

# Spettroscopia infrarossa con luce di sincrotrone principi fisici ed applicazioni

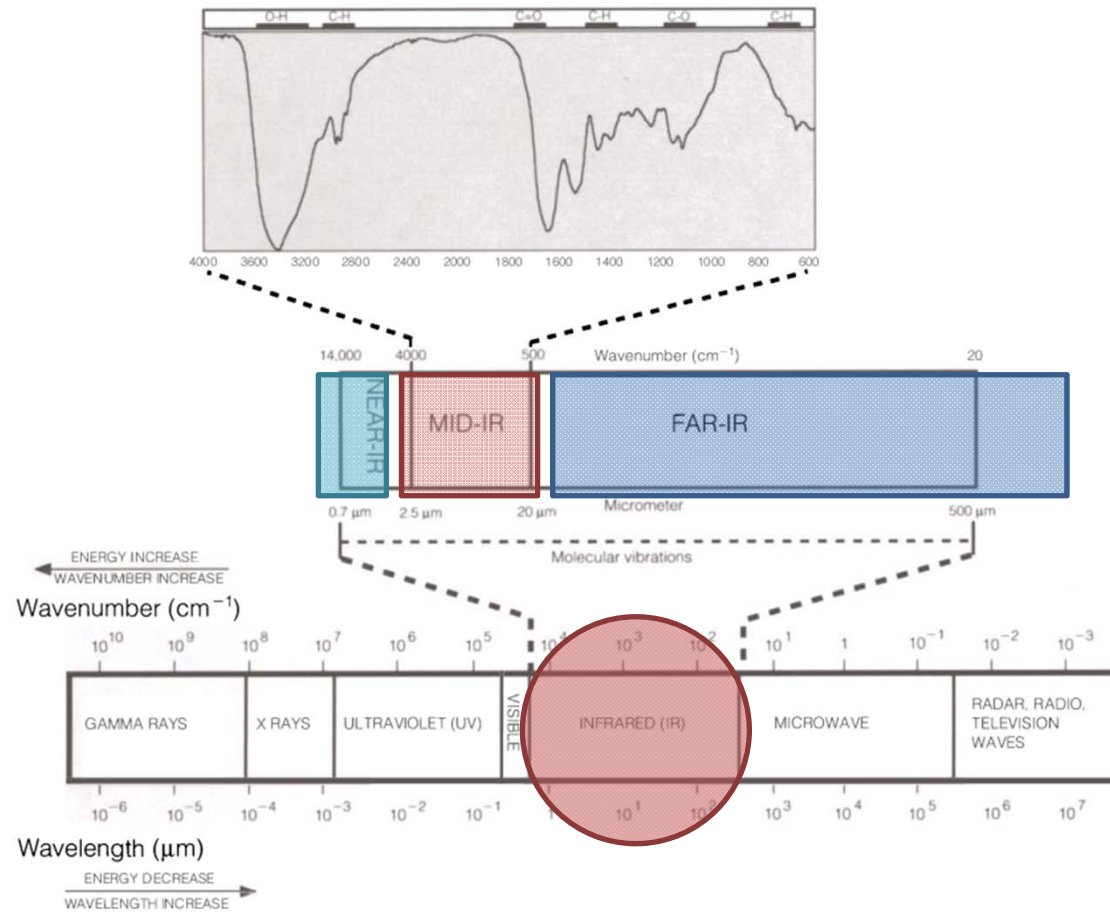


Mariangela Cestelli Guidi  
Sinbad IR beamline @ DaΦne

INFN 17 giugno 2014

LA SPETTROSCOPIA  
INFRAROSSA:  
Principi fisici

# Lo spettro elettromagnetico e l'IR



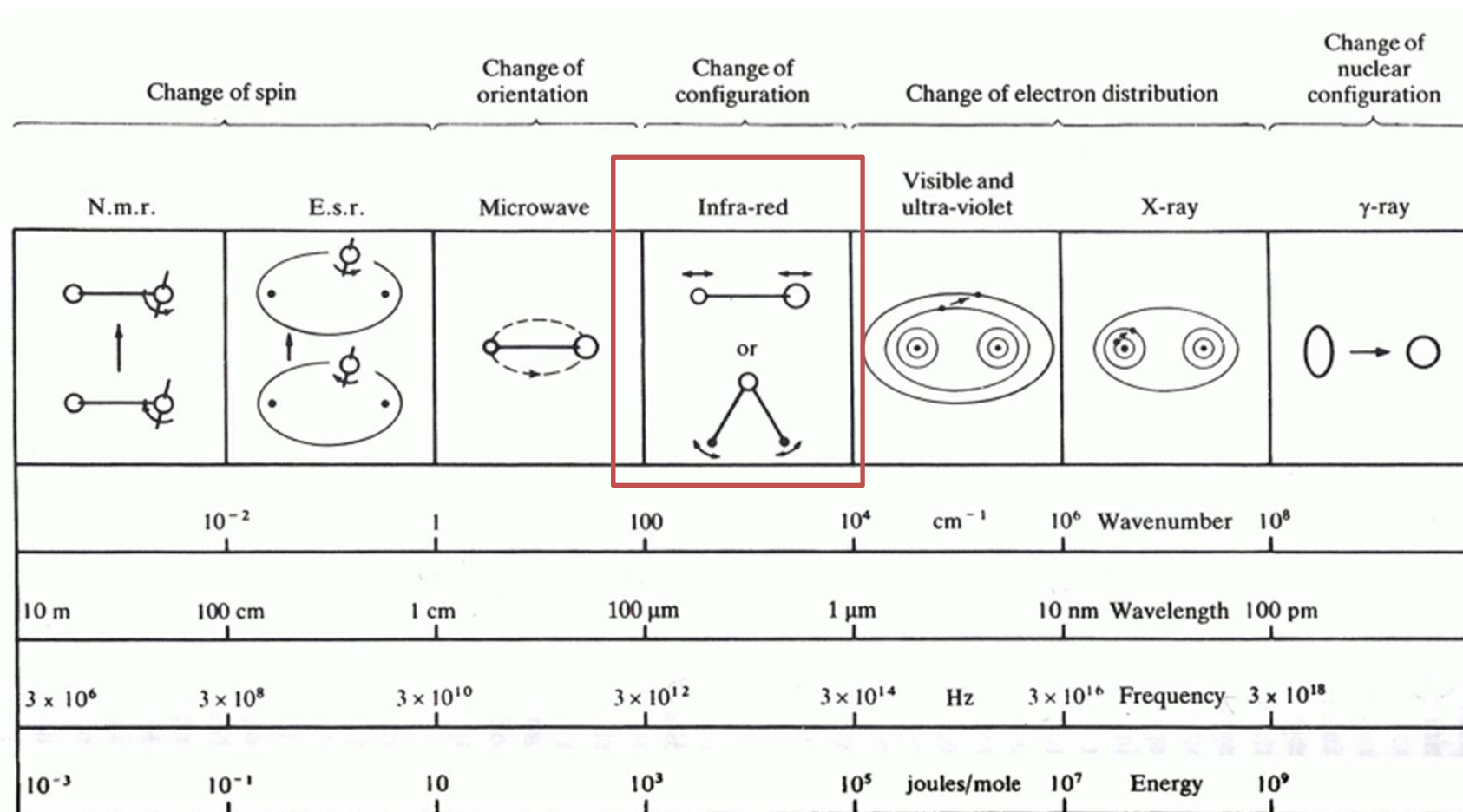
# Unità di misura

- La radiazione visibile e quella infrarossa sono due tipi di radiazione elettromagnetica che differiscono tra di loro per lunghezza d'onda. Entrambe si propagano nel vuoto a velocità costante  $c$ .
- E' possibile caratterizzare la radiazione e.m. attraverso una delle seguenti grandezze:
  - Lunghezza d'onda  $\lambda$  (si misura in  $\mu\mathbf{m}$ )
  - La frequenza  $\nu$  (misurata in  $\mathbf{Hz}$ :  $\nu=c/\lambda$ )
  - L'energia dell'onda  $E$  (misurata in  $\mathbf{eV}$ :  $E=h\nu$ )
  - Il numero d'onda (wavenumber)  $\tilde{\nu}$  (misurato in  $\mathbf{cm}^{-1}$ )

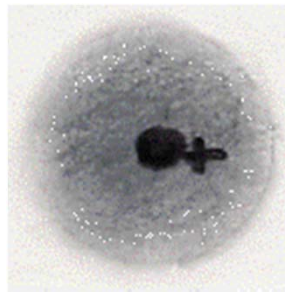
$$\tilde{\nu} (\mathbf{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\mathbf{cm})$$

# L'interazione di una molecola con il campo e.m.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{traslazionale}} + E_{\text{rotazionale}} + E_{\text{vibrazionale}} + E_{\text{elettronica}}$$

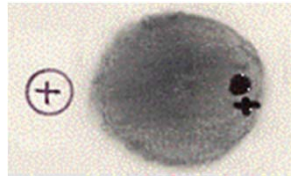


- **Supponiamo di avere un atomo, ad esempio, con un elettrone (atomo di idrogeno). Noi sappiamo che quest'atomo è neutro. Ha, cioè, un numero di cariche positive uguale al numero di cariche negative. Sappiamo poi che quest'atomo si può rappresentare con un nucleo centrale, positivo, circondato da una nuvola di carica negativa:**

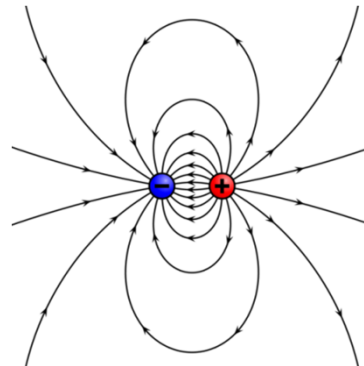


- **In media, dunque, il baricentro delle cariche positive e quello delle cariche negative coincidono. L'atomo ha allora la carica non distribuita preferentemente da una parte piuttosto che da un'altra.**

- Avviciniamo a quest'atomo una carica, ad esempio, positiva. Questa carica da una parte tenderà a respingere l'altra carica positiva (cioè il nucleo) e dall'altra tenderà ad attrarre la carica negativa (cioè la nuvola di carica che rappresenta l'elettrone).



- Si avrà la situazione seguente: l'atomo non avrà più una simmetria di carica (il baricentro della carica positiva non coincide più con il centro della carica negativa). Questo atomo può essere rappresentato come un **dipolo elettrico**



# Molecole non polari

- Vi sono delle molecole che, come l'atomo di idrogeno che abbiamo visto prima, hanno la loro carica elettrica disposta simmetricamente; in modo tale, cioè, che il centro di gravità delle cariche positive coincide con il centro di gravità delle cariche negative. Una molecola siffatta è una molecola che non ha polarità distinte, è una molecola ***non polare***.
- Esempi di molecole biatomiche non polari, che non hanno cioè momento di dipolo proprio, sono: la molecola di idrogeno ( $H_2$ ), la molecola di ossigeno ( $O_2$ ) e la molecola di cloro ( $Cl_2$ );



# Molecole polari

- Oltre a queste molecole ve ne sono delle altre in cui il centro di gravità delle cariche positive non coincide con quello delle cariche negative. In queste molecole vi sono allora due centri di carica e di conseguenza **la distribuzione di carica risulta asimmetrica**. La polarità del legame fra due (o più atomi) non dipende dal fatto che un atomo ha più elettroni dell'altro (perché a ciò fa equilibrio la circostanza che a più elettroni corrisponde una maggiore carica positiva nel nucleo) ma dalla posizione di tutti gli elettroni nell'intera molecola, i quali rimangono più a lungo nell'orbita dell'uno piuttosto che dell'altro atomo.
- Esempi di **molecole biatomiche polari**, che hanno cioè momento di dipolo proprio sono: la molecola di acido fluoridrico (HF), la molecola di acido cloridrico (HCl) e la molecola di cloruro di sodio (NaCl).

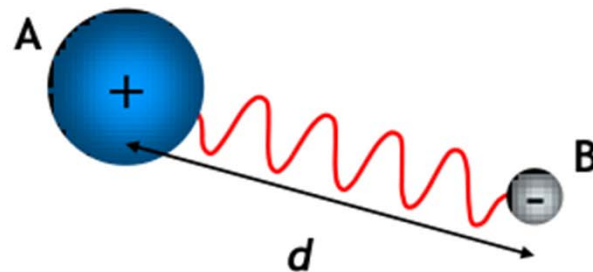
# Il momento di dipolo

- Dato un sistema di cariche, il *momento elettrico*, o *momento di dipolo*, è una grandezza vettoriale che quantifica la separazione tra le cariche positive e negative, ovvero la polarità del sistema, e si misura in Debye = Coulomb x metro:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

# Ogni molecola interagisce con il campo e.m.?

- L'interazione di una molecola con il campo e.m. **IR** avviene **solo** se c'è una variazione del momento di dipolo della molecola nel suo moto vibrazionale:



$$\mu = |\delta e| \cdot d$$

# Esempi di modi attivi e nell'IR

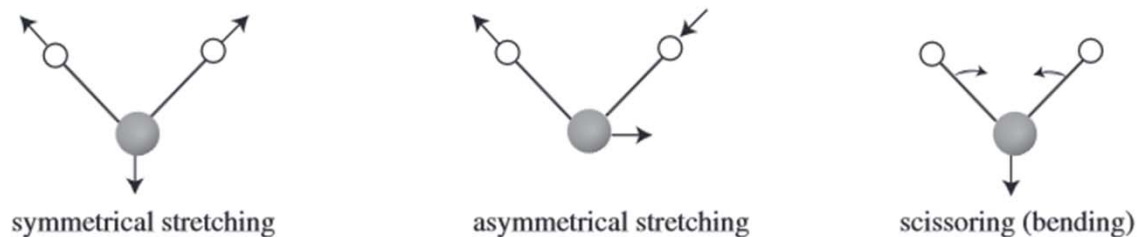
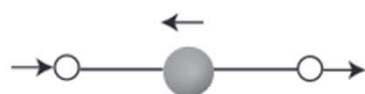
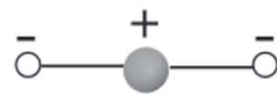


Figure : Stretching and bending vibrational modes for H<sub>2</sub>O

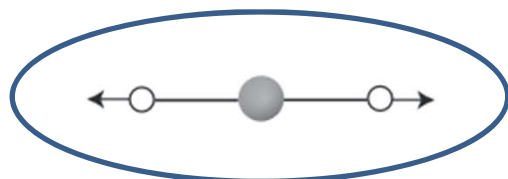
H<sub>2</sub>O



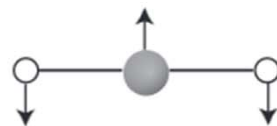
asymmetrical stretching



scissoring (bending in and out of the plane of the paper)



symmetrical stretching



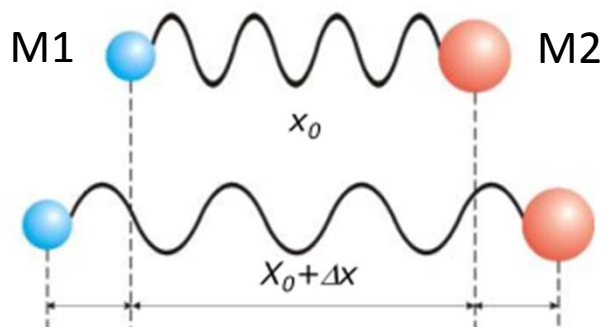
scissoring (bending in the plane of the paper)

CO<sub>2</sub>

Figure : Stretching and bending vibrational modes for CO<sub>2</sub>

- O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> non assorbono nell'IR!

Un legame chimico può essere rappresentato come una massa M1 collegata ad una massa M2 da una molla di costante elastica  $k$



$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ frequenza di vibrazione}$$

$$m = \frac{M1 \cdot M2}{M1 + M2} \text{ (massa ridotta)}$$

All'aumentare di  $k$  (forza del legame) aumenta la frequenza di vibrazione

All'aumentare di  $m$ , diminuisce.

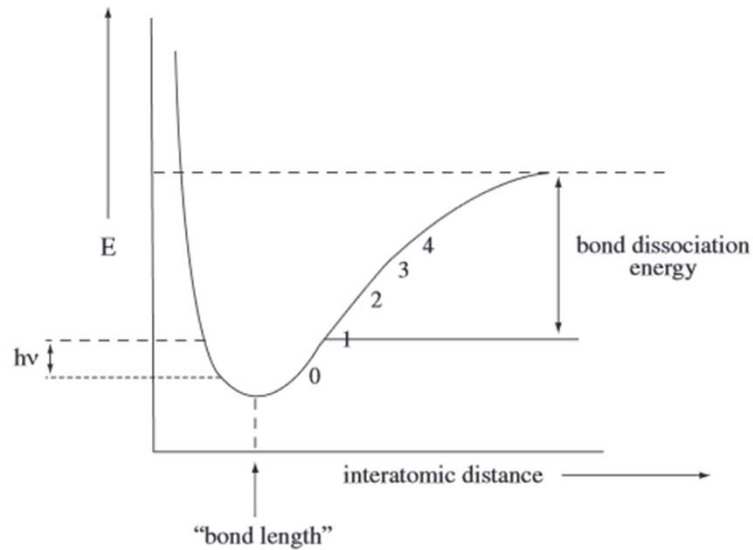
C-C, C-O, C-N  $\rightarrow$  800-1300  $\text{cm}^{-1}$

C=C, C=O, C=N  $\rightarrow$  1700 – 1900  $\text{cm}^{-1}$

C $\equiv$ C, C $\equiv$ O, C $\equiv$ N  $\rightarrow$  2000-2300  $\text{cm}^{-1}$

C-H, N-H, O-H  $\rightarrow$  2700-3800  $\text{cm}^{-1}$

# Modi normali di vibrazione

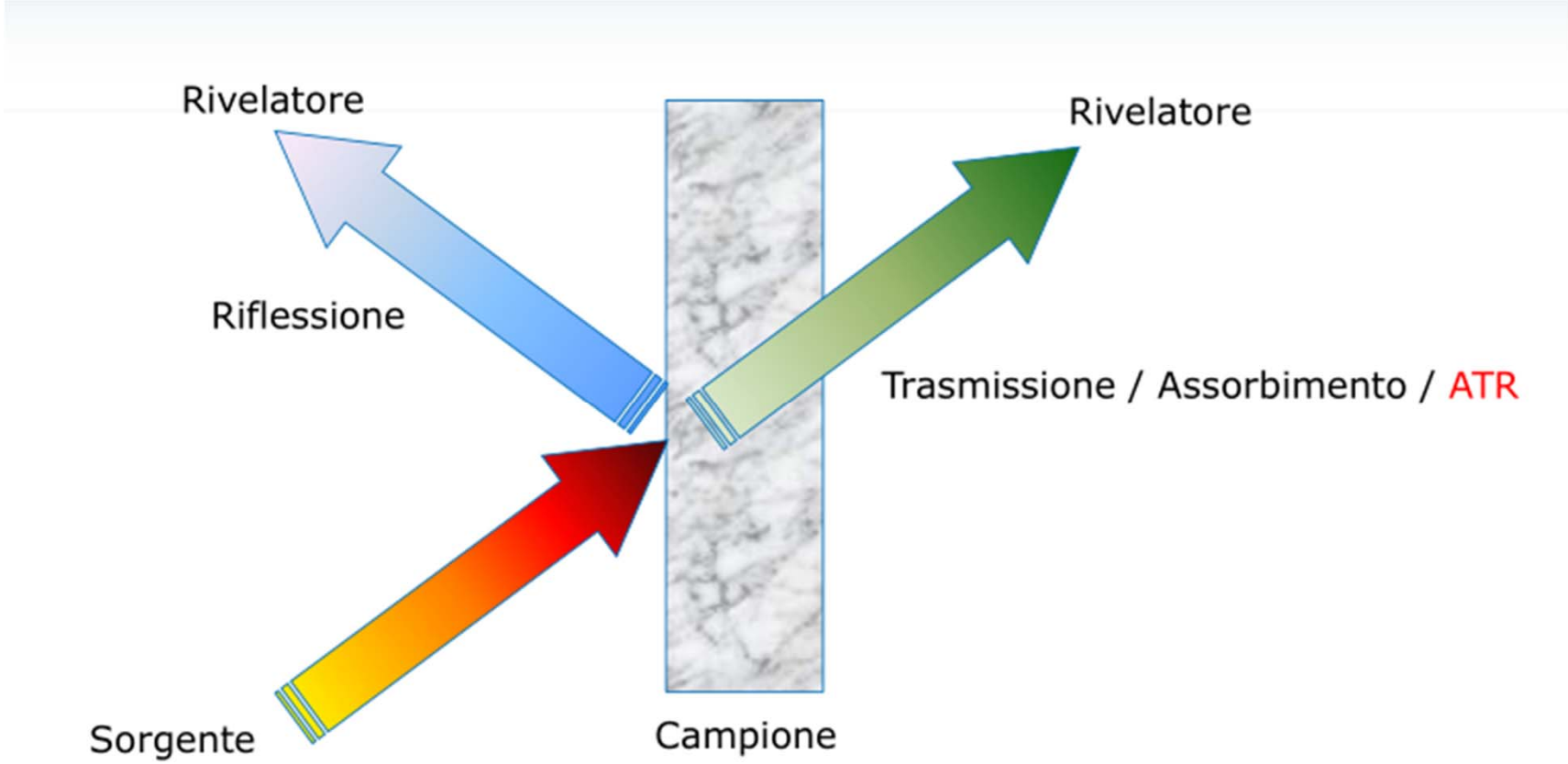


$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

Figure 15.8 : Energy curve for an anharmonic oscillator (showing the vibrational levels for a vibrating bond).

