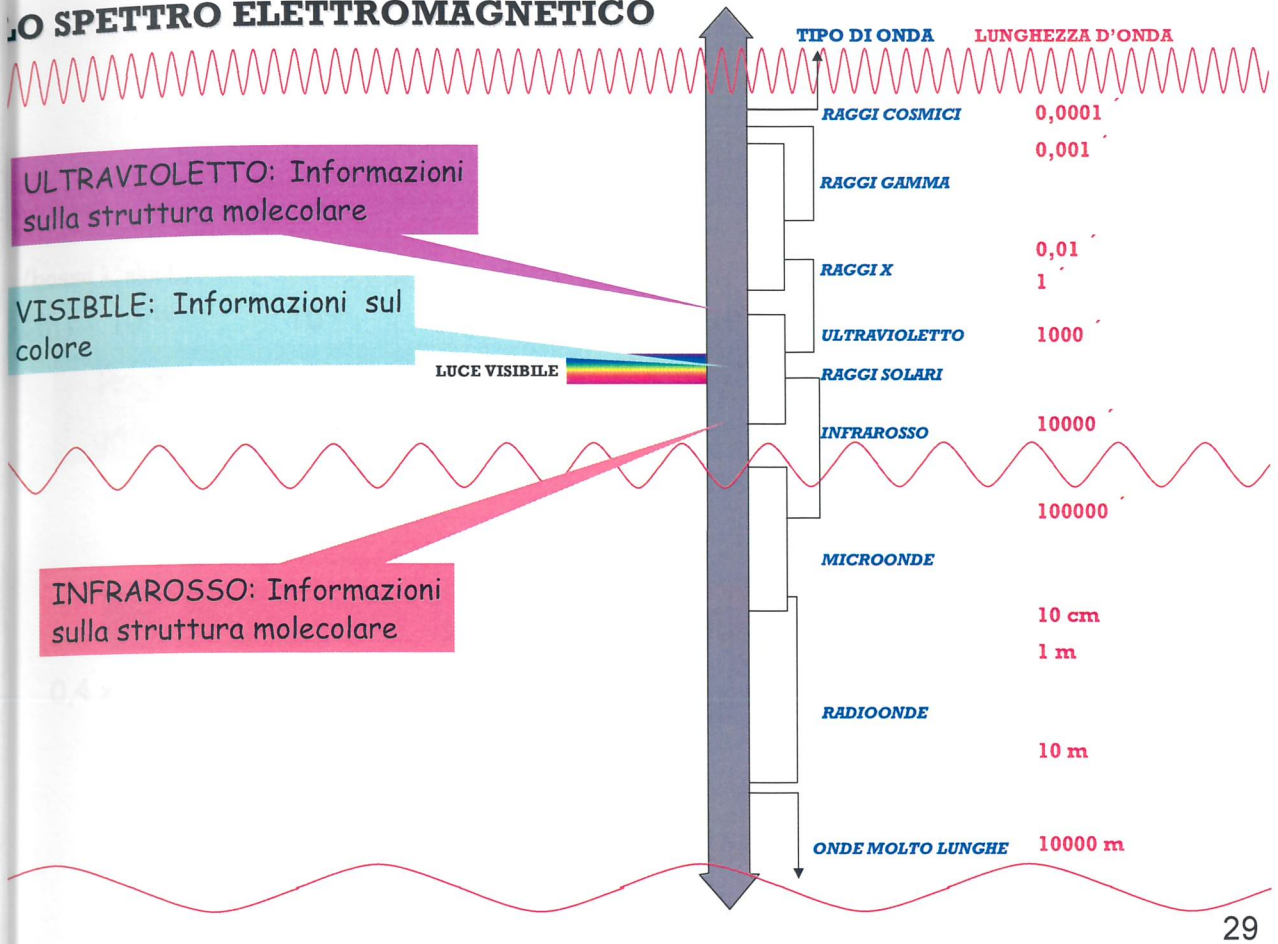
27

ENERGIA ASSOCIATA ALLE ONDE ELETTROMAGNETICHE

TIPO DI RADIAZIONE	FREQUENZA (Hz)	LUNGHEZZA D'ONDA (m)	ENERGIA DI UN FOTONE (eV)
UHF TV	$7(10^8)$	0,43	$2,88(10^{-6})$
Telefonia cellulare	$9(10^8)$	0,33	$3,7(10^{-6})$
Microonde radar	10^{10}	$3(10^{-2})$	$4,12(10^{-5})$
Onde millimetriche	$3(10^{11})$	$1(10^{-3})$	$1,24(10^{-3})$
Luce visibile	$6(10^{14})$	$5(10^{-7})$	2,47
Ionizzante UV	10^{16}	$3(10^{-8})$	41,2
Raggi X molli	10^{18}	$3(10^{-10})$	4120
Raggi X penetranti	10^{20}	$3(10^{-12})$	$4,12(10^5)$

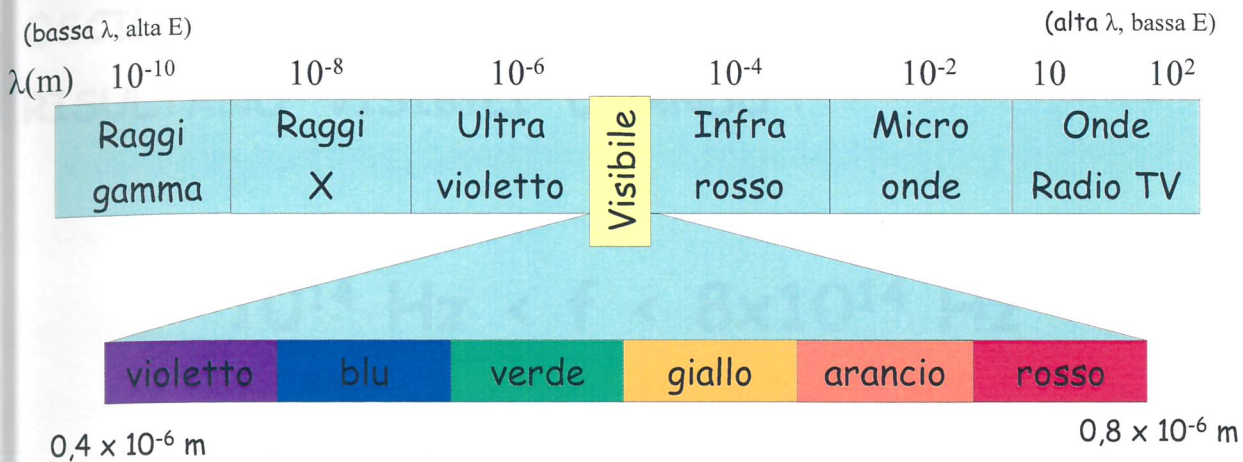
28

LO SPETTRO ELETTROMAGNETICO



SPETTRO ELETTROMAGNETICO:

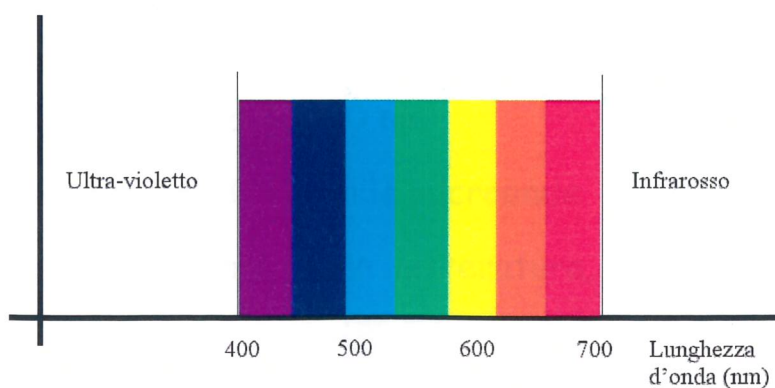
- 1) INFRAROSSO
- 2) VISIBILE
- 3) ULTRAVIOLETTO



31

LUCE VISIBILE

La luce visibile è costituita da onde elettromagnetiche con una lunghezza d'onda λ compresa tra i 400 e i 750 nm (nanometri, miliardesimi di metro). Tra questi due valori sono comprese le emissioni luminose che generano il viola fino, attraverso tutti gli altri colori (blu, ciano, verde, giallo, arancio...), al rosso. Prima del viola ($\lambda < 400 \text{ nm}$) abbiamo l'ultravioletto, mentre oltre il rosso ($\lambda > 750 \text{ nm}$) abbiamo l'infrarosso. Il nostro occhio non è sensibile a queste lunghezze d'onda. Esistono tuttavia speciali pellicole fotografiche e rivelatori elettronici che possono registrare queste emissioni.



32

RADIAZIONE LUMINOSA (vis)

LE ONDE LUMINOSE SONO DOVUTE A OSCILLAZIONI DI CAMPI ELETTRICI E MAGNETICI. RISULTANO "VISIBILI" QUANDO :

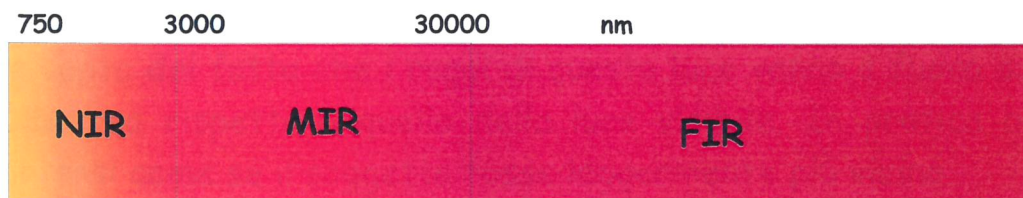
$$10^{14} \text{ Hz} < f < 8 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$0,4 \text{ } \mu\text{m} < \lambda < 0,75 \text{ } \mu\text{m}$$

$$400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$$

33

RADIAZIONE INFRAROSSA (IR)



l'infrarosso occupa una grande parte dello spettro elettromagnetico che, come ordine di grandezza, va da 750 nm a 400000 nm circa ed è suddiviso in:

IR vicino (NIR), da 750 a 3000 nm

IR medio (MIR), da 3000 a 30000 nm

IR lontano (FIR), da 30000 fino alle microonde

N.B. C'è disparità di valori, nella letteratura, sulla ampiezza delle varie componenti spettrali.

34

RADIAZIONE INFRAROSSA (IR)

La luce infrarossa presenta caratteristiche interessanti. E' in grado, ad esempio, di penetrare la foschia in misura maggiore rispetto alla luce visibile; viene riflessa dagli oggetti in modo non diverso da quello che conosciamo per la luce. I raggi del sole sono molto ricchi di radiazioni infrarosse.

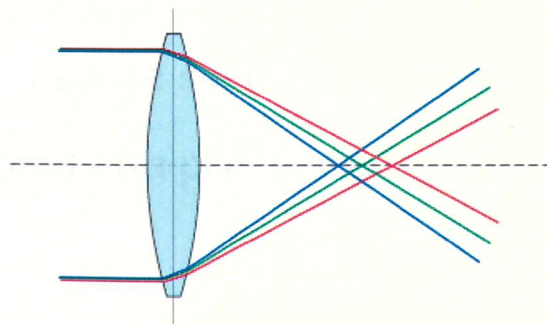
Le sorgenti luminose generalmente impiegate per le riprese ad infrarosso sono ad incandescenza, alogene o flash che contengono raggi infrarossi. Una sorgente di infrarosso che interessa i fotografi è costituita dai lampeggiatori elettronici.

35

RADIAZIONE INFRAROSSA (IR)

Nelle riprese fotografiche con pellicola all'infrarosso è necessario tenere conto del fatto che i raggi di questa luce vanno a fuoco su di un piano diverso rispetto a quello della luce visibile. In pratica bisogna comportarsi come se il soggetto fosse leggermente più vicino.

Infatti quando un raggio di luce bianca attraversa una lente e' soggetto ad un fenomeno chiamato aberrazione cromatica che produce una deviazione del raggio di luce in modo diverso a seconda del suo colore. Se ad esempio il verde è messo a fuoco sul piano della lastra, avremo il blu a fuoco su un piano più vicino alla lente e il rosso su un piano più distante.



36

FOTOGRAFIA ALL'INFRAROSSO

Se si vuole fare della vera fotografia all'infrarosso è necessario filtrare la luce che passa attraverso l'obiettivo. Tutte le pellicole sono infatti sensibili al blu (oltre che al rosso e all'infrarosso) e dobbiamo quindi poter bloccare la luce della lunghezza d'onda che non desideriamo registrare.

37

RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA (UV)

La radiazione ultravioletta (UV o raggi ultravioletti) è una radiazione elettromagnetica con una lunghezza d'onda inferiore alla luce visibile, ma maggiore dei raggi X. Il nome significa "oltre il violetto" perché il violetto è il colore visibile con la lunghezza d'onda più corta.

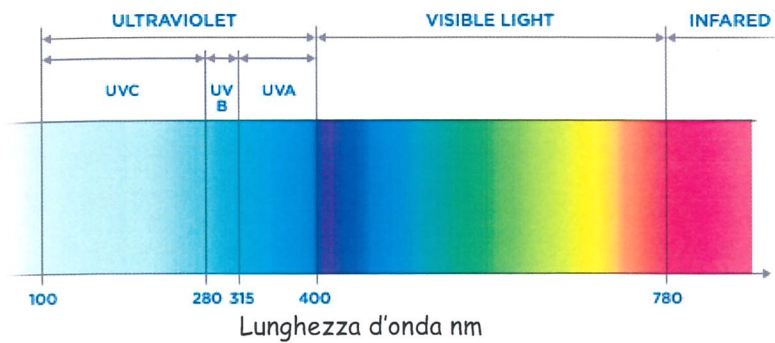
Il Sole emette anche luce UV.

Le lampade maggiormente impiegate sono:

- I bulbi a vapori di mercurio ad alta pressione
- I tubi ad emissione U.V.

38

RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA (UV)



Lo spettro elettromagnetico delle radiazioni ultraviolette, è diviso in quattro bande :

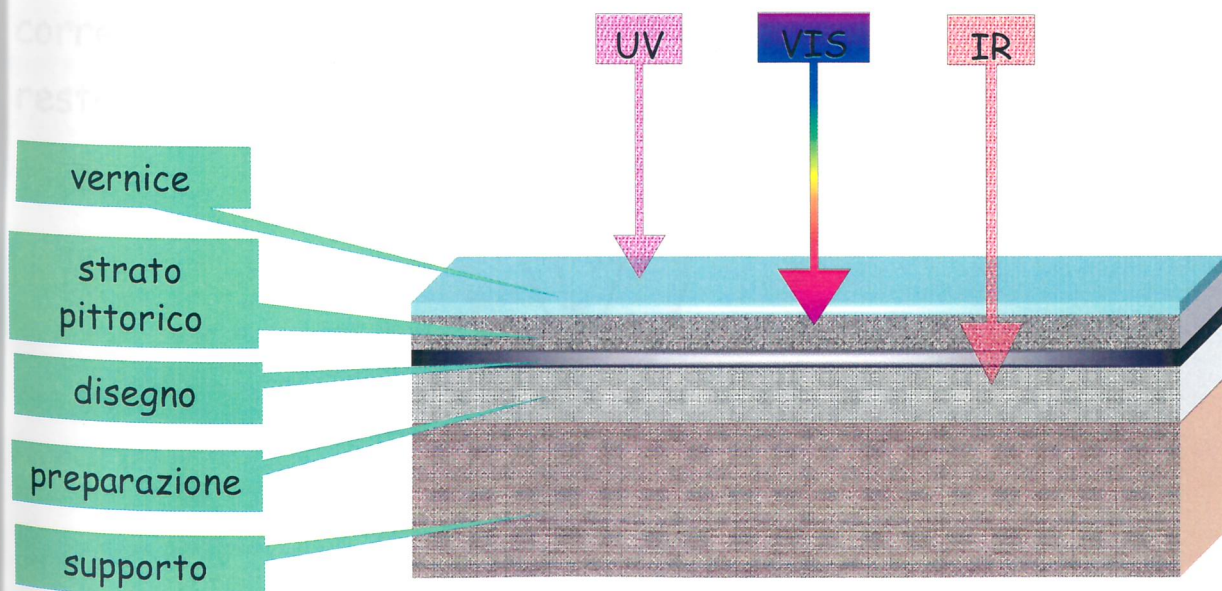
- UV vicino o ultravioletto A (320-400nm), induce fenomeni di fluorescenza visibile in molti materiali organici e inorganici
- UV medio o ultravioletto B (280-320nm)
- UV lontano o ultravioletto C (200-280nm), induce fotoluminescenza in molti minerali e gemme
- UV di vuoto (10-200nm)

N.B. C'è disparità di valori, nella letteratura, sulla ampiezza delle varie componenti spettrali.

39

RADIAZIONE (IR - vis - UV)

Queste radiazioni hanno una capacità di penetrazione nella materia , ad esempio un'opera d'arte, limitata, ma che aumenta con la lunghezza d'onda λ . La radiazione IR è in grado di penetrare per qualche millimetro sotto le superfici che colpisce rivelando quindi particolarità invisibili all'occhio.



40

La lamp
Al gas
xeno: p
3000 x
verso l

SORGENTI DI LUCE

41

LAMPADA AD INCANDESCENZA

È la classica "lampadina". E' una sorgente luminosa in cui la luce viene prodotta dal riscaldamento (fino a circa 2700 K) di un filamento di tungsteno attraverso cui passa la corrente elettrica. Genera al 90-95% calore e luce per il restante 10-5%.



LAMPADA A INCANDESCENZA

42

LAMPADA ALOGENA

La lampadina alogena è una particolare lampada ad incandescenza.

Al gas contenuto nel bulbo viene aggiunto iodio, kripton, e, a volte, xeno per permettere il riscaldamento del filamento fino a oltre 3000 K, in modo da aumentare l'efficienza luminosa e spostare verso l'alto la temperatura di colore, cioè la luce è più bianca.



43

LAMPADA A SCARICA

La lampada a scarica è un tipo di lampadina basata sull'emissione di radiazione elettromagnetica da parte di un plasma di gas ionizzato. La ionizzazione del gas è ottenuta per mezzo di una scarica elettrica (da cui il nome) attraverso il gas stesso.

È costituita da una ampolla o un tubo di vetro o quarzo contenente il gas e almeno due elettrodi tra cui avviene la scarica.

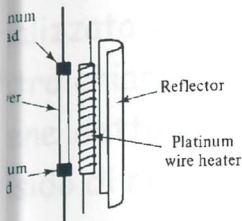
Il gas può anche essere il vapore di un elemento solido o liquido, per esempio mercurio o sodio.



44

SORGENTI PER MISURE DI ASSORBIMENTO IN IR

Le sorgenti IR comunemente utilizzate sono del tipo a incandescenza. Sono costituite da un solido inerte riscaldato elettricamente a T tra 1500-2000 K. La massima intensità radiante si ha intorno a $2 \mu\text{m}$ poi diminuisce rapidamente fino a circa l'1% del massimo a $\lambda > 15 \mu\text{m}$.

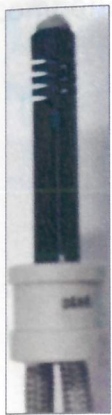


Filamento di Nernst. Cilindretto di materiale semiconduttore (ossidi di terre rare) lungo 20 mm e \varnothing 1-2 mm, alle cui estremità sono saldati dei conduttori di Pt per permettere il passaggio di corrente e il raggiungimento di T tra 1200 e 2200 K



Sorgenti a filo incandescente sono costituite da una spirale di Ni-Cr riscaldata elettricamente a 1100K. Producono radiazioni a intensità inferiore al filamento di Nernst e alla Globalar, ma sono più resistenti.

La sorgente Globalar è una candela di carburo di Si (\varnothing 5mm, lunga 50mm) riscaldata elettricamente a circa 1500 K. È necessario raffreddare i contatti elettrici per evitare la formazione di un arco. Lo spettro è simile a quello prodotto dal filamento di Nernst, ma ha una maggiore efficienza a $\lambda < 5 \mu\text{m}$.



45

LAMPADA FLUORESCENTE

La lampada fluorescente è un particolare tipo di lampada a scarica in cui l'emissione luminosa visibile è indiretta, ovvero non è emessa direttamente dal gas ionizzato, ma da un materiale fluorescente (da cui il nome).

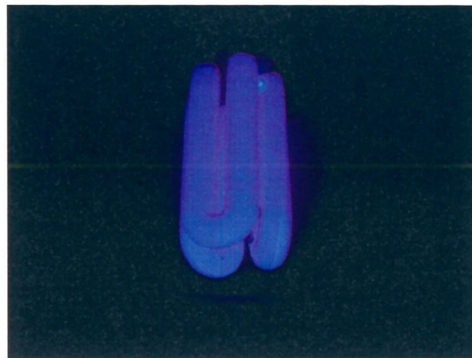
Spesso è chiamata lampada al neon, ma in realtà il suo funzionamento è dovuto alla presenza di vapori di mercurio e non al neon.



46

LAMPADA DI WOOD

La Lampada di Wood emette radiazioni elettromagnetiche prevalentemente nella gamma degli ultravioletti ed in misura trascurabile nel campo della luce visibile. In molti campi la Lampada di Wood è anche detta semplicemente "lampada UV". Una luce di Wood può essere realizzata con gli stessi processi di una lampada fluorescente in cui però il retro chiaro della lampada viene sostituito da un vetro scuro blu o viola che viene detto vetro di Wood e la cui colorazione si ottiene con l'impiego di ossido di nichel. Una lampada così realizzata ha la caratteristica di bloccare le componenti della luce con lunghezza superiore ai 400 nanometri.

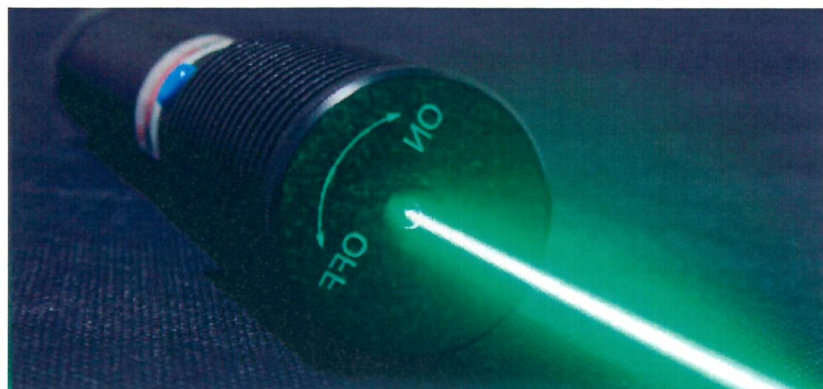


47

IL LASER

Laser è l'acronimo inglese di Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation, ovvero Amplificazione di Luce tramite Emissione stimolata di Radiazione.

Questa sigla indica un dispositivo in grado di emettere un fascio di luce coerente, monocromatica, in un ampio intervallo di lunghezze d'onda (IR, vis, UV) e concentrata in un raggio rettilineo molto collimato.



48

RIVELATORI

49

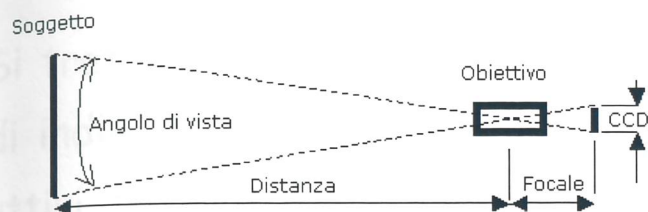
Mentre le pellicole fotografiche sono utilizzabili in un limitato intervallo di lunghezze d'onda, le camere digitali hanno una buona risposta spettrale nell'intervallo che va dall'ultravioletto al vicino infrarosso e consentono quindi di scegliere, mediante l'uso di filtri ottici, l'intervallo spettrale della luce emessa più adatto alla tecnica d'imaging da adottare.

E' inoltre possibile vedere in tempo reale l'immagine ottenuta direttamente su di uno schermo.

50

TELECAMERE A CCD

Il CCD (abbreviazione di Charge Coupled Device) è il sensore ottico della telecamera, cioè il componente che permette di trasformare l'immagine proveniente dall'obiettivo in un segnale elettrico e quindi in un segnale video.



chip CCD

Esso è composto da alcune centinaia di migliaia di microscopiche unità chiamate pixel ordinate su una precisa griglia che attribuisce a ciascuno una coordinata verticale ed una orizzontale.

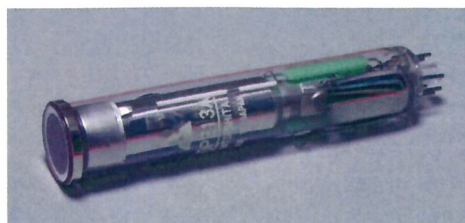
Ogni pixel è in grado di reagire alla luce che lo investe immagazzinando una certa carica elettrica.

La carica dei vari pixel viene letta in continuazione (con una cadenza variabile regolata dall'otturatore elettronico) da un circuito di processo del segnale, il quale si rende conto costantemente della quantità di luce che ha investito i vari pixel ed è in grado, su questa base, di ricreare un'immagine.

51

TELECAMERA CON TUBO VIDICON

Tubo vidicon; questo tipo di sensore permette la visione nell'infrarosso fino a lunghezze d'onda di circa $2 \mu\text{m}$ (infrarosso vicino). Il vidicon è un sensore il cui funzionamento si basa sulla variazione della resistenza elettrica in funzione della radiazione luminosa ed è costituito da una serie di elettrodi contenuti in un tubo di vetro, nel quale è praticato un vuoto spinto. L'elettrodo dove avviene la conversione tra l'informazione luminosa e quella elettrica si chiama catodo e su di esso deve essere focalizzata otticamente l'immagine. Sul catodo è depositato uno strato sottile fotoconduttivo (ossido e solfuro di piombo, sensibili alle radiazioni nel visibile e nel vicino infrarosso) la cui resistenza è in funzione del numero di fotoni che lo colpiscono. La lettura della superficie illuminata è fatta tramite "un anello di elettroni". Questo tipo di telecamere presenta, una serie di problemi direttamente connessi al tubo vidicon, in particolare una bassa risoluzione spaziale.



52

TELECAMERE PtSi

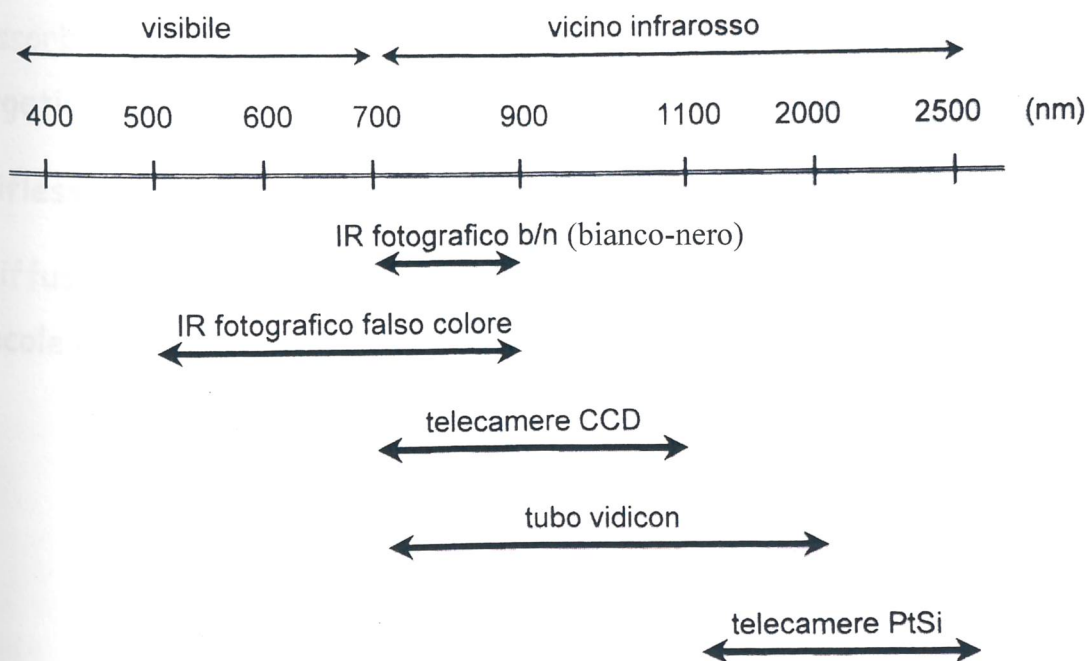
Rivelatori a stato solido dotati di una maggiore estensione nell'IR rispetto a quelli al silicio.

Si tratta tipicamente dei rivelatori al gallio-antimoniuro di indio (InGaAs), e al siliciuro di platino (PtSi), i primi attivi tra 0,9 e 1,7 micron circa, i secondi tra 1,2 e 5 micron.



