

La spettroscopia Raman

Simone Canevari

2020

1 Introduzione

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica che sfrutta la diffusione di onde elettromagnetiche monocromatiche risultanti da effetti di interazione radiazione-materia. Essa fu osservata per la prima volta da Sir Chandrasekhara Venkata Raman nel '28 (premio nobel del '30) e fu utilizzata negli anni successivi nello studio dei materiali e le loro proprietà.

Molte sostanze, quando irraggiate da radiazione elettro-magnetica, diffondono onde caratterizzate da un'energia diversa rispetto alla radiazione incidente ed è proprio questo fenomeno che si va ad analizzare tramite spettroscopia Raman. La Raman è una delle tecniche della fisica dei beni culturali più utilizzata quando si tratta di conservazione, restauro, autenticazione, studio della provenienza geografica e datazione dei campioni grazie alla sue elevate precisioni nel distinguere lo spettro (rotazionale o vibrazionale) relativo alle diverse sostanze. Questa tecnica, sviluppata nel 900, ha portato ad importanti sviluppi nell'analisi spettrometrica grazie alle sue peculiarità: ampio range di lunghezze d'onda utilizzabili (dal vicino-infrarosso al vicino-ultravioletto), alta precisione di misura e facile accessibilità a energie relative a moti molecolari e interazioni intermolecolari. Ovviamente la spettroscopia Raman non è una tecnica priva di difetti in quanto l'effetto di scattering che sfrutta è estremamente debole rispetto ad altre tecniche utilizzate nell'ambito dei beni culturali, con un valore della sezione d'urto compreso tra 10^{-28} e 10^{-30} cm^2 .

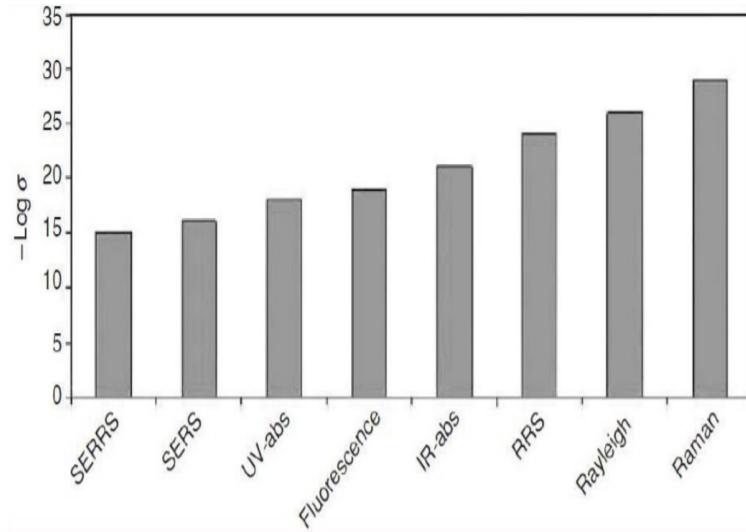


Figura 1: confronto tra i logaritmi cambiati di segno delle sezioni d'urto relative a diversi processi ottici

2 Principi fisici

Durante un esperimento di scattering Raman (scattering anelastico) il campione viene colpito da una radiazione elettromagnetica monocromatica proveniente da una sorgente e, successivamente, viene analizzata la radiazione diffusa dal bersaglio dopo l'interazione.

La radiazione elettromagnetica interagendo con gli elettroni delle molecole induce un dipolo elettrico oscillante responsabile della diffusione della radiazione uscente.

La spettroscopia Raman fornisce informazioni sulla struttura dei livelli energetici vibrazionali molecolari. L'insieme di questi valori possibili di energia, che usualmente viene descritto in termini di frequenza mediante la relazione $E = h\nu$, è specifico per ogni specie molecolare e costituisce uno spettro vibrazionale unico per ogni molecola.

2.1 Descrizione classica nel caso della molecola biatomica

Andiamo ora ad analizzare un caso di particolare interesse. Il caso in cui il bersaglio è una molecola biatomica.

Poniamo: q_ν la distanza interatomica, ν_ν la frequenza di oscillazione e ν_0 la frequenza dell'onda elettromagnetica relativa al campo in cui è immersa la molecola. Sappiamo che la molecola bersaglio possiede di una polarizzazione \vec{P} direttamente proporzionale al prodotto tra campo elettrico esterno e la polarizzabilità α .

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Sapendo che α è il tensore di polarizzabilità definito come:

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{31} & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Esso descrive come la molecola presa in esame reagisce tridimensionalmente all'applicazione di un campo elettrico.

Quindi considerando tutti gli elementi che prendono parte al fenomeno possiamo trovare una funzione per la polarizzazione che includa tutti i contributi:

$$q_\nu = q_\nu^0 \cos(2\pi\nu_\nu t) \quad E_X = E_X^0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad P = \alpha E$$

$$P(t) = E_X^0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_X^0 \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq_\nu} \right)_0 \{ q_\nu^0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t)] \}$$

Rayleigh

Stokes

AntiStokes

Possiamo osservare la presenza di 3 termini, ognuno corrispondente ad un diverso fenomeno di diffusione possibile: il primo corrisponde alla componente di scattering (elastico) Rayleigh; il secondo dello scattering (anelastico) Stokes e il terzo dello scattering (anelastico) Anti-Stokes.