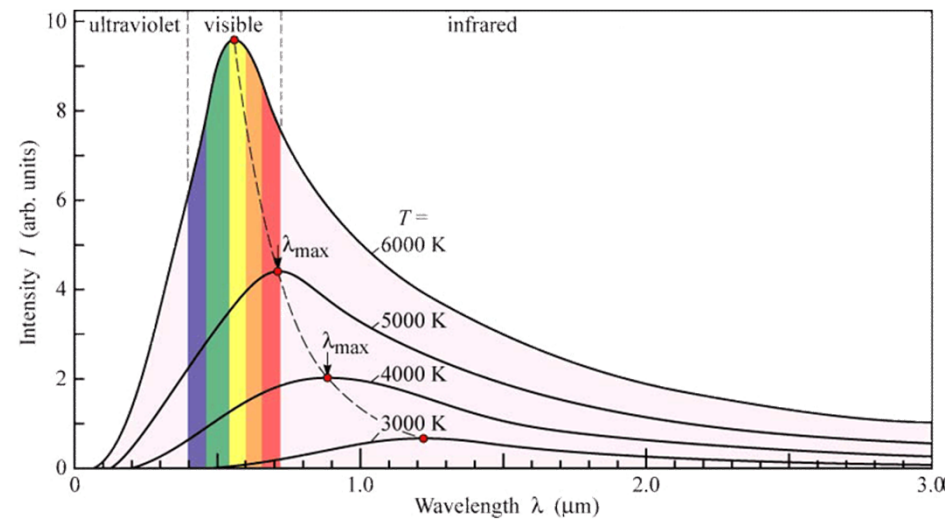
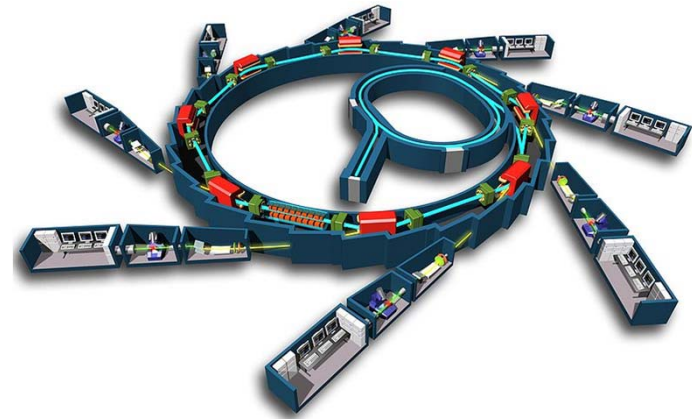
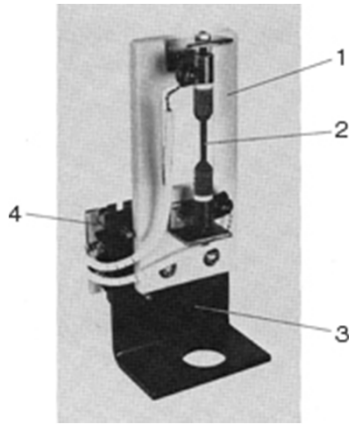
- $3N-6$  (molecola non lineare)
- $3N-5$  (molecola lineare)

La spettroscopia IR in trasformata di  
Fourier  
(FT-IR)

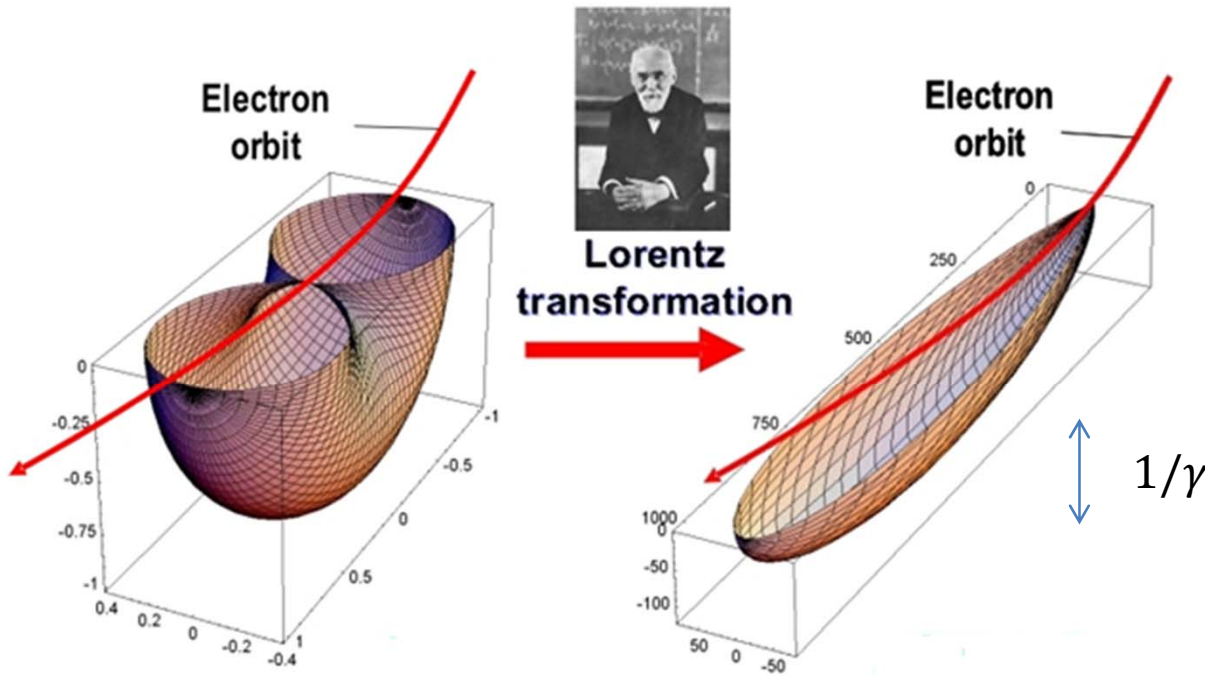




# Le sorgenti di radiazione IR



# LA LUCE DI SINCROTRONE



Caso classico ( $v \ll c$ )

Caso relativistico ( $v \approx c$ )

Ogni carica elettrica emette radiazione e.m.

$$\beta = v/c$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

Per  $\beta=0.99$   $1/\gamma = 10$  mrad

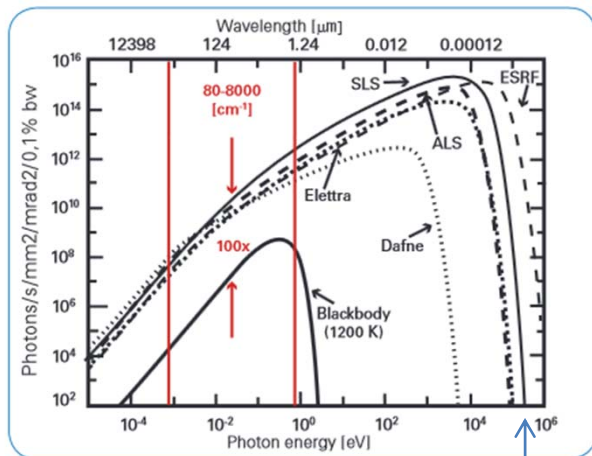
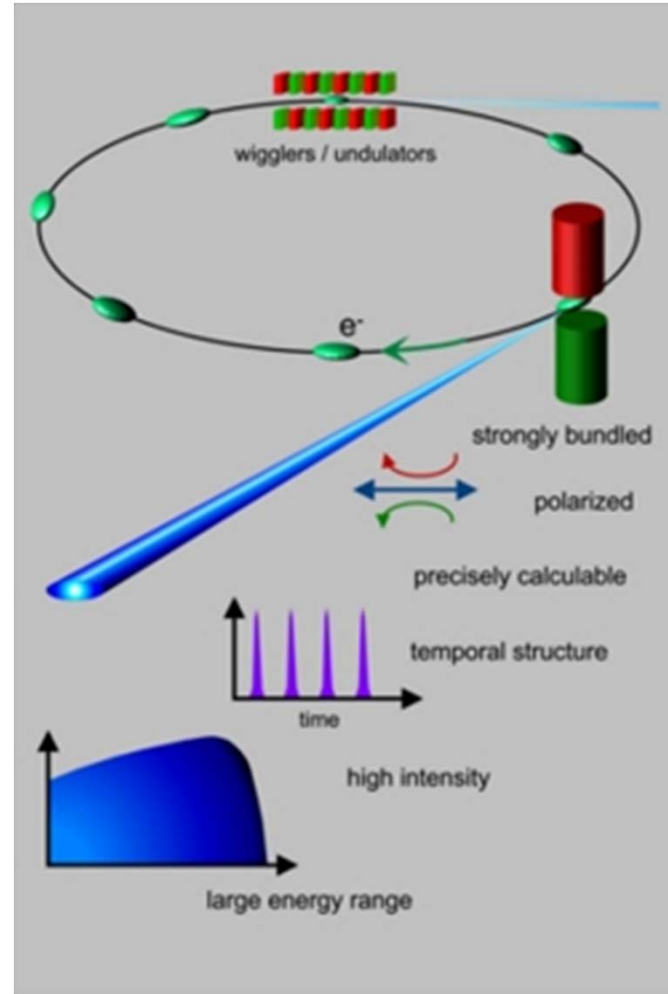
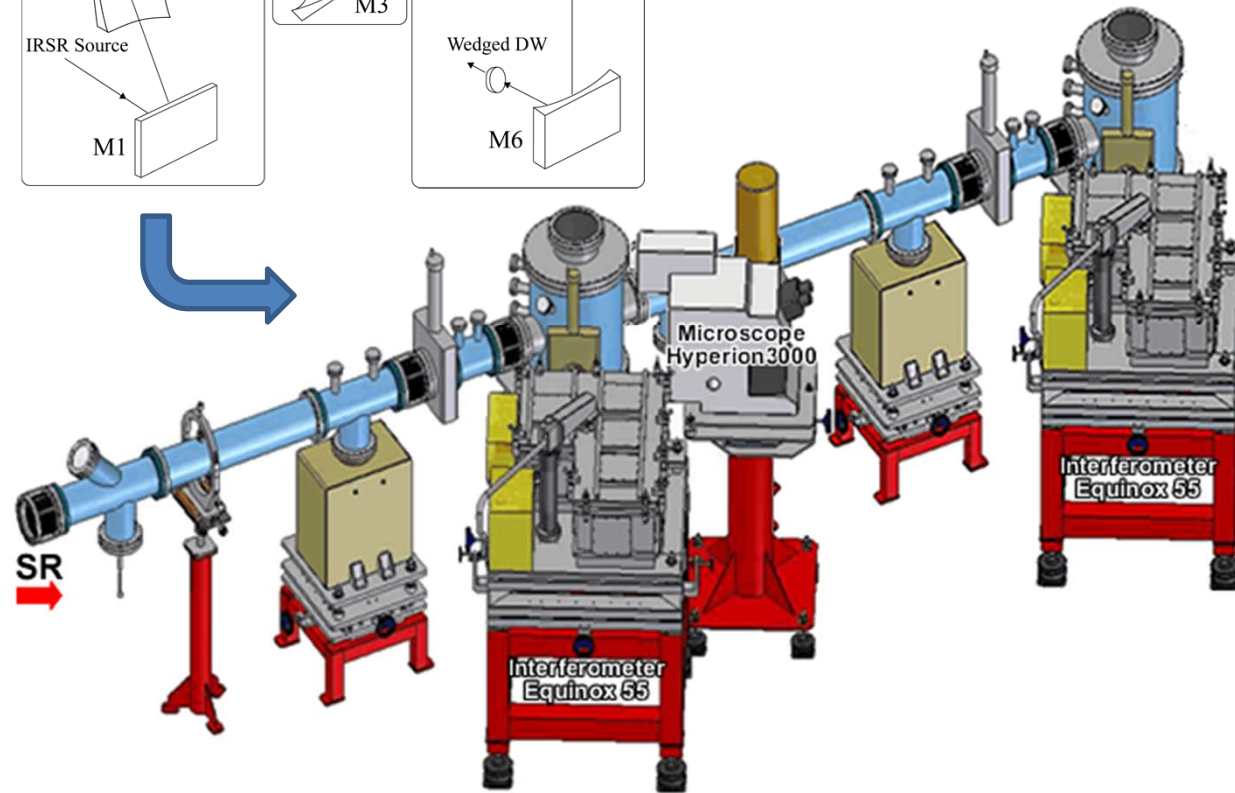
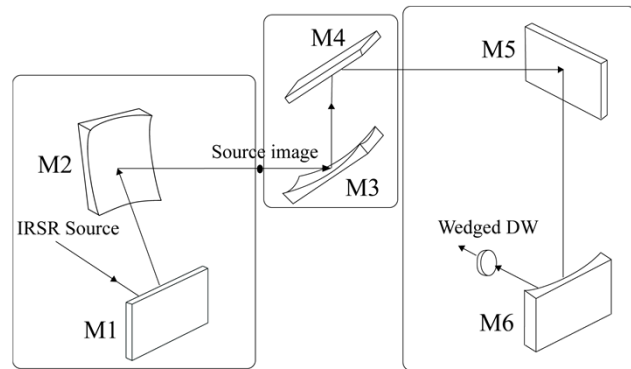
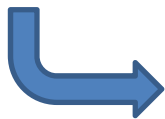
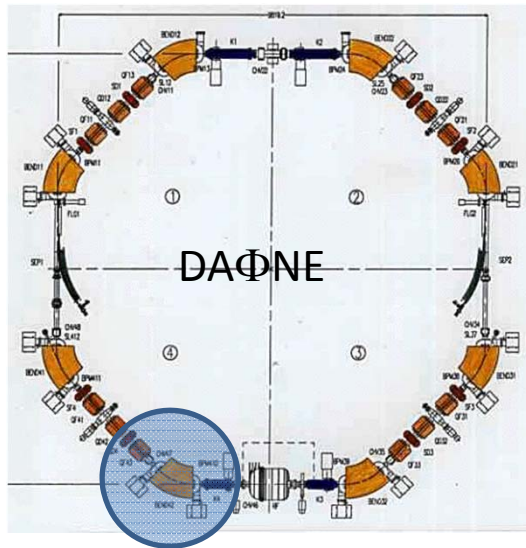


Fig. 1: Advantages of the e-Synchrotron radiation source

$$\text{brilliance} = \frac{\text{photons}}{\text{second} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% \text{BW}}$$

Energia critica

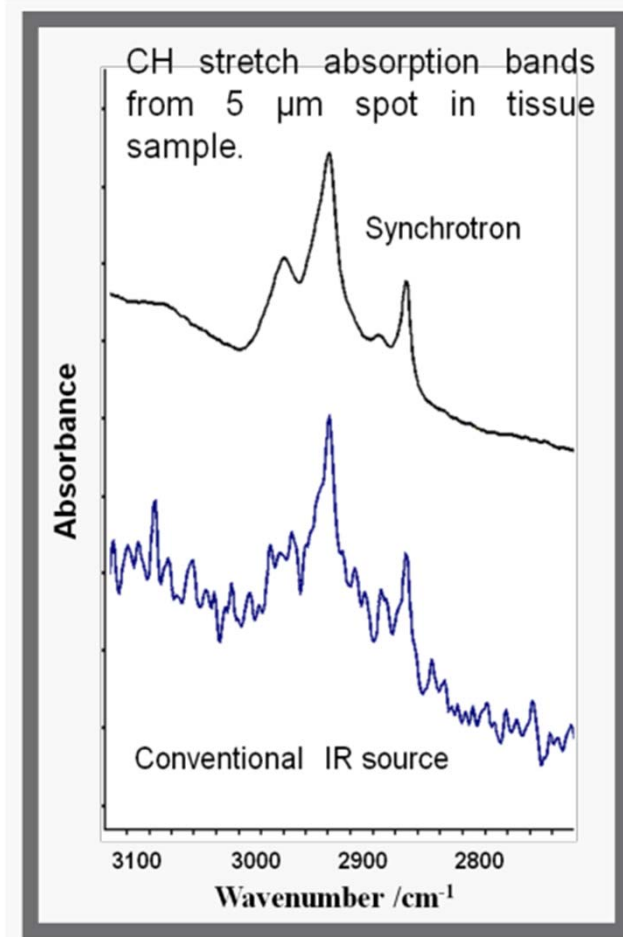




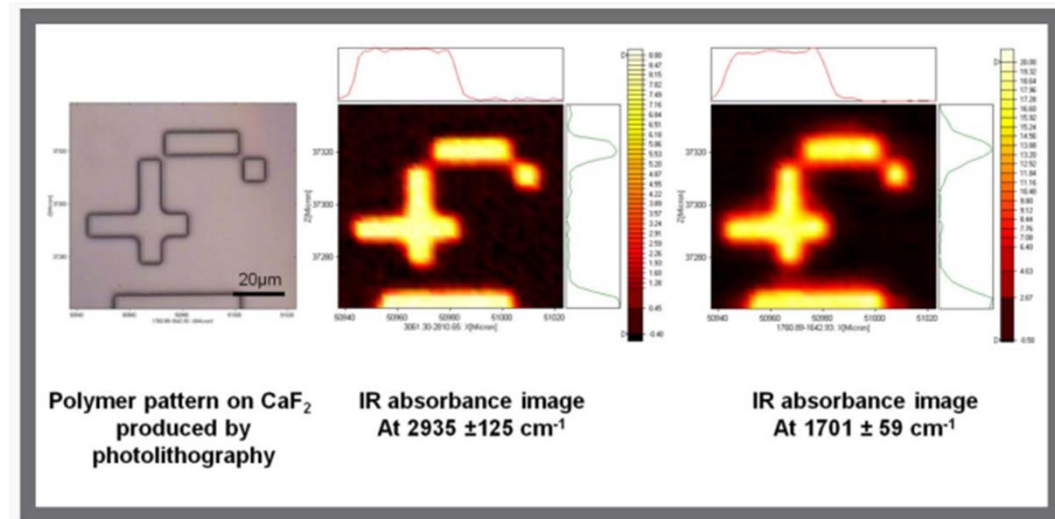
# La beamline SINBAD

Infrared domain  
 from 10 to  $10^3 \text{ cm}^{-1}$   
 1.24 meV to 1.24 eV

# Vantaggi della SR nell'IR



Rapporto segnale/rumore

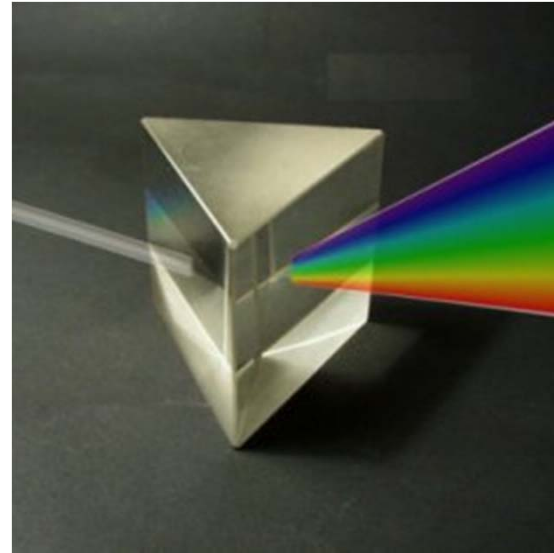


Risoluzione spaziale  
(diffraction limited)