53

INTERVALLO DI LUNGHEZZA D'ONDA UTILIZZABILE CON I VARI SENSORI



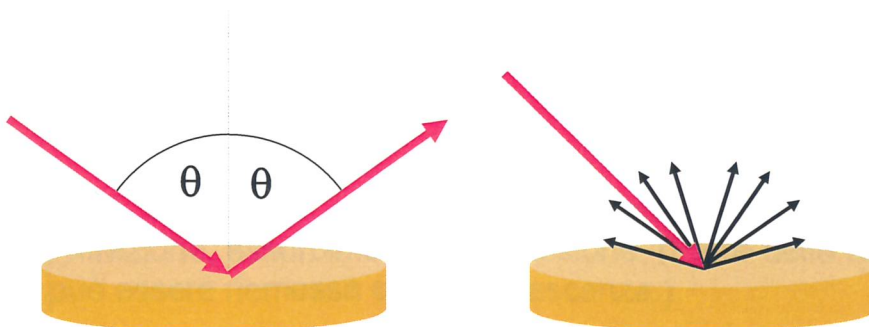
54

INTERAZIONE LUCE-MATERIA

55

Quando una radiazione monocromatica, cioè di energia definita, incide sulla superficie di un oggetto, la radiazione può essere :

-) **Assorbita** se ha energia pari ad una possibile transizione ad un livello energetico superiore (es. UV-vis, IR)
-) **Riflessa** se non interagisce con la materia
-) **Diffusa** se interagisce senza causare transizioni energetiche nelle molecole della materia.



56

INTERAZIONE LUCE-MATERIA

Nell'interazione luce-materia si producono un insieme di fenomeni indicati come **proprietà ottiche dei materiali**.

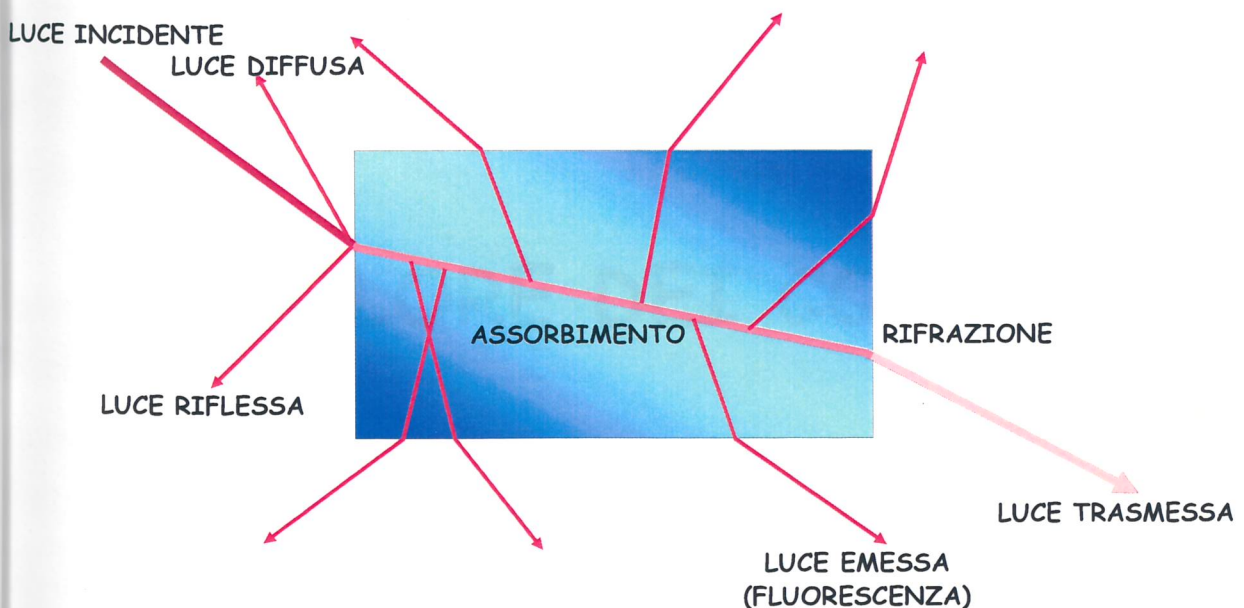
Quando un materiale viene esposto alla luce si hanno :

- **Riflessione**
- **Diffusione**
- **Rifrazione**
- **Assorbimento**
- **Trasmissione**

Ognuno di questi dipende sia dal materiale che dalle caratteristiche della luce, ed in particolare dalla sua frequenza.

57

INTERAZIONE LUCE MATERIA



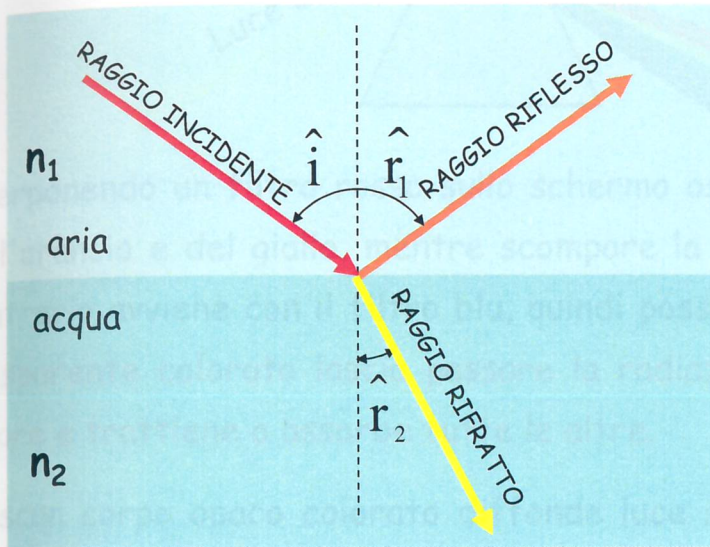
Le interazioni della luce con la materia comprendono riflessione, diffusione, rifrazione, assorbimento, trasmissione. (Parte della radiazione assorbita può essere riemessa come fluorescenza.)

58

RIFLESSIONE E RIFRAZIONE

L'angolo di riflessione è uguale a quello incidente.

L'angolo di rifrazione dipende dall'angolo di incidenza e dal rapporto tra gli indici di rifrazione delle sostanze attraversate.

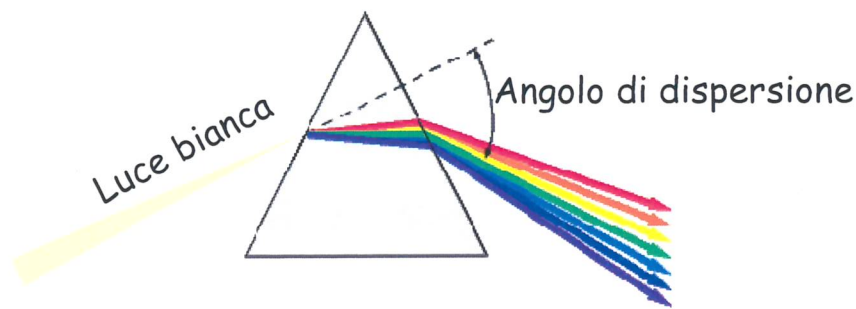


$$\hat{i} = \hat{r}_1$$

$$\frac{\sin(\hat{i})}{\sin(\hat{r}_2)} = \frac{n_2}{n_1}$$

COLORE DEI CORPI

La luce bianca si scompone in diversi colori fra i quali siamo in grado di individuare il rosso, l'arancio, il giallo, verde, blu e il violetto.



Interponendo un filtro rosso sullo schermo osserviamo la fascia del rosso, dell'arancio e del giallo, mentre scompare la fascia verde, blu, violetto. Il contrario avviene con il filtro blu, quindi possiamo concludere che un corpo trasparente colorato lascia passare la radiazione colorata del suo stesso colore e trattiene o assorbe tutte le altre.

Ogni corpo opaco colorato diffonde luce solo del suo colore e assorbe tutte le altre radiazioni.

61

Il colore dei corpi è dovuto all'assorbimento di radiazioni nel campo del visibile. Infatti, quando un corpo assorbe un gruppo di radiazioni dello spettro visibile, ci appare colorato ed il suo colore è dato dalla risultante di tutte le radiazioni trasmesse (quelle che riescono ad attraversarlo o che vengono riflesse). L'insieme delle radiazioni assorbite e quello delle radiazioni trasmesse, costituisce una coppia di colori complementari rispetto alla luce incidente.

Illuminando ad es. uno schermo con due luci distinte, corrispondenti a due colori complementari, si ha la sensazione del bianco, poichè in questo caso gli effetti delle singole luci vengono sommati.

Se, invece, sullo stesso schermo viene inviato un raggio di luce bianca, interponendo sul cammino due filtri a colori complementari, si ha l'interdizione del raggio e quindi la sensazione del nero.

62

I COLORI FONDAMENTALI SONO : ROSSO BLU E GIALLO

R + G + B = Bianco

B + G = Verde

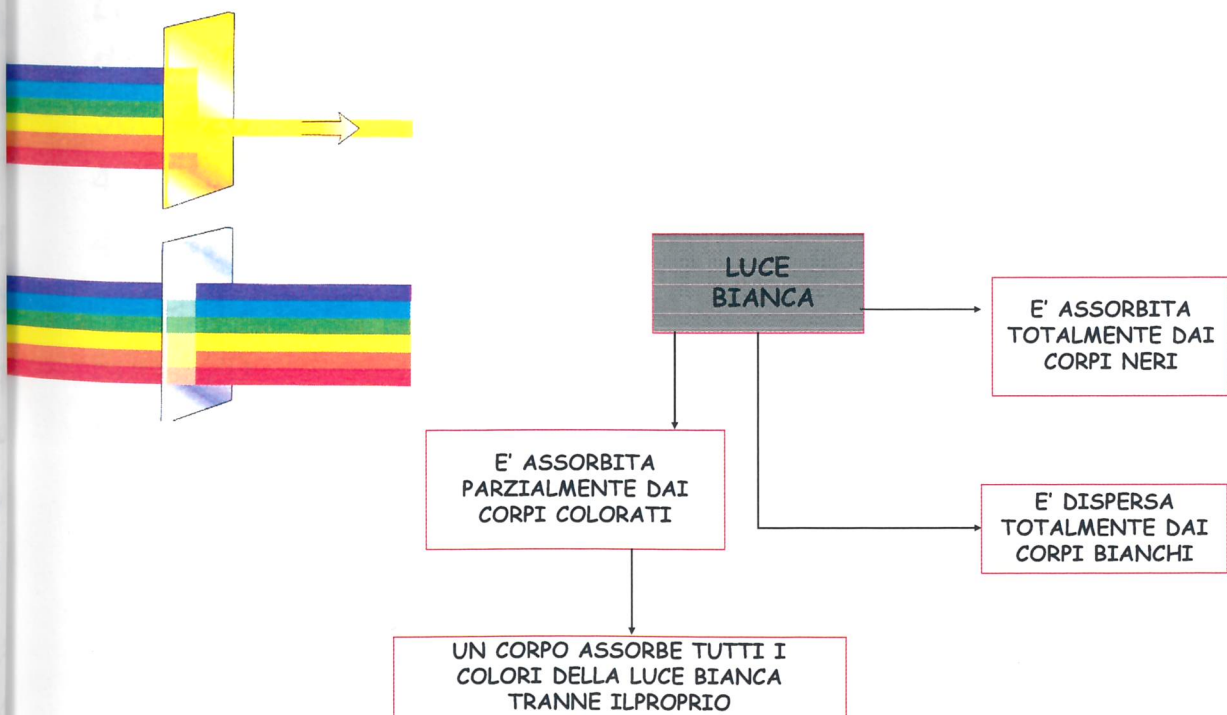
R + B = Magenta

E' possibile ottenere tutte le differenti tonalità miscelando i tre colori fondamentali.

L'assenza degli stessi tre colori produce la sensazione definita nero.

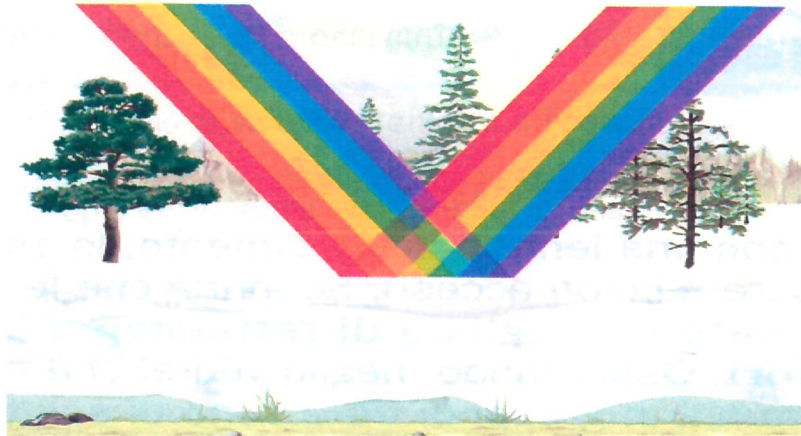
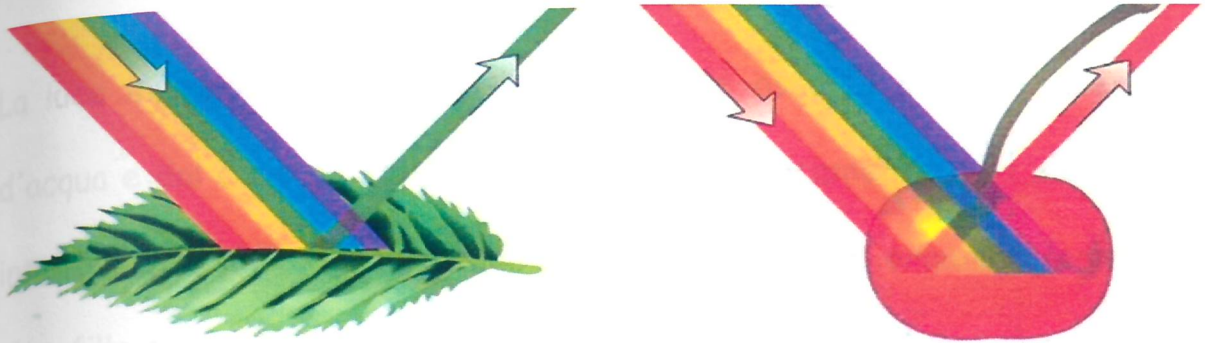
63

PERCHÉ VEDIAMO I COLORI?



64

COLORI IN LUCE RIFLESSA



65

**Lunghezza
d'onda (nm)**

380-420

420-440

440-470

470-500

500-520

520-550

550-580

580-620

**Colore
assorbito**

violetto

blu-viola

blu

blu-verde

verde

verde-giallo

giallo

arancione

**Colore
osservato**

verde-giallo

giallo

arancione

rosso

viola

violetto

blu

verde-blu



4×10^{-7}

5×10^{-7}

6×10^{-7}

7×10^{-7} $\lambda(m)$

66

IMMAGINI CON LUCE INFRAROSSA

La luce infrarossa viene quasi interamente assorbita dalle superfici d'acqua e dal cielo che risulteranno quindi praticamente neri mentre è intensamente riflessa da alcune sostanze di origine organica (come la clorofilla contenuta nelle foglie). Lo stesso verde quindi potrà risultare estremamente denso se derivante da un pigmento chimico o estremamente luminoso se appartenente a fogliame..

Due piante apparentemente verdi allo stesso modo diverranno, in fotografia, molto diverse se le loro foglie conterranno differenti quantitativi di clorofilla (a seconda dello stato di salute, ad esempio).

67

LIVELLI ENERGETICI VIBRAZIONALI E ROTAZIONALI DI UNA MOLECOLA

68

MOLECOLE

Le molecole vibrano e ruotano.

La velocità di vibrazione è molto più grande di quella di rotazione

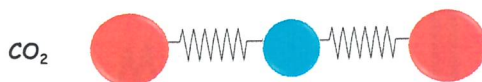
69

MOTI VIBRAZIONALI DI MOLECOLE

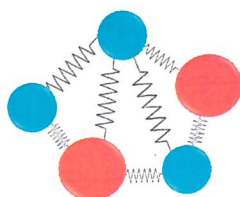
I livelli energetici vibrazionali sono livelli energetici delle molecole (quantizzati) relativi alle loro energie di vibrazione. In figura sono riportate alcune esemplificazioni molecolari.



DIATOMICHE



TRIATOMICHE



POLIATOMICHE

70

Quando una molecola organica è investita da una radiazione infrarossa con numeri d'onda compresi fra 10.000 e 100 cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale.

E modi fondamentali in cui la molecola può vibrare sono due: **stiramento del legame chimico (*stretching*)** e **deformazione dell'angolo di legame (*bending*)**.

VIBRAZIONE DI STRETCHING. Consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere *simmetrico* se i due atomi si avvicinano o allontanano contemporaneamente o *asimmetrico* nel caso contrario.

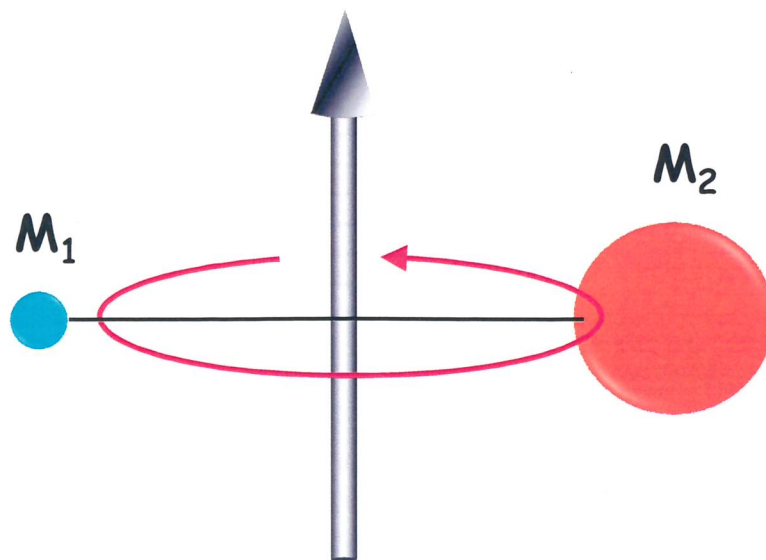
VIBRAZIONE DI BENDING. Consiste nella variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure nel movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

La deformazione può essere simmetrica o asimmetrica e può avvenire lungo il piano su cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano. La deformazione simmetrica nel piano è detta *scissoring* (apertura e chiusura di una forbice), mentre quella asimmetrica è chiamata *rocking* (oscillazione); la deformazione simmetrica fuori dal piano è detta *twisting* (torsione) mentre quella asimmetrica fuori dal piano è chiamata *wagging* (agitamento).

71

LIVELLI ENERGETICI ROTAZIONALI

I livelli energetici rotazionali sono livelli energetici delle molecole (quantizzati) relativi alla rotazione della molecola nello spazio.



72

ENERGIA DI UNA MOLECOLA

L'energia totale E di una molecola è data dalla somma di tre energie associate a :

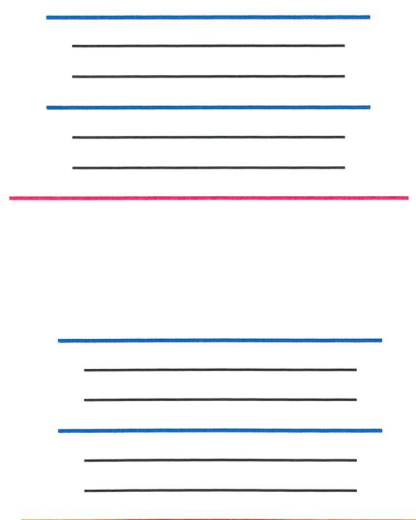
- E_e : contributo elettronico (livelli energetici corrispondenti ai diversi stati elettronici) ;
- E_v : contributo vibrazionale (livelli energetici corrispondenti ai diversi stati vibrazionali) ;
- E_r : contributo rotazionale (livelli energetici corrispondenti a diverse orientazioni spaziali).

$$E = E_e + E_v + E_r$$

Ad ogni livello energetico elettronico corrisponde una sottodivisione in livelli vibrazionali che a loro volta sono suddivisi in livelli rotazionali.

73

LIVELLI ENERGETICI DI UNA MOLECOLA



————— LIVELLI ELETTRONICI
————— LIVELLI VIBRAZIONALI
————— LIVELLI ROTAZIONALI

74

LUCE E MATERIA

Quando una radiazione elettromagnetica interagisce con la materia scambia energia per pacchetti discreti detti **fotoni**.

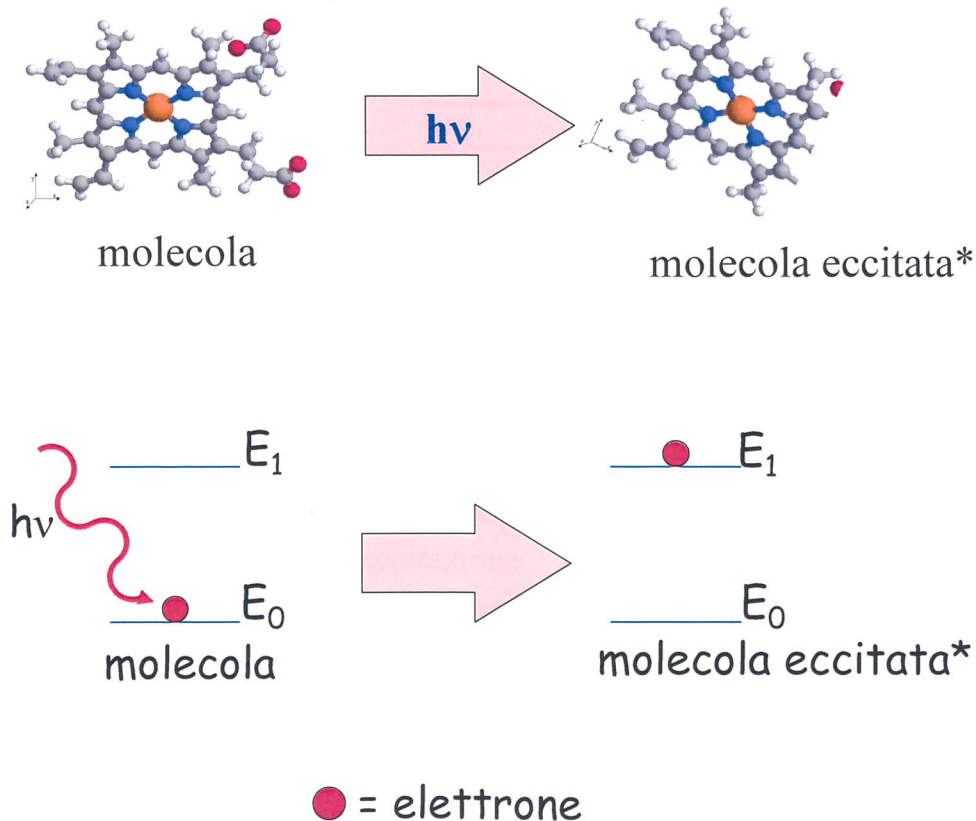
L'energia di un fotone vale $E = h\nu$,

dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione

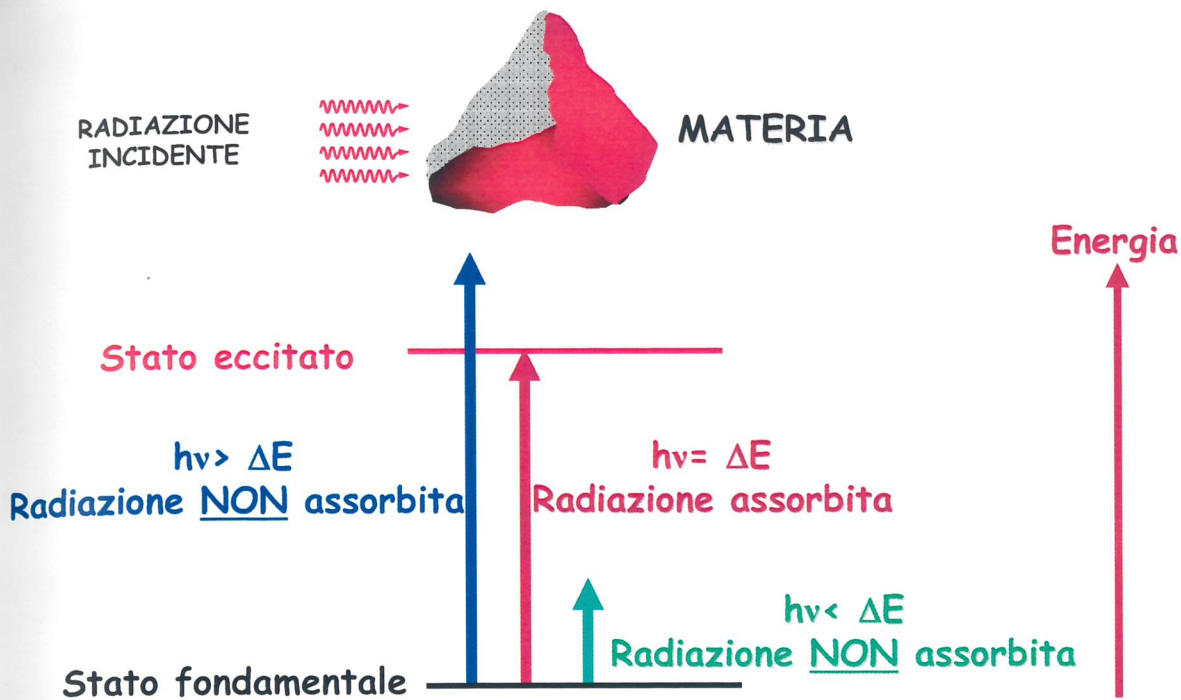
L'energia scambiata aumenta con la frequenza

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

75

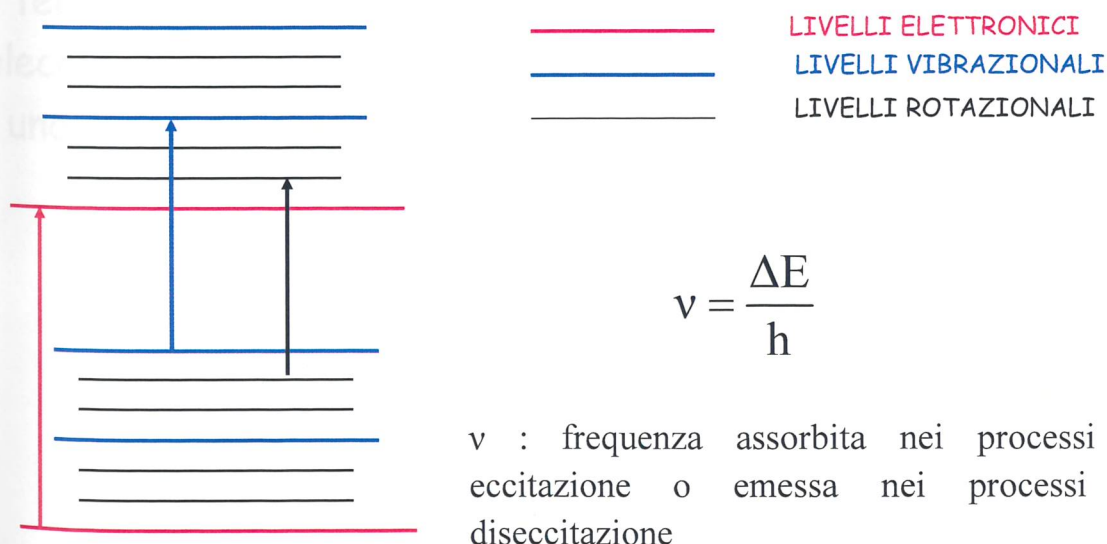


76



Una radiazione può essere assorbita dalle molecole della materia solo se la sua energia è pari alla differenza di energia tra lo stato fondamentale e quello eccitato della molecola

LIVELLI ENERGETICI DI UNA MOLECOLA



v : frequenza assorbita nei processi di eccitazione o emessa nei processi di diseccitazione

TRANSIZIONI TRA LIVELLI ELETTRONICI : le frequenze cadono nella regione UV- VISIBILE → SPETTROSCOPIA UV- VISIBILE

TRANSIZIONI TRA LIVELLI VIBRAZIONALI : le frequenze cadono nella regione IR → SPETTROSCOPIA IR

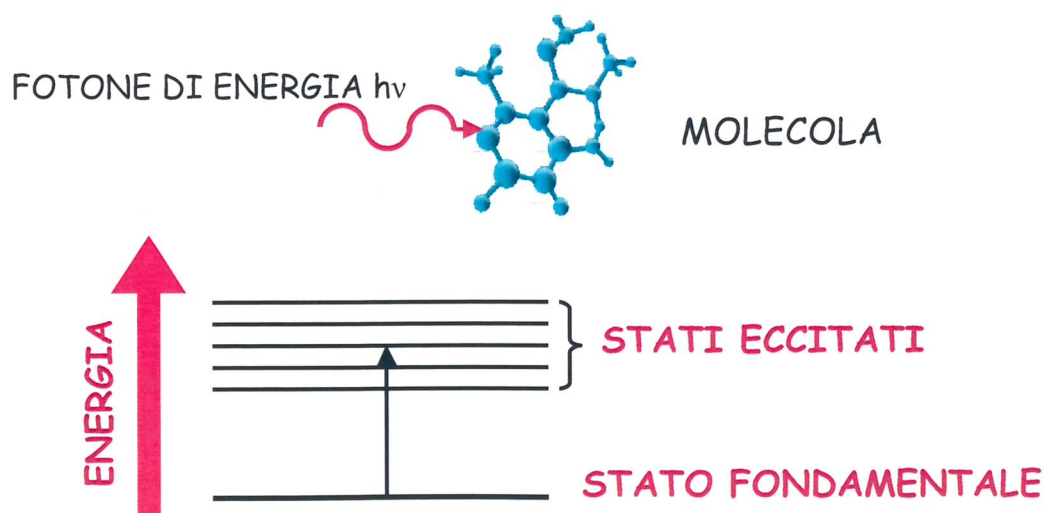
TRANSIZIONI TRA LIVELLI ROTAZIONALI: le frequenze cadono nella regione microonde → SPETTROSCOPIA MICROONDE

SPETTRI DI ASSORBIMENTO

79

SPETTROSCOPIA IN ASSORBIMENTO

La tecnica si basa sull'assorbimento di fotoni da parte delle molecole, le quali passano dallo stato energetico fondamentale ad uno stato eccitato.