Sapendo che l'intensità di diffusione I_{diff} va come $(\nu_{diff})^4$ potrei aspettarmi di trovare che il termine $I_{anti-Stokes}$ sia maggiore del termine I_{Stokes} .

Cosa che non avviene. Anzi la situazione è esattamente opposta. Quindi dobbiamo cercare la causa di tale fenomeno. Proviamo utilizzando un'interpretazione quantistica.

2.2 Descrizione quantistica nel caso della molecola biatomica

Andiamo ad utilizzare uno schema dei livelli energetici quantizzati della molecola composto da 1 livello elettronico e n livelli vibrazionali con una energia di separazione tra questi ultimi pari a $\hbar\nu_1$.

La radiazione incidente porta il sistema dallo stato vibrazionale fondamentale ad un livello virtuale posto ad una energia pari a $E = \hbar\nu_0$. Da questo stato virtuale il sistema potrà evolvere successivamente in due modi diversi:

1. Lo stato torna allo stato vibrazionale fondamentale ($v=0$) \Rightarrow scattering Rayleigh
2. Lo stato si ferma al primo livello vibrazionale eccitato ($v=1$) \Rightarrow scattering Stokes

Nel caso in cui la molecola sia già al primo livello vibrazionale eccitato ($v=1$), dopo l'eccitazione avrà nuovamente due possibili modi per reagire:

1. Lo stato torna allo stato vibrazionale di partenza ($v=1$)
2. Lo stato raggiunge un livello inferiore a quello di partenza ($v=0$) \Rightarrow scattering Anti-Stokes

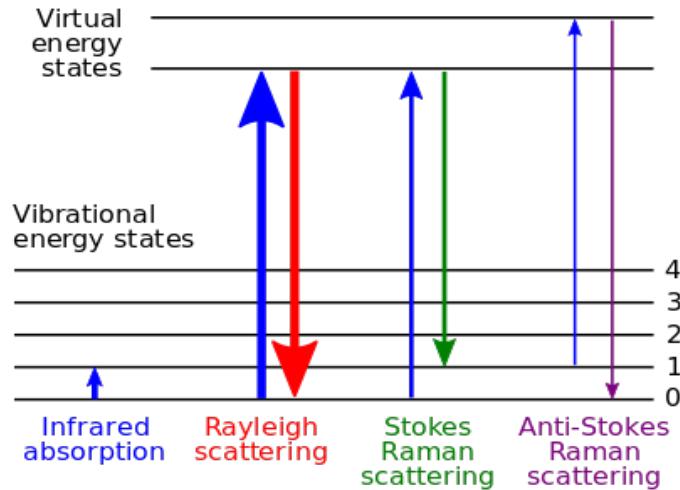


Figura 2: Possibili effetti di scattering relativi a livelli vibrazionali

Quindi la differenza in intensità tra le linee Stokes ed anti-Stokes è da associare unicamente alla diversa popolazione dei livelli vibrazionali. Infatti, quando andiamo a calcolare quantitativamente i nostri effetti ci basta applicare la statistica di Boltzman per le diverse popolazioni, scoprendo così che l'intensità degli effetti Stokes e anti-Stokes dipendono da:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{(\nu_0 - \nu_1)^4}{(\nu_0 + \nu_1)^4} \exp\left(\frac{h\nu_1}{kT}\right)$$

Il livello fondamentale è molto più densamente popolato rispetto ad un qualsiasi livello eccitato. Quando l'energia del fotone incidente $E = h\nu_0$ è minore rispetto all'energia necessaria per portare la molecola in uno stato elettronico eccitato $E = h\nu_1$, nell'espressione delle intensità Raman si possono trascurare termini che hanno a denominatore componenti del tipo $(\nu_1 - \nu_o)$. Quando invece ν_0 si avvicina a ν_1 questi termini diventano dominanti e non possono più essere trascurati. Questo effetto viene denominato effetto di risonanza Raman e comporta una intensificazione delle intensità Raman anche di parecchi ordini di grandezza.

2.3 Moti vibrazionali molecolari

Lo scattering Raman dà generalmente informazioni relative alle vibrazioni interne alle molecole prese in esame infatti, a seconda dello stato fisico del bersaglio avremo diversi tipi di informazioni. Per esempio se il campione è allo stato solido dovremo tenere conto dei modi vibrazionali dei fononi (quanti di vibrazione) mentre nel caso in cui la misura viene svolta su di un gas si possono andare a misurare direttamente le energie relative ai moti vibrazionali e rotazionali delle

molecole libere analizzate.

Quando parliamo di polarizzabilità dobbiamo ovviamente considerare che gli effetti avvengono in 3 dimensioni quindi anche il campo elettrico (E) in cui è immersa la molecola presa in esame potrà interagire diversamente lungo le tre componenti cartesiane

$$E = (E_x, E_y, E_z)$$

Bisogna anche considerare che il campo esterno non è l'unico campo elettrico che interagisce con la molecola poiché il campo intrinseco della molecola stessa, relativo al dipolo elettrico generato, interagisce a sua volta con la polarizzazione. Quindi lo scattering Raman può essere studiato utilizzando un modello composto da un tensore simmetrico contenente 6 elementi indipendenti relativi proprio a queste interazioni intramolecolari.