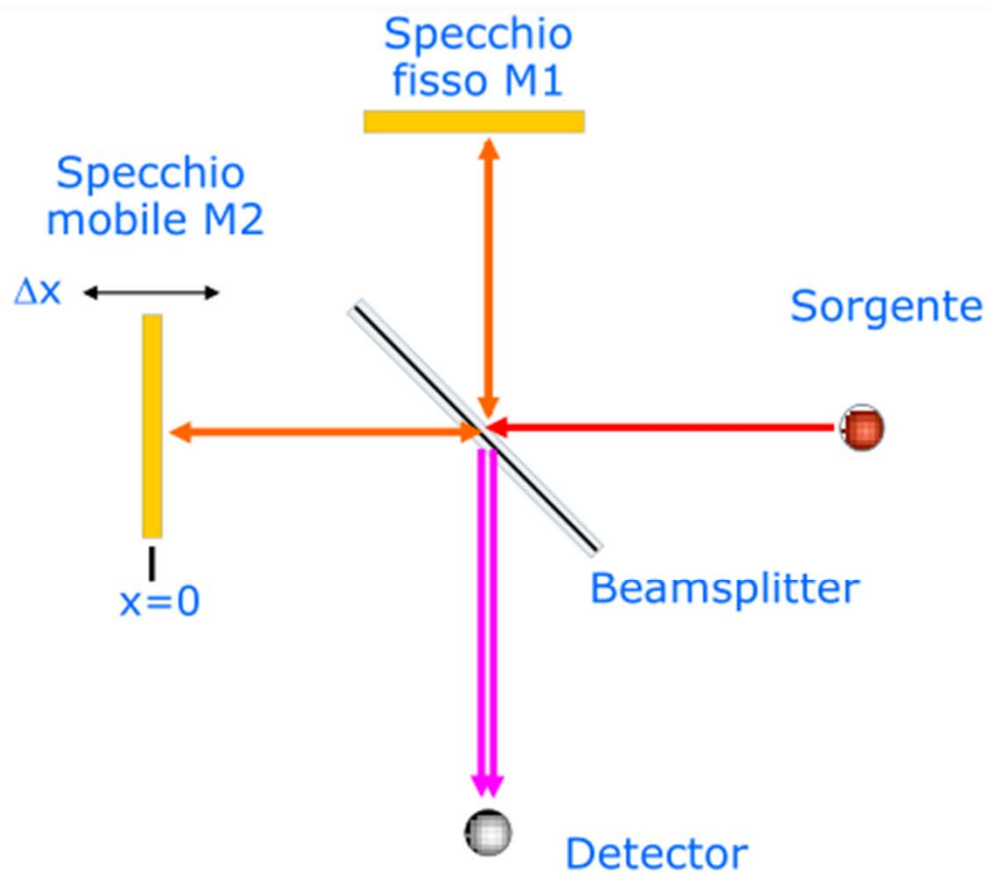
# L'interferometro di Michelson

Il cuore di uno spettrometro FT-IR è l'**interferometro**

Il suo compito è quello di disperdere le frequenze, affinché siano rivelabili dal rivelatore in maniera distinta. Possiamo affermare che l'interferometro è la versione moderna del reticolo di diffrazione

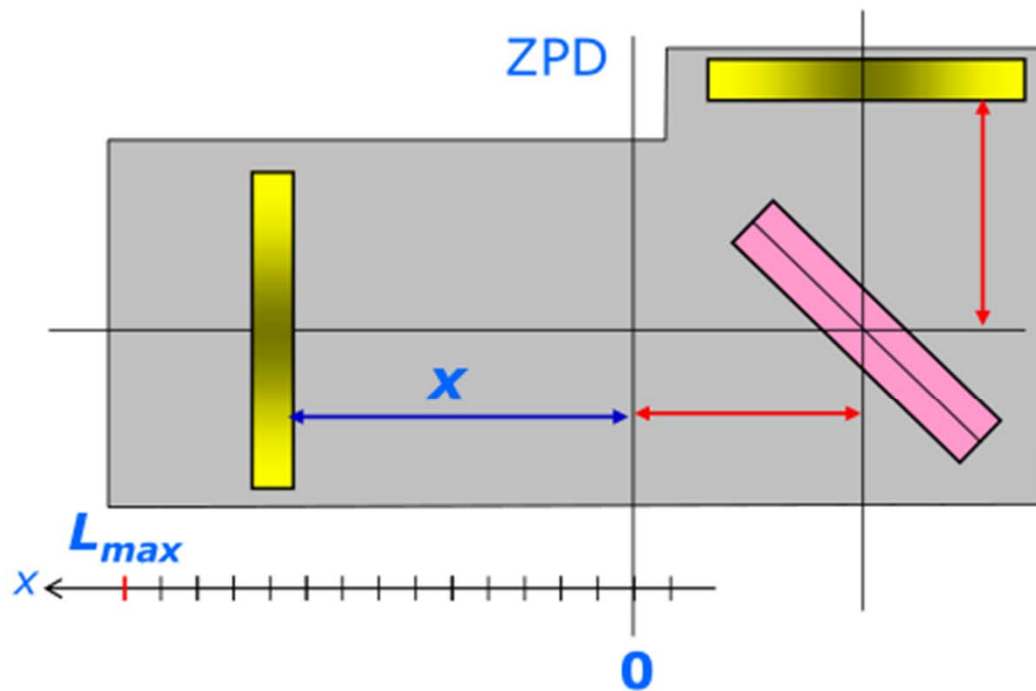


L'interferometro sfrutta il fenomeno dell'interferenza fra le onde e-m (caso di onda monocromatica da sorgente puntiforme)



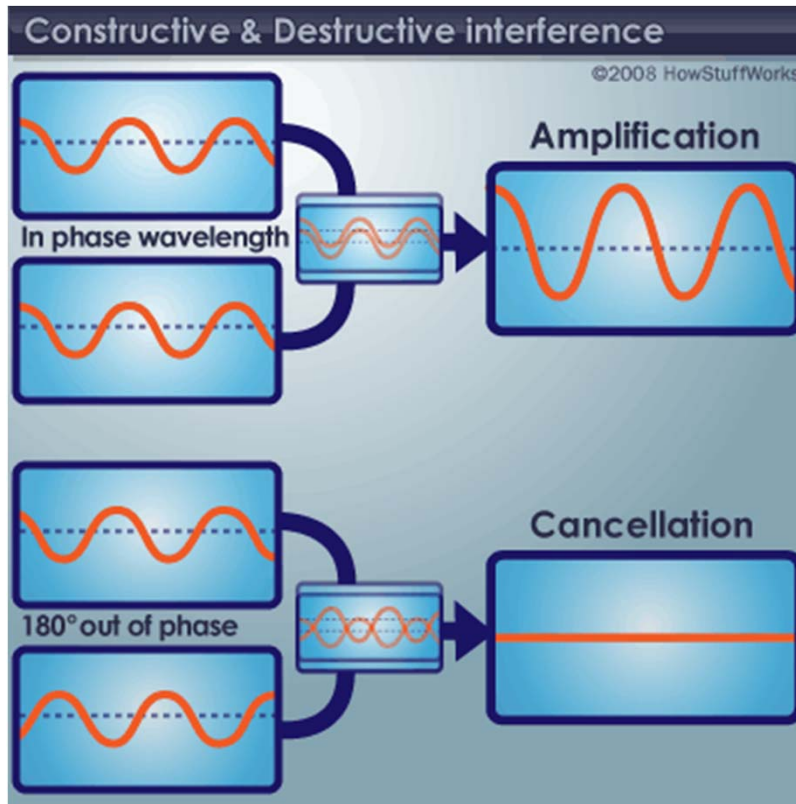


- La figura di interferenza che si forma dipende dalla differenza di cammino ottico (opd) tra i due fasci che interferiscono.



La opd è pari a due volte l'escursione  $x$ .  
Considerando che lo specchio si muove a velocità costante  $v$ ,  
la opd risulta pari a:

$$2x=2vt$$



$$\text{OPD} = 2n \frac{\lambda}{2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$\text{OPD} = (2n+1) \frac{\lambda}{2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

- I fasci che si ricombinano possono interferire costruttivamente, dando il massimo del segnale, o distruttivamente, dando il minimo del segnale.
- L'interferometro produce quindi una modulazione dell'intensità della radiazione, che dipende dalla velocità con cui si muove lo specchio mobile:

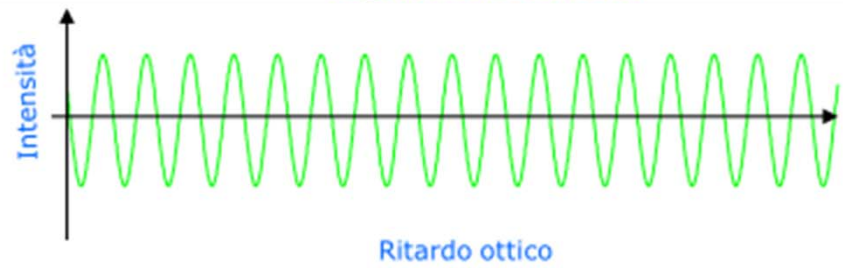
$$I(t) = S(\tilde{\nu}) \cdot \cos(\underbrace{2\pi 2\tilde{\nu}vt}_{\text{Frequenza di modulazione}})$$

**Frequenza di modulazione**



- Origine dell'interferogramma:  
l'onda monocromatica

**Segnale sul Detector**

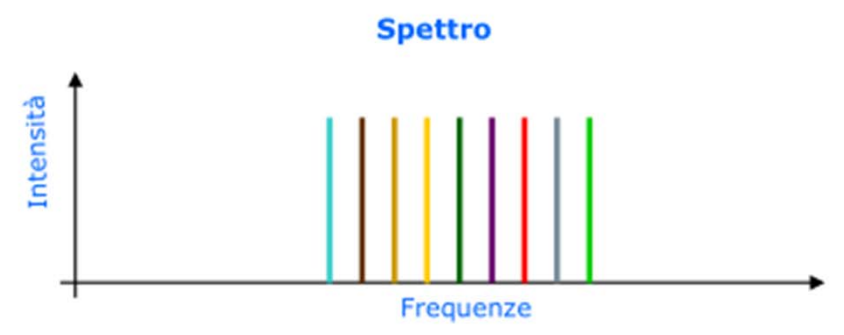
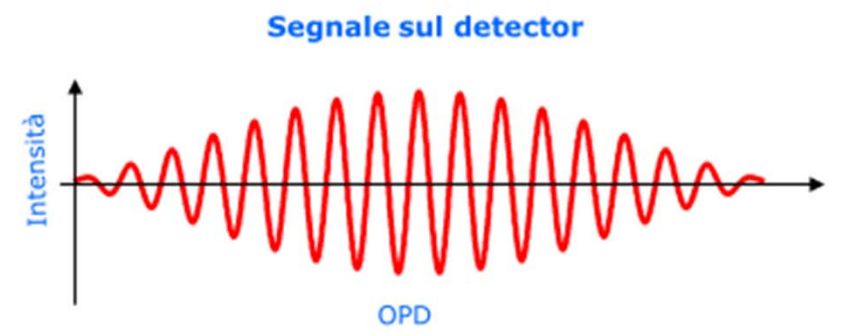
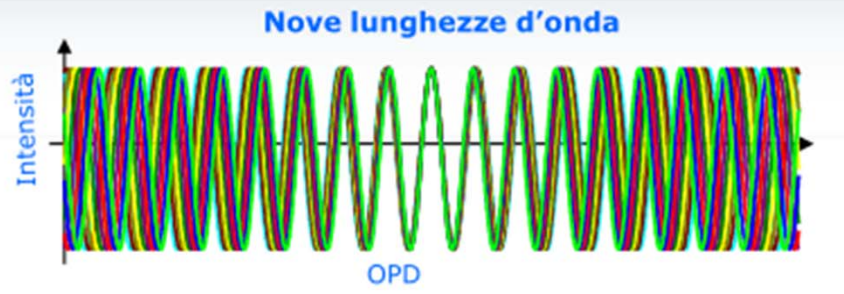


**Spettro**



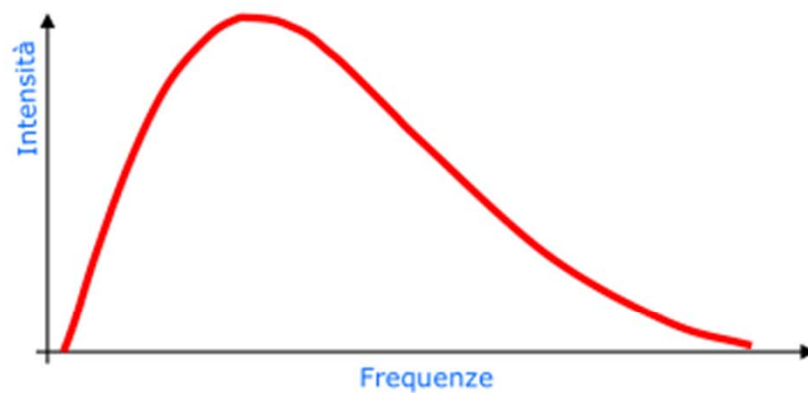


- Origine dell'interferogramma: onda policromatica a componenti discrete



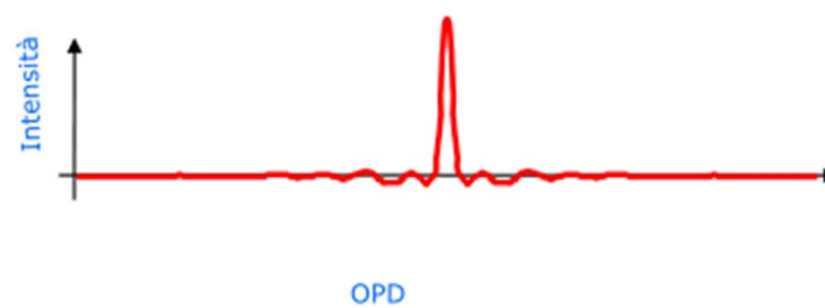
- Origine dell'interferogramma:  
sorgenti a spettro esteso

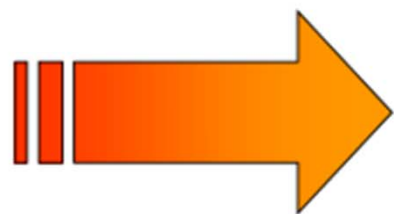
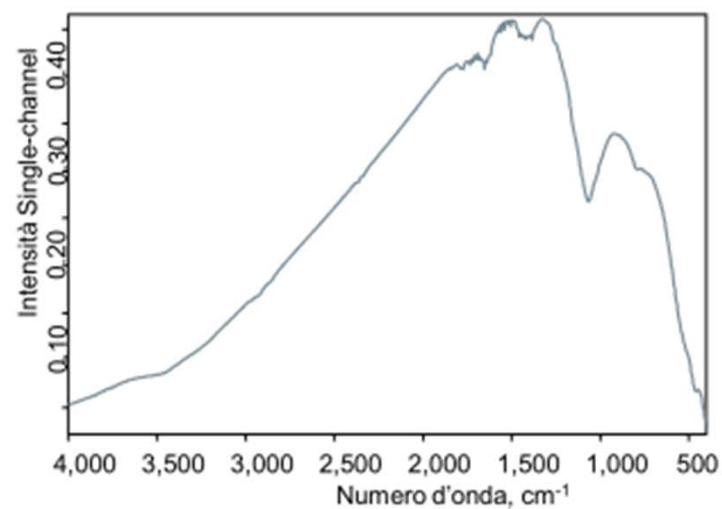
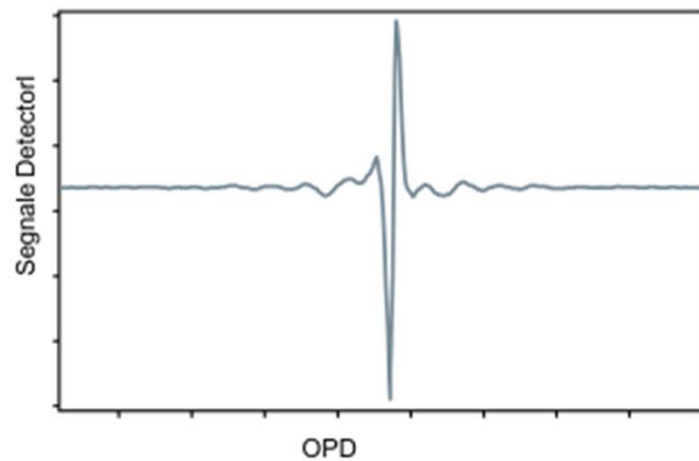
**IR-source**