LIVELLI ENERGETICI DI UNA MOLECOLA

80

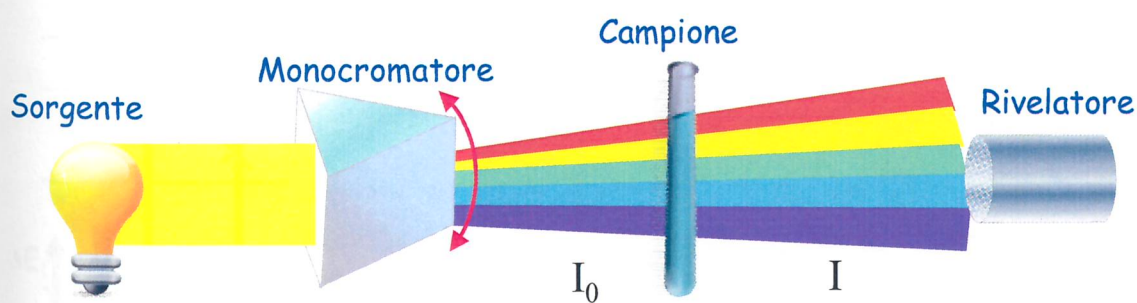
SPETTROSCOPIA IN ASSORBIMENTO

Questa tecnica fornisce informazioni sui **livelli energetici** di una molecola, e quindi sulla sua **struttura chimica** in quanto ogni sostanza ha un particolare spettro di assorbimento. L'esame di tali spettri permette quindi di identificare una sostanza per confronto diretto con campioni noti o tramite banche dati di spettri.

Per misurare la quantità di luce assorbita a ciascuna lunghezza d'onda si usano gli SPETTROFOTOMETRI.

81

MISURA DELLO SPETTRO DI ASSORBIMENTO



La radiazione emessa dalla sorgente viene scomposta mediante un dispositivo detto monocromatore nelle varie componenti monocromatiche (vari colori).

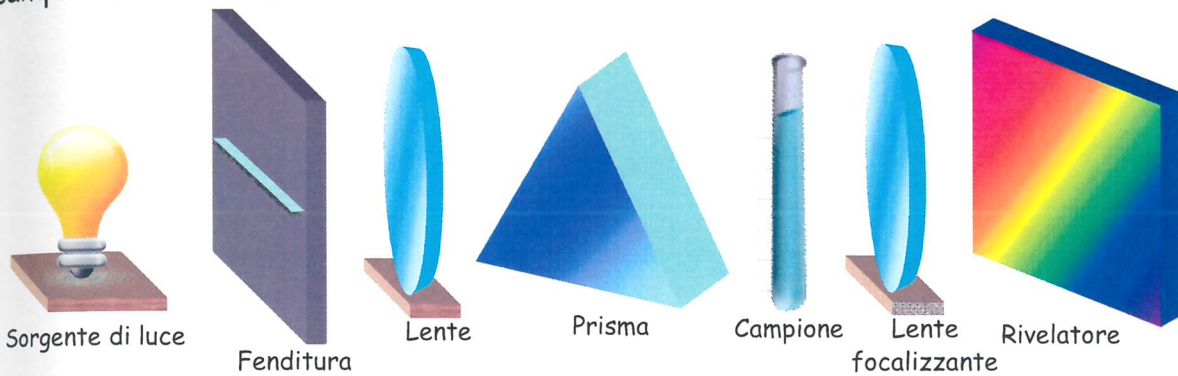
Le singole radiazioni monocromatiche si fanno passare, una alla volta, attraverso la sostanza in esame, la quale assorbe in modo diverso queste radiazioni.

Costruendo un grafico in cui in ordinate sono riportate le intensità rivelate, e in ascisse la lunghezza d'onda o la frequenza, si ottiene lo **spettro di assorbimento** della sostanza esaminata.

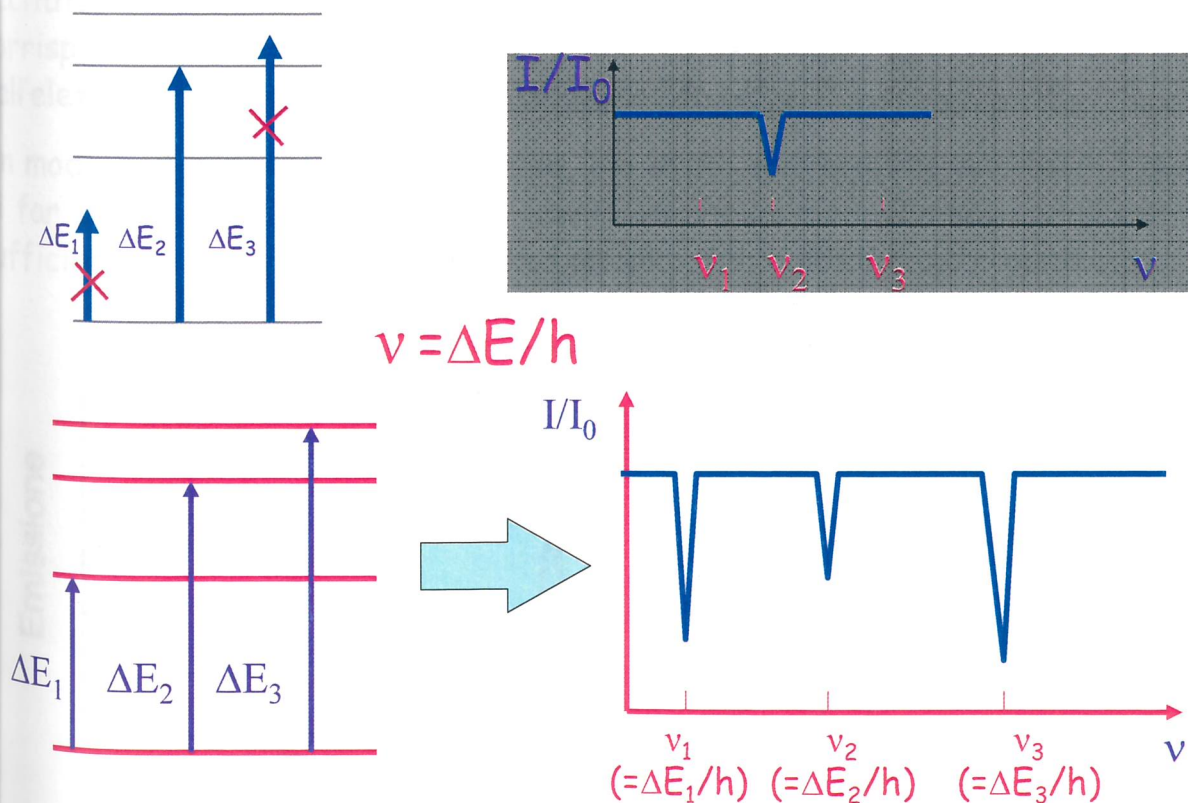
82

SPETTRO DI ASSORBIMENTO

Lo spettrometro ad assorbimento permette di determinare la natura di una sostanza ignota, mediante l'analisi della luce che la attraversa. Scissa da un prisma (o da un altro elemento dispersivo) nei colori fondamentali che la compongono e opportunamente focalizzata da un sistema di lenti e fenditure, la luce che raggiunge lo schermo è composta dalle lunghezze d'onda che non sono state assorbite dal campione da analizzare



SPETTRI DI ASSORBIMENTO



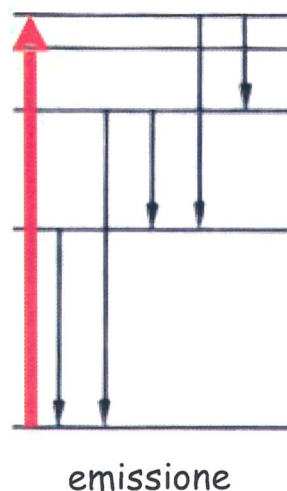
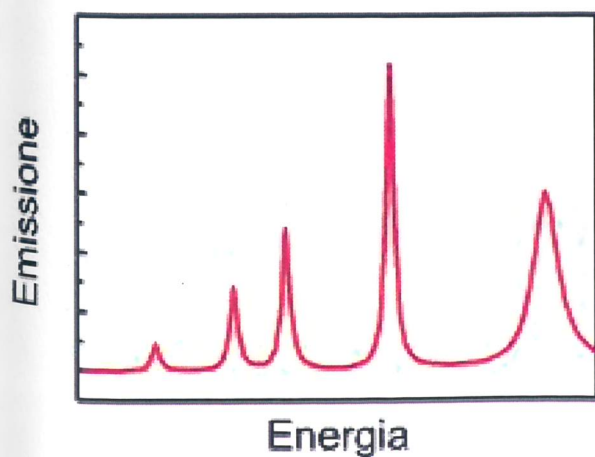
SPETTRI DI EMISSIONE

85

SPETTRO DI EMISSIONE

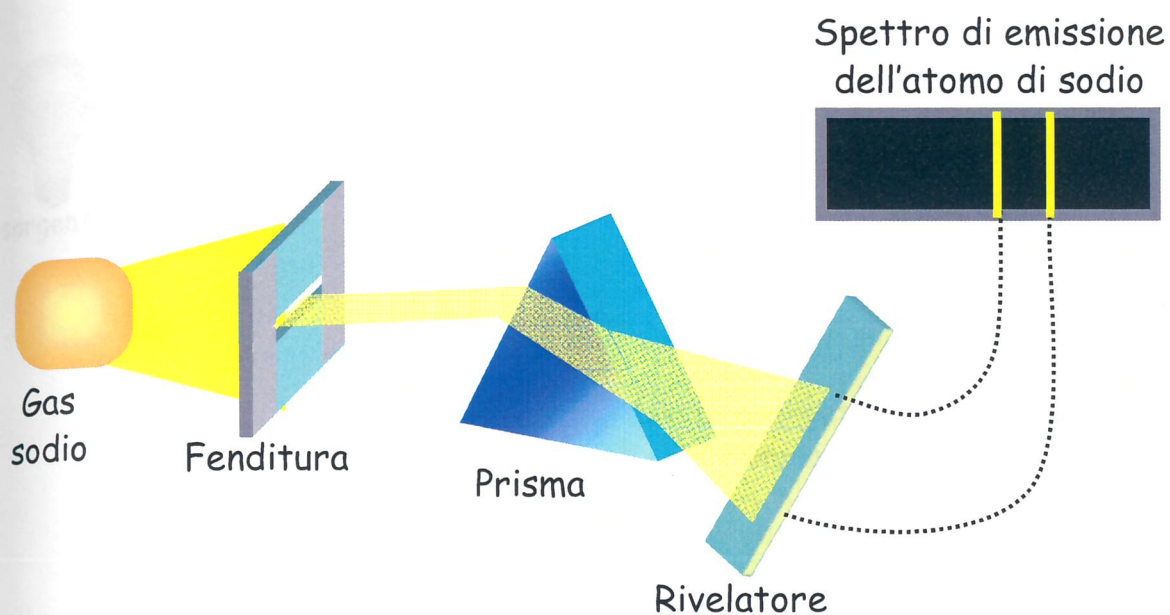
In un esperimento di emissione si porta il campione in uno stato elettronico eccitato. Si misura quindi la radiazione luminosa emessa. Questa corrisponderà alle transizioni elettroniche permesse che vengono seguite dall'elettrone durante il cammino di diseccitazione.

Un modo per portare il campione su uno stato elettronico eccitato è quello di far incidere sul campione un fascio luminoso monocromatico di energia sufficiente ($h\nu$) a portare il sistema su uno stato elettronico eccitato.



86

SCHEMA PER L'OSSERVAZIONE DI UNO SPETTRO DI EMISSIONE



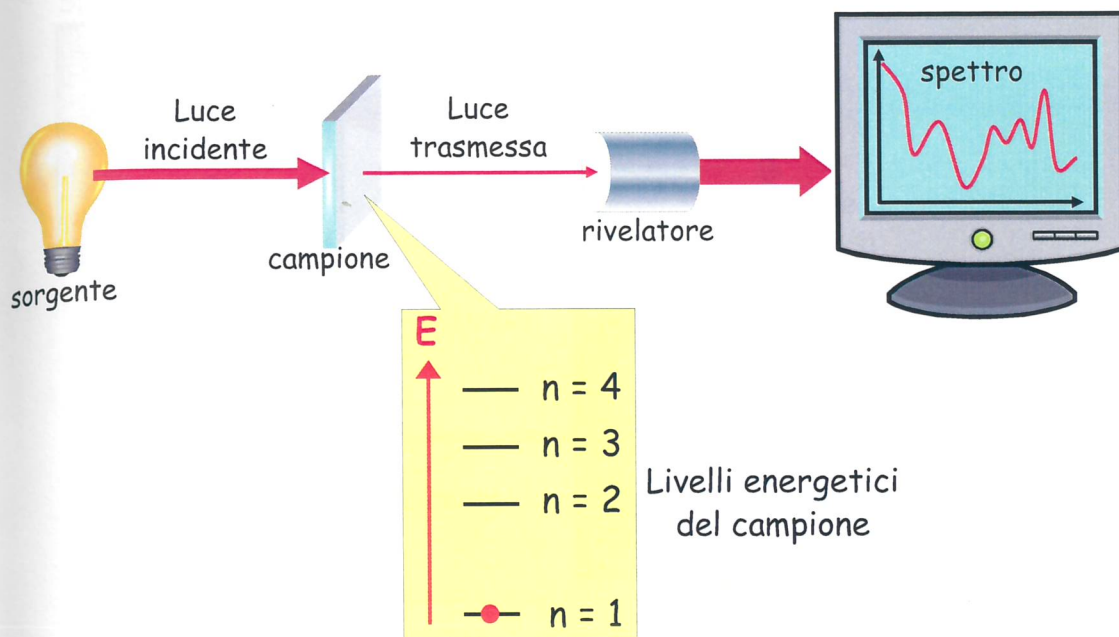
La luce che attraversa il prisma è emessa dalla sorgente

87

TECNICHE SPETTROSCOPICHE IN ASSORBIMENTO E IN EMISSIONE

88

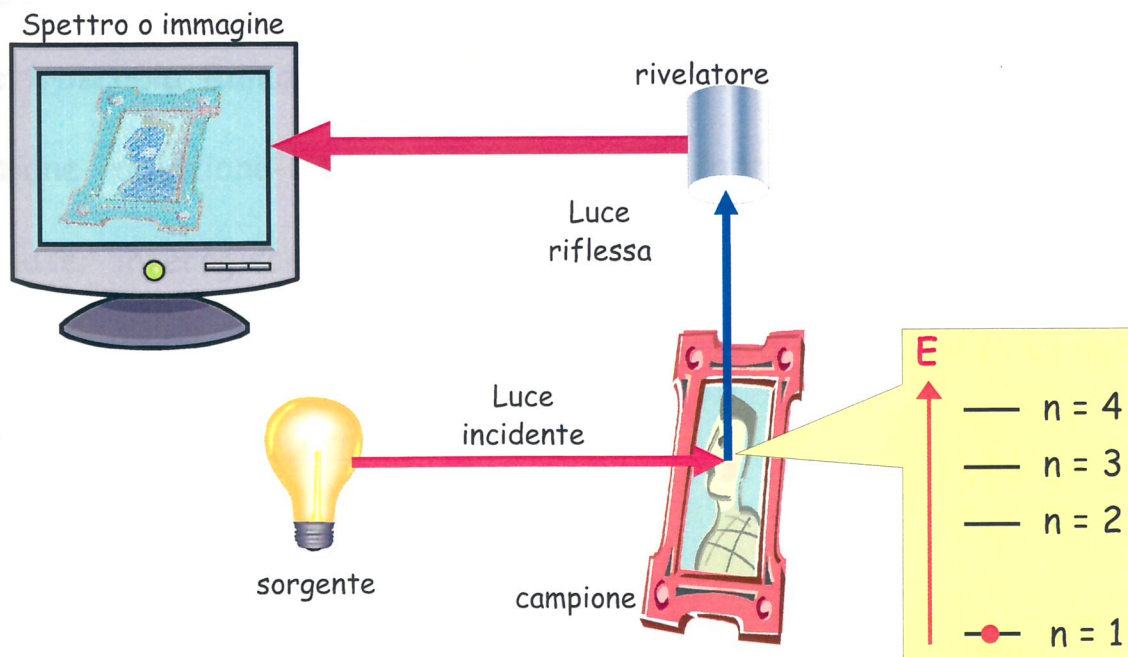
TECNICHE SPETTROSCOPICHE DI ASSORBIMENTO



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

89

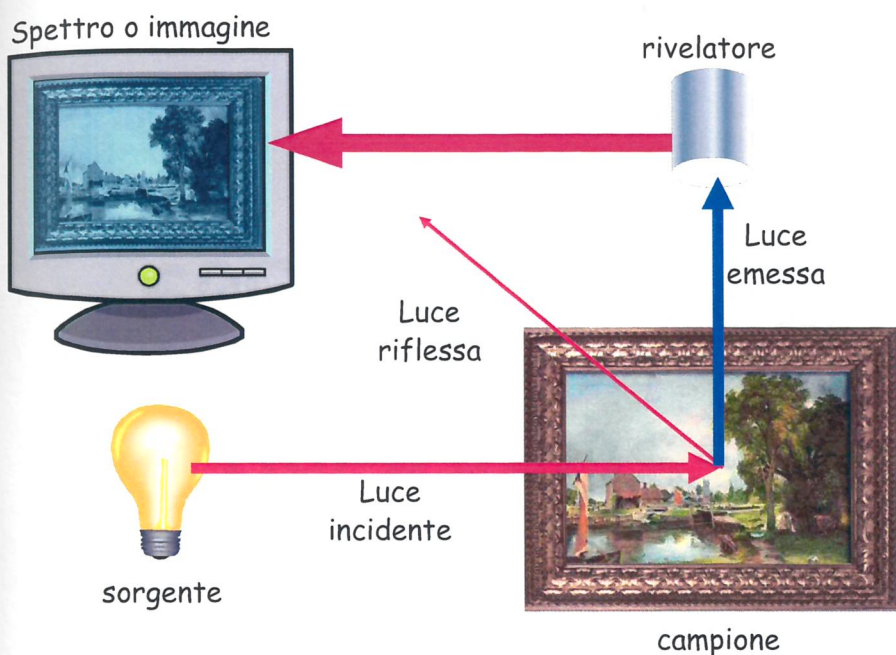
TECNICHE SPETTROSCOPICHE IN RIFLETTANZA



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

90

TECNICHE SPETTROSCOPICHE IN EMISSIONE

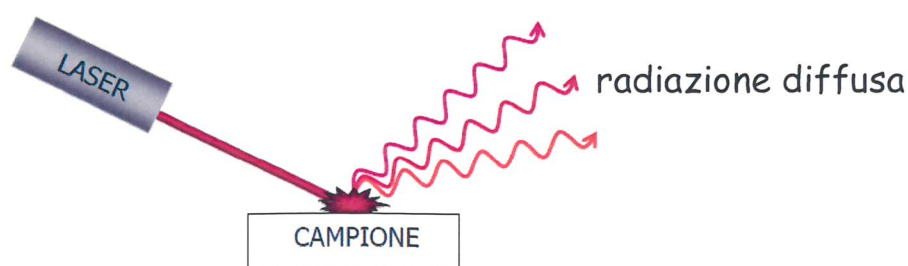


Il campione assorbe alcune componenti della radiazione incidente e poi torna allo stato fondamentale emettendo energia. Analizzando la luce **emessa** possiamo ottenere informazioni sulla natura chimica del campione.

91

TECNICHE SPETTROSCOPICHE IN EMISSIONE : SPETTROSCOPIA RAMAN

La **spettroscopia Raman** è una tecnica non distruttiva che si basa sulla interazione radiazione-materia. In particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti rotazionali/vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente (quindi è una tecnica di emissione).



92

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

93

SPETTROSCOPIA IR

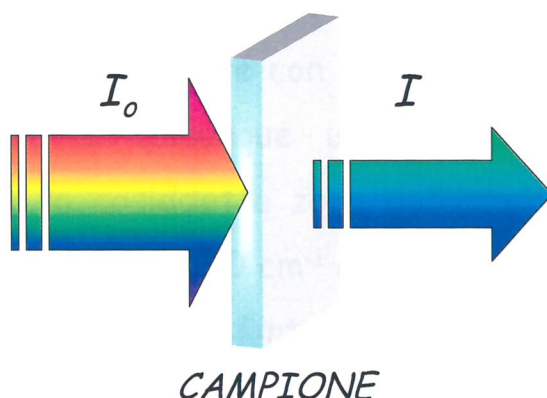
La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica molto nota in campo chimico ed ha notevoli applicazioni anche nel campo dei beni culturali. Si tratta di una tecnica di analisi molecolare nella quale sono misurate transizioni tra livelli energetici vibrazionali, che richiedono energia corrispondente a radiazioni nella regione infrarossa dello spettro elettromagnetico, cioè tra 1 e 1500 μm .

Con questa tecnica è possibile avere informazioni sui gruppi funzionali presenti nelle molecole che formano il campione e quindi, indirettamente, sulle molecole stesse. Le informazioni sono prevalentemente di tipo qualitativo; l'aspetto quantitativo è scarsamente sfruttato.

94

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA (IR)

Uno spettro IR è ottenuto facendo passare radiazione infrarossa attraverso un campione e determinando quale frazione della radiazione incidente è assorbita ad una determinata energia.



Nell'assorbimento infrarosso la molecola effettua una transizione tra due livelli vibrazionali assorbendo fotoni nella regione IR.

95

CAMPO SPETTRALE DELLA RADIAZIONE INFRAROSSA

Lo spettro della luce assorbita è riportato mettendo nelle ordinate di un grafico l'intensità della radiazione assorbita e nelle ascisse il numero d'onda. **Il numero d'onda** (ν), (cm^{-1}) è definito come il **numero di onde** (lunghezze d'onda) **in un cm**. È l'inverso della lunghezza d'onda

Numero d'onda: ($\bar{\nu} = 1/\lambda$ in cm^{-1})

Frequenza = Numero d'onda \times c (velocità della luce)

Campo spettrale della radiazione IR: (ordine di grandezza)

0.7 - 500 μm (14000 - 20 cm^{-1})

0.7 - 2.5 μm (14000 - 4000 cm^{-1}): vicino IR (NIR)

\Rightarrow 2.5 - 20 μm (4000 - 500 cm^{-1}): medio IR (MIR)

20 - 500 μm (500 - 20 cm^{-1}): lontano IR (FIR)

N.B. C'è disparità di valori, nella letteratura, sulla ampiezza delle varie componenti spettrali.

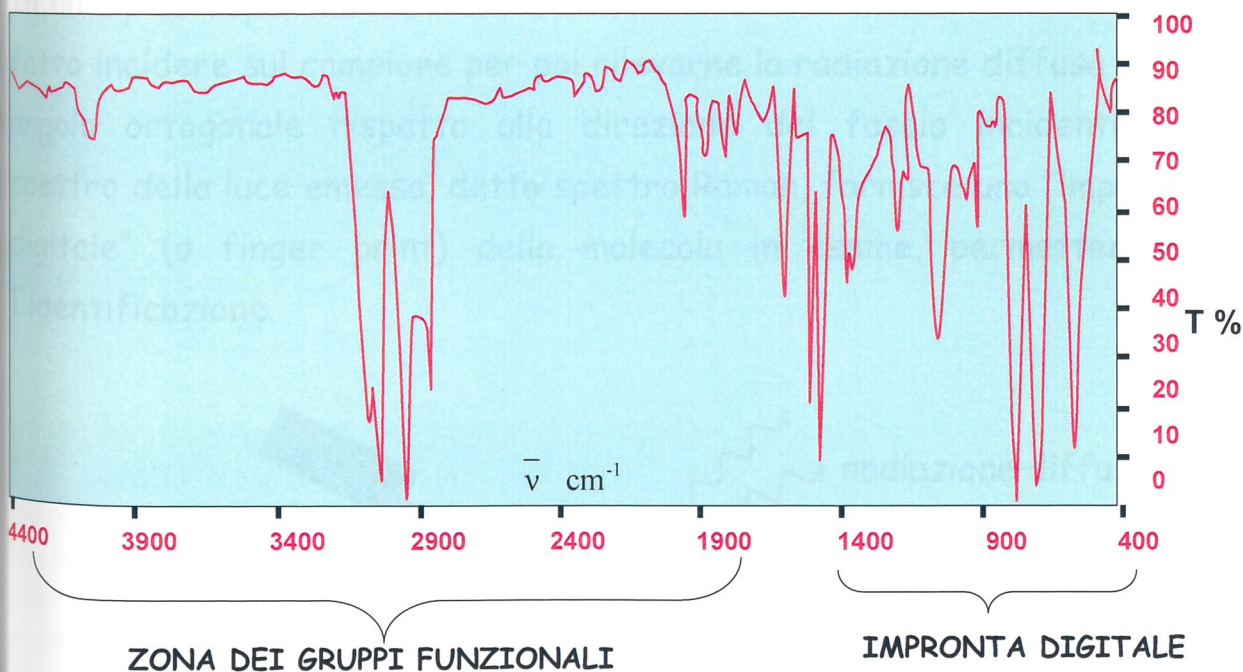
96

SPETTRO IR DELLE MOLECOLE ORGANICHE

Le vibrazioni fondamentali più importanti delle molecole organiche si trovano nella zona dello spettro tra 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Tra 1450 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} si trovano le bande di assorbimento caratteristiche di gruppi funzionali che variano limitatamente con il resto della molecola organica. Tale variazione permette comunque una ipotesi sul loro contorno strutturale. Esiste poi la cosiddetta zona dell'impronta digitale (finger print) compresa tra 400 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} che caratterizza le molecole per via delle vibrazioni che interessano l'intera molecola. Ogni variazione della molecola base si manifesta in questa zona con una diversa distribuzione dei picchi. Per dimostrare la presenza di una sostanza si confronta lo spettro ottenuto in questa zona con lo spettro noto. Una forte somiglianza tra i due spettri in questa zona è una solida dimostrazione dell'identità della sostanza incognita.

97

SPETTRO DI ASSORBIMENTO NELL'INFRAROSSO DI MOLECOLE ORGANICHE



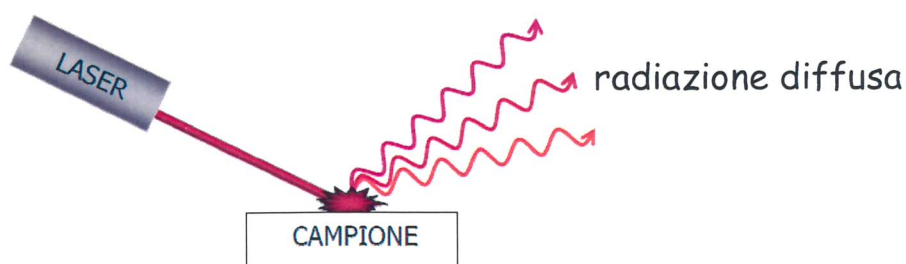
Lo spettro di assorbimento permette di identificare gruppi funzionali e di risalire quindi globalmente alla molecola. Il suo spettro IR corrisponde quindi ad una "impronta digitale" (finger print).