Non tutte i moti vibrazionali però generano l'effetto Raman. In particolare, quando andiamo a valutare l'integrale di interazione tra due stati (con la legge aurea di Fermi), avremo una transizione Raman-attiva solo quando integrale sarà diverso da 0.

Vediamo ora come cambia nel dettaglio l'analisi relativa alla polarizzazione nel caso di una molecola che possiede un moto vibrazionale interno con una frequenza ω_{int} ad esso associata.

In queste condizioni la polarizzabilità diventa: $\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha\cos(\omega_{int}t)$.
Quindi $P(t)$ diventa a sua volta:

$$P(t) = \alpha_0 + \Delta\alpha\cos(\omega_{int}t)E_0\cos(\omega t)$$

Sviluppo poi il prodotto e andando a ricavare l'equazione della polarizzazione come nell'analisi classica trovo:

$$P(t) = \alpha_0E_0\cos(\omega t) + \frac{1}{2}\Delta\alpha E_0\{\cos(\omega + \omega_{int})t + \cos(\omega - \omega_{int})t\}$$

Osservando quest'ultima forma posso notare che presenta tre distinti modi di oscillazione legati a tre frequenze diverse. Queste oscillazioni corrispondono alle tre righe spettrometriche che abbiamo già incontrato:

- ω per la riga Rayleigh
- $\omega - \omega_{int}$ per la riga Stokes
- $\omega + \omega_{int}$ per la riga antiStokes

I termini Stokes e antiStokes sono presenti solo se $\Delta\alpha \neq 0$ siccome la polarizzabilità varia con la vibrazione

Il tensore che descrive la polarizzabilità è rappresentabile graficamente tramite un ellissoide che cambia nel tempo in forma, dimensione e orientazione. Le suddette trasformazioni avvengono quando il sistema viene messo in vibrazione. I moti vibrazionali possibili si dividono in 2 categorie:

- modi di stretching: in cui gli atomi si allontanano o si avvicinano lungo l'asse del legame atomico. Moti di questo tipo si possono inoltre distinguere tra simmetrici e asimmetrici in base allo spostamento relativo tra gli atomi che prendono parte al legame.
- modi di bending: in cui l'angolo relativo tra gli atomi di una molecola varia

I due modi appena descritti richiedono una quantità diversa di energia per poter essere generati dalla radiazione incidente: i modi di stretching sono richiedono meno energia per essere indotti rispetto a quelli di bending poiché quando questi ultimi avvengono, varia la distanza tra le molecole lungo il legame tra di esse e quindi varia anche la dimensione del dipolo elettrico ad esse associato.

Un altro fattore che influenza pesantemente sull'energia necessaria per mettere in vibrazione una molecola è l'eventuale presenza di doppi o tripli legami: più due atomi son legati tra loro e più difficile sarà metterli in vibrazione relativa.

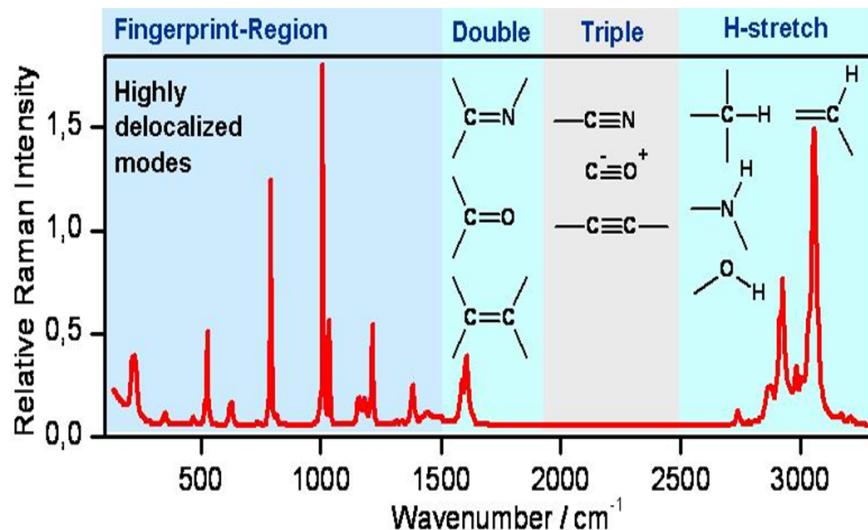


Figura 3: Intensità dei moti vibrazionali molecolari in funzione del numero d'onda

I livelli di energia quantizzati possono essere facilmente ricavati dalla seguente equazione: $E_\nu = h\nu_0(\nu + \frac{1}{2})$

$$\text{con } \nu = 1, 2, 3, 4, \dots \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

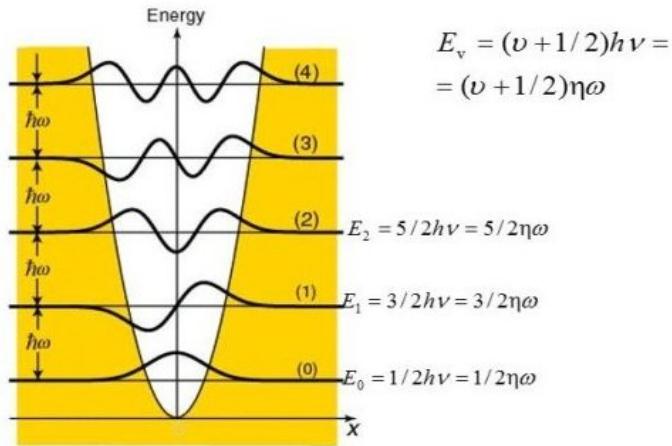


Figura 4: Livelli di energia vibrazionali rappresentati tramite un modello ad oscillatore armonico

A questi modi vibrazionali devo poi aggiungere quelli intrinseci delle molecole. Esse possiedono $3n$ gradi di libertà possibili (con n numero di atomi che compongono la molecola) da cui devo poi sottrarre il numero di vincoli che per le molecole lineari sono 5 mentre per quelle non lineari son 6.