Distribuzione di frequenze di una sorgente di corpo nero

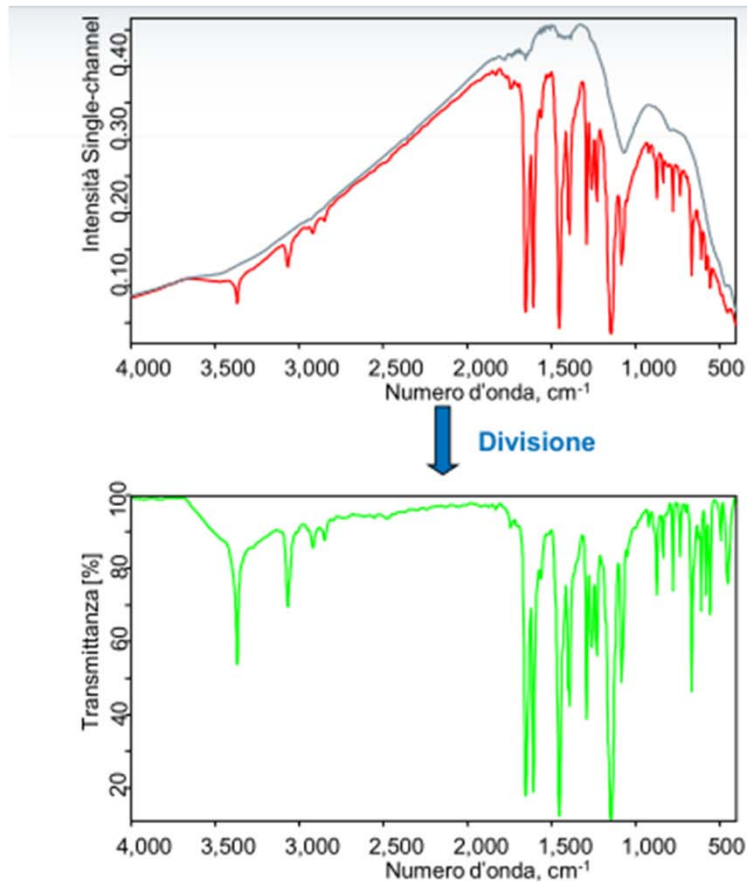
**Segnale sul detector**





$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{i2\pi\nu x} dx$$

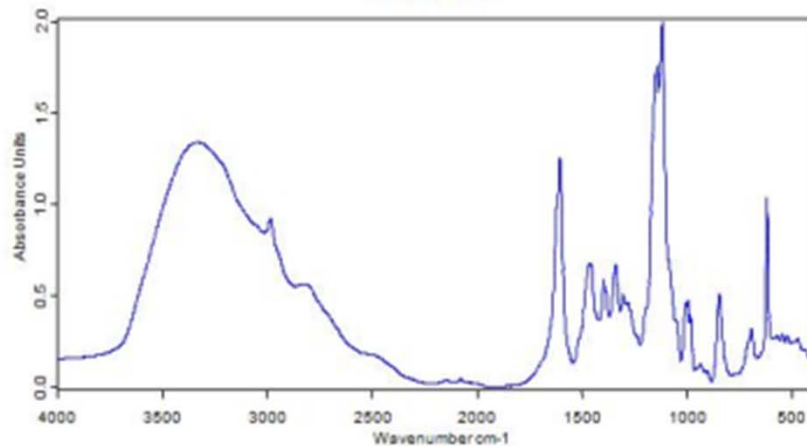
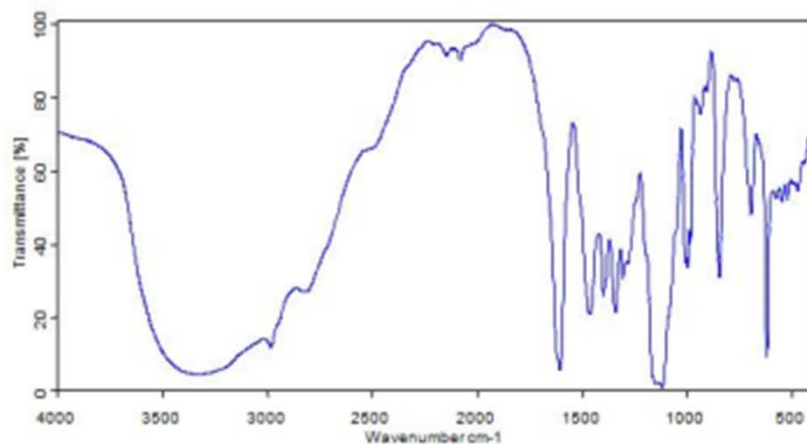
# Definizioni operative: lo spettro



- Misura di un interferogramma senza campione e trasformata di Fourier dello stesso: reference single channel RSC
- Misura di un interferogramma con il campione e trasformata di Fourier: sample single channel SSC
- Lo spettro in trasmissione è ottenuto dividendo sample con reference:

$$T(\nu) = SSC/RSC$$





Per passare dalla Trasmittanza  
(picchi in giù) all'assorbanza  
(picchi in su):

$$A = -\text{Log } T$$

N.B. L'assorbanza è una scala  
logaritmica per cui tende a  
"schiacciare" i picchi ad intensità  
bassa

# TECNICHE DI CAMPIONAMENTO

- A seconda di come si presenta il campione e di quali caratteristiche si vogliono preservare si possono usare diverse tecniche di misura, sia **distruttive** che **non distruttive**:
  - Trasmissione (liquidi, polveri, sezioni sottili)
  - Riflessione speculare (cristalli, sezioni lucide)
  - Riflettanza diffusa (polveri)
  - Attenuated Total Reflection (ATR) (superfici poco riflettenti)

# Trasmissione polvere in pasticche



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

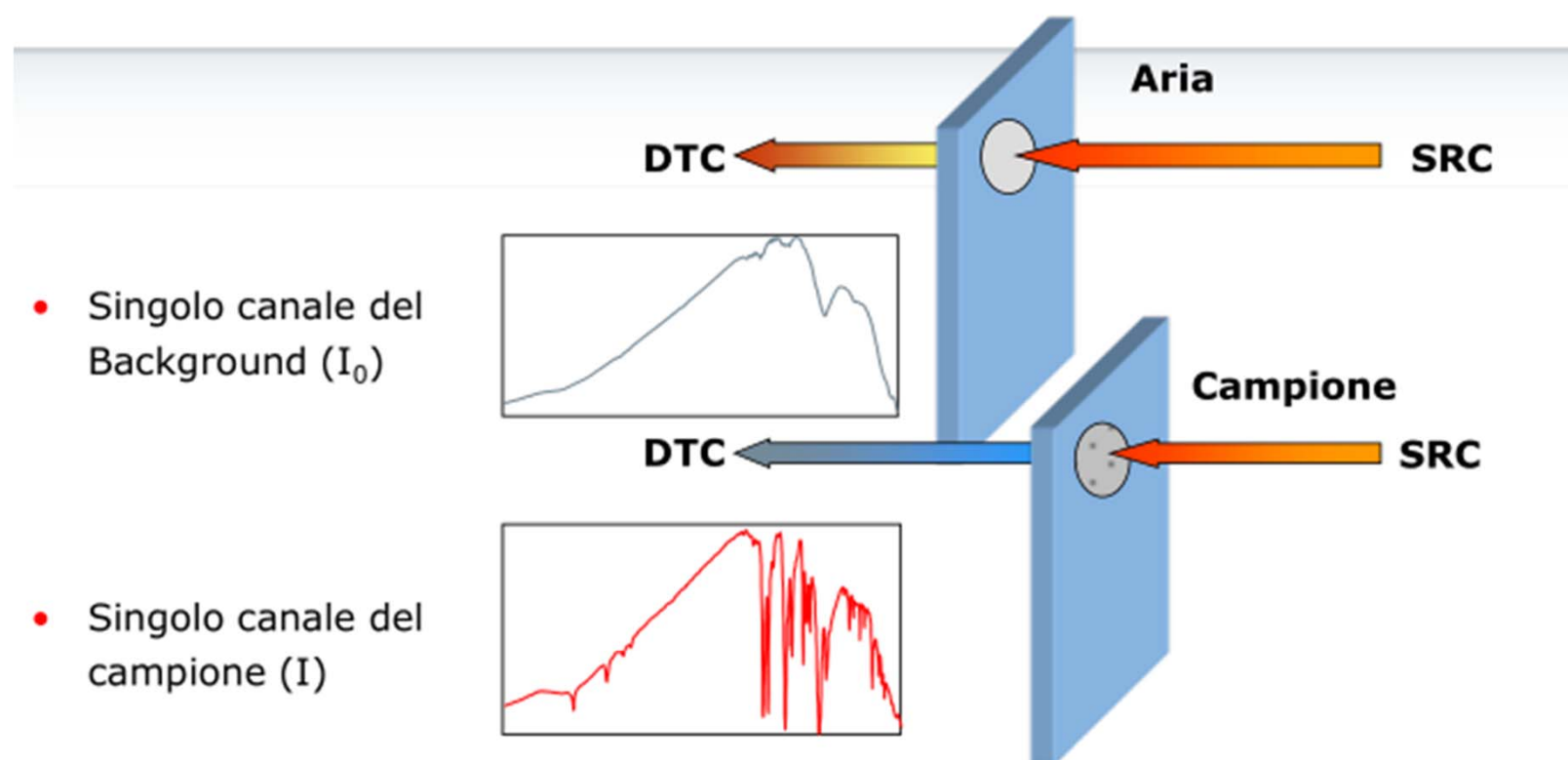
Prerequisito indispensabile:

Il campione deve essere il più omogeneo possibile, variazioni di concentrazione o di composizione possono dar luogo a risultati errati

Composizione chimica:

Per ottenere spettri interpretabili i campioni ad elevato assorbimento devono essere preparati in modo da avere spessori molto sottili (dell'ordine di qualche  $\mu\text{m}$  o decina di  $\mu\text{m}$  nel MIR), oppure devono essere diluiti in un mezzo opportuno





$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

Concentrazione:

Nell'IR rimane valida la legge di Lambert-Beer secondo cui l'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione:

$$A = \varepsilon b C$$

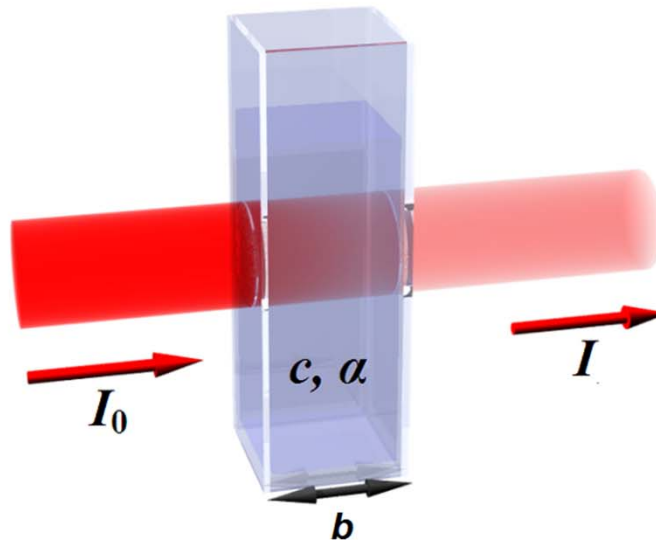
A = Assorbanza ad una certa lunghezza d'onda

$\varepsilon$  = Coefficiente di estinzione molare

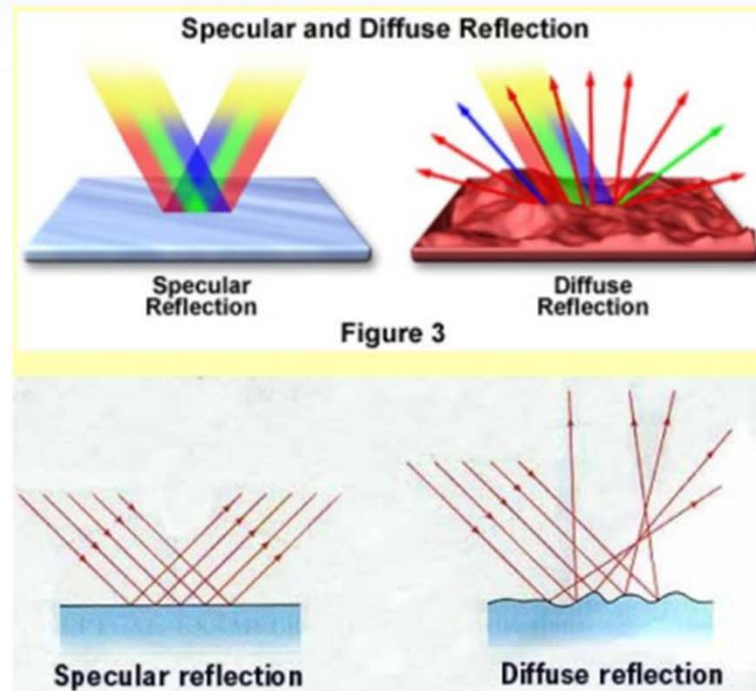
b = Cammino ottico

C = Concentrazione del campione

**Per tradizione nel Medio infrarosso si tende ancora a lavorare in trasmittanza, considerata sempre la misura di riferimento ("assoluta")**



# La spettroscopia in riflessione



Necessita di una preparativa lunga (lucidatura)  
Si possono misurare campioni spessi





# Riflettività e indice di rifrazione

- L'indice di rifrazione è una funzione complessa della lunghezza d'onda: la parte reale (indice di rifrazione  $n$ ) tiene conto delle proprietà dispersive del mezzo e quella immaginaria (coefficiente di estinzione  $k$ ) determina l'assorbimento dell'onda.

$$\tilde{n} = n + ik$$

- La Riflettività (o Riflettanza) di un materiale è legata direttamente all'indice di rifrazione complesso tramite le relazioni di Fresnel, che assumono forma analitica particolarmente semplice nel caso di incidenza normale ( $<20^\circ$ ).

$$\tilde{r}(\omega) = \frac{E_R}{E_i} = \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \qquad R(\omega) = \tilde{r}(\omega) \tilde{r}^*(\omega)$$

Dal punto di vista spettroscopico le due grandezze forniscono informazioni diverse riguardo la natura stessa del materiale riflettente.

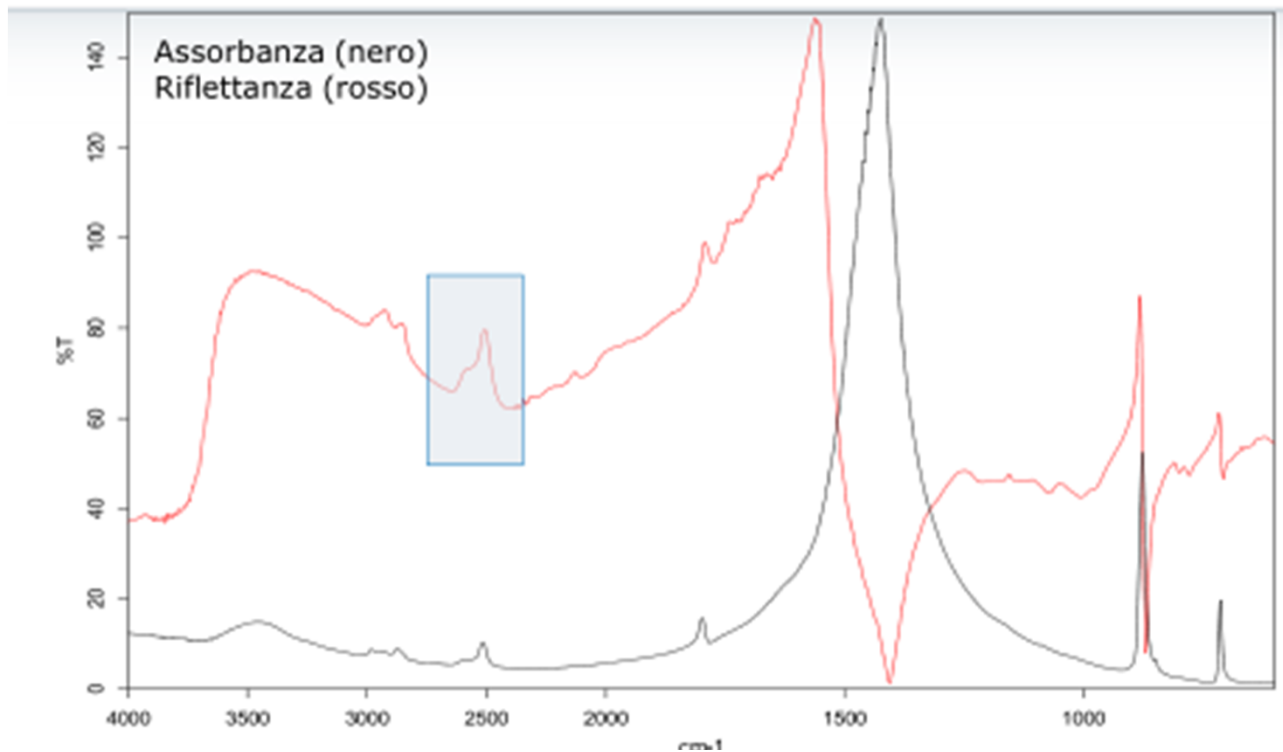
- La componente DIFFUSA fornisce informazioni circa l'assorbimento ( $k$ ). I picchi hanno forma **assorbitiva** e ci può essere un effetto di amplificazione delle bande di **combinazione**.
- La componente SPECULARE fornisce informazioni circa l'indice di rifrazione ( $n$ ), quindi le proprietà dispersive. I picchi hanno un andamento **derivativo**, tipico della dispersione anomala dell'indice di rifrazione.

La conoscenza, INDIPENDENTE, delle due componenti permette di caratterizzare completamente il materiale riflettente.