98

TECNICA RAMAN

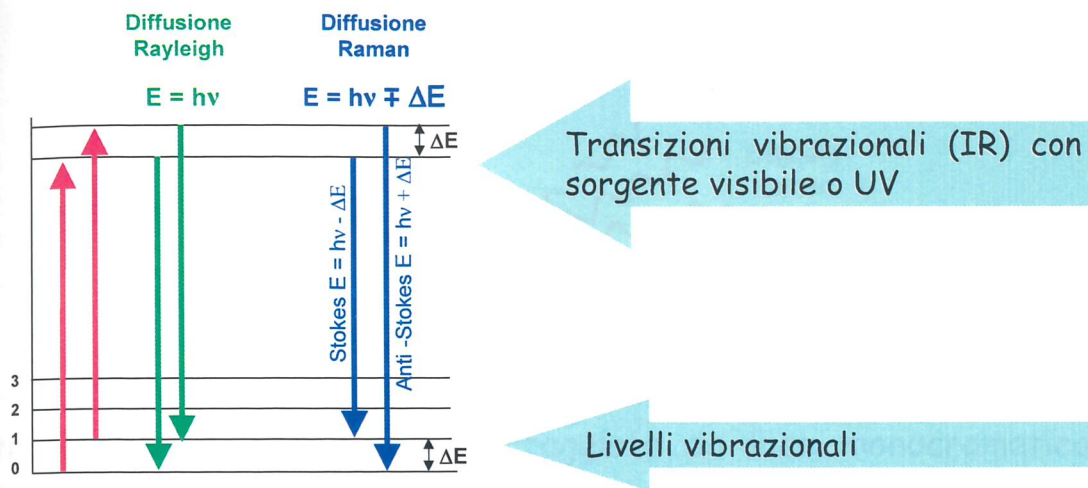
99

In un tipico esperimento Raman, un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione per poi rilevarne la radiazione diffusa ad un angolo ortogonale rispetto alla direzione del fascio incidente. Lo spettro della luce emessa, detto spettro Raman, fornisce una "impronta digitale" (o finger print) della molecola in esame, permettendone l'identificazione.



Si utilizza tipicamente una luce laser nel campo visibile, nel vicino infrarosso o nel vicino ultravioletto. In questo modo è possibile eccitare i livelli energetici rotazionali delle molecole.

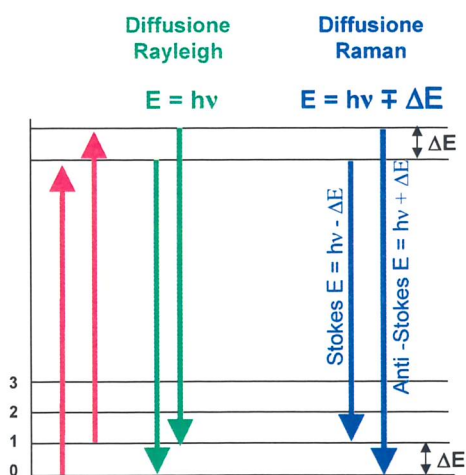
100



Un fotone di energia $h\nu$ eccita la molecola dal suo stato fondamentale ("0" in figura) ad un livello energetico eccitato.

Se la molecola diseccitandosi torna allo stato fondamentale viene riemesso un fotone con frequenza ν (diffusione elastica o effetto Rayleigh).

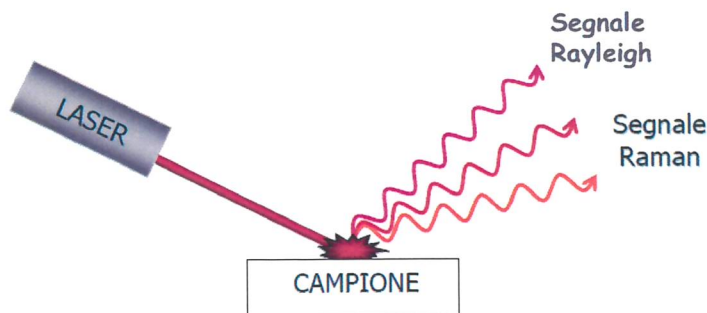
Se invece la molecola si rilassa su un livello vibrazionale eccitato (per es. il livello "1" in figura) il fotone riemesso avrà un'energia pari a $h(\nu - \nu_1) = h\nu - \Delta E$, minore di quella della luce incidente: in questo caso, si parla di diffusione Stokes Raman.



Se invece la molecola originariamente si trovava su un livello eccitato (per es. il livello "1" in figura) e in seguito all'eccitazione passa dal livello eccitato al livello fondamentale, il fotone riemesso avrà energia $h(\nu + \nu_1) = h\nu + \Delta E$, maggiore di quella della luce incidente (in questo caso si parla di diffusione anti-Stokes Raman).

La differenza di energia tra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticamente corrisponde ai livelli energetici vibrazionali della molecola diffondente: l'analisi dello spostamento delle righe spettrali dovuto ad effetto Raman può dunque fornire informazioni sulla composizione chimica, la struttura molecolare, le interazioni intermolecolari del campione.

La spettroscopia Raman permette la misura dell'energia delle vibrazioni delle molecole del materiale irradiato.

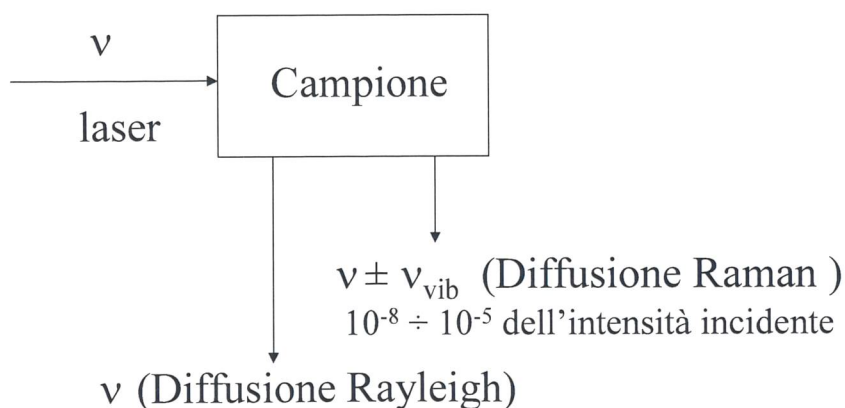


Lo spettro Raman di una molecola irraggiata da luce monocromatica è caratterizzato da tre tipi di segnali:

- 1) La **radiazione Ryleigh**, nettamente la più intensa dello spettro, avente la stessa lunghezza d'onda della radiazione incidente
- 2) I segnali corrispondenti alle interazioni anelastiche in cui sono emessi fotoni ad energia minore di quelli incidenti: le cosiddette **linee Stokes**
- 3) I segnali corrispondenti alle interazioni anelastiche in cui sono emessi fotoni di energia maggiore di quelli incidenti: le cosiddette **linee antiStokes**

103

EFFETTO RAMAN : DIFFUSIONE ANELASTICA DI LUCE



In un esperimento Raman il campione è irraggiato da un intenso fascio laser nella regione UV-visibile e la luce diffusa dal campione è generalmente osservata a 90° rispetto alla direzione della luce incidente.

104

Quando la luce attraversa una sostanza trasparente una piccola parte di essa viene deflessa, deviata rispetto alla direzione originaria. La gran parte di questa luce, che chiameremo diffusa, riemerge dalla sostanza con una lunghezza d'onda identica a quella della luce incidente (diffusione elastica), mentre una piccola parte di essa subisce un cambiamento nella frequenza (diffusione anelastica). La differenza di energia tra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticamente corrisponde ai livelli energetici vibrazionali della molecola diffondente: l'analisi dello spostamento delle righe spettrali dovuto ad effetto Raman può dunque fornire informazioni sulla composizione chimica, la struttura molecolare, le interazioni intermolecolari del campione.

105

SPETTRO RAMAN

106

Lo spettro della luce diffusa (spettro Raman) è riportato mettendo nelle ordinate di un grafico l'intensità della radiazione diffusa e nelle ascisse la quantità $\Delta\bar{\nu}$ (Raman shift). $\Delta\bar{\nu}$ è la differenza tra il numero d'onda della radiazione diffusa emessa dal campione e il numero d'onda di quella emessa dalla sorgente. $\Delta\bar{\nu}$ è perciò un parametro indipendente dalla lunghezza d'onda della luce laser utilizzata.

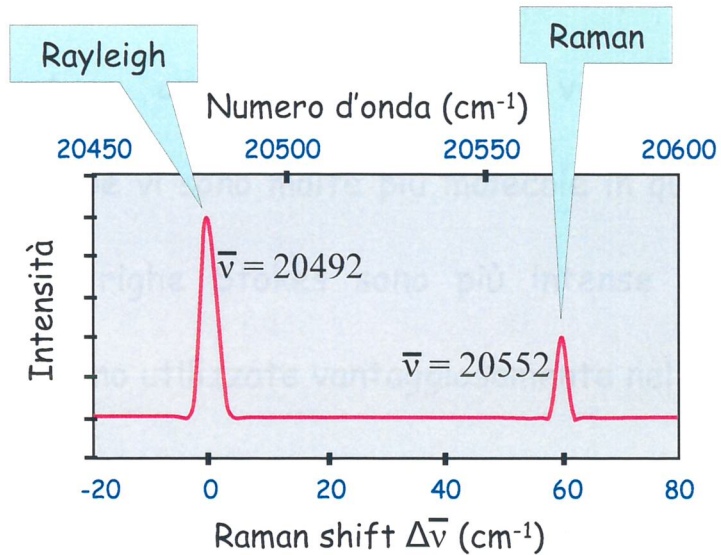
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Esempio

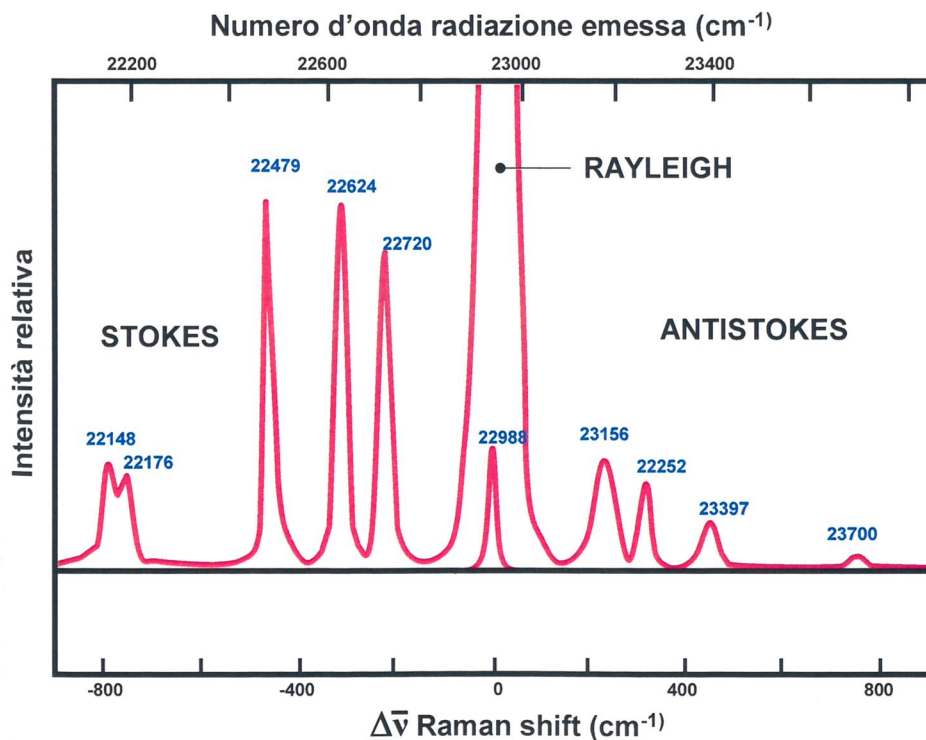
eccitazione con $\lambda=488\text{nm}$
 $= 488 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 20492 \text{ cm}^{-1}$$

segnale Raman a 60 cm^{-1}



107



Le linee Stokes e quelle anti-Stokes sono simmetriche rispetto alla linea Rayleigh e la differenza in energia rispetto a quest'ultima corrisponde all'energia acquistata o ceduta dalla molecola nel variare il livello di vibrazione iniziale.

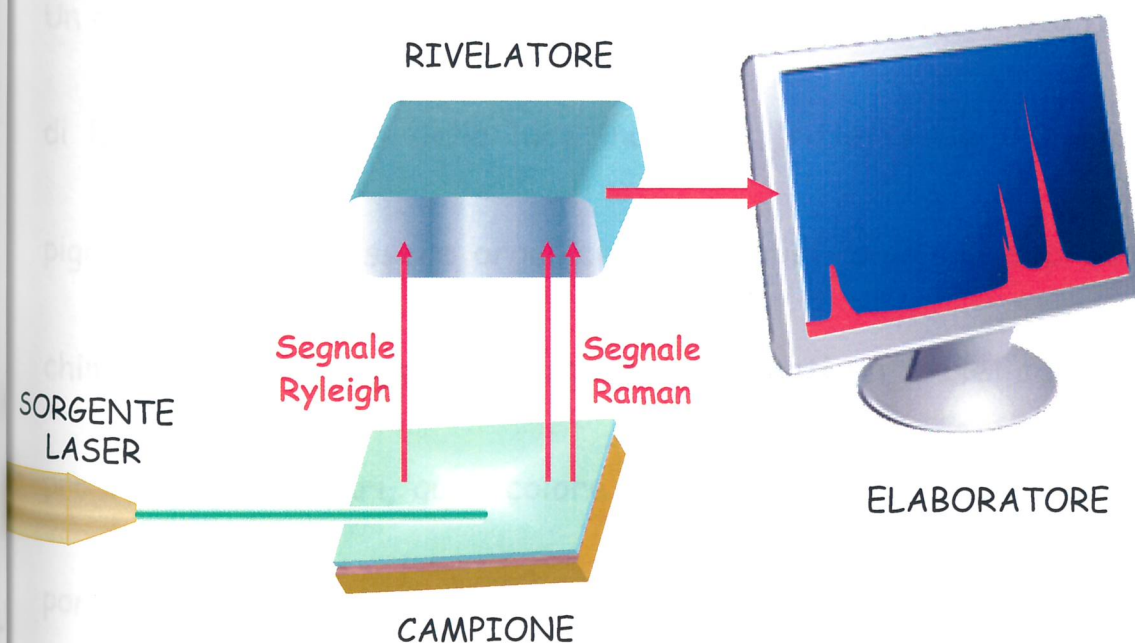
108

SPETTRO RAMAN

Le righe Stokes sono legate ai gruppi funzionali delle molecole del campione in esame e ai loro modi di vibrazione. Sono quindi utilizzate a scopo diagnostico per identificare qualitativamente i composti presenti nel campione. A temperatura ambiente il livello vibrazionale fondamentale è più popolato (cioè vi sono molte più molecole in questo stato energetico) e quindi le righe Stokes sono più intense delle antiStokes. Queste ultime vengono utilizzate vantaggiosamente nel caso di campioni fluorescenti.

109

SCHEMA DI UNA MISURA RAMAN



110

PROFONDITA' DELLA ANALISI RAMAN

L'analisi effettuata con uno spettrometro Raman è di tipo superficiale: le informazioni provengono da uno strato superficiale dello spessore di pochi micron. Le applicazioni più utili della spettrometria Raman riguardano pertanto le proprietà superficiali di un campione (dipinto, manoscritto, opere d'arte in generale).

Permette, ad esempio, di riconoscere differenti pigmenti che possono dare colorazioni simili (casi esemplari TiO_2 anatase/rutilo; blue di Prussia/blue cobalto/ blue ultramarine) e quindi dà informazioni su qualità, provenienza, stile; può consentire l'autenticazione di opere d'arte.

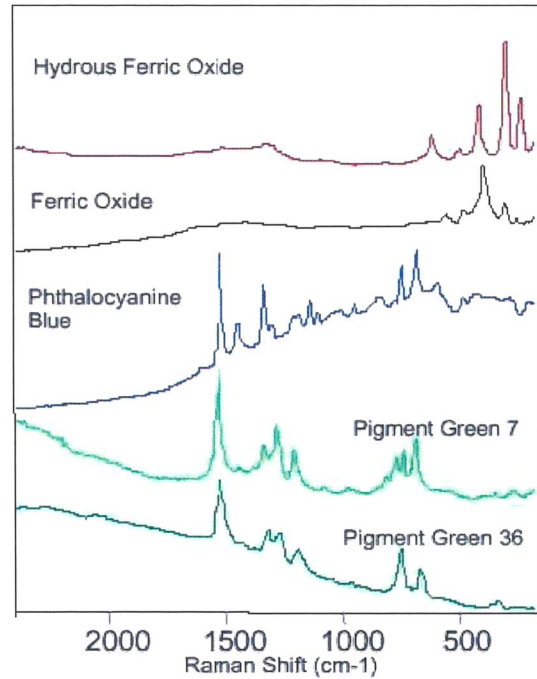
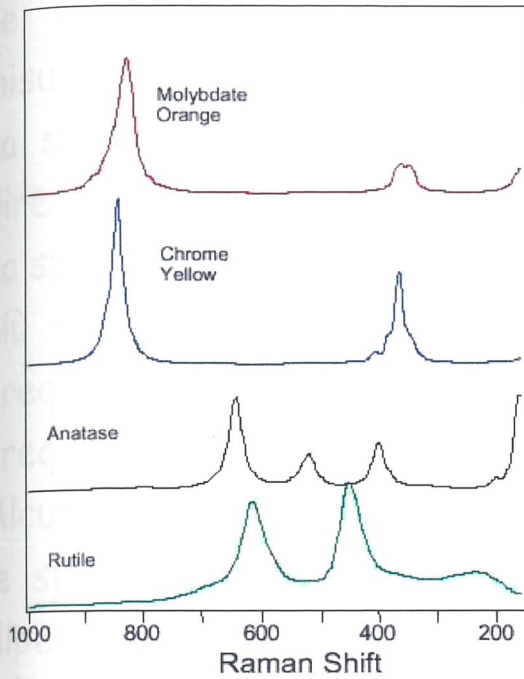
111

Pigmenti

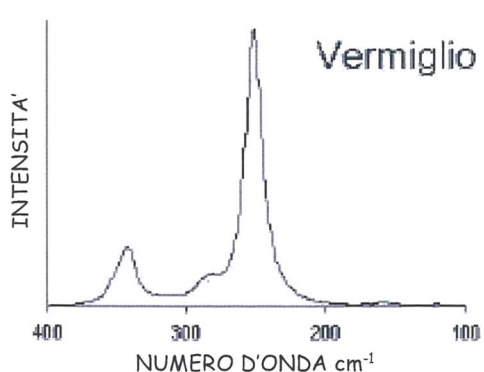
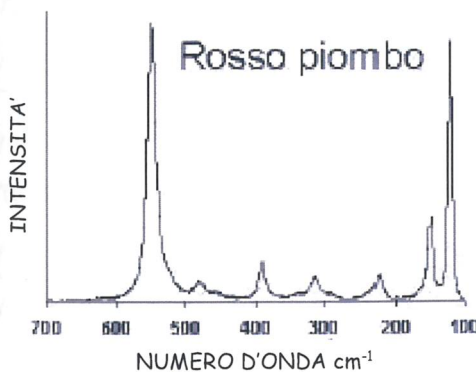
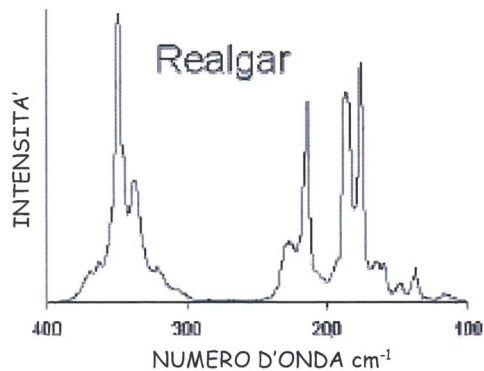
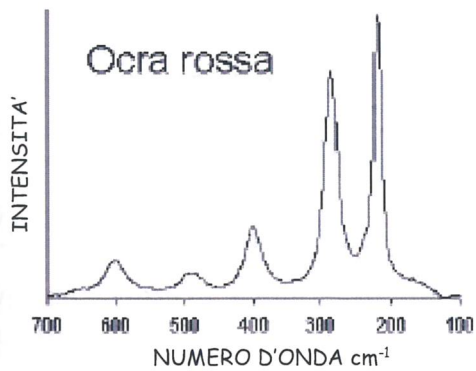
Un pigmento è una sostanza colorata che assorbe una limitata fascia di lunghezza d'onda della luce incidente, riflettendo il resto. I pigmenti possono essere organici o inorganici, biologici o prodotti chimicamente. I pigmenti vengono catalogati in base ad alcune proprietà particolari, quali colore, potere ricoprente e penetrante, porosità, stabilità alla luce, al calore, agli agenti atmosferici e chimici, ecc.

112

ESEMPI DI SPETTRI RAMAN SU PIGMENTI



113



Spettri Raman di pigmenti rossi con differente composizione chimica

114

SPETTROSCOPIA RAMAN E IR

Le spettroscopie Raman e IR permettono entrambe di misurare le **frequenze vibrazionali** delle molecole.

La spettroscopia IR usa **radiazione infrarossa**, che viene direttamente assorbita alle frequenze vibrazionali.

La spettroscopia Raman usa una radiazione a frequenza molto più alta, nel **visibile**, che viene diffusa dalla molecola. Le frequenze vibrazionali sono date dalla differenza di frequenza tra radiazione stimolante e radiazione diffusa.

Alcune vibrazioni di molecole sono osservabili con entrambe le spettroscopie, altre solo con Raman o solo con IR. Ciò dipende dalla simmetria della molecola. Le spettroscopie **IR** e **Raman** sono quindi **complementari**.

115

DATABASE SPETTRI μ -RAMAN SU PIGMENTI

LETTERATURA INTERNAZIONALE

<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>

archivio di spettri Raman di pigmenti, uno dei primi e più importanti siti web dedicati all'analisi di pigmenti, gestito dallo University College London e in particolare dal Prof. R.J. Clark, forse il massimo esperto di Raman e pigmenti

<http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.html>

archivio di spettri minerali, riferimento importante sia per i pigmenti sia per i materiali lapidei

http://www.minerals.aps.caltech.edu/files/raman/Caltech_data/index.htm

archivio di spettri di minerali del California Institute of Technology

116

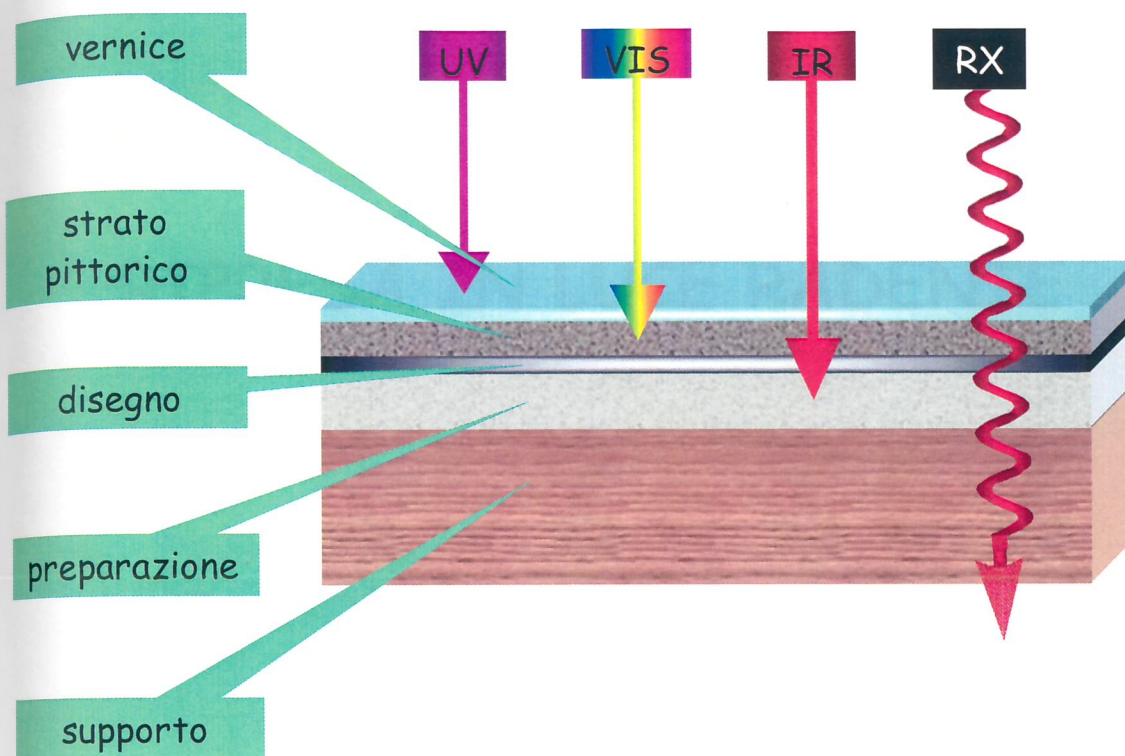
ANALISI MULTISPETTRALE

117

Analisi Multispettrali

Le Analisi Multispettrali sono tecniche non invasive utilizzate nel campo dei beni culturali per indagare sia la tecniche esecutive che lo stato di conservazione dell'opera d'arte in esame. Queste analisi sfruttano diverse lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico (ultravioletto, visibile, infrarosso, raggi X) e permettono di indagare l'opera d'arte a varie profondità. L'esame del disegno soggiacente nella maggior parte dei casi è di grande interesse per lo storico dell'arte perché rivela in modo diretto la mano dell'autore, così come la presenza di ripensamenti stilistici o di restauri.

118



Le tecniche di immagine sono uno strumento potente per l'analisi delle opere d'arte. Si possono utilizzare tecniche fotografiche tradizionali e quelle basate su camere digitali. Esse operano in un intervallo di frequenza molto ampio che va dai raggi X all'infrarosso (IR) passando attraverso l'ultravioletto e il visibile.

Le tecniche principali sono le seguenti :

1) Studio dell'immagine generata da radiazione visibile riflessa.

Utilizza la luce riflessa dall'oggetto nel visibile.

2) Studio dell'immagine generata da radiazione infrarossa riflessa.

Utilizza la luce riflessa dall'oggetto nell'infrarosso.

3) Studio d'immagine generata da radiazione ultravioletta riflessa (UVR).

Utilizza la luce riflessa dall'oggetto nell'ultravioletto.

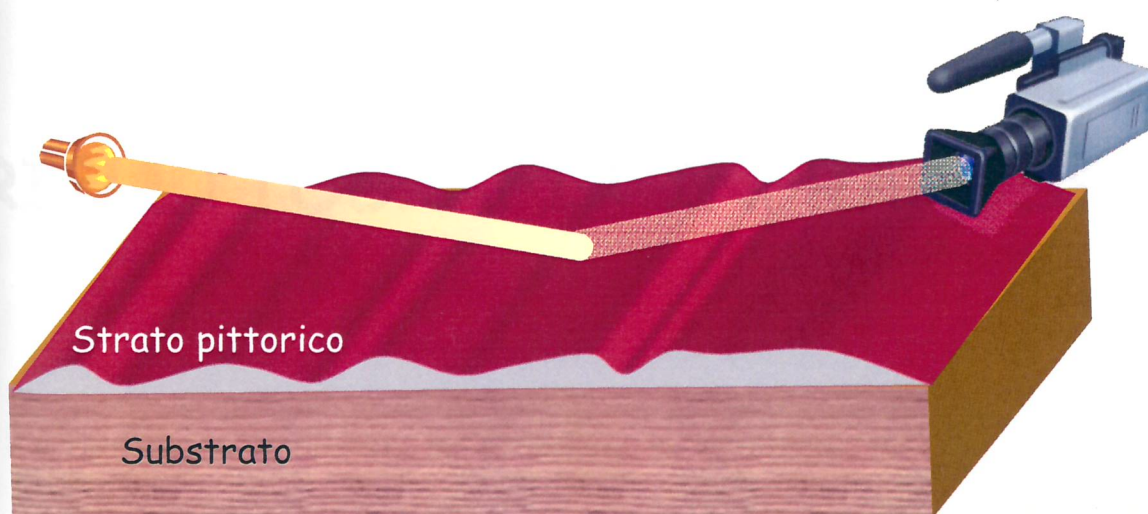
4) Studio d'immagine generata da radiazione di fluorescenza visibile(UVF).