2.4 Scatterinng Raman in interazione con solidi cristallini

Per trattare la Raman in interazione con reticolari cristallini utilizzeremo l'approssimazione di Born-Oppenheimer, nella quale la massa dell'elettrone e è molto inferiore a quella dei nuclei atomici e , di conseguenza, l'energia cinetica relativa agli elettroni liberi degli ioni è molto maggiore di quella degli elettroni di valenza. Poniamo poi gli ioni alla loro posizione di equilibrio e definiamo una nuova grandezza con cui definiremo un quanto vibrazionale del reticolo cristallino: il fonone. Infine, per completare la teoria con cui tratteremo questa interazione, andiamo a studiare l'interazione fonone-elettrone.

La suddetta interazione segue le seguenti leggi:

$$\omega_A^2 \simeq \frac{\beta}{2(M_1+M_2)} k^2 a^2 \quad \text{e} \quad \omega_O^2 \simeq 2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

Dalla quale, ponendo $k \simeq \pm \frac{\pi}{a}$, otterremo :

$$\omega_A^2 \simeq \frac{\beta}{M_1} \quad \text{e} \quad \omega_O^2 \simeq \frac{2\beta}{M_2}$$

Quindi i moti relativi ad un reticolo cristallino bersagliato di una onda E.M. sono sia di tipo ottico che acustico. Un processo di scattering di primo ordine può andare a generare o ad assorbire un fonone con frequenza ω_j e vettore d'onda k_j . Tale fonone verrà successivamente scatterato con una frequenza ω_s e vettore d'onda k_s secondo le relazioni:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j \quad \text{conservazione dell'energia}$$

$$\hbar k_s = \hbar k_j \pm \hbar q_j \quad \text{conservazione del momento}$$

È importante notare che, nelle equazioni precedenti il segno "+" sta ad indicare lo scattering anti-Stokes mentre il "-" lo scattering Stokes. In particolare quando un fonone viene generato abbiamo un evento Stokes mentre quando il fonone viene assorbito abbiamo un evento antiStoke.

Quando si vanno a fare delle misure si utilizza solitamente una radiazione incidente avente una frequenza ν molto più grande di ν_v (frequenza di vibrazione reticolare) quindi, durante lo scattering, $\omega_s \simeq \omega_i$ da cui ottengo che $k_s \simeq k_j$. Utilizzando per esempio una radiazione E.M. con $\lambda = 700\text{nm}$ (luce rossa) otterrò un numero d'onda pari a $\nu = \frac{1}{\lambda} = 14285.71\text{cm}^{-1}$. Infatti le vibrazioni dei reticolari utilizzati più di frequente (come il silicio o il diamanti) hanno numeri d'onda compresi tra 10^2 e 10^4 cm^{-1}

Per eccitazioni con frequenze che ricadono nel visibile ($k_j \simeq 10^4 - 10^5$) abbiamo che $q_{max} \simeq 10^8 \text{cm}^{-1}$ quindi, quando lo scattering avviene all'interno di un reticolo cristallino, il fonone che interagisce deve avere un vettore d'onda appartenente al primo millesimo della zona di Brillouin. In particolare, utilizzando le regole di selezione otteniamo $q_j \simeq 0$.

Possiamo concludere questo ragionamento dicendo che: se lo scattering avviene da fononi acustici allora è uno scattering Brillouin mentre se avviene da fononi ottici è uno scattering Raman

2.4.1 Analisi sul silicio

Vediamo ora dei risultati qualitativi per quanto riguarda le branche ottiche ed acustiche all'interno di un cristallo di silicio.

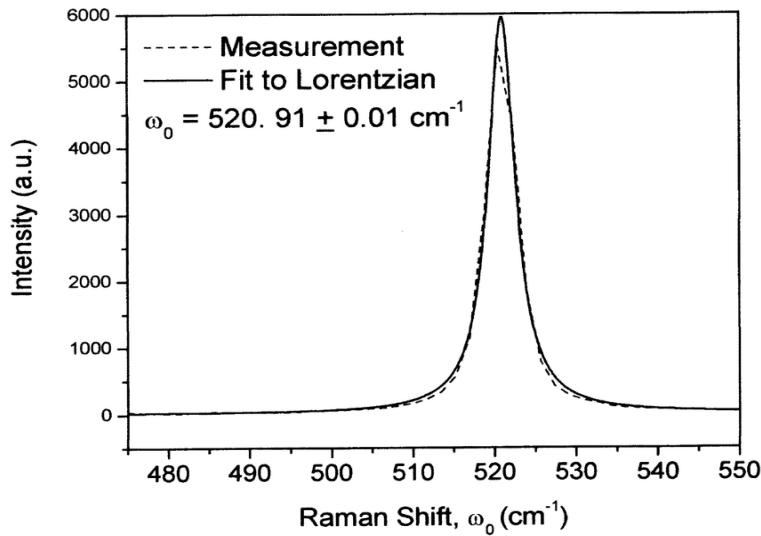


Figura 5: Spettro Raman relativo al silicio cristallino

Si vede chiaramente un picco lorentziano a 522 cm^{-1}
Possiamo ora andare a valutare l'andamento della branca ottica e della branca acustica in corrispondenza di quel picco.