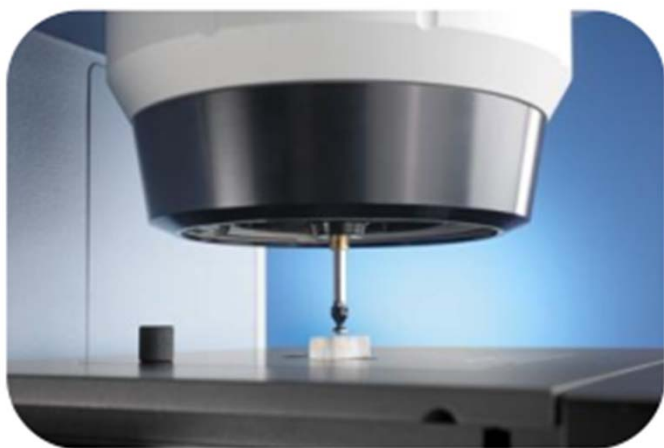
**Se l'informazione spettroscopica contiene entrambe le componenti, l'interpretazione del dato può rivelarsi non banale**

- Nei campioni di manufatti artistici, si osservano molto spesso entrambe le componenti (speculare e diffusa) e non è

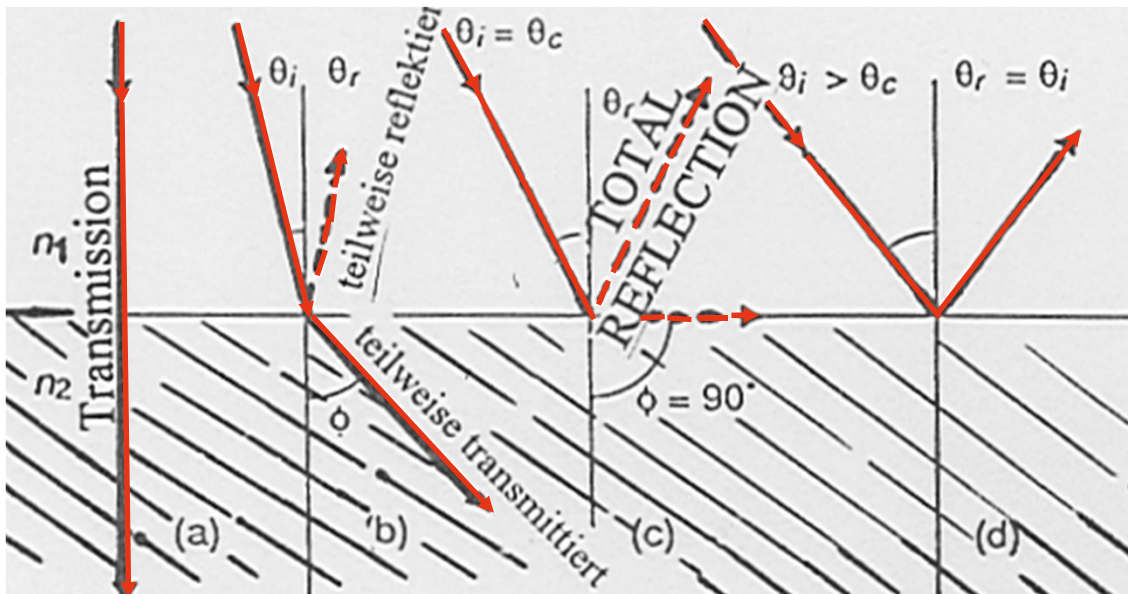
p Esempi: il Carbonato di Calcio  
Assorbanza e Riflettanza (Calcite)



Metodo alternativo per misurare un campione in polvere (es. un pigmento) o un campione spesso e poco riflettente:  
Attenuated Total Reflection (ATR)



# Principi della spettroscopia in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)



Cristallo  $n_1$

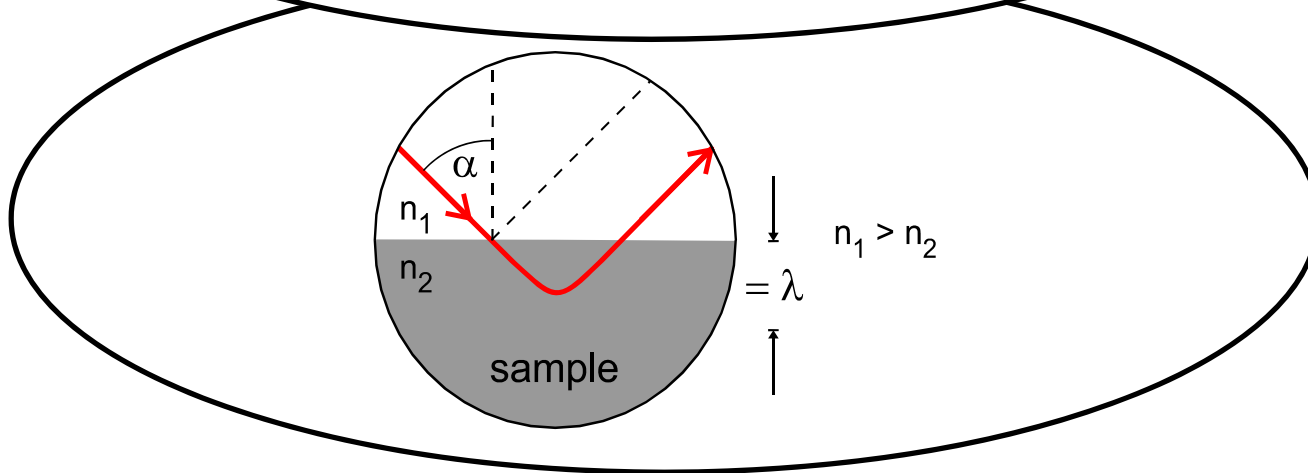
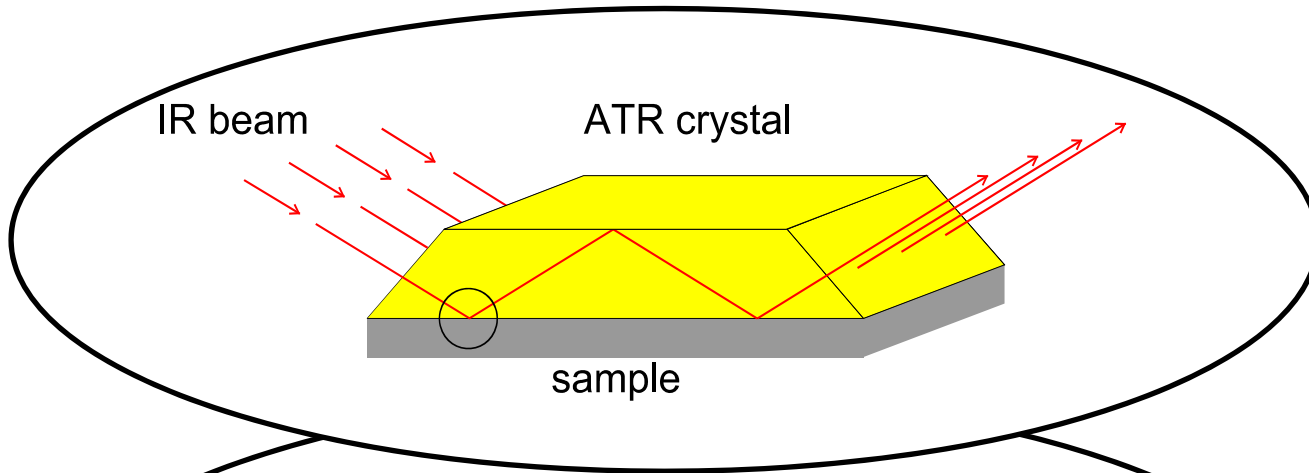
Campione  $n_2$

Legge di Snell:  $n_1 \times \sin\Theta_i = n_2 \times \sin\Theta_r$

Angolo critico:  $\Theta_r = 90^\circ$

$$\sin\Theta_c = n_2 / n_1$$

(es.  $38^\circ$  per ZnSe per un campione con  $n=1.5$ )



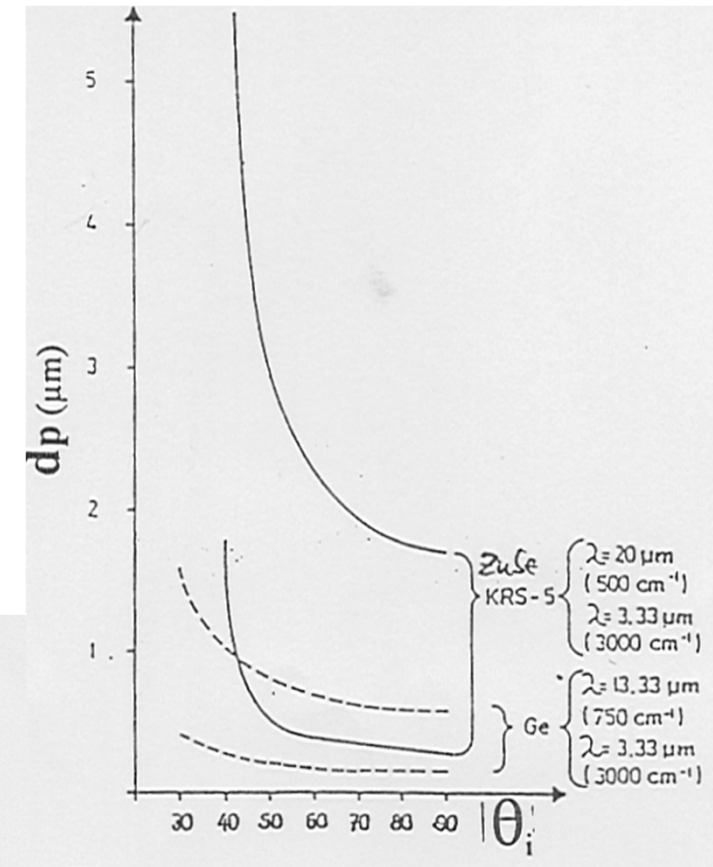
# Lunghezza di penetrazione

- Approssimazione di Harrick

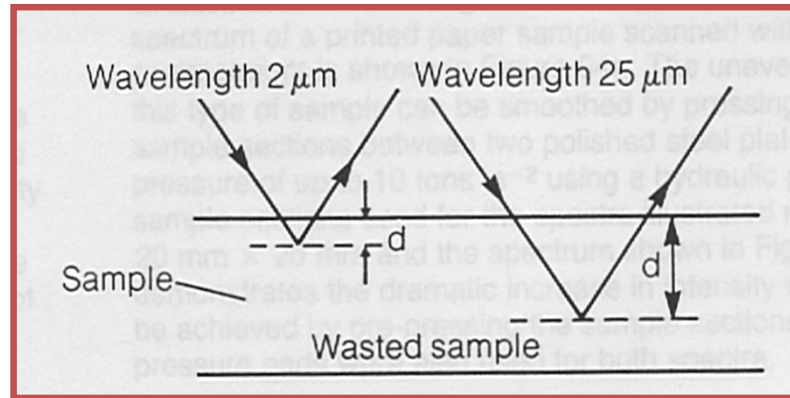
$$d_p = \frac{\lambda}{2 \pi n_1 (\sin^2 \theta_i - n_{21}^2)^{1/2}}$$

$\theta_i$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$
KRS-5	$i\lambda$	$0.290\lambda$	$0.113\lambda$
Ge	$0.091\lambda$	$0.041\lambda$	$0.002\lambda$

(i = total transmission, sample index = 1.5)



# Lunghezza di penetrazione e dipendenza dalla lunghezza d'onda



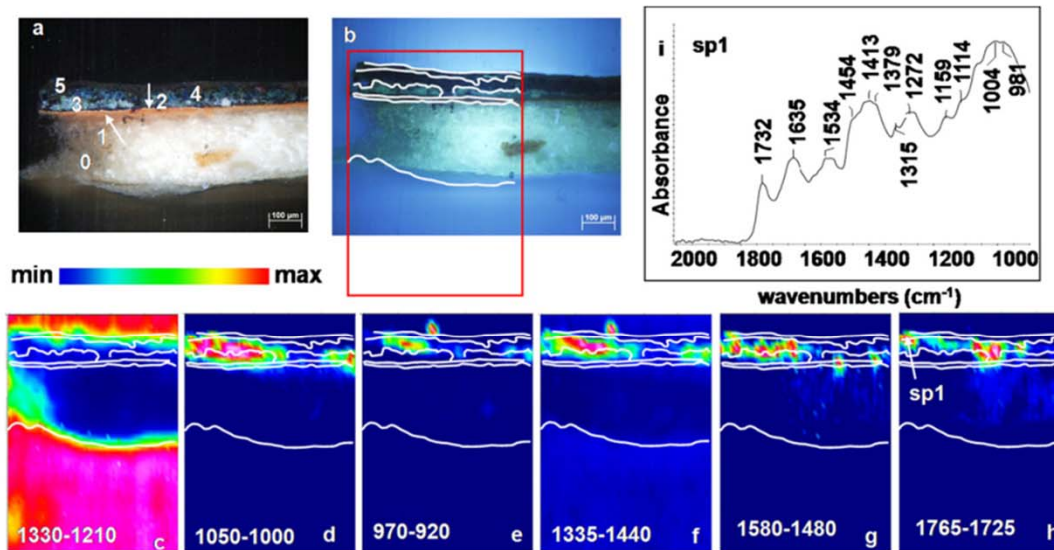
$d_p \propto \lambda$

$$ATR = AB * \nu [\text{cm}^{-1}] / 1000 [\text{cm}^{-1}]$$

(Correzione ATR)

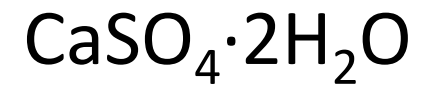
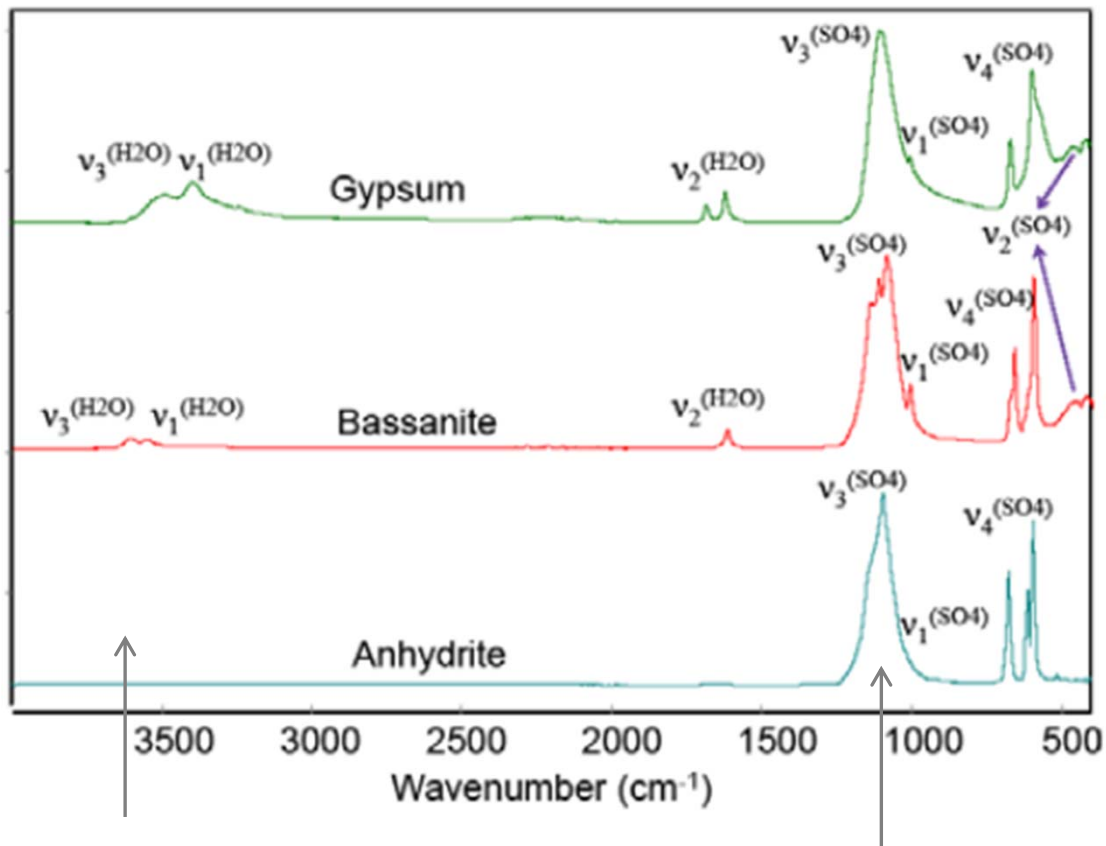


- Veloce 😊
- Non invasivo 😊
- (semi)distruttivo 😞



**Fig. 2.** Detail of a cross-section from the polychrome sculpture (Fe2): (a) visible microscopic image; (b) image of sample under ultraviolet light; (c) FT-IR image created by plotting the integrated absorbance of the embedding resin band between 1330 and 1200  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) FT-IR image showing the distribution of the silicate integrated absorbance between 1050 and 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; (e) FT-IR image showing the distribution of the azurite integrated absorbance between 970 and 920  $\text{cm}^{-1}$ ; (f) FT-IR image showing the distribution of the carbonate integrated absorbance between 1335 and 1440  $\text{cm}^{-1}$ ; (g) FT-IR image showing the distribution of the amide II integrated absorbance between 1580 and 1480  $\text{cm}^{-1}$ ; (h) FT-IR image showing the distribution of the triglycerides integrated absorbance between 1765 and 1725  $\text{cm}^{-1}$ ; (i) FT-IR spectrum extracted from the right area of h, marked sp1. The size of the FT-IR images is 700  $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ . The figure is available in colour in the online version via Science Direct.

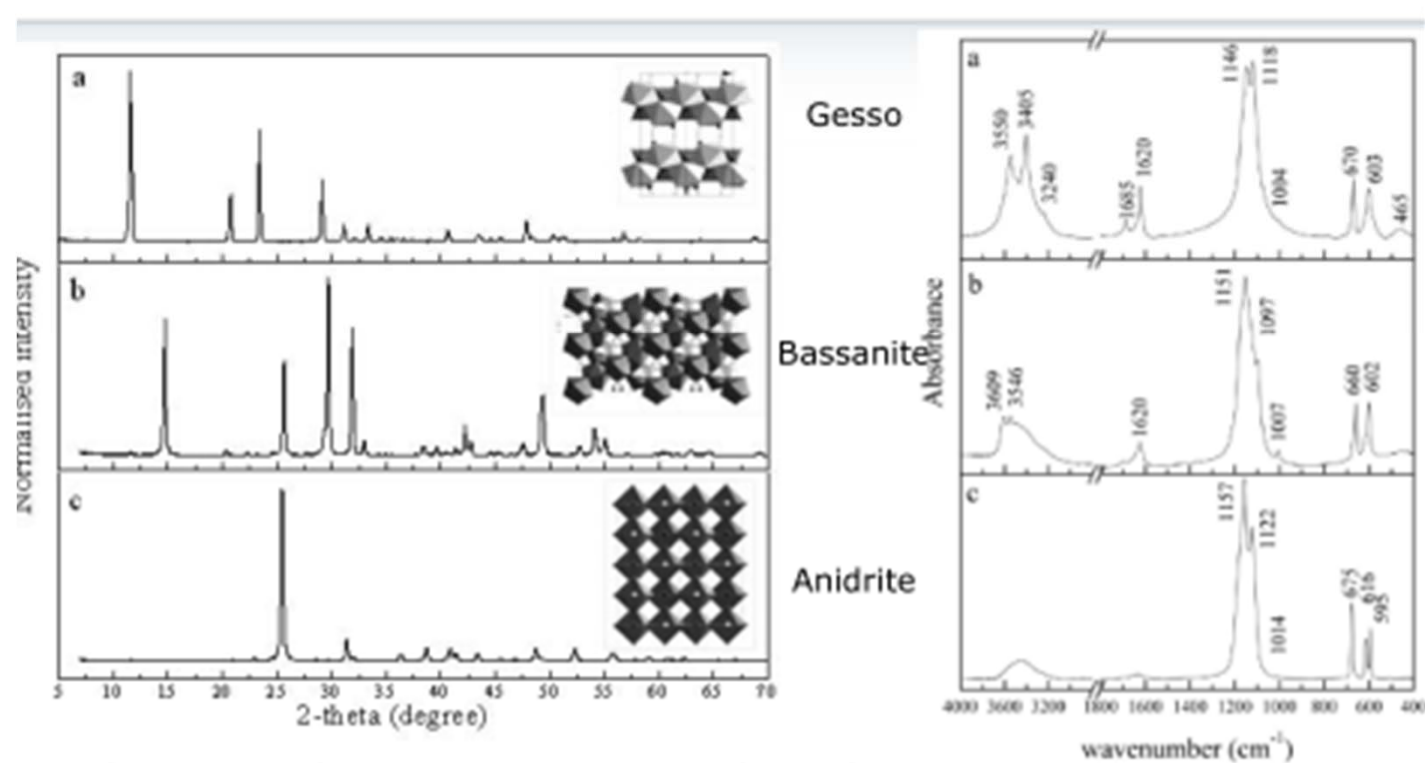
# Un esempio: spettro ATR del gesso



Presenza dell'acqua:  
Stretching simmetrico  
ed antisimmetrico H<sub>2</sub>O

v<sub>3</sub> Stretching antisimmetrico del tetraedro SO<sub>4</sub>  
v<sub>1</sub> Stretching simmetrico del tetraedro SO<sub>4</sub>