5) Studio dell'opera d'arte mediante raggi X

RIPRESA IN LUCE RADENTE

121

RIPRESA IN LUCE RADENTE



122

Ripresa in luce radente

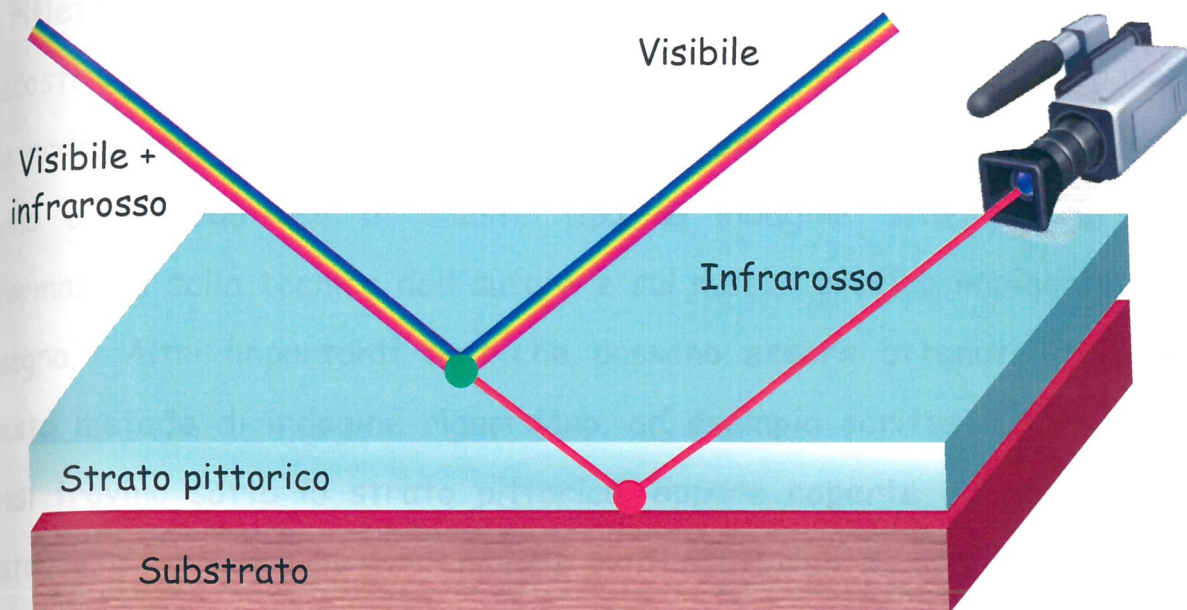
Lo scopo dell'osservazione in luce radente di una stesura pittorica, o più in generale della superficie di un manufatto, è quello di ottenere informazioni sulla tecnica d'esecuzione dell'opera e sul suo stato di conservazione. La fotografia in luce radente si effettua illuminando l'oggetto da un solo lato con angoli di incidenza della radiazione da valutarsi di volta in volta (comunque sempre superiori a 80° rispetto alla normale all' oggetto). In questo modo viene evidenziato l'aspetto tridimensionale dell'andamento superficiale dell'oggetto, a causa delle zone d'ombra che vengono a crearsi, permettendo di ottenere in molti casi importanti informazioni.

123

RIFLETTOGRAFIA INFRAROSSA

124

RIFLETTOGRAFIA IR



Le radiazioni infrarosse sono utilizzate per la loro proprietà di attraversare le vernici offuscate e determinati pigmenti rendendo visibili gli strati sottostanti.

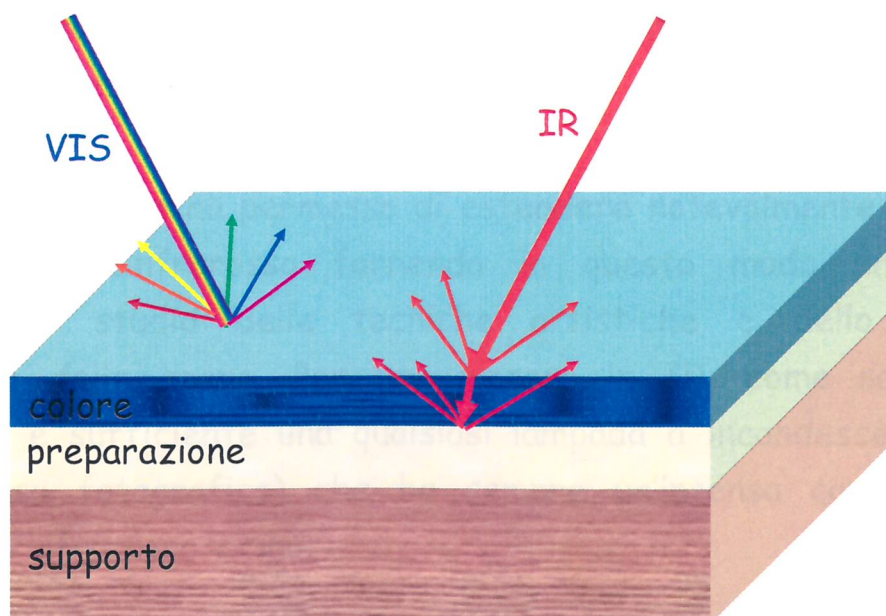
125

PRINCIPIO BASE DELLA TECNICA IR

La luce è riflessa dallo strato di colore.

Parte della radiazione IR attraversa lo strato di colore.

La superficie della preparazione riflette bene l'IR mentre i tratti del disegno sono spesso composti da materiali che l'assorbono.



126

LA TECNICA RIFLETTOGRAFICA

La riflettografia infrarossa (IR) permette la visualizzazione di particolari nascosti dallo stato pittorico superficiale grazie alla parziale trasparenza della radiazione IR dei materiali che lo compongono. Gli storici dell'arte fanno oggi largo uso di questo tipo di indagine utile per ottenere informazioni sulla tecnica dell'autore e sul mezzo grafico impiegato per il disegno. Altri importanti dati che possono essere ottenuti utilizzando questo metodo di indagine riguardano, ad esempio scritte, firme o date, che si trovano sotto lo strato pittorico, oppure coperte da operazioni di restauro. Si possono inoltre rilevare pentimenti dell'autore, o la presenza di schizzi sottostanti che non hanno alcuna relazione con l'opera come la vediamo oggi. Anche i restauratori fanno spesso ricorso a questa tecnica.

127

FOTOGRAFIA IN INFRAROSSO IN BIANCO-NERO E IN FALSO COLORE

La ripresa di immagini in infrarosso può avvenire con l'uso di pellicole fotografiche o con telecamere.

Le pellicole fotografiche per l'infrarosso sono di due tipi:

1) pellicola fotografica per l'infrarosso in bianco-nero;

2) pellicola fotografica per l'infrarosso a colori (infrarosso a falsi colori).

Le pellicole coprono una porzione molto ridotta dell'IR, essendo sensibili fino a 900 nm circa.

L'uso delle telecamere ha permesso di estendere notevolmente l'intervallo di sensibilità nell'infrarosso fornendo in questo modo un notevole contributo allo studio delle tecniche artistiche e dello stato di conservazione delle opere. Per una ripresa in IR, come sorgente di illuminazione, è sufficiente una qualsiasi lampada a incandescenza (come quella per uso fotografico) che ha sempre un'intensa componente di emissione nell'infrarosso vicino.

128

INFRAROSSO FALSO COLORE

Nell'immagine ottenuta utilizzando lo spettro IR si ha una notevole alterazione dei colori, rispetto al visibile, ed è per questa ragione che viene definita immagine a falso-colore. Infatti essa è ottenuta sulla base della riflettanza della superficie del materiale alle radiazioni infrarosse che dipende, a sua volta, dalla diversa capacità di assorbimento e riflessione dei materiali presenti alle diverse lunghezze d'onda. L'acqua ad esempio nel Near-IR e Mid-IR assorbe praticamente tutta la radiazione infrarossa e questa è la ragione per cui nelle foto le superfici d'acqua appaiono nere. Contrariamente la clorofilla ha un basso valore di assorbimento e un alto valore di riflettanza nell'infrarosso, ragione per cui nelle fotografie il fogliame appare completamente bianco. La tecnica di ripresa in infrarosso a falsi colori permette ad esempio di distinguere pigmenti che otticamente appaiono simili ma che sono chimicamente diversi.

129

Stato di conservazione

L'infrarosso permette di evidenziare:

I ritocchi che appaiono in scala di grigio diverso dell'originale grazie alla loro diversa composizione chimica;

le eventuali stuccature;

l'abrasione del film pittorico;

le cadute di preparazione e film pittorico.

Tecnica esecutiva

L'infrarosso permette di :

Evidenziare il disegno preparatorio (carboncino, matita, pennello, spolvero ecc.)

Vedere i pentimenti (di disegno o campiture);

Migliorare la lettura di alcune campiture scure;

Mettere in luce eventuale firma;

Riconoscere alcuni pigmenti utilizzati dall'artista;

Fare risaltare eventuali incisioni.

130

RIFLETTOGRAFIA IR

La riflettografia infrarossa (IR) permette la visualizzazione di particolari nascosti dallo stato pittorico superficiale grazie alla parziale trasparenza alla radiazione IR dei materiali che lo compongono.



131

ULTRAVIOLETTO RIFLESSO (UVR)

132

ULTRAVIOLETTO RIFLESSO (UVR)

Un oggetto colpito da radiazione ultravioletta (invisibile all'occhio) può riflettere o assorbire in maniera differenziata a seconda della sua composizione.

L'ultravioletto riflesso si ricava irradiando l'opera d'arte con una sorgente luminosa ad emissione nell'ultravioletto vicino. L'Ultravioletto Riflesso, a differenza dell'UVF (fluorescenza ultravioletta), richiede che solamente la radiazione UV sia registrata dalla fotocamera, perciò bisogna eliminare la radiazione visibile, con un filtro da apporre davanti all'obiettivo, in modo da bloccare la radiazione visibile parassita della sorgente luminosa e la luce visibile della fluorescenza. Questo esame fornisce un importante complemento alle informazioni ottenute in fluorescenza ultravioletta.

133

ULTRAVIOLETTO RIFLESSO (UVR)

L'impiego di questa tecnica è finalizzata prevalentemente alla caratterizzazione di quei pigmenti non efficacemente risolti dal falso colore infrarosso. I risultati più significativi sono stati individuati in quei pigmenti, come per esempio i bianchi, che si differenziano particolarmente per la loro diversa riflettanza nell'UV, per alcuni pigmenti verdi (per es. verde cobalto chiaro, ossido di cromo, verde smeraldo), gialli (per es. giallo di Napoli, litargirio, giallo di cadmio) e rossi (per es. rosso di cadmio e cinabro), per i quali si riscontrano differenze più evidenti.

Trova utile applicazione di controllo nelle fasi di pulitura, permettendo di visualizzare la presenza o meno di vernici sulle aree ancora da pulire o già pulite.

Si ottengono informazioni di notevole interesse per il restauratore evidenziando delle modifiche naturali o artificiali che ha subito l'opera, anche se non è di facile interpretazione.

134

FLUORESCENZA ULTRAVIOLETTA (UVF)

135

FLUORESCENZA E FOSFORESCENZA

La fluorescenza è la capacità di alcuni materiali di emettere luce quando vengono colpiti da raggi ultravioletti o da altri tipi di radiazioni. Può essere usata anche anche la luce visibile, che porta ad emissione di luce di colore diverso. La fluorescenza si distingue dalla fosforescenza, altro fenomeno che comporta l'emissione di luce, in quanto i materiali fluorescenti cessano di essere luminosi al cessare dello stimolo che ne determina la luminosità, invece nei materiali fosforescenti la luce continua ad essere emessa per un certo periodo dopo la fine dello stimolo.

La fluorescenza è quindi la proprietà di alcune sostanze di riemettere a frequenza più bassa le radiazioni ricevute, in particolare di **assorbire luce ultravioletta ed emetterla visibile**, come accade per esempio negli evidenziatori.

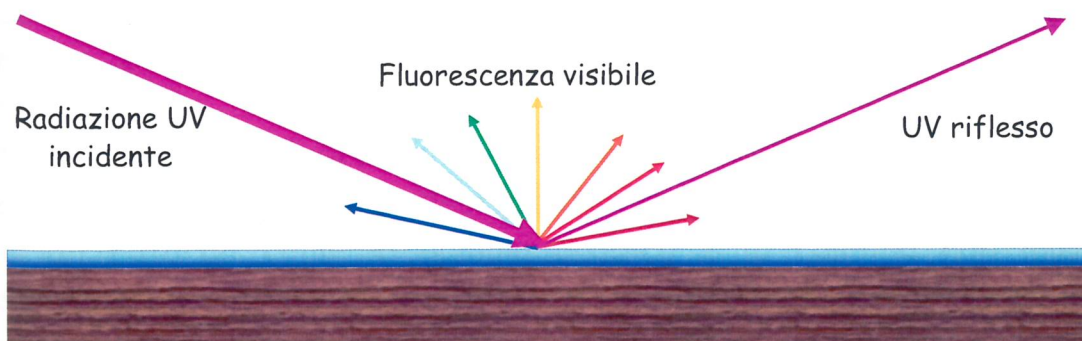
136

LA FLUORESCENZA ULTRAVIOLETTO-VISIBILE (UV-VIS)

È una tecnica ottica per ottenere immagini di superfici dipinte usando radiazione nella banda spettrale dell'ultravioletto (UV). Quando si illumina un'opera d'arte con luce di energia sufficientemente elevata come quella fornita dalle lampade a vapori di mercurio o da una lampada di Wood, le molecole dei materiali utilizzati vengono otticamente eccitate attraverso l'assorbimento della luce e tornano spontaneamente allo stato fondamentale emettendo radiazioni elettromagnetiche nel visibile. Lo spettro della luce emessa da materiali diversi, è generalmente diversa e questo può permettere, per esempio, di individuare i ritocchi dei dipinti. Le tecniche d'imaging che utilizzano pellicole fotografiche sono meno flessibili di quelle che impiegano camere digitali.

137

FLUORESCENZA UV



La radiazione UV eccita l'emissione da parte di molecole fluorescenti.

In genere le molecole organiche sono fluorescenti



Lampada di Wood

138

INFORMAZIONI FORNITE DALLA FLUORESCENZA ULTRAVIOLETTA

Stato di Conservazione

La fluorescenza UV permette di valutare lo stato di conservazione e discriminare le vernici ed i pigmenti utilizzati in un dipinto, originali o provenienti da passati interventi di restauro, anche quando essi appaiono indistinguibili ad occhio nudo.

I materiali impiegati dall'artista rispondono differientemente all'ultravioletto in funzione della loro composizione e del grado d'invecchiamento. La maggior parte dei materiali che risultano avere una fluorescenza sono organici. Gli olii e le resine, rispetto ad altri leganti, aumentano la percentuale fluorescente con l'invecchiamento.

Questa diversa fluorescenza visibile in funzione dell'invecchiamento del legante ci permette di poter identificare eventuali restauri e anche, in alcuni casi, la loro successione. Per una corretta lettura della fluorescenza è opportuno il confronto con la luce visibile e con l'infrarosso. L'ultravioletto è in grado di evidenziare sia il buono stato di conservazione che il degrado dovuto ad abrasioni della pellicola pittorica, evidenziato da una bassa fluorescenza.

139

Tecnica esecutiva

Gli olii (lino cotto, papavero, standolio) presentano mediamente una fluorescenza intensa di tonalità gialla.

Le tempere all'uovo hanno una fluorescenza meno intensa con tonalità azzurrognola.

La gommalacca ha una fluorescenza intensa di tonalità giallo- marrone

I materiali sintetici hanno una fluorescenza debole e di tonalità fredda.

I materiali naturali come la gomma arabica e la caseina non mostrano fluorescenza.

Le immagini ricavate in fluorescenza ultravioletta evidenziano pigmenti che ad occhio nudo appaiono identici convertendoli in colori e tonalità diverse. I pigmenti stesi a tempera risultano avere una fluorescenza meno intensa di quelli stesi ad olio.

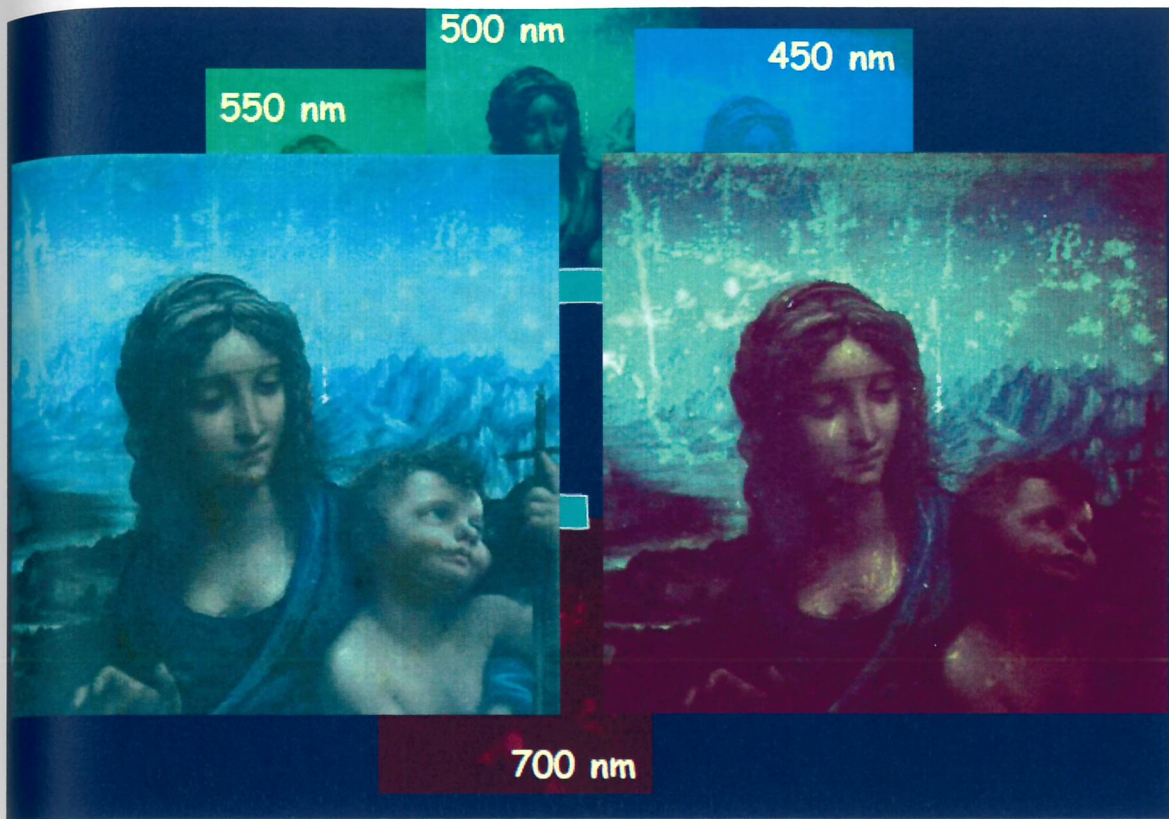
bianchi sono molto riconoscibili con la fluorescenza U.V.:

bianco di piombo di tonalità bianco azzurrognola

bianco di zinco di tonalità rosa pallido

bianco di titanio non presenta fluorescenza

140



141



Immagine normale



Immagine di fluorescenza

142

RADIOGRAFIA

143

RADIOGRAFIA

L'esame radiografico consente la visualizzazione della struttura interna dell'opera, e quindi di individuare ciò che sta sotto la superficie visibile. L'immagine radiografica appare caratterizzata dalla sovrapposizione in trasparenza del supporto e degli strati pittorici, la cui visibilità dipende dal numero atomico (Z) degli elementi utilizzati. Uno strato di bianco di piombo apparirà, ad esempio, di tonalità particolarmente chiara sulla lastra radiografica, mentre una velatura composta da sostanze leggere, risulterà invisibile. La radiografia consente inoltre di differenziare la stesura originale dagli interventi di restauro. Infatti mentre nell'opera originale si utilizzano impasti sovrapposti contenenti elementi metallici ad alto numero atomico (piombo, rame, ferro, ecc.), che sono poco trasparenti ai raggi x, le ridipinture e i ritocchi sono solitamente eseguiti con sottili strati scarsamente visibili sulle lastre radiografiche. Da una radiografia è possibile anche individuare la presenza di immagini dipinte in precedenza e successivamente occultate o modificate dall'artista, comunemente chiamate "pentimenti". Nella valutazione stilistica complessiva dell'opera la radiografia aiuta a distinguere spesso un originale da una copia.

144

TECNICHE RADIOGRAFICHE



Tubo a raggi X

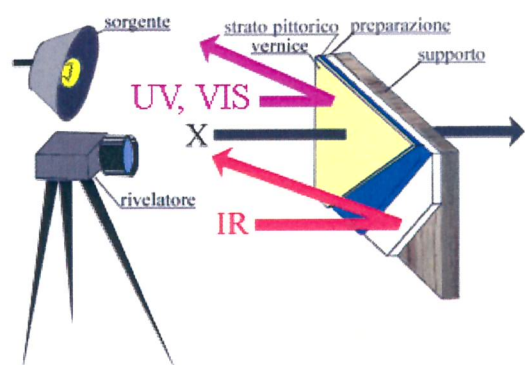


Campione



Immagine RX

DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO : TECNICHE DI IMMAGINE



RIFLETTOGRAFIA A COLORI

RIFLETTOGRAFIA IR

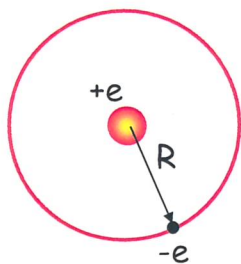
FLUORESCENZA UV

RADIOGRAFIA A RAGGI X

ENERGIA DI LEGAME DEGLI ELETTRONI NEGLI ATOMI DELLA MATERIA

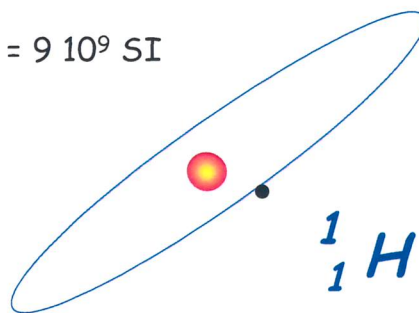
147

Esempio: Calcolo dell'energia di legame dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.



$$R = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad K = 9 \cdot 10^9 \text{ SI}$$

$$F = K (q_1 q_2) / R^2$$



L'energia di legame dell'elettrone E_L è data dalla somma della sua energia cinetica e potenziale.

$$E_L = E_p + E_c$$

Energia potenziale

$$E_p = K (q_1 q_2) / R = K(+e)(-e)/R = -Ke^2/R$$

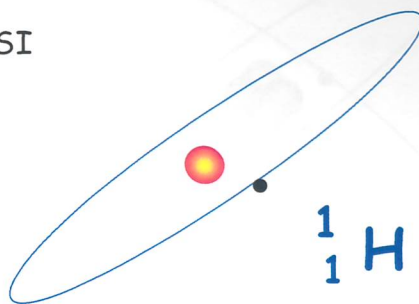
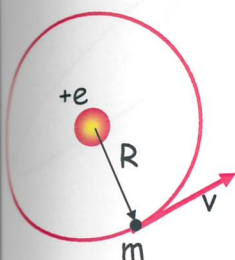
148

$$E_p = K (q_1 q_2) / R = K(+e)(-e)/R = -Ke^2/R$$

$$R = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad K = 9 \cdot 10^9 \text{ SI}$$

$$F = K (q_1 q_2) / R^2$$

Energia cinetica



L'energia cinetica dell'elettrone si ottiene eguagliando i moduli delle forze cui è soggetto l'elettrone stesso durante il moto, e cioè la forza di Coulomb e la forza centripeta

$$m v^2/R = Ke^2/R^2$$

da cui :

$$E_c = \frac{1}{2}(mv^2) = \frac{1}{2}(Ke^2)/R$$

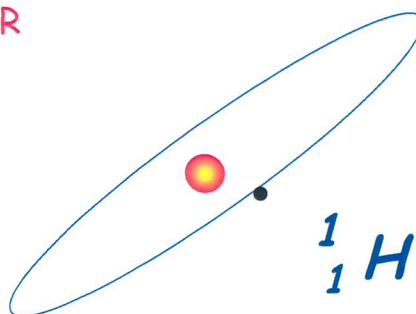
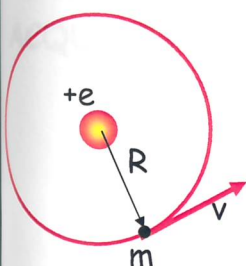
149

$$R = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad K = 9 \cdot 10^9 \text{ SI} \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$E_p = K(+e)(-e)/R = -Ke^2/R$$

$$E_c = \frac{1}{2}(mv^2) = \frac{1}{2}(Ke^2)/R$$

$$E_L = E_p + E_c$$



$$E_L = E_p + E_c = K(+e)(-e)/R = -Ke^2/R + \frac{1}{2}(Ke^2)/R = -\frac{1}{2}(Ke^2/R)$$

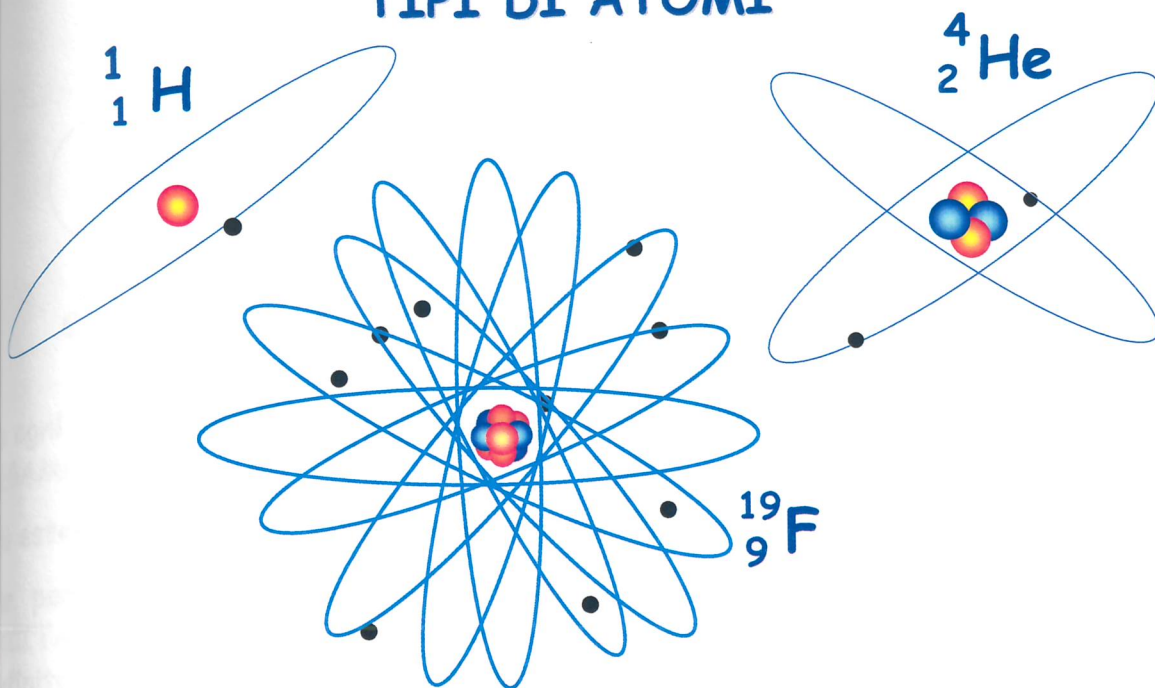
$$E_L = -\frac{1}{2}(Ke^2/R) = -\frac{1}{2}(9 \cdot 10^9)(1,6 \cdot 10^{-19})^2 / (0,53 \cdot 10^{-10}) = -23 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_L = (-23 \cdot 10^{-19}) / (1,6 \cdot 10^{-19}) \text{ eV} = -14,4 \text{ eV}$$

Facendo calcoli più complessi, si ottiene per il primo livello energetico dell'atomo di idrogeno, una energia di legame $E_L = -13,6 \text{ eV}$

150

TIPI DI ATOMI

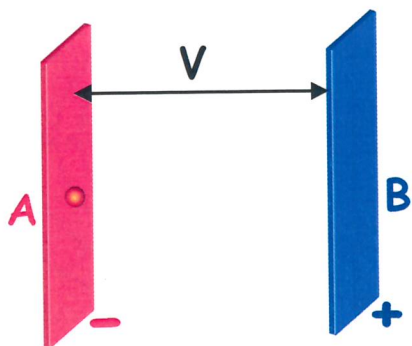


Per atomi diversi dall'idrogeno il calcolo dell'energia di legame degli elettroni è complesso. Di seguito sono riportati alcuni esempi.