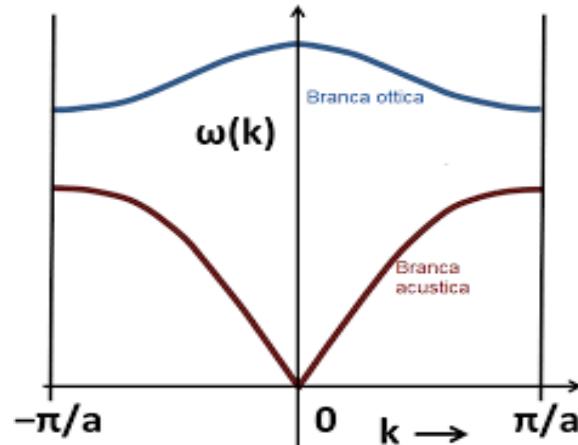


Figura 6: confronto quantitativo tra branca acustica e ottica nel silicio

Vediamo quindi che al punto massimo per la branca ottica corrisponde un minimo per la branca acustica (in particolare questa coppia di massimo e minimo si trovano a 522 cm^{-1} .)

Queste osservazioni ci portano a concludere che la spettroscopia Raman è una tecnica di "centro zona". Vale a dire che i fenomeni di scattering da essa osservati si manifestano al centro (o molto vicino al centro) della prima zona di Brillouin in particolare, in prossimità del massimo della branca ottica.

Invece, per valori compresi entro un intervallo $\delta = \pm \frac{\pi}{a}$ centrato nel massimo della branca ottica, la branca acustica ha un valore non-nullo e quindi potremmo avere delle misurazioni relative alla branca acustica.

Le precedenti osservazioni fanno riferimento ad un reticolo cristallino ideale: privo di imperfezioni o contaminazioni.

2.4.2 Lo studio degli allotropi

Oltre alla composizione chimica, anche la disposizione degli atomi all'interno del singolo reticolo cristallino è importante durante una misurazione Raman poiché diversi allotropi di una data sostanza possono dare spettri diversi, come nel caso del biossido di titanio TiO_2 in cui anatasio, brookite, rutilio danno spettri ben distinti.

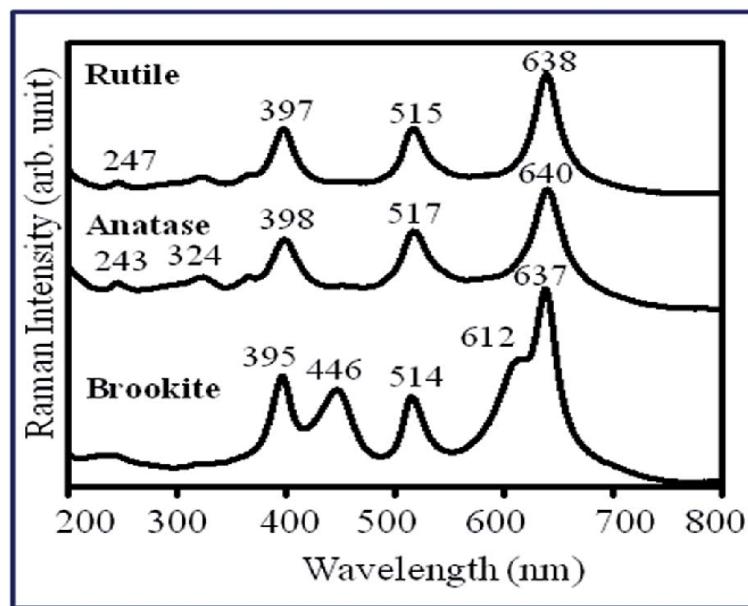


Figura 7: Confronto tra spettri Raman di Brookite, Anatasio e Rutilio

2.5 Applicazioni della Raman più comuni

Abbiamo visto quindi come la spettroscopia Raman può essere usata in molti modi a seconda di cosa si vuole analizzare. Vediamo ora alcune delle applicazioni più comuni che si possono trovare negli ambiti scientifici e scientifico-culturali.

1. In chimica può essere usata per identificare molecole e studiarne i legami inter e intra molecolari analizzando le diverse lunghezze d'onda relative alle frequenze vibrazionali e le simmetrie delle molecole prese in esame creando così una impronta digitale chimica di ogni componente analizzata. In biochimica, per esempio, la Raman viene ampiamente utilizzata per l'analisi dei substrati per gli enzimi.
2. In fisica dello stato solido viene solitamente utilizzata per caratterizzare materiali andando a osservarne l'orientazione cristallografica o i modi di oscillazione dei fononi e la loro popolazione (utilizzando il rapporto tra fenomeni Stokes e anti-Stokes emessi). Oppure si può misurare l'orientazione dei cristalli anisotropi sfruttando la differenza di polarizzazione tra la radiazione incidente e quella emessa.
3. Nell'ambito dei beni culturali la Raman trova un'ampia varietà di applicazioni: essendo una tecnica non distruttiva e portatile può essere utilizzata per analizzare beni fragili o inamovibili durante le misurazioni in situ. Grazie alla capacità di distinguere nitidamente le componenti delle sostanze analizzate viene sfruttata per cercare i prodotti di fenomeni di deterioramento che possono essere successivamente confrontati tra loro per valutare l'autenticità (o meno) dei beni presi in esame.