## Esempi: il Solfato di Calcio Gesso, Anidrite e Bassanite



Bands for the Analysis of the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System by Mid-Infrared Reflection Spectroscopy, *F. Rosi et al.*,  
*App. Spec.* 64. 8 (2010)

# MICROSCOPIA E IMAGING

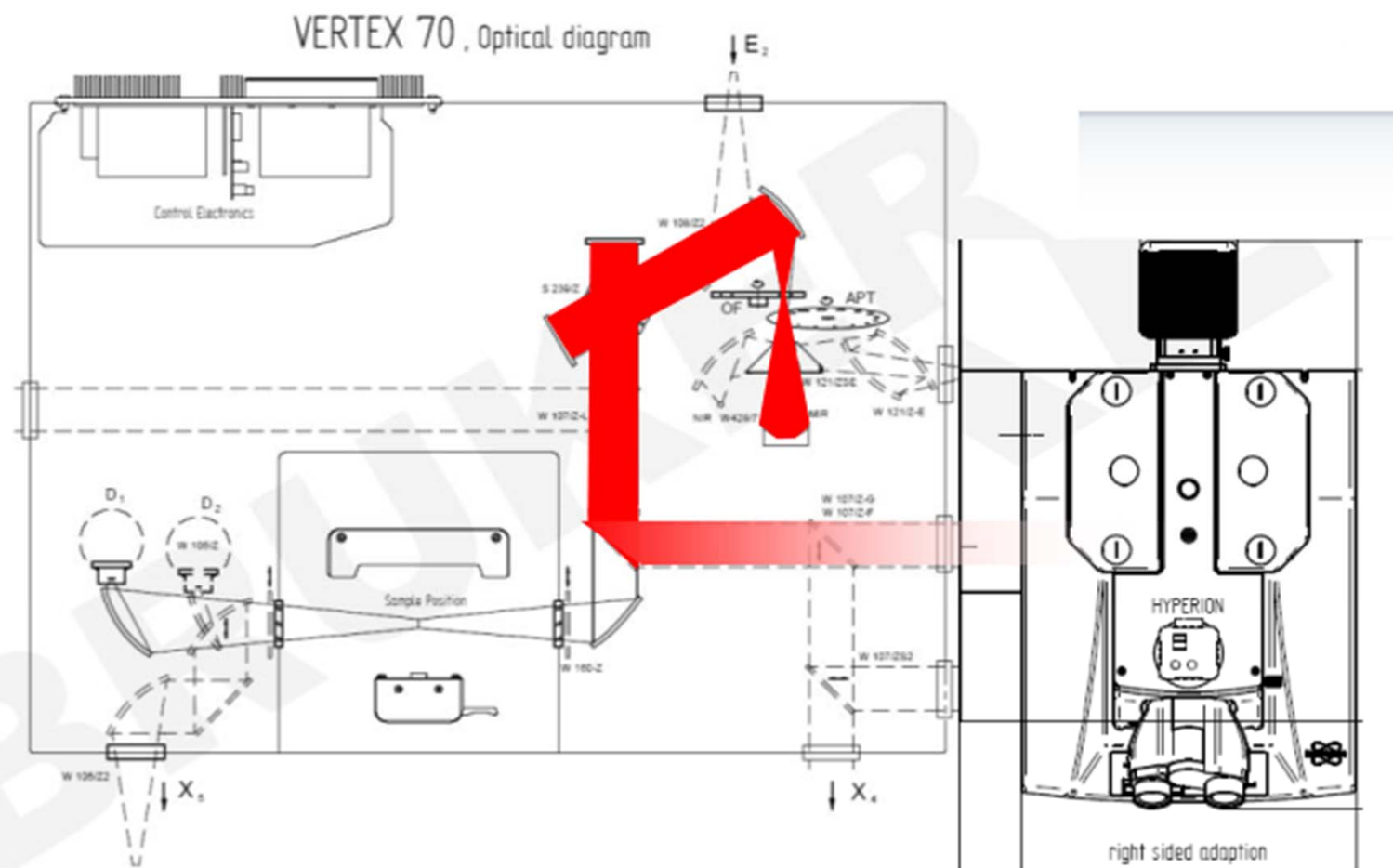
Il microscopio IR è un condensatore di radiazione IR con caratteristiche peculiari .

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

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



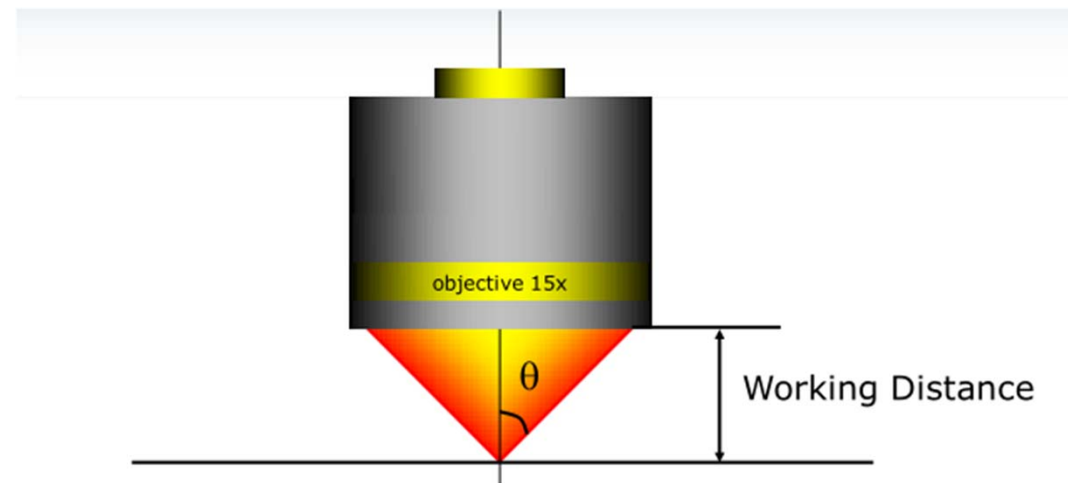
## Esempio di accoppiamento



# Perchè usare un microscopio IR?

- Vedere campioni piccoli (dimensioni lineari <1mm) per poterli misurare, eliminando problemi di allineamento del campione stesso
- Avere la possibilità di analizzare campioni altamente disomogenei con elevate risoluzioni spaziali
- Avere un sistema flessibile che permetta di lavorare in trasmissione e riflessione (speculare, ATR e grazing angle), anche sullo stesso campione
- Possibilità di generare delle immagini (chimiche) da sovrapporre all'immagine visibile

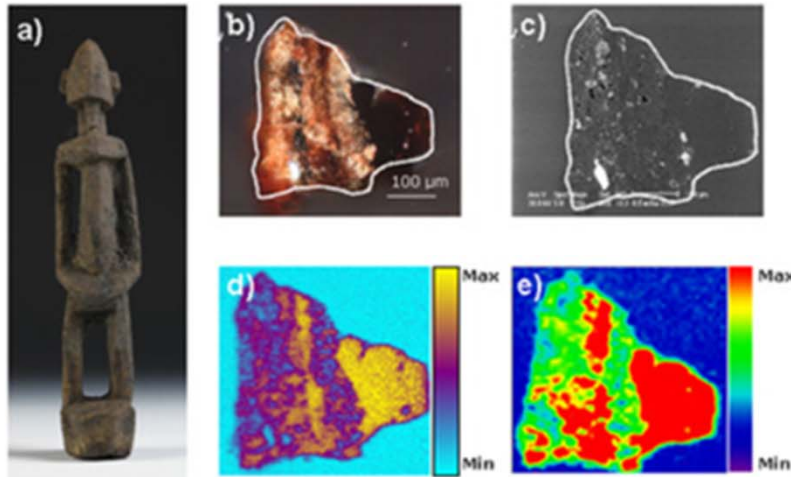
Un microscopio ottico però **non** è utilizzabile come microscopio IR: le lenti di cui è fatto il microscopio assorbono la luce IR. Un microscopio IR, quindi, può essere realizzato **solo** utilizzando ottiche a specchi.



$$NA = n \cdot \sin 2\theta$$

Apertura numerica

# L'imaging infrarosso



Study of the patina sample from a Dogon statuette:

- a) Photograph of the object, Quai Branly Museum, inventory no 71.1935.105.169, (copyright C2RMF, D. Vigears);
- b) Dark field microscopic view of the cross-section of the sample;
- c) Backscattered electron micrograph;
- d) ToF-SIMS image of protein fragment ions;
- e) SR- $\mu$ FTIR image of proteins.

*Vincent Mazel et al, (2007).*

*Analytical Chemistry. DOI : 10.1021/ac070993k*

L'obiettivo del mapping e dell'imaging è quello di generare un'immagine (chiamata immagine chimica) contenente solo informazioni spettrali (IR o Raman), che si può sovrapporre all'immagine visibile.

A seconda del rivelatore utilizzato, è possibile ottenere un'immagine chimica:

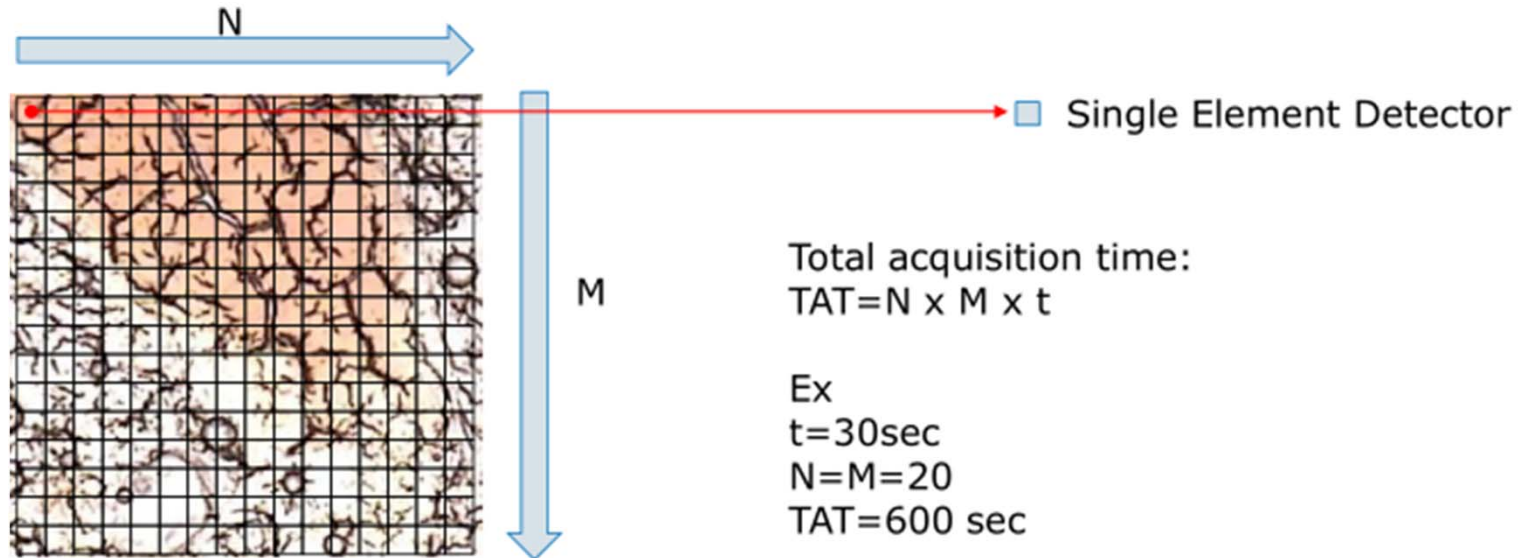
- Punto per punto (raster scan, mapping)
- In una singola scansione (usando rivelatori Focal Plane Array, imaging)

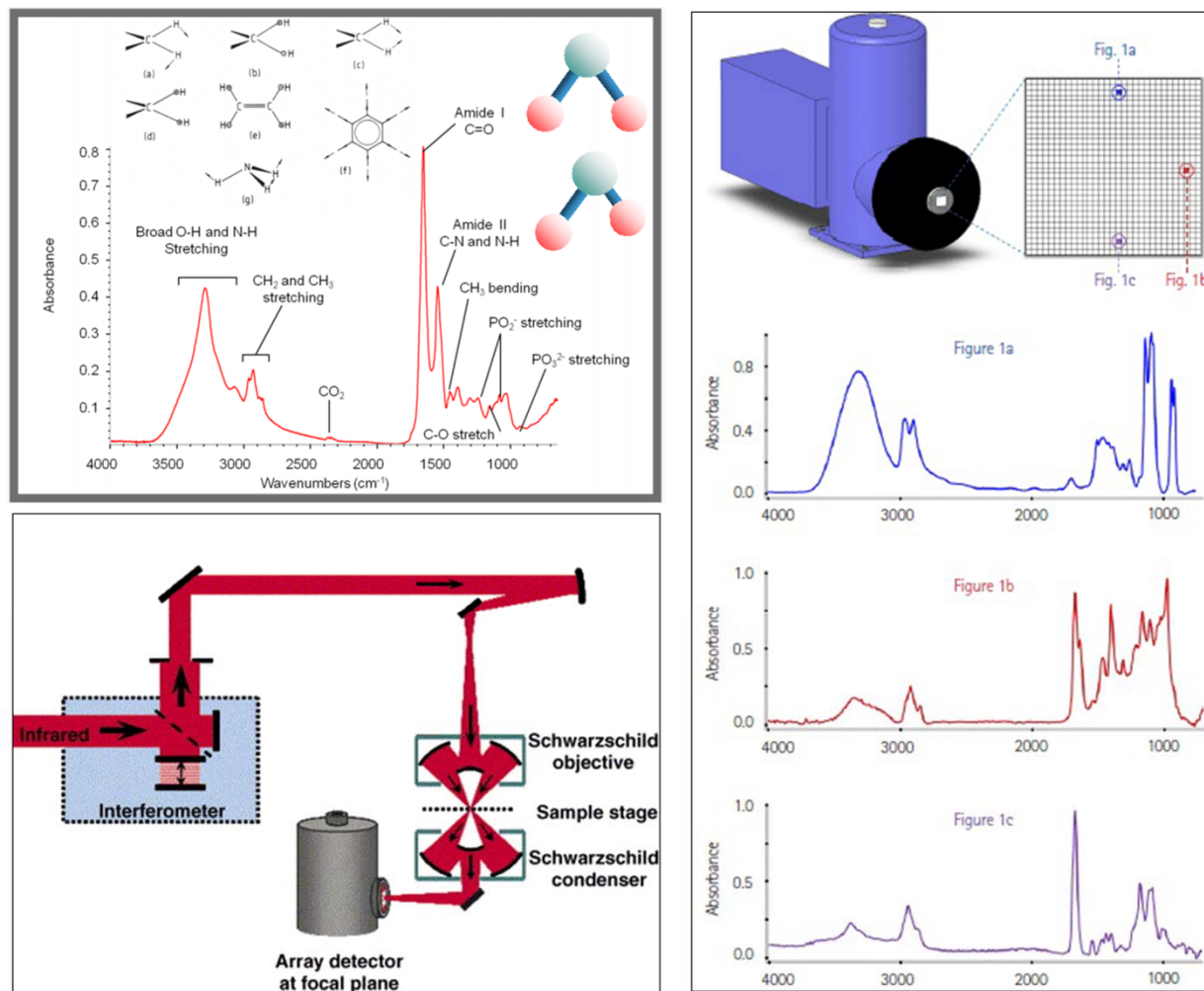


# Mapping vs imaging

## Mapping:

- Campione
- Stage portacampioni automatico gestito da PC
- Rivelatore a singolo elemento (MCT,  $250\mu\text{m}$ )

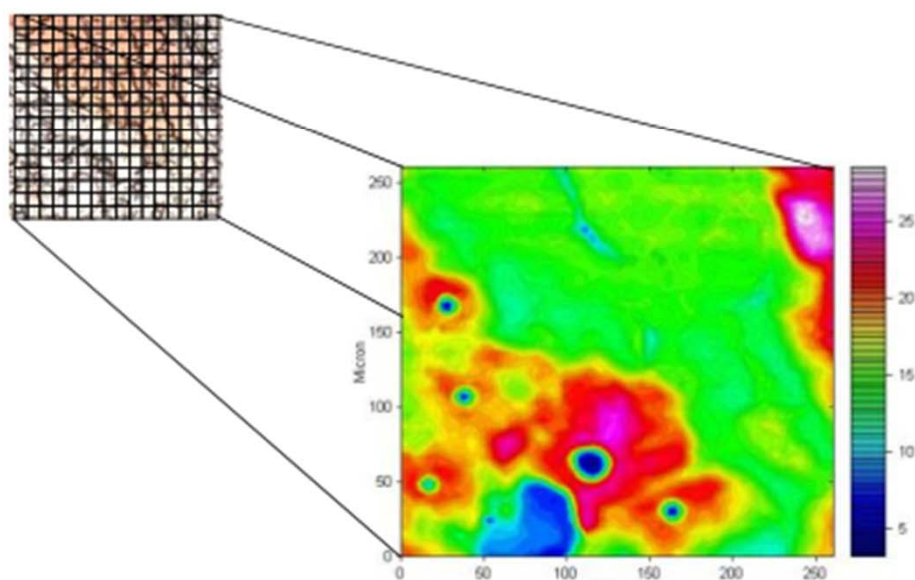




**Figura 2: (a) Lo spettro IR di un composto organico mostra gli assorbimenti dovuti alle vibrazioni molecolari. (b) Schema ottico del microscopio IR accoppiato allo spettrometro ed al detector FPA. (c) Schema di funzionamento di un detector FPA.**

## Imaging:

- Campione
- Stage portacampioni non necessariamente automatico
- Focal Plane Array Detector (64x64, 128x128, 256x256 – pixel da 40 $\mu$ m)



Total acquisition time:  
 $TAT=t$

In  $t$  we are acquiring a  
 $N \times N$  matrix of spectra

# APPLICAZIONI ALLO STUDIO DI SEZIONI STRATIGRAFICHE

# Le tecniche di analisi per i beni culturali

- Dal punto di vista analitico lo studio delle opere d'arte segue due grandi filoni: da una parte le indagini **non-invasive**, che permettono di indagare le opere a diversi livelli di approfondimento senza intaccarne l'integrità fisica. Tra queste si inseriscono le analisi per immagini quali la radiografie, la riflettografia infrarossa, la fluorescenza da ultravioletti e a raggi X. Non sempre, però, queste sono in grado di fornire le informazioni analitiche che permettono di definire in modo esaustivo le caratteristiche dei materiali impiegati dall'artista, ed è indispensabile procedere al prelievo di micro-frammenti (**indagine invasiva**) per approfondire in laboratorio le questioni irrisolte; questo secondo filone comprende tecniche quali la microscopia elettronica (SEM), la spettroscopia infrarossa (FTIR) e micro-Raman, le cromatografie (liquida e gassosa) e molte altre.