151

UNITA' DI MISURA DELL'ENERGIA : ELETTRONVOLT

QUANDO UN ELETTRONE ATTRAVERSA LA DIFFERENZA DI POTENZIALE DI 1 VOLT SI DICE CHE L'ELETTRONE HA ACQUISTATO UNA ENERGIA DI 1 ELETTRON VOLT (eV)

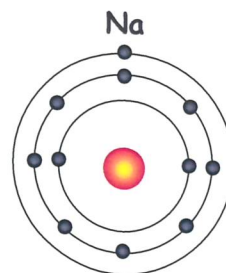
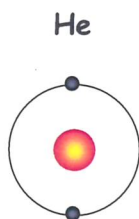
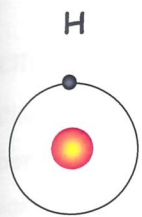


$$L_{AB} = q (V_A - V_B) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot 1 \text{V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

152

L'ATOMO DAL PUNTO DI VISTA ENERGETICO



GLI ELETTRONI SI DISPONGONO IN ORBITE BEN DEFINITE

In ogni orbita gli elettroni possiedono una energia ben definita (**ENERGIA DI LEGAME**)

La più esterna è l'orbita, maggiore è l'energia dell'elettrone

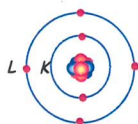
Per portare un elettrone da un'orbita ad una più esterna (**PROCESSO DI ECCITAZIONE DELL'ATOMO**) bisogna fornire all'elettrone una energia ben definita (**ENERGIA DI ECCITAZIONE**)

Per togliere all'atomo un elettrone da un'orbita (**PROCESSO DI IONIZZAZIONE**) bisogna fornire all'elettrone un'energia almeno pari all'energia dell'elettrone

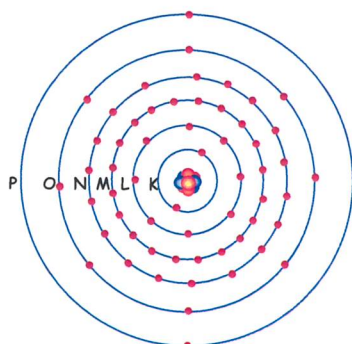
153

ATOMI

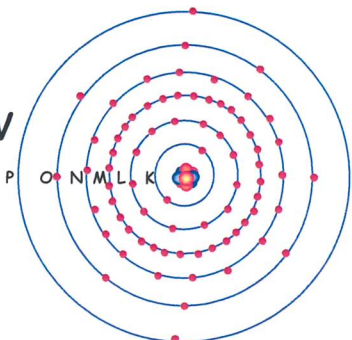
CARBONIO $^{12}_6\text{C}$



BARIO $^{137}_{56}\text{Ba}$



TUNGSTENO $^{184}_{74}\text{W}$



ORBITALE	N° DI ELETTRONI	ENERGIA DI LEGAME (KeV)
CARBONIO		
K	2	- 0,284
L	4	- 0,006
BARIO		
K	2	- 37,441
L	8	- 5,989
M	18	- 1,293
N	18	- 0,253
O	8	- 0,039
P	2	=
TUNGSTENO		
K	2	- 69,525
L	8	- 12,100
M	18	- 2,820
N	32	- 0,595
O	12	- 0,077
P	2	=

154

ENERGIE DI LEGAME

Elemento	Simbolo chimico	Numero atomico (Z)	Numero di massa atomica (A)*	Numero di isotopi naturali	Energia di legame dell'elettrone K (keV)
Berillio	Be	4	9	1	- 0.111
Carbonio	C	6	12	3	0.284
Ossigeno	O	8	16	3	- 0.532
Alluminio	Al	13	27	1	- 1.560
Calcio	Ca	20	40	6	- 4.038
Ferro	Fe	26	56	4	7.112
Rame	Cu	29	63	2	- 8.979
Molibdeno	Mo	42	98	7	- 20.00
Rutenio	Ru	44	102	7	- 22.12
Argento	Ag	47	107	2	- 25.68
Stagno	Sn	50	120	10	- 29.20
Iodio	I	53	127	1	- 33.17
Bario	Ba	56	138	7	- 37.44
Tungsteno	W	74	184	5	- 69.53
Uranio	U	92	238	3	- 115.6

155

INDAGINE DELLA MATERIA MEDIANTE FLUORESCENZA X

156

Il principio fisico della Spettrofotometria XRF (X-ray fluorescence spectroscopy o X-ray fluorescence) si basa sulla possibilità di espellere un elettrone dagli orbitali più interni di un atomo, qualora esso venga colpito da un fascio di fotoni o di particelle cariche di sufficiente energia; in seguito al riassetamento energetico si ha l'emissione di fotoni X caratteristici, con energia correlata al numero atomico Z dell'atomo bersaglio. Non tutte le transizioni tra stati elettronici sono ammesse, ma solo quelle che soddisfano le regole di selezione previste dalla meccanica quantistica. Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una riemissione di radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente.

157

Analisi XRF

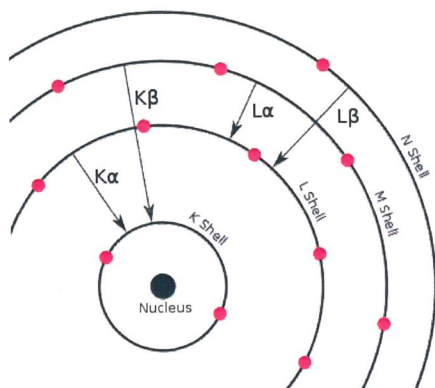
Con il nome XRF (X-Ray Fluorescence) si indica, per convenzione, la tecnica di analisi nella quale la radiazione ionizzante che provoca l'emissione della fluorescenza caratteristica è costituita da raggi X o gamma. Questi possono essere prodotti da un tubo a raggi X o essere emessi da radioisotopi (Fe-55, Cd-109, Am-241).

L'emissione della fluorescenza può essere ottenuta anche irradiando il campione con protoni, particelle alfa o più raramente ioni di atomi più pesanti. Tale tecnica è indicata come PIXE (Particle Induced X-Ray Emission).

L'analisi qualitativa è possibile mediante l'identificazione delle righe X caratteristiche di emissione di ogni elemento chimico, mentre l'analisi quantitativa richiede una opportuna elaborazione dei dati di intensità delle diverse righe X emesse correlati con le analoghe emissioni di campioni standard contenenti quantità conosciute dell'elemento da stimare.

158

La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno spettro energetico caratteristico che dipende dai suoi livelli energetici e che lo rendono in linea di principio riconoscibile da ogni altro elemento. I livelli energetici atomici sono indicati con la notazione tradizionale, associando agli orbitali (detti spesso "shell") le lettere $K, L, M...$ partendo dal più interno verso il più esterno. Le energie (dette spesso "righe") di emissione si indicano con la lettera dell'orbitale verso il quale si compie la transizione. Per distinguere le energie della stessa famiglia si assegnano le lettere dell'alfabeto greco $\alpha, \beta, \gamma...$ in ordine di energia decrescente (es. la riga L_α è la meno energetica tra le righe corrispondenti alle transizioni verso l'orbitale L).



159

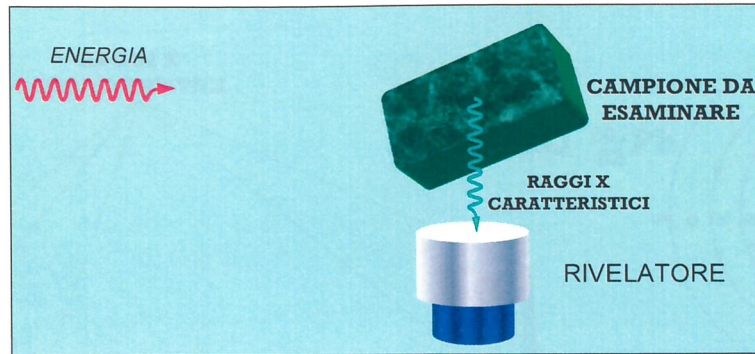
Analisi XRF

Dall'esame della fluorescenza X caratteristica emessa dagli atomi si identificano con sicurezza gli elementi chimici mediante la misura delle energie caratteristiche K ed L. In generale le righe K identificano gli elementi leggeri mentre le righe L sono utilizzate per gli elementi pesanti.

Un aspetto significativo degli spettri X di emissione degli atomi è che essi variano con grande regolarità in funzione del numero atomico. In genere, vengono rilevati tutti gli elementi chimici aventi peso atomico superiore o uguale a quello del sodio.

160

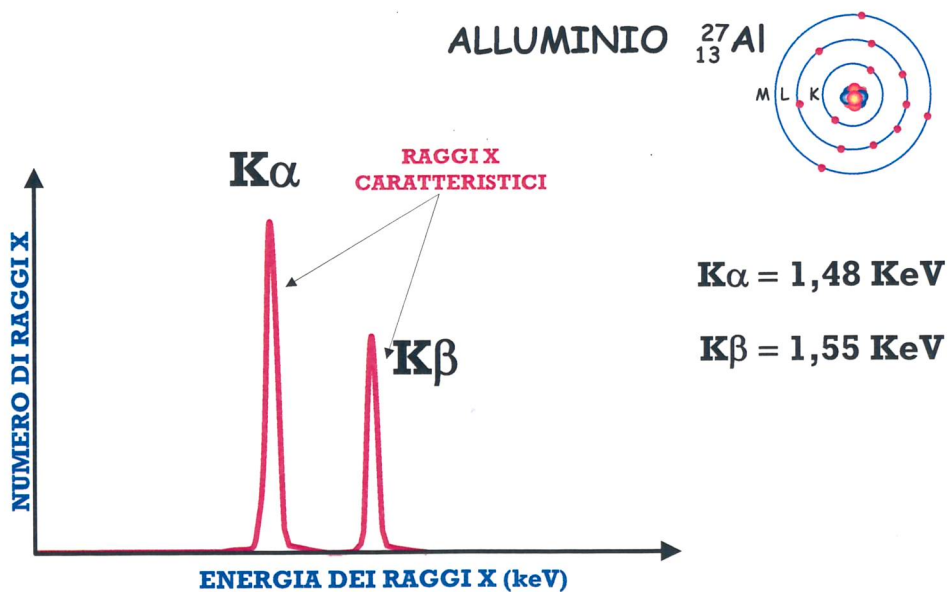
RIVELAZIONE DEI RAGGI X



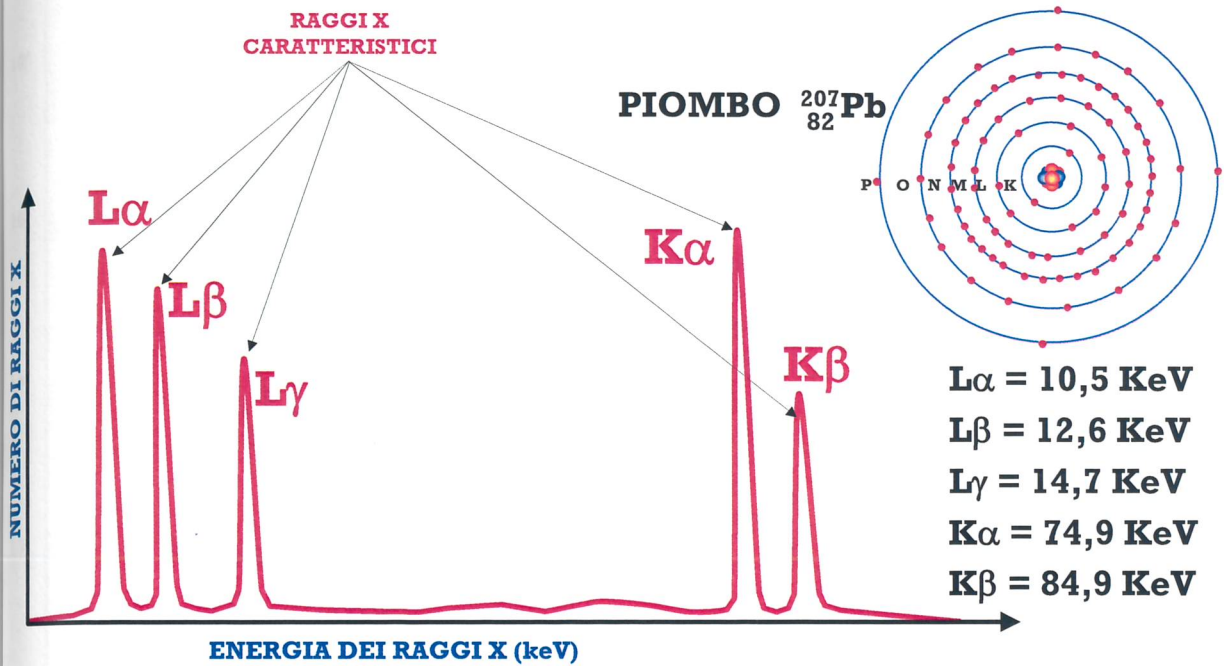
I raggi X di fluorescenza emessi dal campione sono rivelati da speciali rivelatori a semiconduttore che forniscono il loro spettro energetico cioè la distribuzione del loro numero nelle varie energie emesse.

Di seguito sono riportati due tipici spettri di fluorescenza X relativi ad un elemento leggero e ad uno pesante. 161

SPETTRO ENERGETICO DEI RAGGI X CARATTERISTICI EMESI DA ATOMI LEGGERI SOTTOPOSTI A PROCESSI DI IONIZZAZIONE ED ECCITAZIONE



SPETTRO ENERGETICO DEI RAGGI X CARATTERISTICI EMESSI DA ATOMI PESANTI SOTTOPOSTI A PROCESSI DI IONIZZAZIONE ED ECCITAZIONE



163

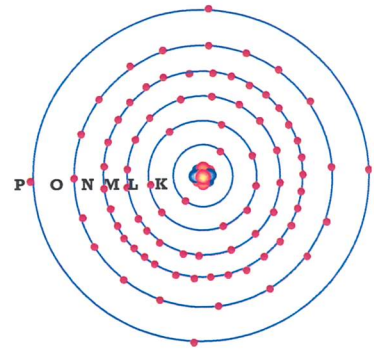
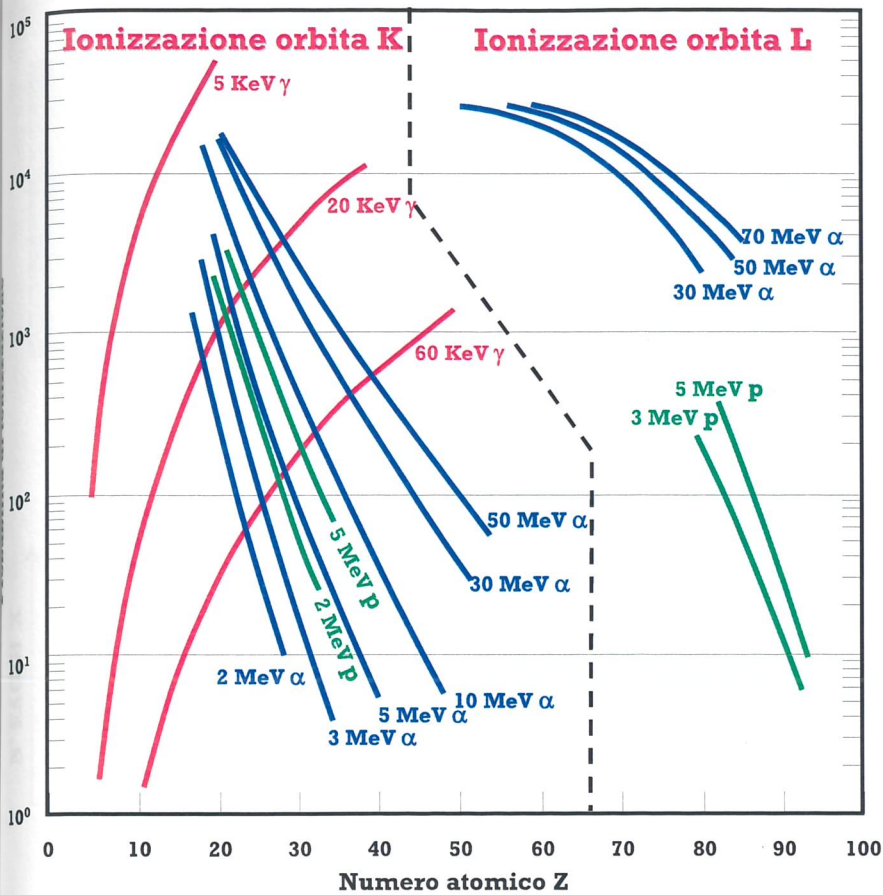
PROBABILITA' DEL PROCESSO DI IONIZZAZIONE

SONO RIPORTATE LE PROBABILITA' DI IONIZZARE L'ORBITA K O L DI UN ELEMENTO DI NUMERO ATOMICO Z DA PARTE DI VARIE RADIAZIONI.

RADIAZIONE:

- GAMMA (5 KeV, 20 KeV, 60 KeV)
- PROTONI (2 MeV, 3 MeV, 5 MeV)
- ALFA (2 MeV, 3 MeV, 5 MeV, 10 MeV, 30 MeV, 50 MeV, 70 MeV)

164

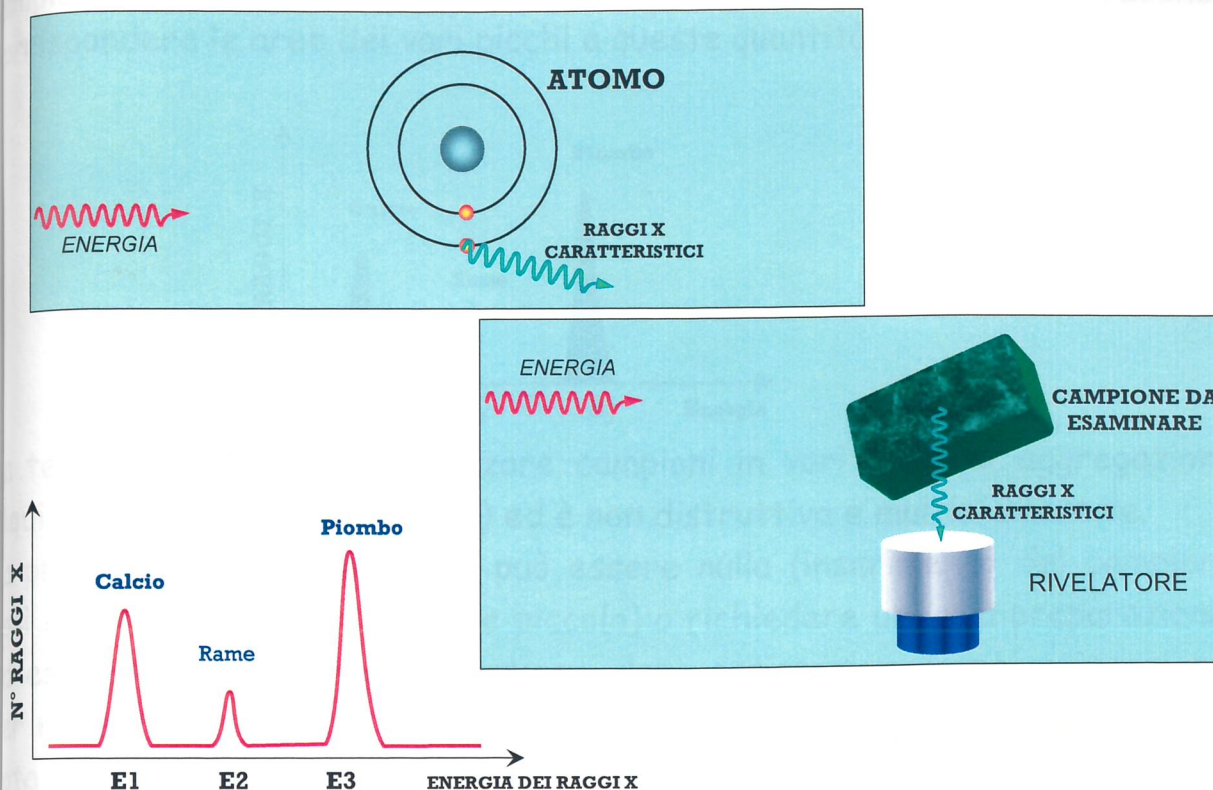


fotoni
alfa
protoni

METODO SPERIMENTALE

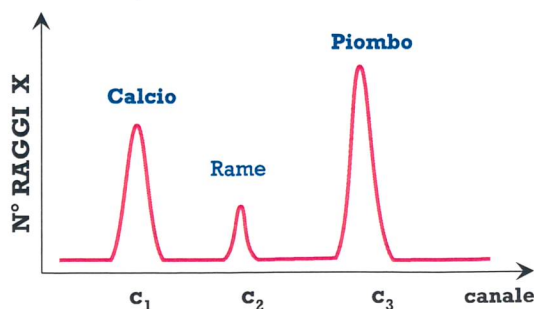
METODO DI ANALISI : FLUORESCENZA X

prodotti da
facendo



167

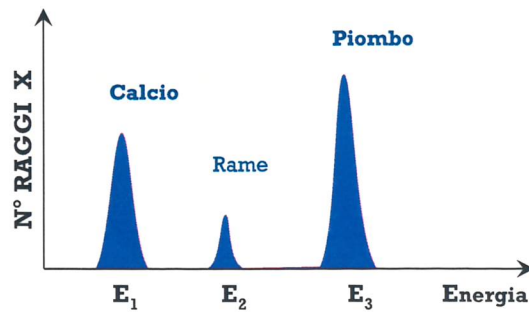
I raggi X vengono raccolti da un rivelatore a semiconduttore [generalmente in cristallo Si(Li)] e inviati ad un analizzatore multicanale in grado di discriminarli in base alla loro energia; infatti ogni canale è in grado di registrare un piccolo intervallo energetico. Si ottiene così uno spettro in cui si distinguono dei picchi, ogni picco corrisponde ad una ben precisa energia caratteristica dello specifico atomo. Dall'identificazione dei picchi si deduce la presenza nel campione di determinati elementi: l'analisi elementare qualitativa è perciò immediata.



Mediante sorgenti di raggi X note si calibra il rivelatore trovando la corrispondenza tra numero del canale e l'energia x corrispondente.

168

Per misure quantitative bisogna analizzare gli spettri X prodotti da campioni contenenti quantità note dei vari elementi e facendo corrispondere le aree dei vari picchi a queste quantità.



La tecnica consente di analizzare campioni in vari stati di aggregazione (liquidi, solidi, polveri pressate) ed è non distruttiva e multielementale. La preparazione del campione può essere nulla (inserimento del campione così com'è, se sufficientemente piccolo) o richiedere una sua preparazione, ad esempio sotto forma di pasticca, dopo essiccazione o polverizzazione. Per misure quantitative si aggiunge, durante la preparazione, una quantità nota di un elemento di riferimento (standard interno).

169

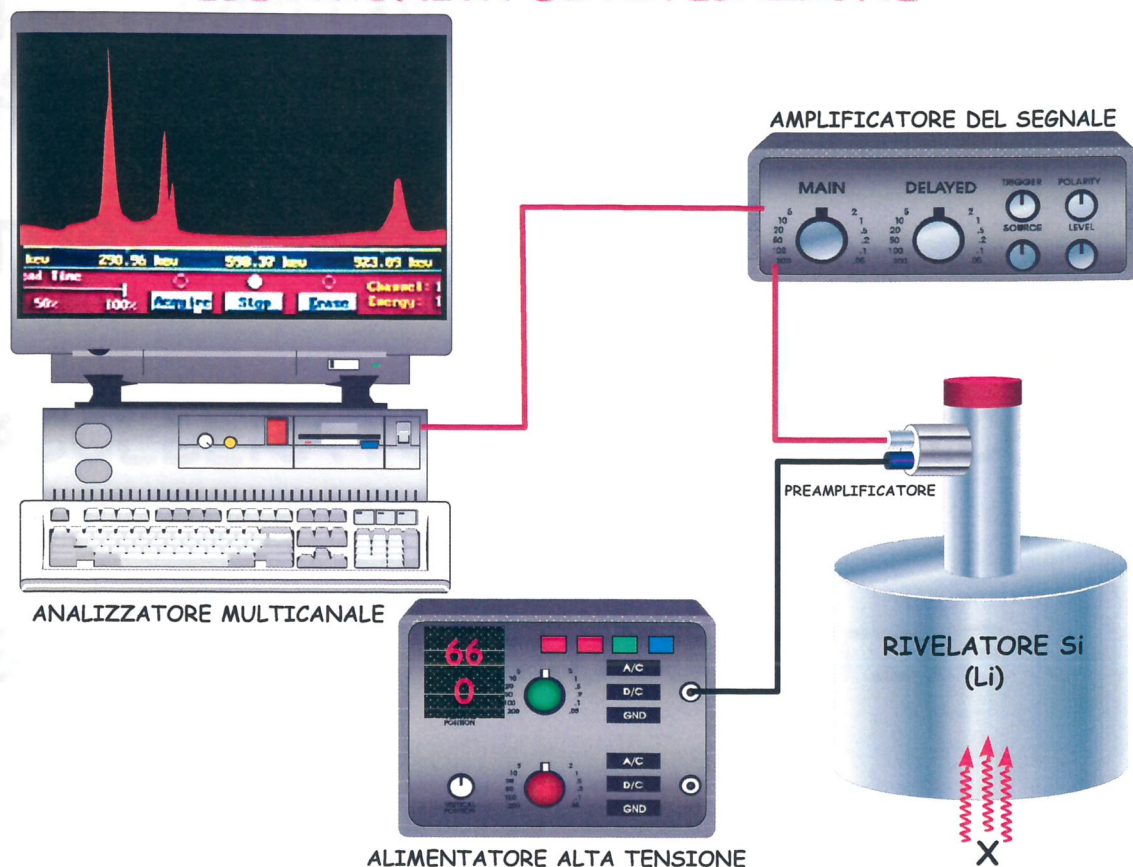
L'analisi della composizione elementare di un campione richiede complessivamente lo svolgimento delle seguenti fasi
irraggiamento del campione con conseguente emissione della fluorescenza X

misura mediante un rivelatore delle energie X
caratteristiche di ogni elemento e della loro intensità

La composizione elementare del campione è ottenuta per confronto tra le intensità misurate e quelle standard.

170

ELETTRONICA DI RIVELAZIONE



171

RIVELATORE Si(Li)



Cristallo Si(Li)
(superficie 30 mm², spessore 3 mm)

Per una buona risoluzione energetica, dell'ordine di 150 eV, il cristallo è mantenuto alla temperatura dell'azoto liquido contenuto nel dewar. Questi rivelatori hanno una buona efficienza di rivelazione in un limitato intervallo di energie X, grosso modo tra 2 keV e 30 keV. Per questo motivo, utilizzando questo rivelatore, gli elementi leggeri sono evidenziati dalle loro energie k mentre quelli pesanti dalle loro energie L.

172

**PER ECCITARE LA FLUORESCENZA X
SI POSSONO USARE :**

TUBI A RAGGI X

ACCELERATORI DI PARTICELLE

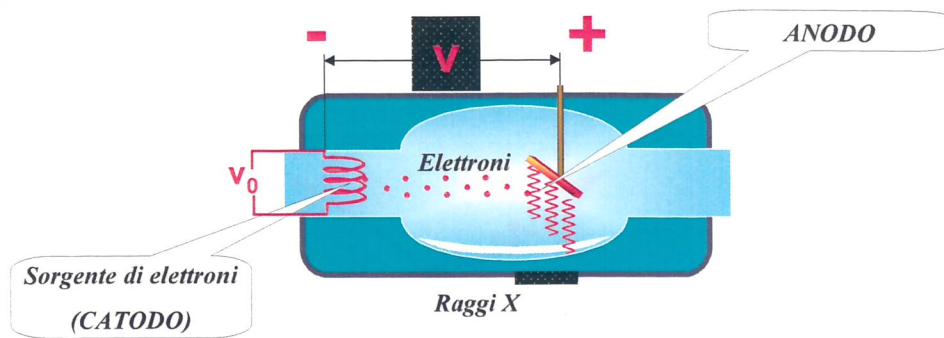
SORGENTI RADIOATTIVE

173

TUBO A RAGGI X

174

ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA TUBO A RAGGI X

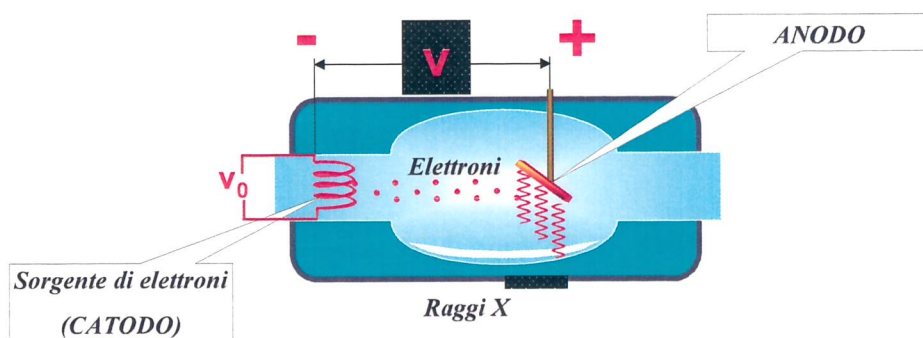


IL TUBO A RAGGI X E' SCHEMATIZZATO IN FIGURA. SI TRATTA ESSENZIALMENTE UN TUBO, ALL'INTERNO DEL QUALE E' STATO FATTO IL VUOTO, E NEL QUALE SONO PRESENTI UN CATODO ED UN ANODO. IL CATODO E' COSTITUITO DA UN FILAMENTO METALLICO NEL QUALE UNA PICCOLA DIFFERENZA DI POTENZIALE V_0 PRODUCE UNA CORRENTE ELETTRICA CHE LO RENDE INCANDESCENTE CON CONSEGUENTE EMISSIONE DI ELETTRONI. IL CATODO E' COSTITUITO DA UN METALLO PESANTE, GENERALMENTE TUNGSTENO. TRA ANODO E CATODO C'E' UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE V MOLTO ELEVATA (TIPICAMENTE DA 20 KV A 200 KV) CHE FORNISCE ENERGIA AGLI ELETTRONI EMESI DAL FILAMENTO. L'ENERGIA CINETICA CHE HANNO GLI ELETTRONI ARRIVATI ALL'ANODO E' DATA DALLA RELAZIONE

m = massa dell'elettrone
 e = carica dell'elettrone

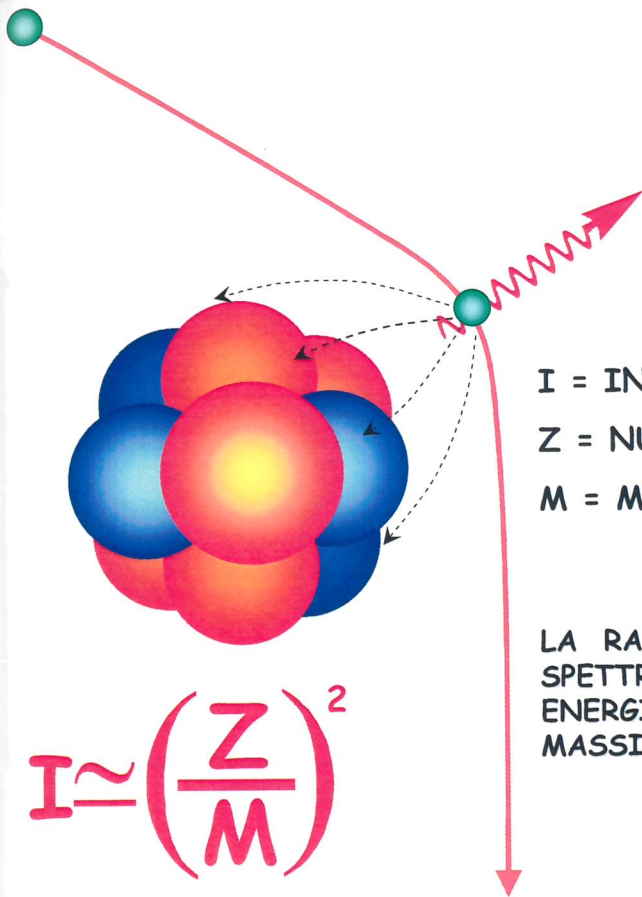
$$\frac{1}{2}mv^2 = e \cdot V$$

ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA TUBO A RAGGI X



SE LA DIFFERENZA DI POTENZIALE E' AD ESEMPIO 100 KV, L'ENERGIA DEGLI ELETTRONI E' DI 100 KeV. DALL'URTO DEGLI ELETTRONI CONTRO L'ANODO VENGONO PRODOTTI RAGGI X MEDIANTE DUE MECCANISMI DISTINTI. IL PRIMO E PIU' IMPORTANTE MECCANISMO DA' LUOGO ALLA COSIDDETTA **RADIAZIONE DI FRENAMENTO**. L'ELETTRONE PENETRANDO NELL'ANODO VIENE BRUSCAMENTE FRENATO DALL'INTERAZIONE CON GLI ELETTRONI ATOMICI E DEVIATO DA QUELLA DIREZIONE CON I NUCLEI DEGLI ATOMI DEL MATERIALE. IN QUESTI PROCESSI DI FRENAMENTO L'ELETTRONE EMETTE RADIAZIONE ELETTRONMAGNETICA (**RADIAZIONE DI FRENAMENTO**). LA RADIAZIONE DI FRENAMENTO E' A SPETTRO ENERGETICO CONTINUO, DA ENERGIA ZERO FINO ALL'ENERGIA MASSIMA DEGLI ELETTRONI INCIDENTI.