3 Apparecchiature sperimentali

Alcuni dei principali vantaggi della spettroscopia Raman emergono quando si va ad osservare in che modo l'apparato sperimentale e il campione interagiscono. Infatti la Raman rientra nelle tecniche di analisi non distruttive: non necessita l'asportazione e la successiva frantumazione di un frammento del campione per eseguire l'analisi. Inoltre può essere interamente portatile, caratteristica che porta questa tecnica ad essere utilizzata in situazioni delicate in cui il campione non può essere spostato.

Quando si utilizza uno strumento portatile è però importante tenere conto dei vantaggi degli svantaggi che una scelta simile porta con sé. Il principale vantaggio è, ovviamente, che possiamo andare a fare misurazioni anche su oggetti inamovibili o a rischio di danneggiamento mentre il principale svantaggio è la elevata sensibilità alle interferenze esterne che possono portare a imprecisioni nella messa a fuoco.(es. vibrazioni) Per questo, quando possibile è sempre meglio utilizzare uno strumento da banco, molto più stabile dato che il microscopio e il bersaglio sono solidali (fattore che rende molto più semplice la messa a fuoco). Anche le dimensioni del bersaglio da analizzare entrano in gioco poiché quando si va a fare una misura spettrometrica Raman si parla solitamente di superfici dell'ordine dei μm^2 (da 1 a $60\mu m^2$). Essendo così limitata la superficie presa in esame ad ogni misura e essendo così forti gli ingrandimenti delle lenti (da 10x fino a 100x) è importante sapere con grande precisione dove si vuole effettuare la misura.

Nonostante tutte le condizioni necessarie per avere una misurazione ottimale, la spettroscopia Raman è una delle migliori tecniche di analisi dei beni culturali a livello di risoluzione spaziale e di identificazione delle sostanze. Per ora abbiamo parlato di superfici anche se in dettaglio le misure si svolgono su dei volumetti, approssimabili con un cilindretto.

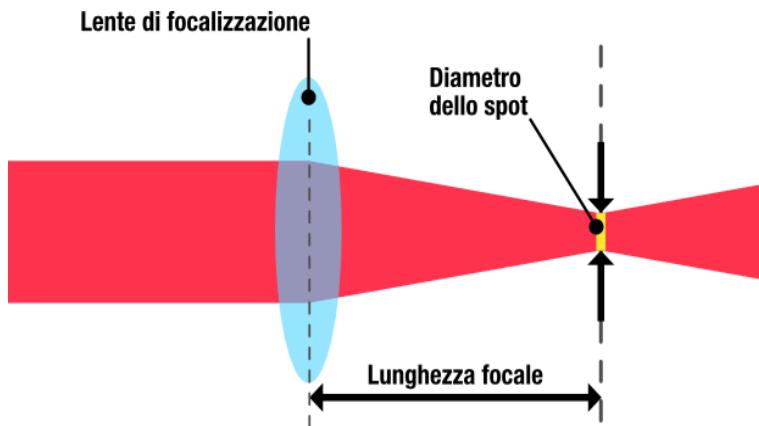


Figura 8: Schema semplificato dell'apparato di focalizzazione del laser

Riassumiamo brevemente i punti che rendono la tecnologia Raman così utile e importante rispetto ad altre tecniche di analisi dei beni culturali.

- non è distruttiva nei confronti del campione
- può essere usata direttamente in-situ o tramite misure da remoto
- non necessita di preparazioni particolari sul campione
- se la misura necessita un substrato, vetro e plastica si prestano facilmente essendo Raman trasparenti
- può essere adoperata sott'acqua in quanto l'acqua è Raman trasparente
- ha un'elevatissima sensibilità

Grazie a tutte queste qualità, la spettroscopia Raman viene applicata nell'ambito dei beni culturali in molte situazioni come: l'analisi dei materiali coloranti, l'analisi delle ceramiche etc.

Come tutte le tecniche di misura ovviamente anche la Raman ha dei limiti.

- non sempre il bersaglio genera effetto Raman (materiali Raman silenti)
- non sempre è non distruttiva poiché se la potenza della radiazione è eccessivamente potente il campione può venire danneggiato
- non sempre da risultati sufficientemente buoni a causa della piccola sezione d'urto
- si ha a disposizione un enorme database di campioni che però possono essere d'ostacolo alla identificazione di un materiale insolito dando dei falsi positivi

3.1 La catena di misurazione Raman

Lo schema più generico per descrivere un apparato di misura Raman è:

1. Sorgente laser
2. Filtro notch (opzionale)
3. Sistema di campionamento (macroscopico, microscopico o a distanza)
4. Monocromatore (reticolo di dispersione)
5. Rivelatore (CCD)