- Le opere d'arte hanno tipicamente una **struttura a strati**: imprimitura, strati pittorici, finitura; ciascuno strato può avere uno spessore compreso tra 5 micron e circa 300 micron; tale struttura è dovuta sia alla tecnica "costruttiva" dell'artista sia alle stratificazioni del tempo (ritocchi, cadute, restauri).
- Il prelievo di frammenti dalle opere è sempre limitato e irripetibile
- I frammenti prelevati sono di dimensione molto piccola (dell'ordine di 200-700 micron)
- A volte le tecniche analitiche di laboratorio sono a carattere distruttivo, cioè non consentono di sottoporre il campione ad altre analisi successive.
- I materiali costitutivi delle opere d'arte sono combinazioni molto complesse di materiali **organici e inorganici**, miscelati tra loro in maniera discretamente omogenea, che nel tempo possono subire modificazioni e alterazioni anche notevoli.

Questo rende lo studio delle opere d'arte una materia assai complessa, che richiede conoscenze ad ampio raggio sia sui materiali che sulle tecniche analitiche, richiede particolari trattamenti dei campioni e strumentazioni con determinate caratteristiche.

Risulta dunque molto importante caratterizzare non solo i materiali presenti in un'opera ma anche la loro collocazione, ovvero a quale strato appartengono. Per tale motivo una delle prime e più semplici analisi di laboratorio è l'osservazione della sezione stratigrafica al microscopio ottico, con ingrandimenti che arrivano fino a circa 200x. Tale analisi consente una descrizione visiva della composizione degli strati, quale numero degli strati e loro spessore, colore, granulometria e coesione, e permette di fare alcune ipotesi sui materiali presenti; a seguire lo stesso campione può essere osservato e analizzato al microscopio elettronico che consente la caratterizzazione di tutti i materiali inorganici presenti, sebbene non sempre in termini definitivi (tale tecnica fornisce informazioni sulla presenza degli elementi chimici e sulla loro abbondanza relativa, ma non consente di sapere come questi elementi siano legati tra loro a formare la molecola).



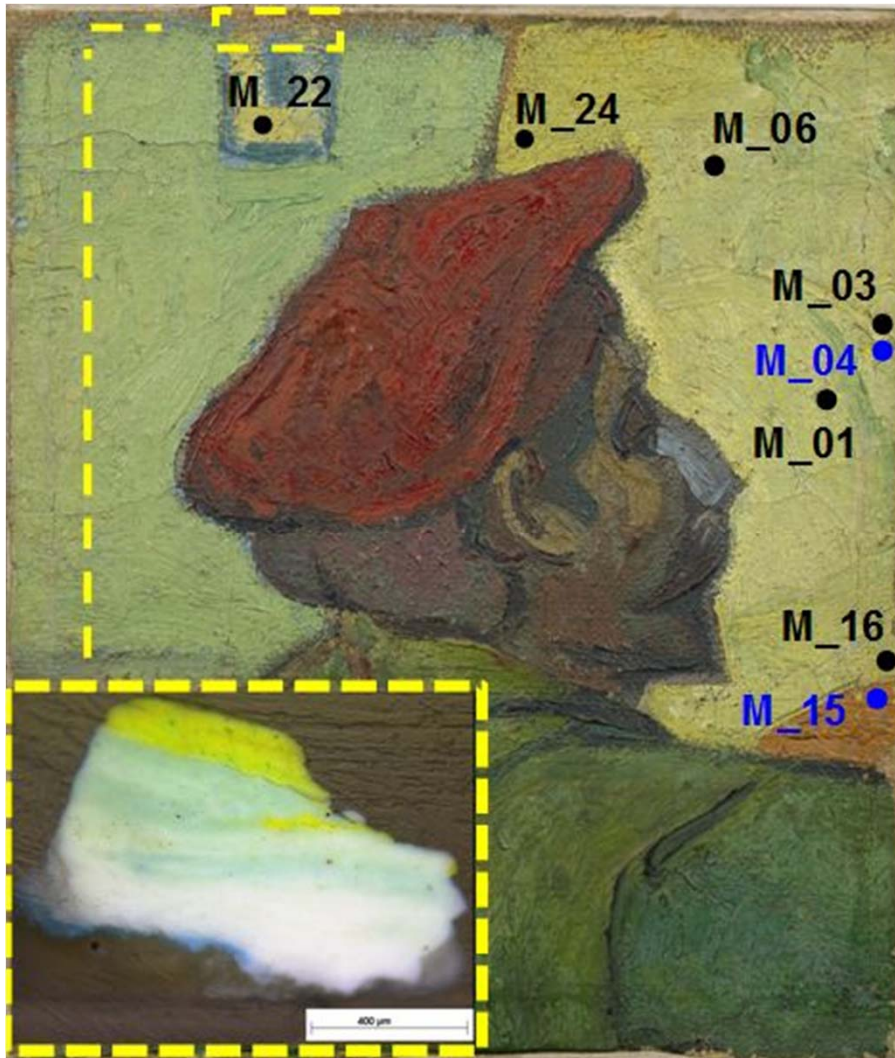
## Studio dei processi di degradazione dei pigmenti gialli di Van Gogh



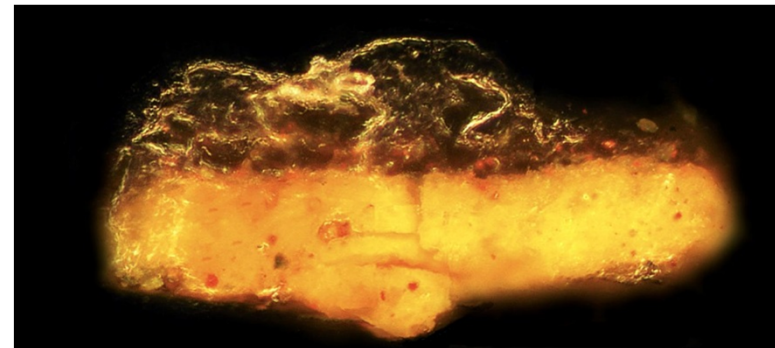
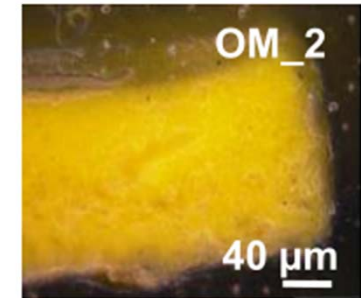
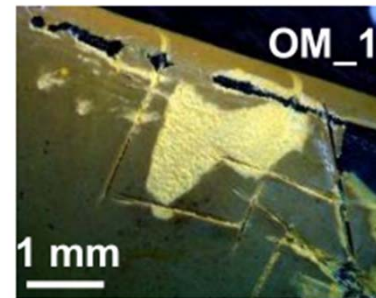
VAN GOGH  
MUSEUM  
AMSTERDAM



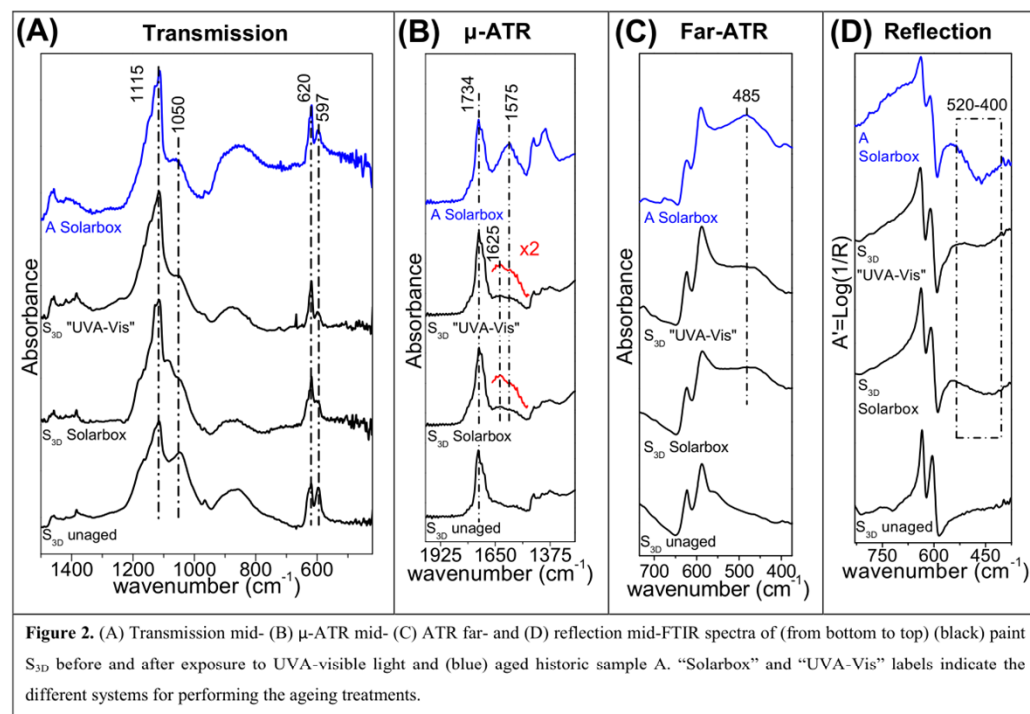
<http://www.vangogh.ua.ac.be/>



unaged "UVA-Vis" "UV" "blue" "red"







kg00 | ACSJCA | JCA10.0.1465/W Unicode | research.3f (R3.4.i:3887 | 2.0 alpha 39) 2012/09/13 09:54:00 | PROD:JCAVA | rq\_1824473 | 10/17/2012 15:16:08 | 8

## 1 Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van 2 Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 4. Artificial 3 Aging of Model Samples of Co-Precipitates of Lead Chromate and 4 Lead Sulfate

5 Letizia Monico,<sup>†,‡</sup> Koen Janssens,<sup>\*,‡</sup> Costanza Miliani,<sup>§</sup> Geert Van der Snickt,<sup>‡</sup>  
6 Brunetto Giovanni Brunetti,<sup>†,§</sup> Mariangela Cestelli Guidi,<sup>||</sup> Marie Radepon,<sup>‡,⊥</sup> and Marine Cotte<sup>⊥,@</sup>

7 <sup>†</sup>Centre SMAArt and Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy

8 <sup>‡</sup>Department of Chemistry, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium

9 <sup>§</sup>Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), c/o Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, via  
10 Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia, Italy

11 <sup>||</sup>INFN - Laboratori Nazionali di Frascati, Via E. Fermi 40, I-00044 Frascati (Roma), Italy

12 <sup>⊥</sup>Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, CNRS UMR8220, 3, rue Galilée, F-94200 Ivry-Sur-Seine, France

13 <sup>@</sup>European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 6, rue Jules Horowitz, F-38000 Grenoble, France

# Alcuni spettri di riferimento

Courtesy of Centro Conservazione e Restauro

La Venaria Reale



# Il carbonile

C-H	2960-2850	stretch
	1470-1350	scissoring and bending
	1380	- Doublet - isopropyl, <i>t</i> -butyl
C-H	3080-3020	stretch
	1000-675	bend
C-H	3100-3000	stretch
	870-675	bend
	2000-1600	fingerprint region
C-H	3333-3267	stretch
	700-610	bend
C=C	1680-1640	stretch
C≡C	2260-2100	stretch
C=C	1600, 1500	stretch
C-O	1260-1000	stretch
C=O	1760-1670	stretch
O-H	3640-3160	stretch
	3600-3200	stretch
	3000-2500	stretch
N-H	3500-3300	stretch
	1650-1580	bend
C-N	1340-1020	stretch
C≡N	2260-2220	stretch

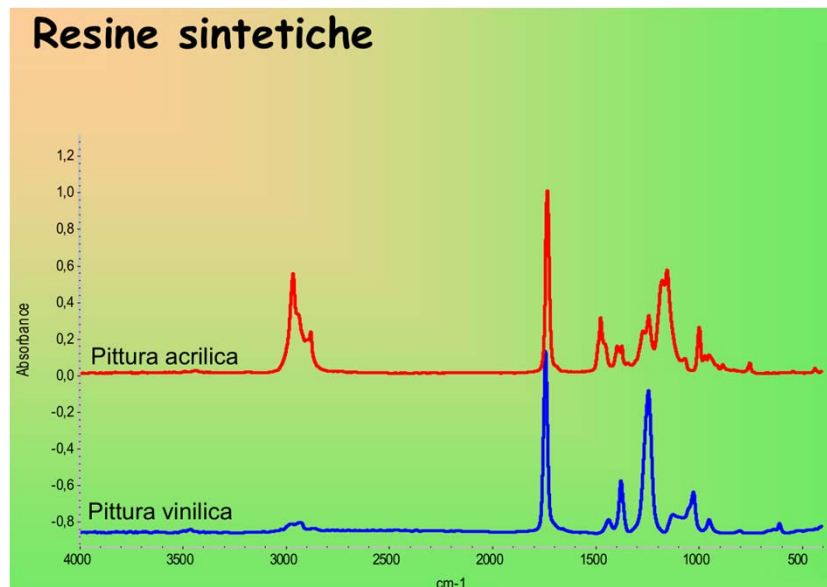
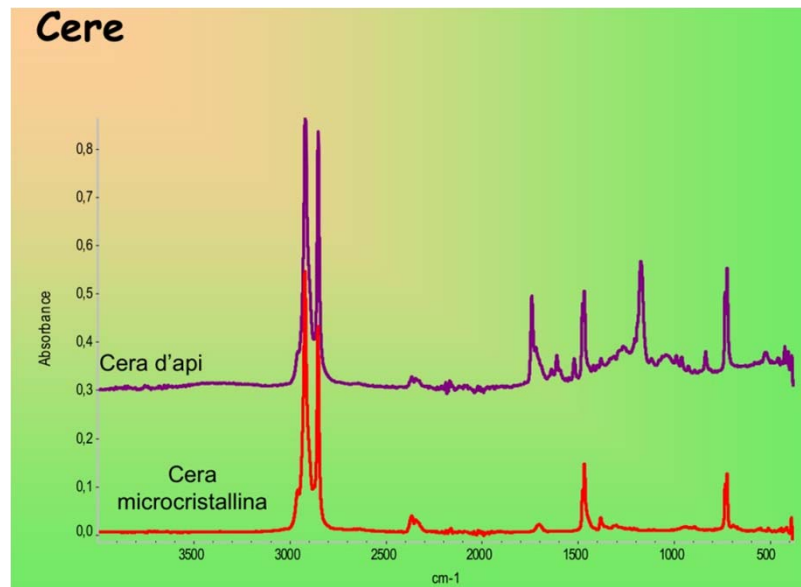
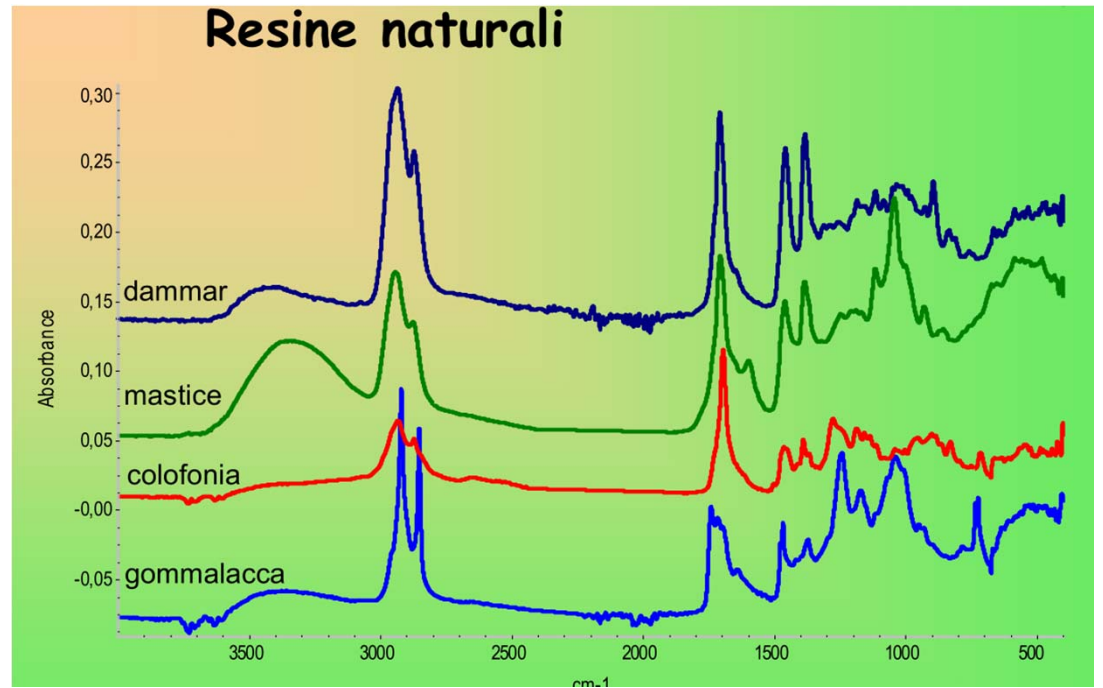
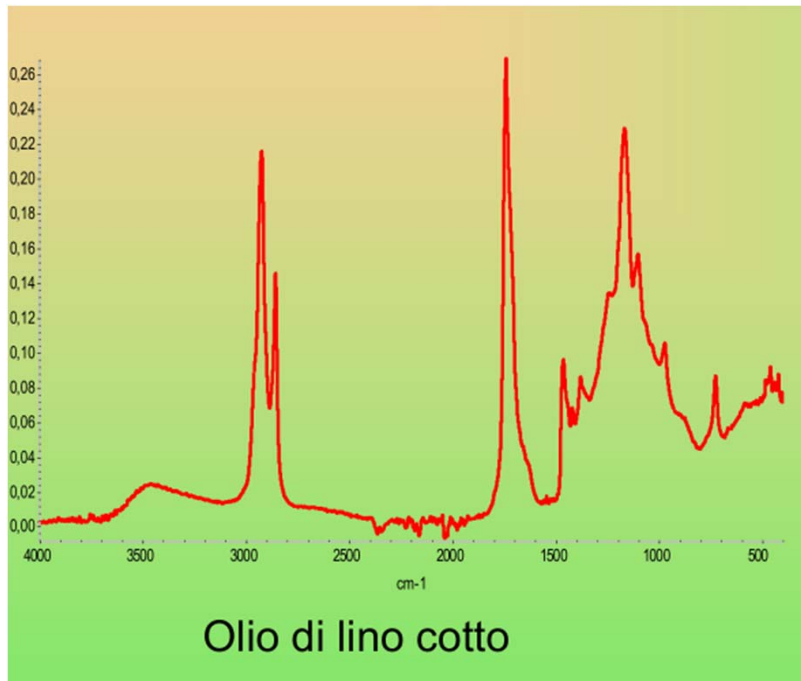
Solventi  
Leganti  
Vernici  
Fibre

Ma anche in alcuni pigmenti inorganici

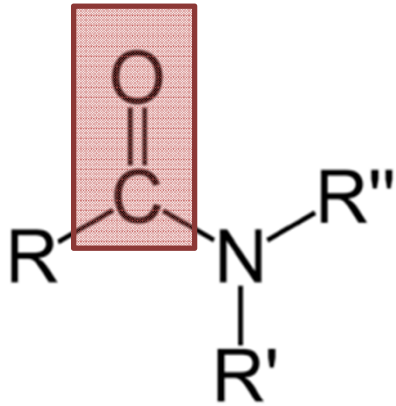
# Gli esteri



Oli siccativi  
Resine naturali  
Cere  
Resine sintetiche  
Additivi  
Plastiche