RADIAZIONE DI FRENAMENTO (BREMSSTRAHLUNG)



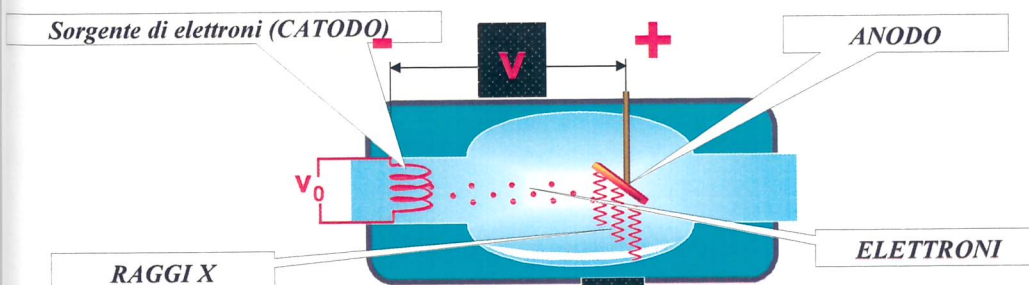
I = INTENSITA' DELLA RADIAZIONE
 Z = NUMERO ATOMICO DEL BERSAGLIO
 M = MASSA DELLA PARTICELLA CARICA

LA RADIAZIONE DI FRENAMENTO E' A SPETTRO ENERGETICO CONTINUO, DA ENERGIA ZERO FINO ALL'ENERGIA MASSIMA DEGLI ELETTRONI INCIDENTI

$$I \approx \left(\frac{Z}{M}\right)^2$$

177

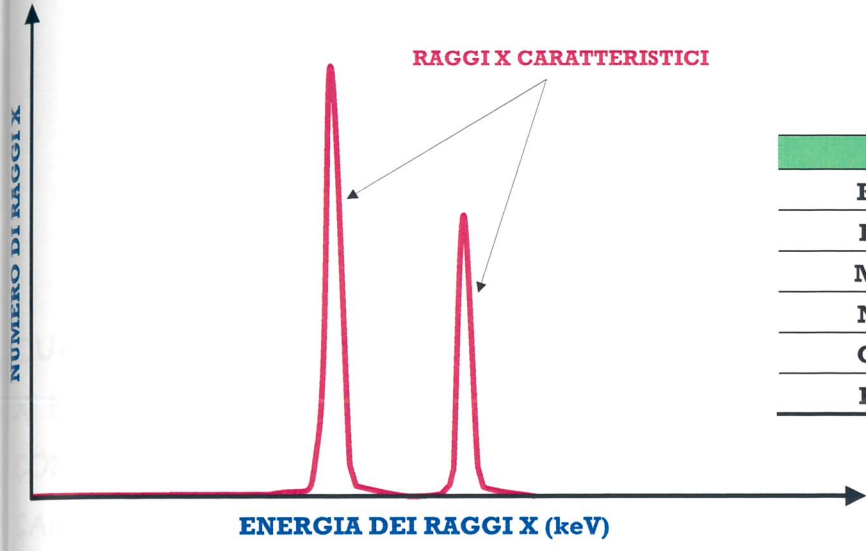
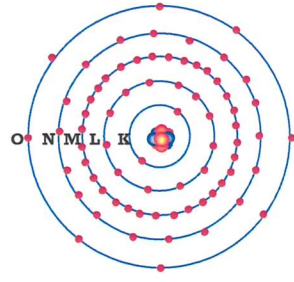
ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA TUBO A RAGGI X



IL SECONDO MECCANISMO CON IL QUALE POSSONO ESSERE PRODOTTI RAGGI X E' DOVUTO A TRANSIZIONI DI ELETTRONI TRA GLI ORBITALI ATOMICI DEGLI ATOMI DELL'ANODO. UN ELETTRONE EMESSO DAL FILAMENTO, QUANDO COLPISCE L'ANODO, PUO' ESPELLERE PER URTO UN ELETTRONE CHE SI TROVI IN UN ORBITALE INTERNO DI UN ATOMO DELL'ANODO. IN SEGUITO A QUESTO PROCESSO L'ATOMO EMETTE RAGGI X CARATTERISTICI

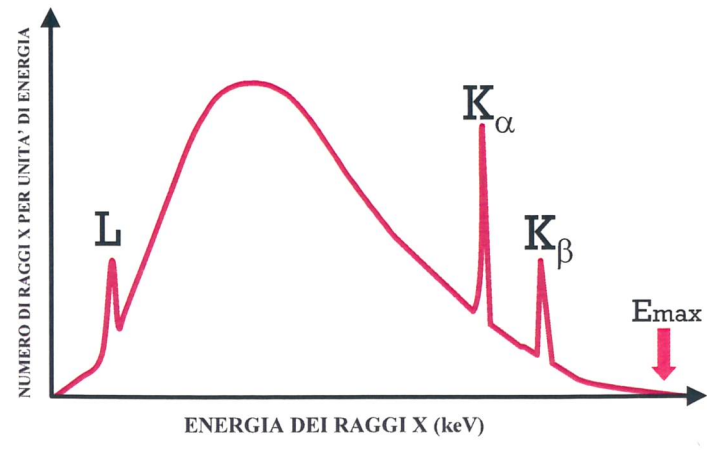
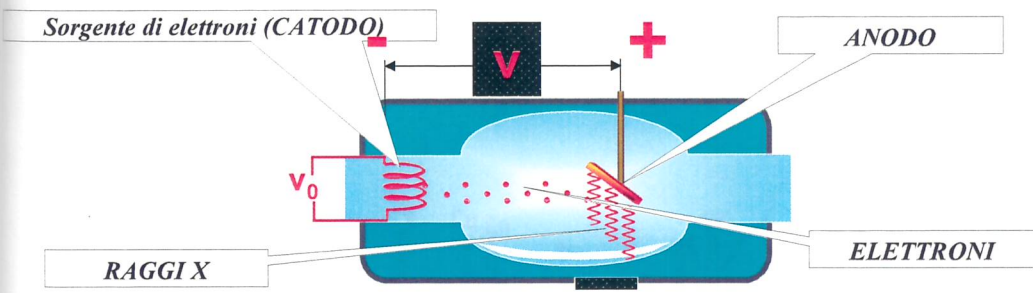
178

SPETTRO ENERGETICO DEI RAGGI X CARATTERISTICI EMESSI DAGLI ATOMI DELL'ANODO SOTTOPOSTI A PROCESSI DI IONIZZAZIONE ED ECCITAZIONE

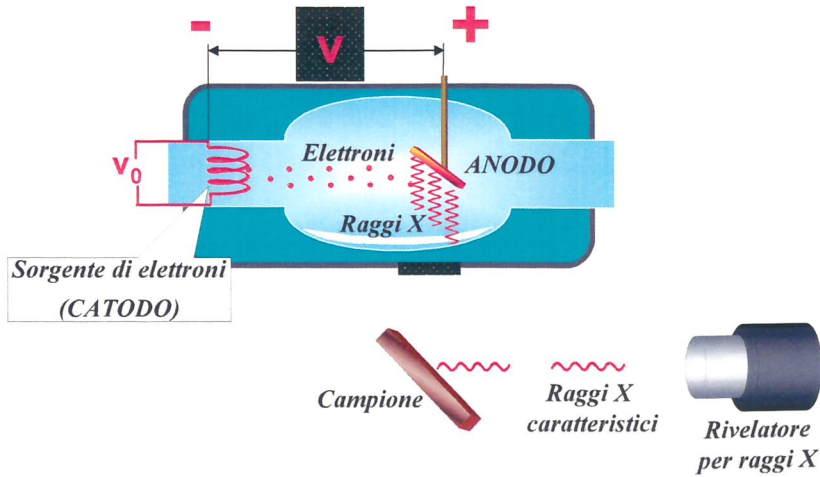


TUNGSTENO		
K	2	- 69,525
L	8	- 12,100
M	18	- 2,820
N	32	- 0,595
O	12	- 0,077
P	2	=

SPETTRO ENERGETICO DEI RAGGI X EMESSI DAL TUBO A RAGGI X

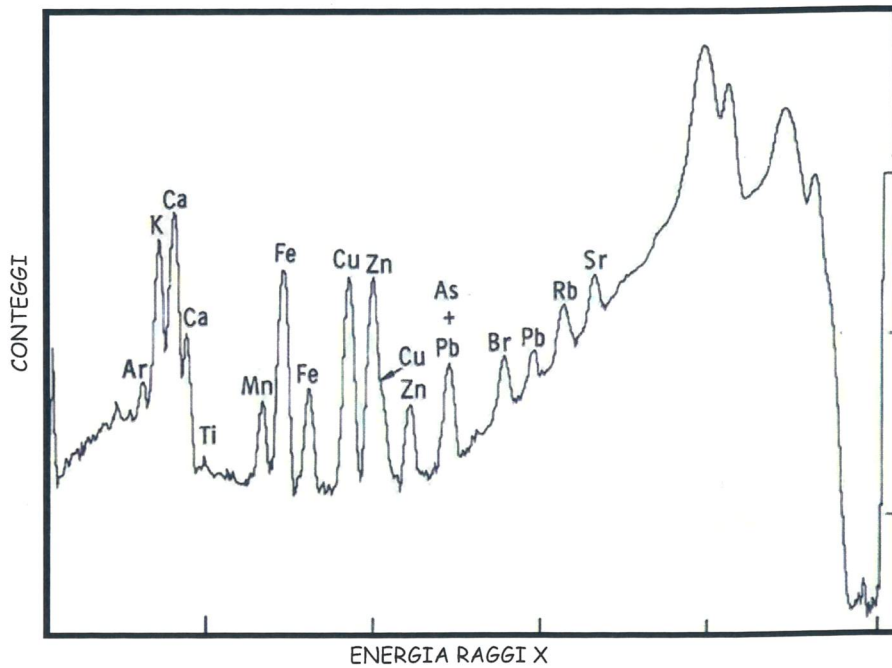


ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA TUBO A RAGGI X



QUANDO IL CAMPIONE DA ANALIZZARE VIENE IRRADIATO CON I RAGGI X EMESSI DAL TUBO EMETTE I SUOI RAGGI X CARATTERISTICI CHE CONSENTONO L'IDENTIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI PRESENTI NEL CAMPIONE.

181



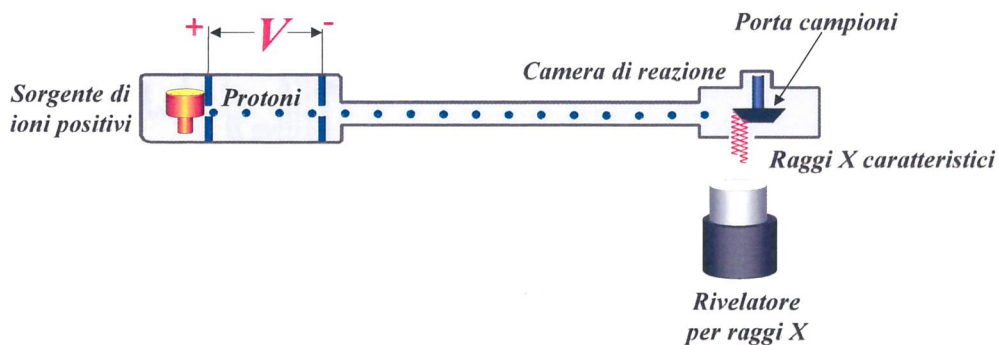
TIPICO SPETTRO X DI FLUORESCENZA OTTENUTO SU UN CAMPIONE ANALIZZATO MEDIANTE UN TUBO A RAGGI X

182

ACCELERATORE DI PARTICELLE

183

ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA PARTICELLE CARICHE ACCELERATE IN UN ACCELERATORE



NELL'ACCELERATORE E' PRESENTE UNA SORGENTE DI IONI POSITIVI CHE VENGONO ACCELERATI MEDIANTE UNA DIFFERENZA DI POTENZIALE. L'ENERGIA CINETICA CHE HANNO GLI IONI UNA VOLTA ATTRAVERSATA LA DIFFERENZA DI POTENZIALE V E' DATA DALLA RELAZIONE

$$\frac{1}{2}mv^2 = e \cdot V$$

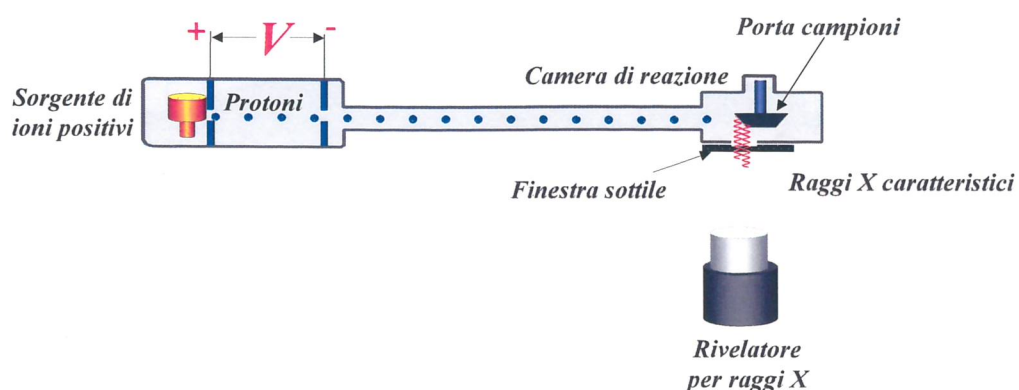
m = massa dello ione

e = carica dello ione

IN LINEA DI PRINCIPIO E' FACILE COSTRUIRE UNA SORGENTE DI IONI POSITIVI. BASTA PRENDERE UN CONTENITORE CONTENENTE UN GAS CHE VIENE IONIZZATO. GLI ATOMI RISULTANO COSI' PRIVATI DEI LORO ELETTRONI (IONI POSITIVI). PER AVERE UNA SORGENTE DI PROTONI BASTA PRENDERE IL GAS IDROGENO.

184

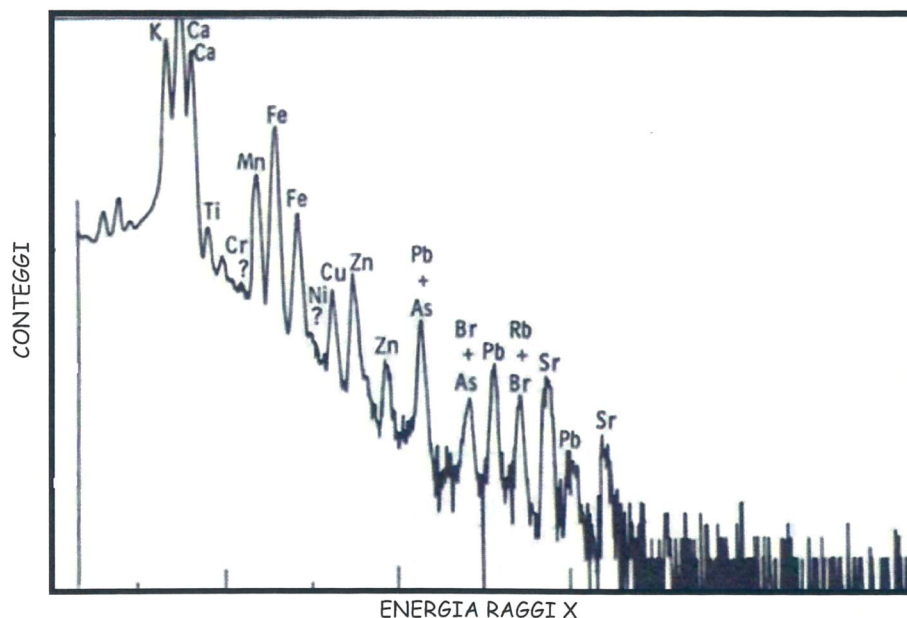
ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA PARTICELLE CARICHE ACCELERATE IN UN ACCELERATORE



NORMALMENTE VENGONO UTILIZZATI PICCOLI ACCELERATORI DI PROTONI. SE V E' AD ESEMPIO PARI A 2 MV, I PROTONI CHE ARRIVANO SUL BERSAGLIO HANNO UNA ENERGIA DI 2 MeV. NELL'INTERNO DELL'ACCELERATORE E' FATTO IL VUOTO. IL CAMPIONE DA ANALIZZARE E' MESSO NEL PORTACAMPIONI CONTENUTO IN UNA CAMERA DI REAZIONE. IN SEGUITO ALL'URTO DEI PROTONI CON GLI ATOMI DEL CAMPIONE QUESTI EMETTONO I LORO RAGGI X CARATTERISTICI CHE VENGONO RIVELATI DA UN RIVELATORE POSTO IN ARIA DOPO AVER ATTRAVERSATO UNA SOTTILE FINESTRA IN GRADO DI MANTENERE L'ACCELERATORE SOTTO VUOTO.

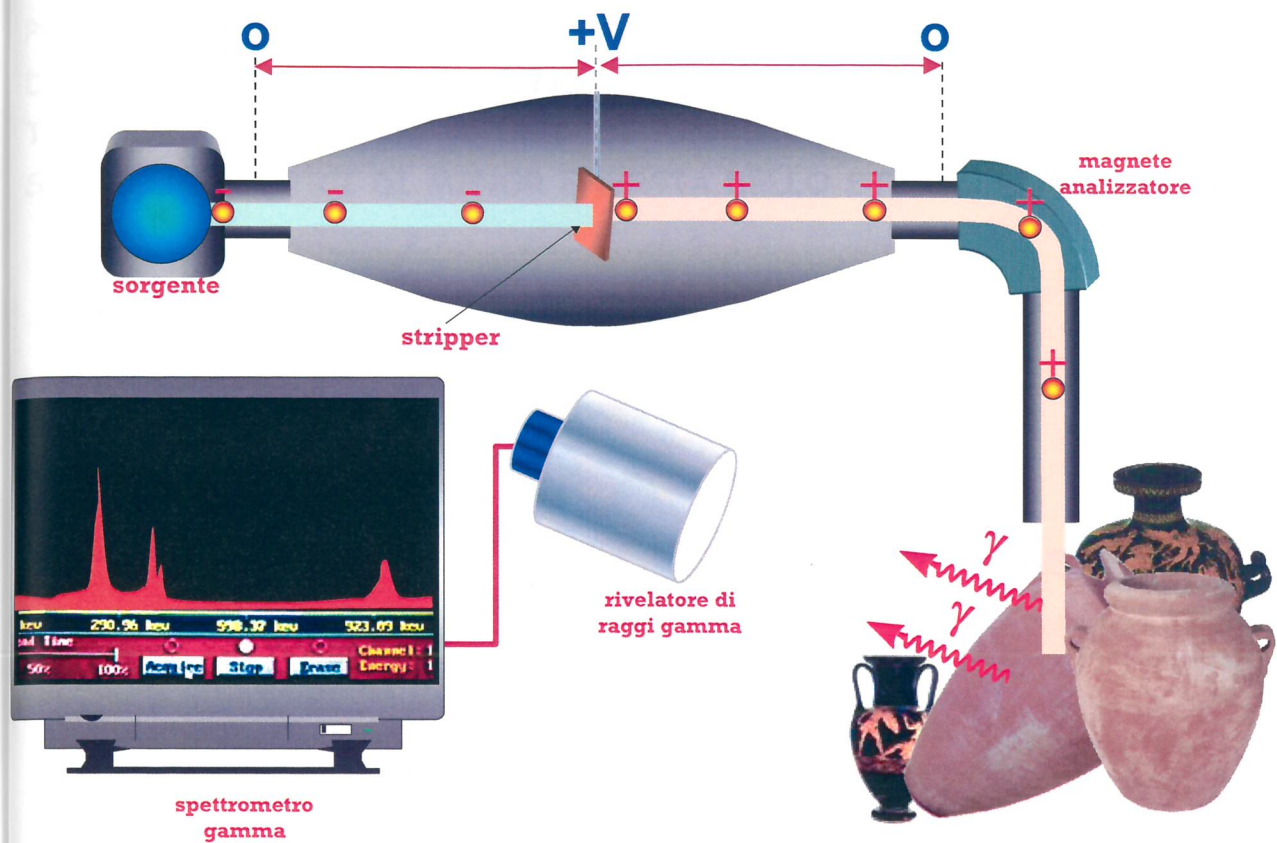
E' POSSIBILE ANCHE ESTRARRE IN ARIA IL FASCIO DI PROTONI E QUINDI IRRADIARE IL CAMPIONE IN ARIA

185



TIPOICO SPETTRO X DI FLUORESCENZA OTTENUTO SU UN CAMPIONE ANALIZZATO MEDIANTE UN FASCIO DI PROTONI DA 2 MeV

186



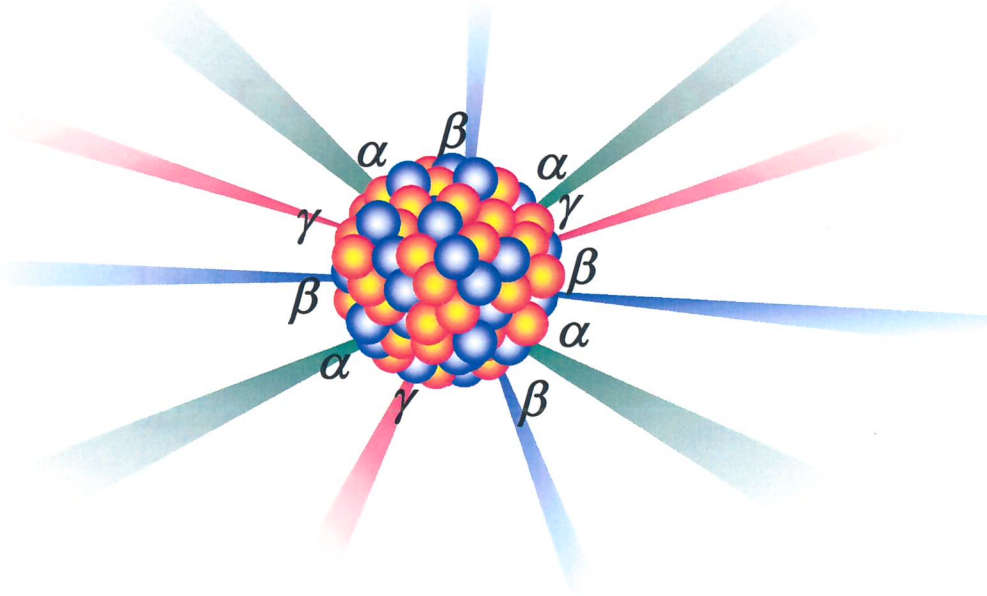
187

SORGENTI RADIOATTIVE

188

RADIOATTIVITA'

PROCESSO NATURALE ATTRAVERSO IL QUALE GLI ATOMI INSTABILI DI UN ELEMENTO EMETTONO ENERGIA DA PARTE DEI NUCLEI TRASFORMANDOSI IN ATOMI DI UN DIVERSO ELEMENTO O IN STATI ENERGETICI DI MINOR ENERGIA DELLO STESSO ELEMENTO



189

LEGGE DEL DECADIMENTO RADIOATTIVO

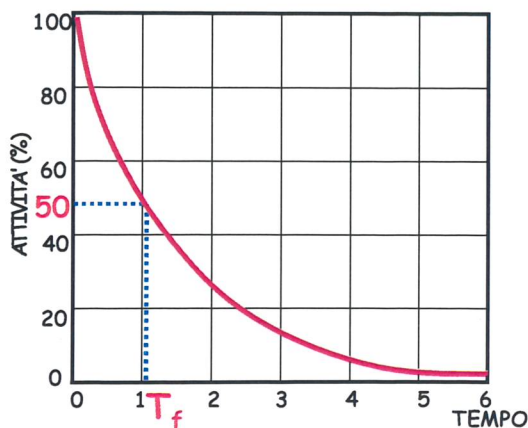
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N_0 = numero di nuclei radioattivi per $t = 0$

N = numero di nuclei radioattivi all'istante t

$$T_f = 0,693/\lambda$$

λ = costante di decadimento



$-\lambda \cdot t$	N
0.0	1.000
-0.5	0.607
-1	0.368
-2	0.135
-3	0.050
-4	0.018

T_f = PERIODO DI DIMEZZAMENTO FISICO

190

ATTIVITA'

NUMERO DI TRASFORMAZIONI NUCLEARI SPONTANEE DI UN RADIONUCLIDE CHE SI PRODUCONO NELL'UNITA' DI TEMPO.

UNITA' DI MISURA DELL'ATTIVITA'

BECQUEREL (Bq)

1 Bq = 1 DISINTEGRAZIONE AL SECONDO

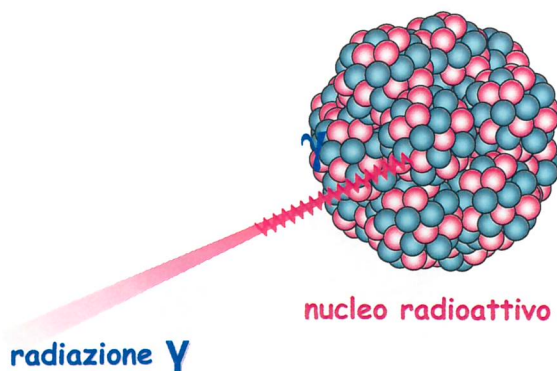
UNITA' NON PIU' UTILIZZABILE E' IL CURIE (Ci)

1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq

191

RADIOATTIVITA' γ

DA UN NUCLEO RADIOATTIVO SI PUO' AVERE EMISSIONE DI RADIAZIONE GAMMA, CIOE' ONDE ELETTROMAGNETICHE DI ENERGIA ELEVATA.