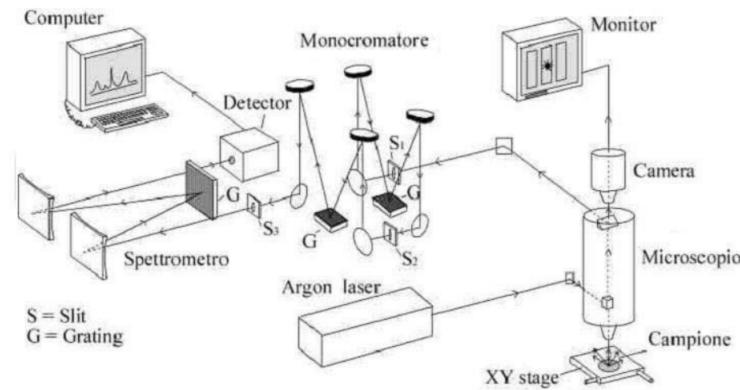


Figura 9: Schema completo dell'apparato di misura Raman

Andremo ora ad analizzare ogni elemento della catena precedentemente descritta.

3.1.1 Il laser

I laser solitamente utilizzati per la spettroscopia Raman emettono nel visibile, infatti, essendo l'intensità di radiazione $I_R = f(\nu_L - \Delta\nu)^4$ è preferibile utilizzare una sorgente a frequenza più alta possibile (sorgenti a luce blu o viola). Questo incremento di energia però porta con sé un rischio: l'aumentare degli eventi di luminescenza. I fenomeni di luminescenza avvengono quando il bersaglio assorbe fotoni (sia nel visibile che non) per poi riemetterli ad energie vicine quella della radiazione incidente creando così un segnale in background di effetti indesiderati che rendono la misura meno chiara. Quindi, quando si va a fare un analisi Raman su di un campione bisogna considerare se il bersaglio è più o meno incline ad effetti di luminescenza e agire di conseguenza: abbassando l'intensità del laser incidente oppure eliminando il fondo da luminescenza attraverso un software.

3.1.2 Filtro notch

Il filtro notch è un eliminatore di banda passivo che può essere utilizzato quando si conosce a priori l'intervallo di lunghezze d'onda a cui si vuole lavorare così da tagliare una parte del segnale in entrata e facilitare la misura.

3.1.3 Sistemi di campionamento

Si dividono in monocanale e multicanale(CCD)

- Monocanale: necessitano di un'amplificazione del segnale (tramite fotomoltiplicatore), hanno un'elevata sensibilità, una bassa velocità di acquisizione, un'alta linearità di risposta e un ottima risoluzione
- Multicanale (CCD): hanno un'elevata sensibilità, un'alta velocità di acquisizione, un basso rumore di fondo (dipendente dalla temperatura a cui lavorano), una risposta lineare limitata, una risoluzione limitata alle dimensioni dei pixel che li compongono ma offrono la possibilità di acquisire misure in due dimensioni

3.1.4 Monocromatore

Il monocromatore ha il ruolo di scomporre un fascio di luce policroma nelle sue singole componenti così da poterle analizzare separatamente. Esso può essere composto da una o più coppie di specchi (con annessi reticolli) a seconda delle necessità sperimentali: all'aumentare del numero di reticolli si guadagna in pulizia del segnale ma si perde in intensità.

3.1.5 Rivelatore

Il rivelatore che si occupa di raccogliere la radiazione diffusa dal campione può essere diverso a seconda che si usi una strumentazione da banco, in cui può usare un rivelatore al Germanio raffreddato, o portatile in cui si possono usare dei sistemi a pixel CCD.

4 La Vinland map



4.1 Un po' di storia

La Vinland map è uno dei più controversi beni culturali degli ultimi 70 anni poiché, se fosse autentica, potrebbe riscrivere uno dei più importanti momenti della storia occidentale: la scoperta del continente americano.

Trovata nel 1957 all'interno di una biblioteca privata, essa era stata rilegata assieme alla *Relazione Tartara* (una sorta di diario scritto da un certo Giovanni da Pian del Carpino durante un viaggio in Mongolia). Sulla mappa erano presenti: l'Europa, il Nord dell'Africa, l'Asia, la Groenlandia e ciò che nel 1492 si sarebbe rivelato essere il nord del continente americano, indicata come "Vinland Insula" sulla mappa.

Come è ovvio, la scoperta di questa mappa portò sgomento all'interno di tutte le comunità scientifiche e storiche del '900 che iniziarono a collaborare per scoprire se fosse autentica o meno.

La delicata impresa fu intrapresa dalla Yale University che, dopo averla sottoposta ad attente analisi ne confermò l'autenticità datandola all'incirca al 1440 d.c. e attribuendone la paternità a Eric Gnupsson, primo vescovo della Groenlandia. Come prevedibile molti rimasero comunque scettici. Col trascorrere del tempo le tecnologie per l'analisi dei beni culturali si svilupparono sempre di più fino al 1974 quando Walter McCrone decise di svolgere nuovamente delle analisi sulla mappa scoprendo la presenza sulla pergamena di 2 tipi di inchiostri: un inchiostro nero quasi del tutto svanito e uno più tendente al giallo le cui componenti facevano pensare ad una tecnica di lavorazione era stata sviluppata intorno agli anni '20 del '900 nonostante la datazione al C14 confermava la datazione della pergamena al 15° secolo. Queste informazioni apparentemente discordanti misero così in dubbio l'autenticità del documento.