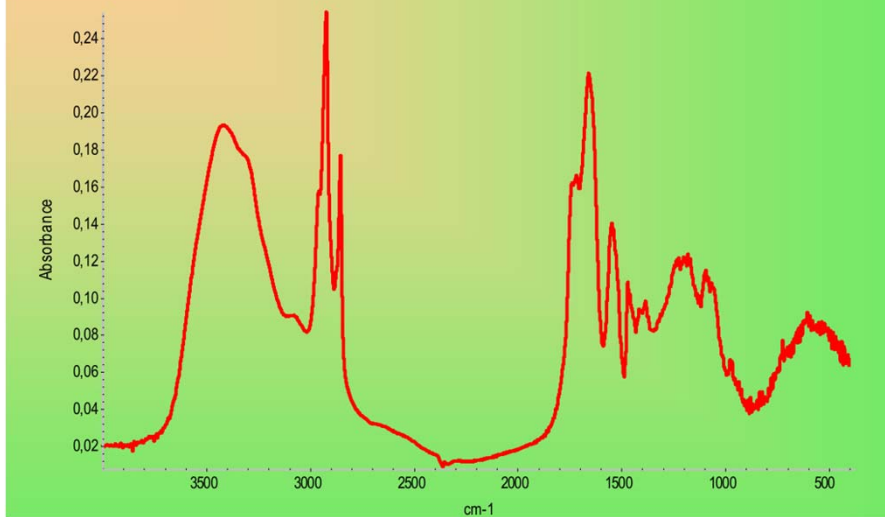
# Le ammidi



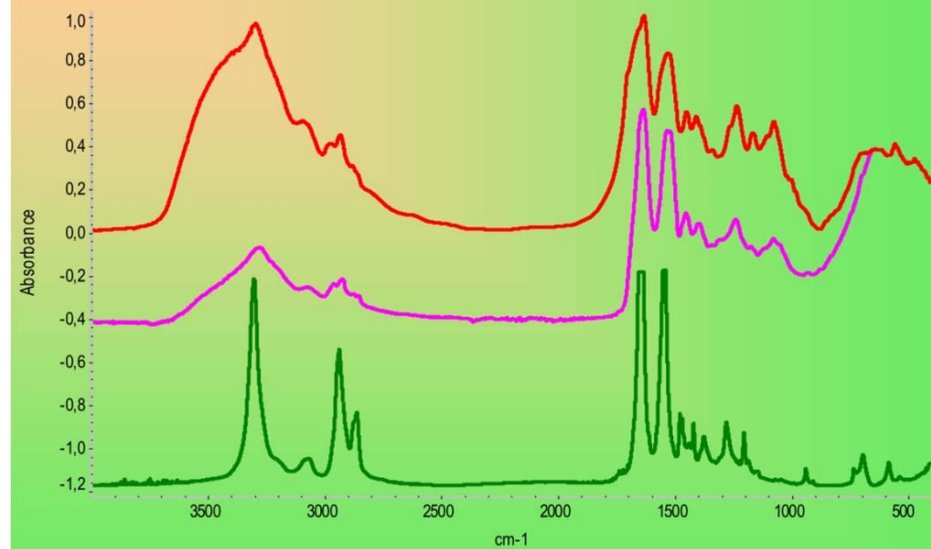
Struttura generale di un'amide. Se R' e R'' sono idrogeni l'amide si dice primaria, se solo uno fra R' ed R'' è un H, si dice secondaria, se R' ed R'' non sono idrogeni, l'amide si dice terziaria

Tempere all'uovo  
Tempera grassa  
Lana e seta  
Colle animali  
Cuoio e pelle  
Caseina  
Plastica

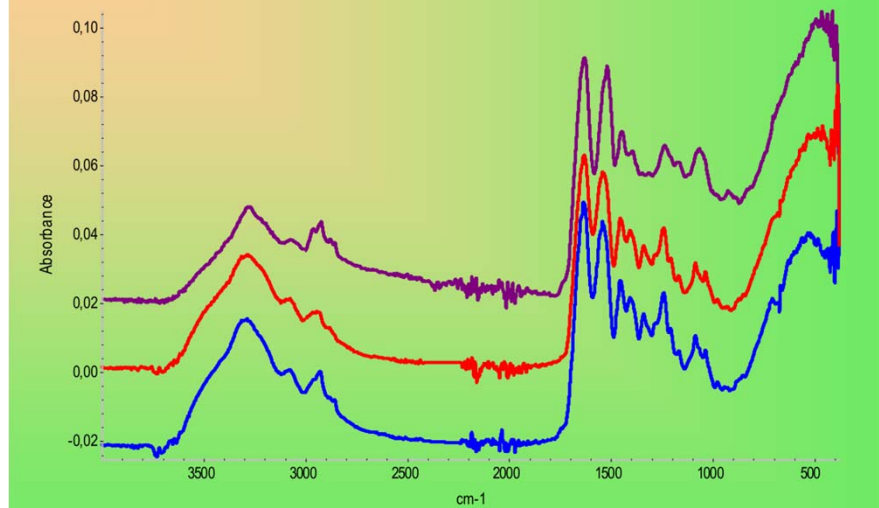
## Tempere all'uovo



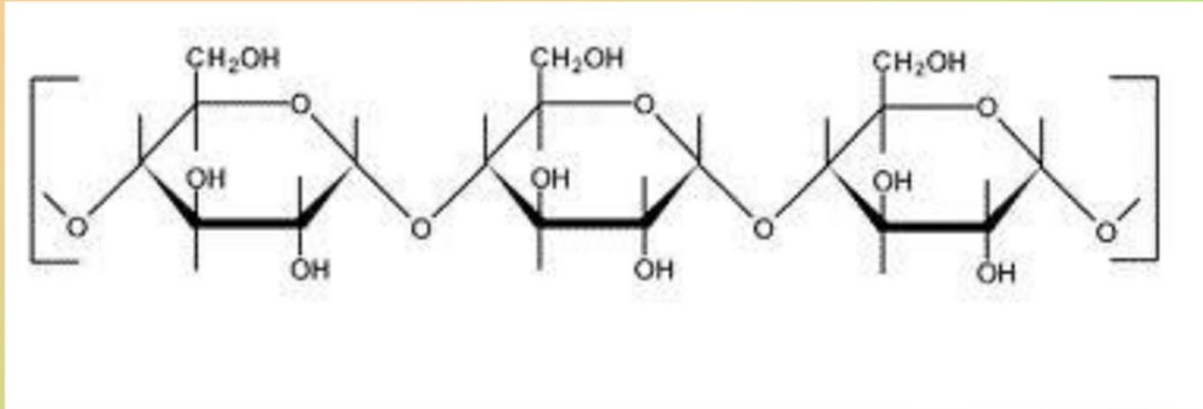
## Lana, seta e nylon



## Colla, caseina e cuoio



# I polisaccaridi



Acquerello

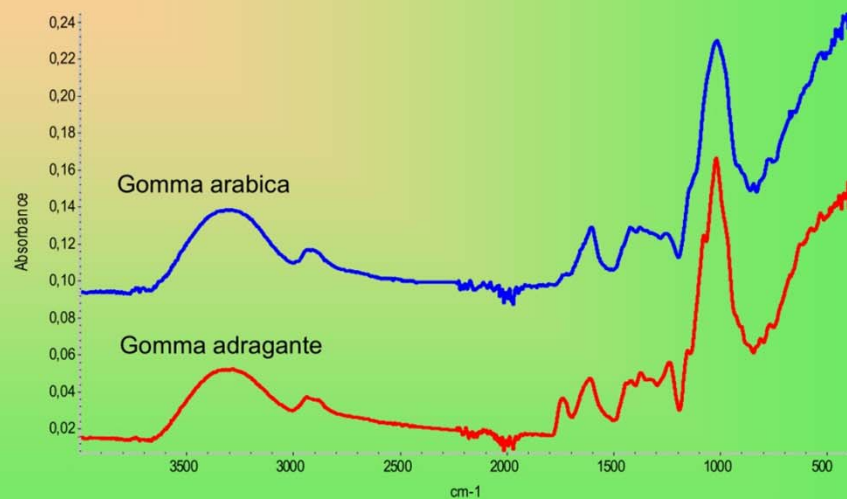
Gomme naturali

Legno

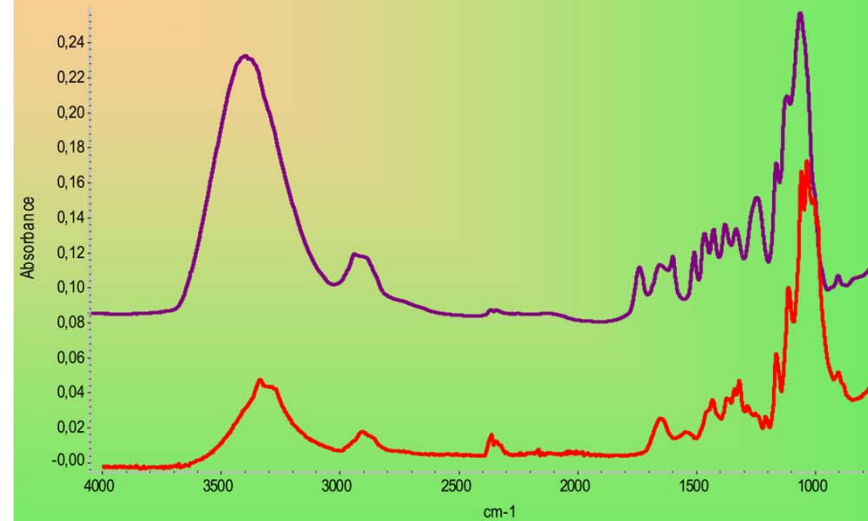
Carta

Fibre vegetali

## Acquerello



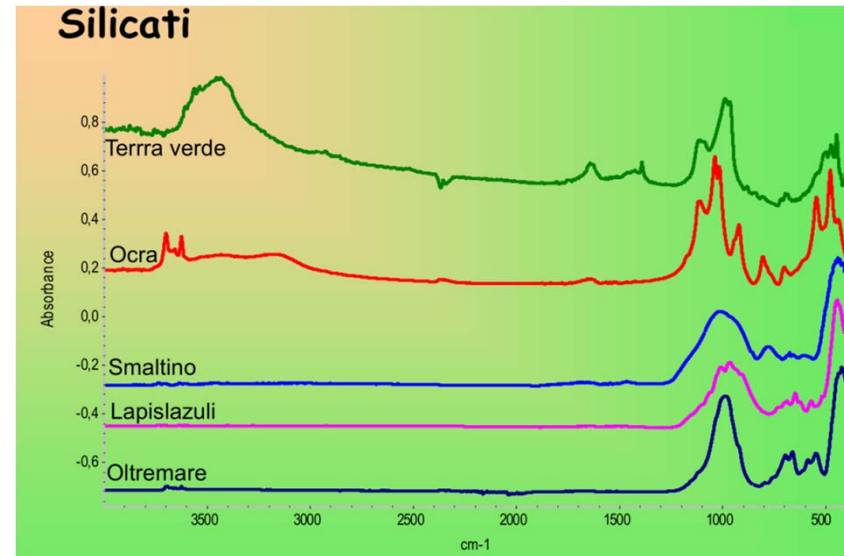
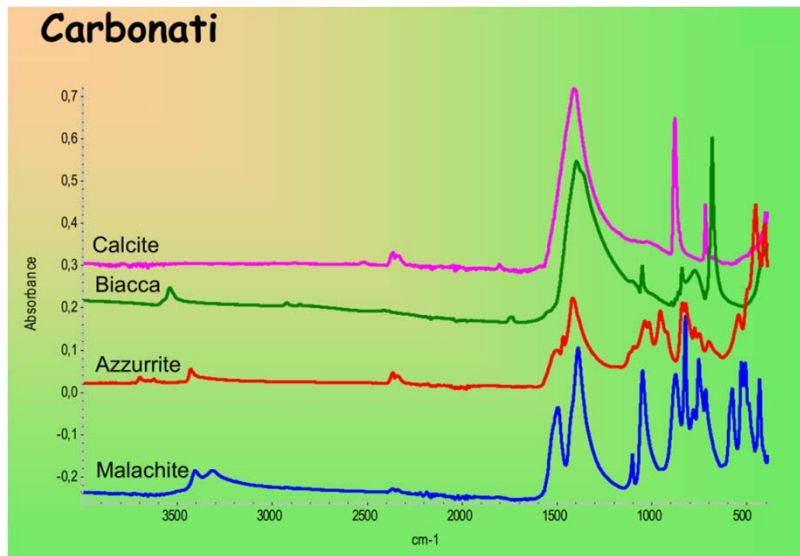
## Legno e carta





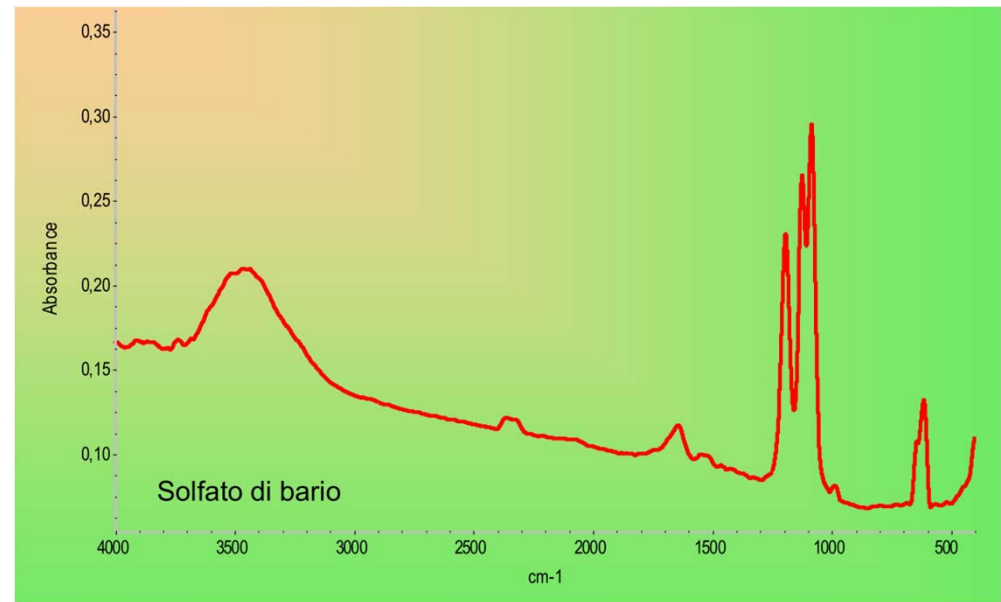
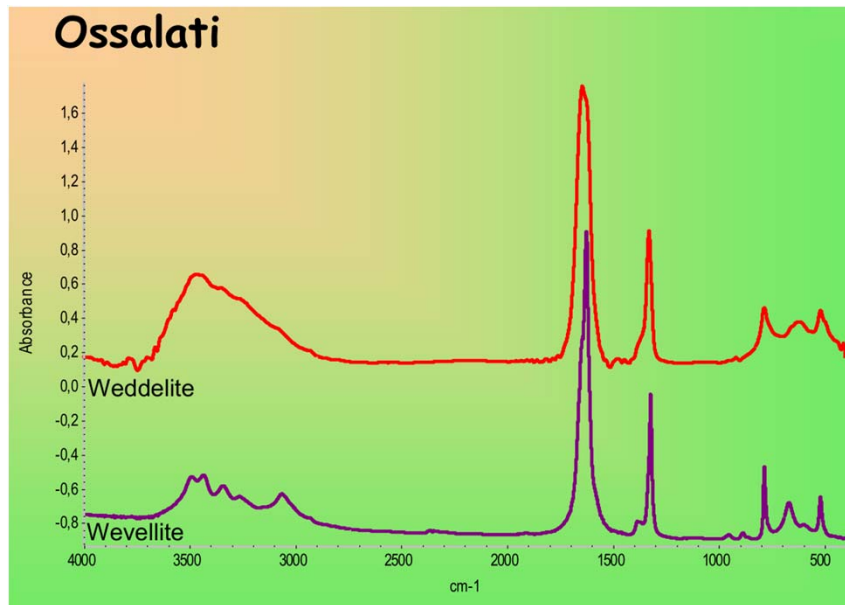
# I pigmenti

- Carbonati
- Silicati
- Solfati
- Pigmenti organici



# Prodotti di degrado comuni

- Solfati
- Ossalati
- Nitrati
- Saponi



# Grazie!

The screenshot shows the homepage of the DAFNE-LIGHT website. At the top left is the logo, a sunburst icon next to the text "DAFNE-LIGHT" and "INFN-LNF Synchrotron Radiation Facility". Below the logo is a navigation bar with buttons for "INFN", "LNF", "DAFNE Storage Ring", and "DAFNE-Light". On the left side, there is a "Menu" box with a list of links: Home, Beamlines, Organization, Secretariat, Technical Staff, General publications, Highlights, DAFNE storage ring parameters, DAFNE status, and How to apply. The main content area features a row of five images: a colorful synchrotron radiation pattern, a photograph of the facility's interior, a molecular model, a diffraction pattern, and a close-up of a beamline component. Below the images is the heading "DAFNE-Light" and a paragraph of introductory text. To the right of the main content is a "Login" section with fields for "Username" and "Password", a "Login" button, and links for "Forgot your password?", "Forgot your username?", and "Create an account". Below the login section is a "Who is online" section stating "We have 1 guest online". At the bottom of the page, there is a footer with "Feed Entries" on the left and "Powered by Joomla!, valid XHTML and CSS." on the right.

**DAFNE-LIGHT**  
INFN-LNF Synchrotron Radiation Facility

INFN LNF DAFNE Storage Ring DAFNE-Light

**Menu**

- Home
- Beamlines
- Organization
- Secretariat
- Technical Staff
- General publications
- Highlights
- DAFNE storage ring parameters
- DAFNE status
- How to apply

**DAFNE-Light**

DAFNE-Light is the Synchrotron Radiation Facility at the Laboratori Nazionali di Frascati (LNF).

Three beamlines are operational using, in parasitic and dedicated mode, the intense photon emission of DAFNE, a 0.51 GeV storage ring with a routinely circulating electron current higher than 1 Ampere. Two of these beamlines (DXR1 and DXR2) have one of the DAFNE wiggler magnets as synchrotron radiation source, while the third beamline (SINBAD-IR) collects the radiation from a bending magnet. New XUV bending magnet beamlines are nowadays under construction.

The beamlines DXR1 and SINBAD-IR are open to external users.

**Login**

Username

Password

- [Forgot your password?](#)
- [Forgot your username?](#)
- [Create an account](#)

**Who is online**

We have 1 guest online

Copyright © 2013 Dafne\_Light. All Rights Reserved.  
Joomla! is Free Software released under the GNU/GPL License.

Feed Entries

Powered by Joomla!, valid XHTML and CSS.

[https://web2.infn.it/Dafne\\_Light/](https://web2.infn.it/Dafne_Light/)  
cestelli@Inf.infn.it