LA RADIAZIONE GAMMA EMESSA DAI NUCLEI RADIOATTIVI HA ENERGIE CHE VANNO DA QUALCHE DECINA DI KeV AD UN PAIO DI MeV E PENETRA FACILMENTE NELLA MATERIA BIOLOGICA

192

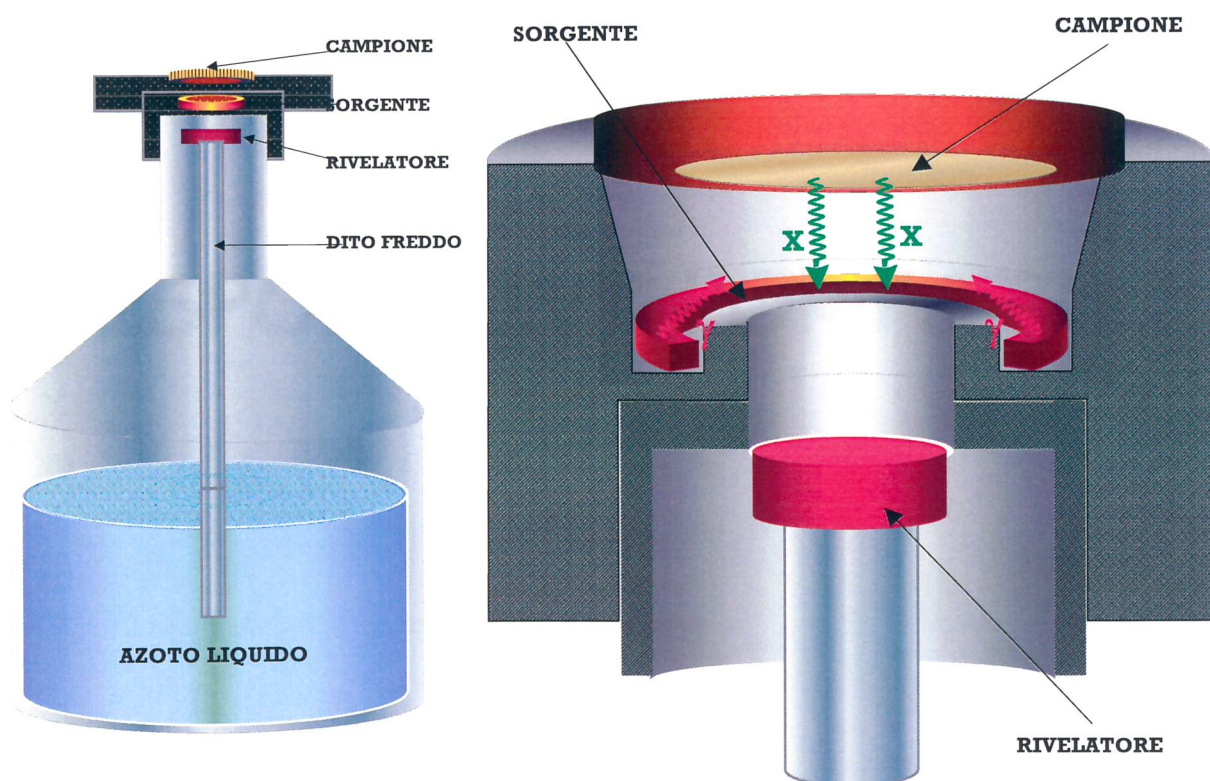
ANALISI DI MATERIALI MEDIANTE FLUORESCENZA X INDOTTA DA RAGGI GAMMA

PER ECCITARE LA FLUORESCENZA X SI USANO GENERALMENTE LE SEGUENTI SORGENTI RADIOATTIVE :

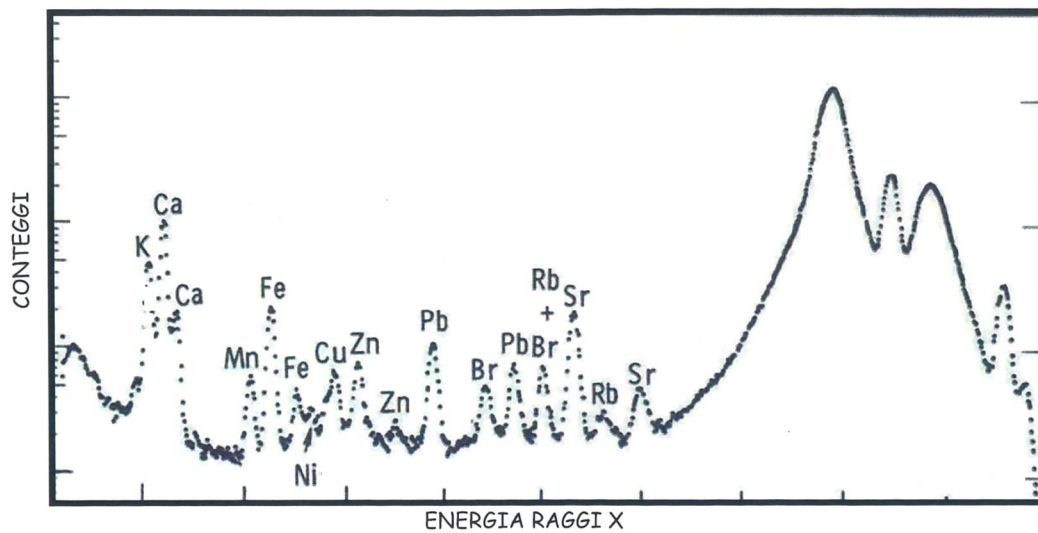
SORGENTE RADIOATTIVA	ENERGIA GAMMA EMESSA	PERIODO DI DIMEZZAMENTO
FERRO-55	5,9 KeV	2,7 ANNI
AMERICIO-241	59,6 KeV 26,4 KeV	458 ANNI
COBALTO-57	122 KeV 136 KeV 144 KeV	270 GIORNI

193

USO DI SORGENTI RADIOATTIVE PER ECCITARE LA FLUORESCENZA X NELLA MATERIA



194



TIPOICO SPETTRO X DI FLUORESCENZA OTTENUTO SU UN CAMPIONE ANALIZZATO MEDIANTE UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI CADMIO-109

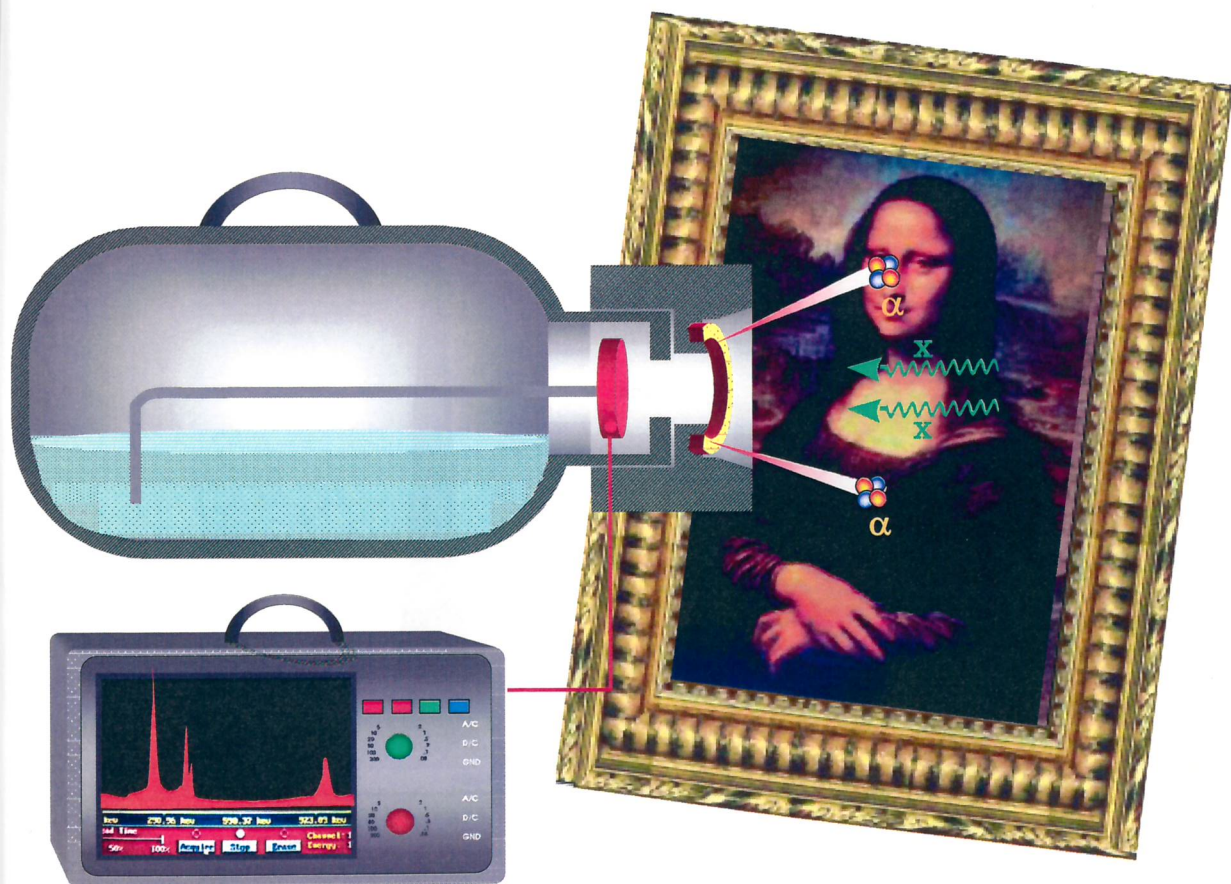
195

DISPOSITIVI PORTATILI

196



197

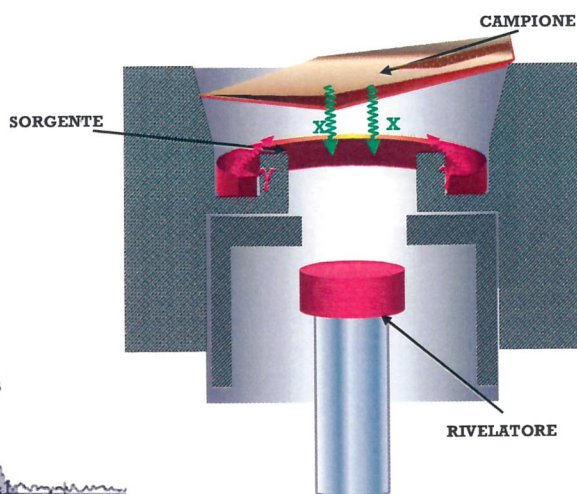
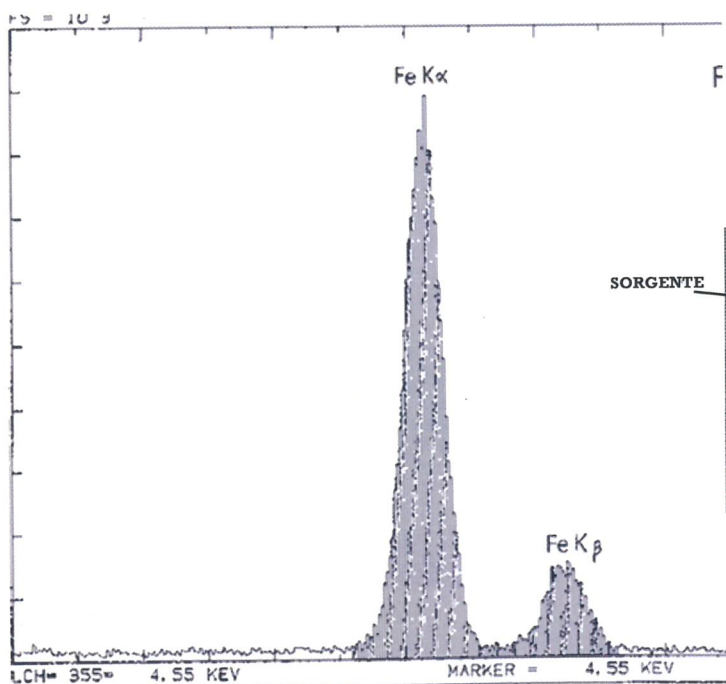


198

ESEMPI DI ANALISI SU CAMPIONI

199

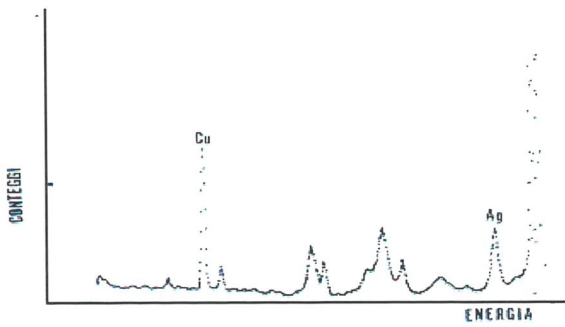
METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI CADMIO-109



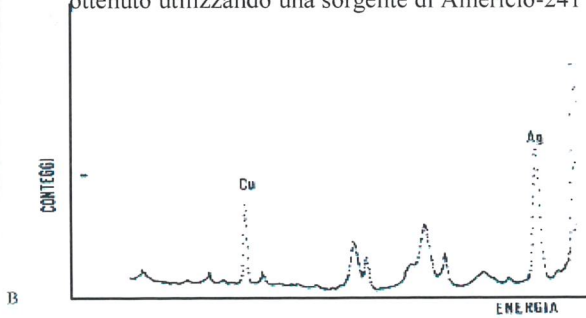
REPERTO : FRECCIA

200

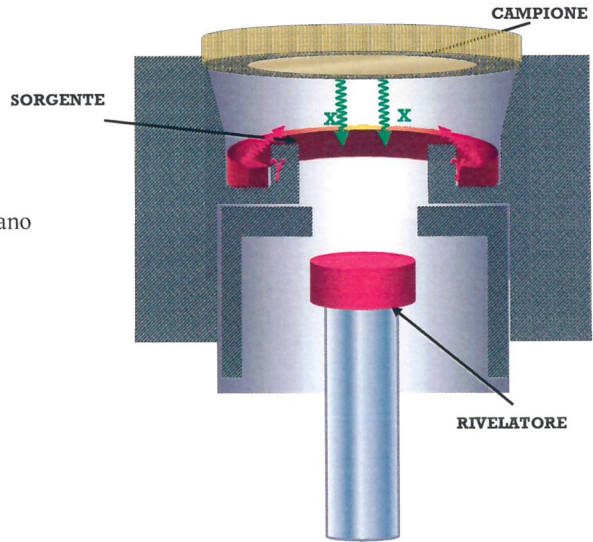
METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI AMERICIO-241



Spettro di fluorescenza di un denario veneziano ottenuto utilizzando una sorgente di Americio-241

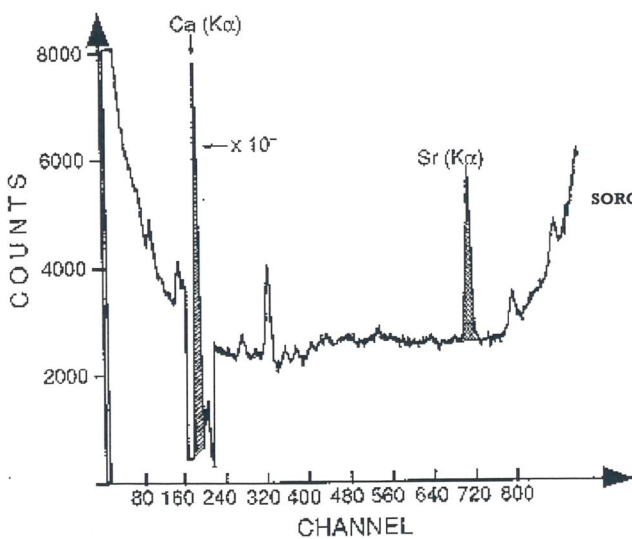


Spettro di fluorescenza di un denario veronese ottenuto utilizzando una sorgente di Americio-241

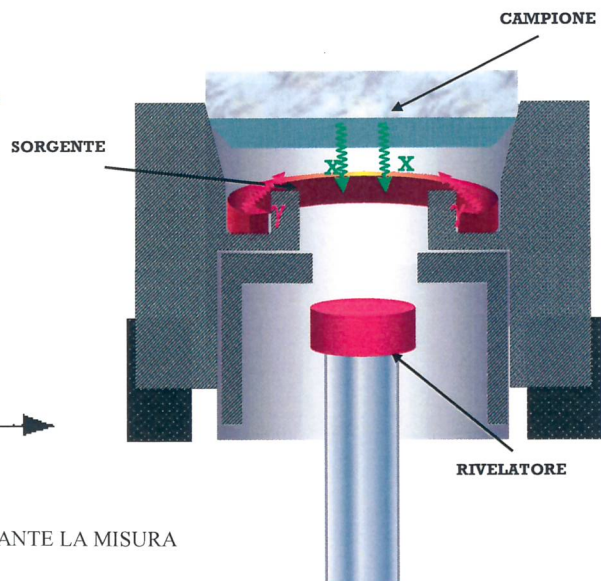


201

METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI CADMIO-109

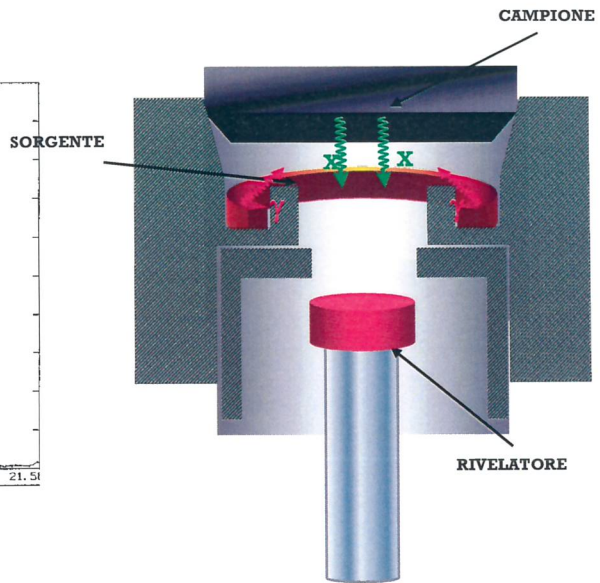
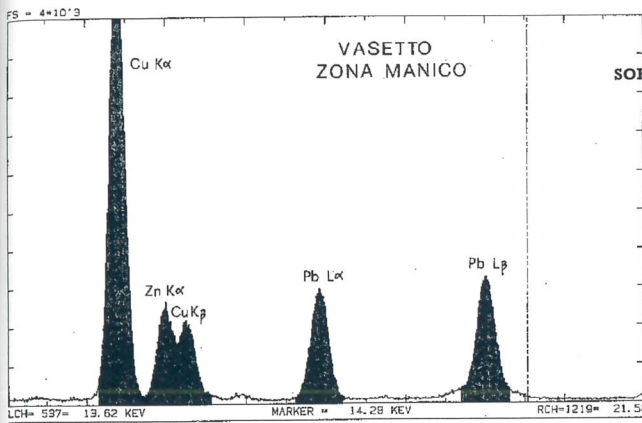


IDENTIFICAZIONE DELLA PROVENIENZA DI MARMI MEDIANTE LA MISURA DEL RAPPORTO CALCIO/STRONZIO



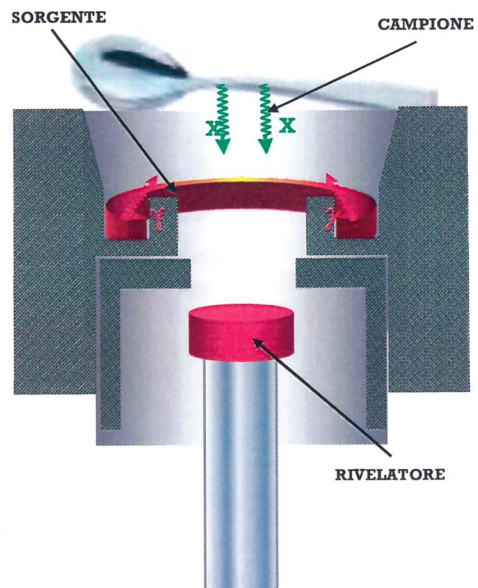
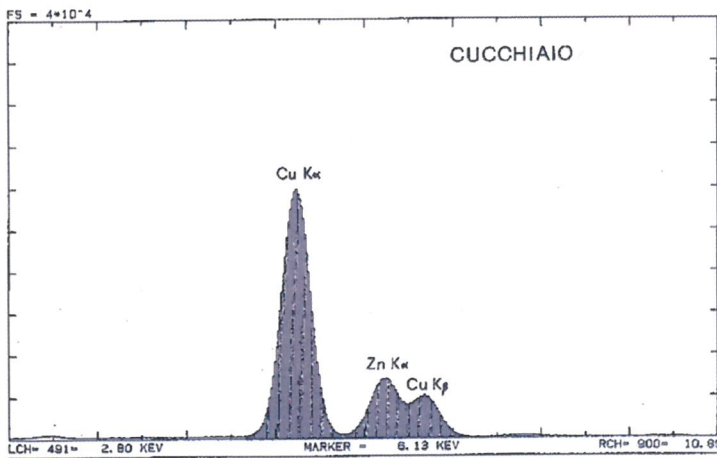
202

METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI CADMIO-109



203

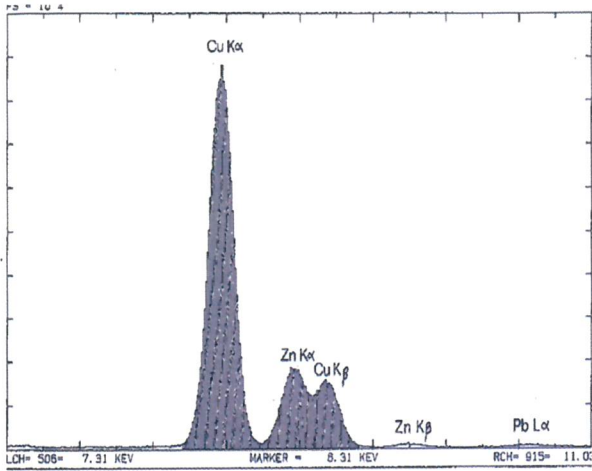
METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI CADMIO-109



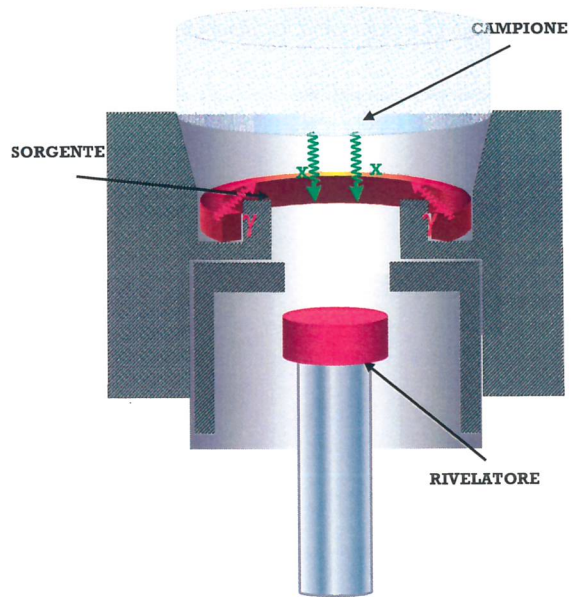
REPERTO : CUCCHIAIO

204

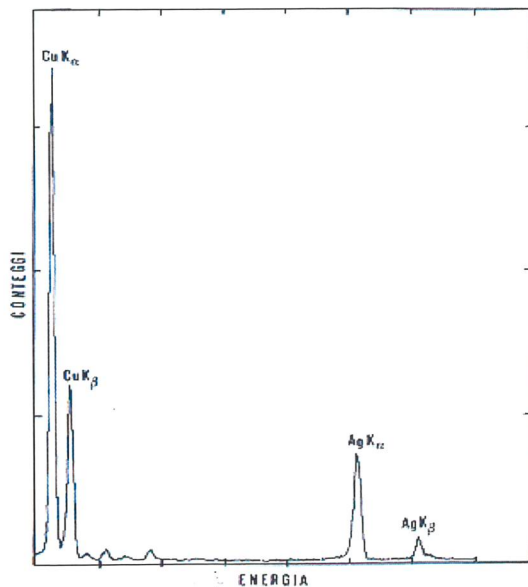
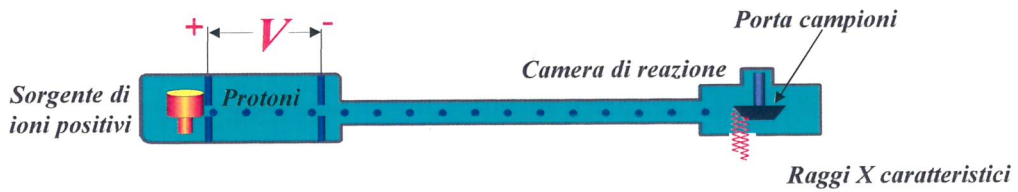
METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA UNA SORGENTE RADIOATTIVA DI CADMIO-109



REPERTO : VASETTO

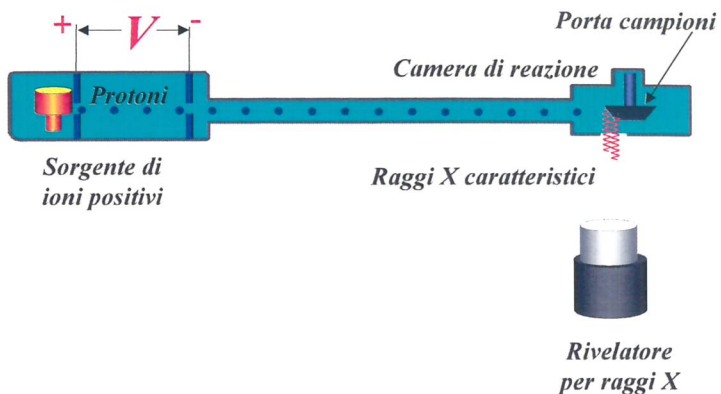
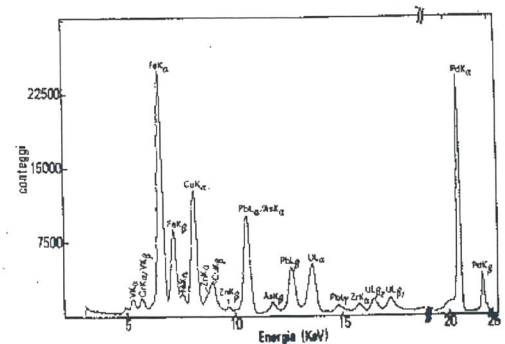
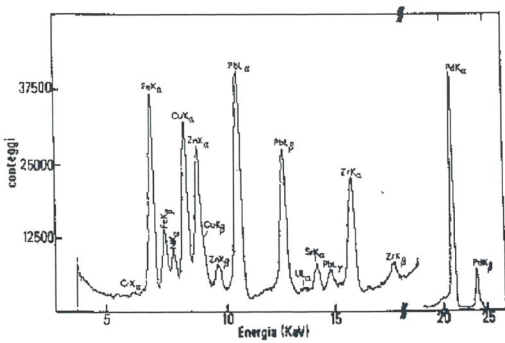


METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA MEDIANTE UN ACCELERATORE DI PROTONI



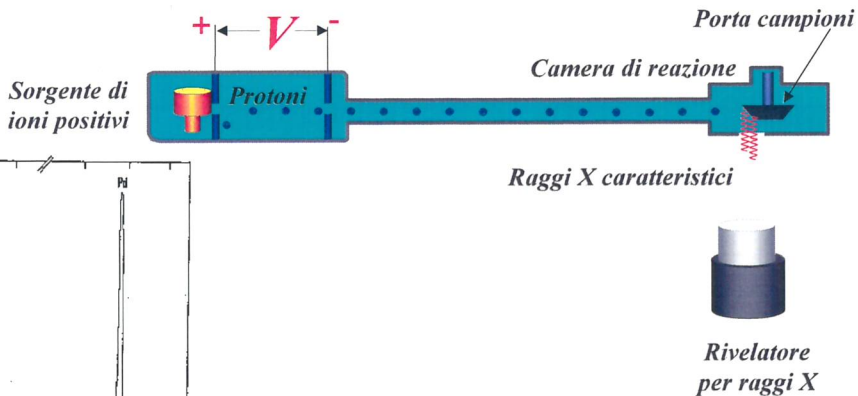
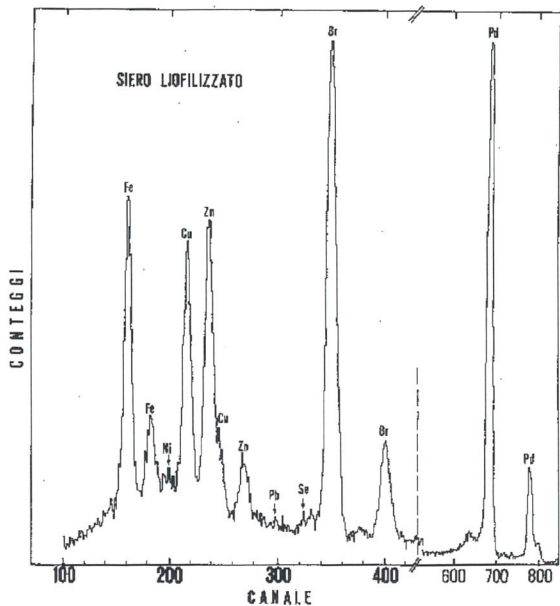
Spettro di fluorescenza X di un denario veronese ottenuto utilizzando un fascio di protoni

METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA MEDIANTE UN ACCELERATORE DI PROTONI



REPERTO : MARMO ANTICO

METODO DI INDAGINE : FLUORESCENZA X INDOTTA DA PROTONI



REPERTO : SIERO LIOFILIZZATO

ANNOTAZIONI

Blank lined area for taking notes, consisting of approximately 25 horizontal lines.

1

2

3