4.2 L'analisi degli inchiostri

Le prime analisi spettrometriche, svolte da Walter McCrone, presero in esame l'inchiostro tendente al giallo con cui erano stati delineati i contorni degli stati. In particolare, un'analisi SEM della mappa isolò 14 punti in cui l'inchiostro era più denso e presentava un'elevata quantità di anatasio. Questa distribuzione di anatasio, non attribuibile ad una contaminazione ambientale casuale, portò alle prime ipotesi che la mappa fosse un falso.

L'anatasio era però una sostanza che veniva usata nella produzione degli inchiostri dell'inizio del XX secolo, elemento che diede fondo all'ipotesi della non autenticità della mappa.

Per togliere ogni dubbio, fu svolta la stessa analisi dell'inchiostro anche sulla *Relazione Tartara* che diede però risultati differenti rispetto alla mappa rafforzando l'ipotesi che la mappa fosse un "falso a regola d'arte" inserito nel documento volontariamente.

Nello stesso periodo furono svolte delle analisi sulla pergamena pulita che confermarono la datazione attorno al 1400.

4.3 L'analisi dell'inchiostro giallo

Dopo anni di osservazione dei risultati ottenuti da McCrone, nel 2001 venne svolta un'ulteriore analisi, stavolta tramite spettroscopia Raman.

Brown e Clark, usando una sonda Raman, riuscirono a confermare la presenza di anatasio in almeno 5 punti (su 14) precedentemente analizzati da McCrone. In particolare, l'anatasio fu effettivamente trovato unicamente nelle linee di inchiostro giallo e in nessun altro punto dando ancora più credito all'ipotesi che la mappa fosse un falso.

Le misure di Brown e Clark però non furono sufficientemente coerenti con altri esperimenti analoghi svolti sulla mappa nello stesso periodo per poterne mettere in dubbio definitivamente l'autenticità ed escludere del tutto la possibilità di contaminazioni esterne casuali di anatasio

I due scienziati però si dimenticarono di un dettaglio molto importante.

Le loro conclusioni si basavano sulle affermazioni di McCrone secondo le quali formazioni cristalline di anatasio come quelle trovate sulla Vinland Map non potevano essersi depositate sulla pergamena a causa di contaminazioni casuali ambientali.

Fatto errato in quanto nel 1997 Enver Murad, un geologo, dimostrò che la spettroscopia Raman permette di trovare cristalli di anatasio all'interno del caolino fino ad una concentrazione di 0.02%. Infatti Murad trovò uno spettro Raman per una argilla di caolinite che, se sovrapposto allo spettro trovato da Brown e Clark's coincide esattamente coi dati relativi all'inchiostro. Murad fece notare quindi che la linea Raman dell'anatasio era così forte che per anni è stata considerata la linea della caolinite. Secondo Murad's, Brown e Clark sarebbero stati in grado di trovare solo una piccola parte dell'effettiva quantità che era presente sulla pergamena.

Quindi, se la Vinland map (e l'inchiostro su di essa) fosse entrata in contatto con dell'argilla di caolinite lo spettro relativo a quantità simili di anatasio sarebbero giustificate.

4.4 Specifiche dell'impianto sperimentale

La Vinland map e la *Relazione Tartarica* furono analizzate con una sonda Raman di un "Renishaw System 100" dotato di un laser a $\lambda=632.8\text{-nm}$ e una potenza compresa tra 0.5 e 5 mW con tempi di esposizione massimi di 800 s. Il fascio laser misurava circa 5 μm di diametro ed era accoppiato ad una lente di ingrandimento x10.

4.5 L'analisi dell'inchiostro nero

Lo spettro Raman emesso dall'inchiostro nero nei punti presi in esame da Brown e Clark fu sufficientemente definito per far capire che si trattava di un inchiostro a base carbonica; infatti lungo lo spettro Raman si potevano distinguere due picchi: un picco in corrispondenza della riga della grafite (a circa 1580 cm^{-1}) e uno in corrispondenza della riga generata dai difetti di struttura del grafene (a circa 1350 cm^{-1}) (che si possono vedere molto più chiaramente anche nello spettro Raman generato da del carbonio amorfico)

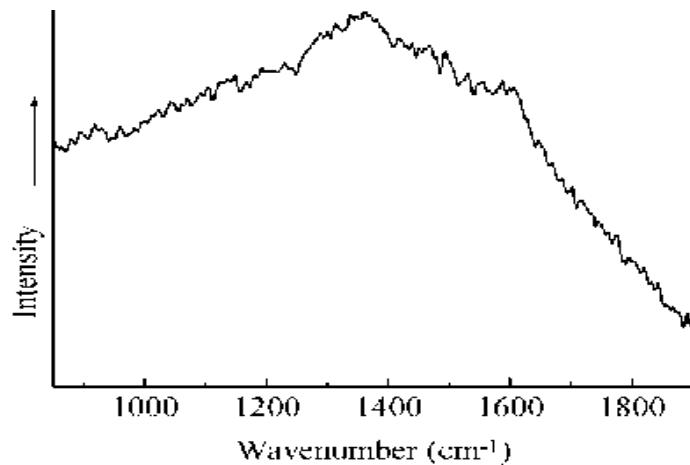


Figura 10: Spettro Raman dato dall'inchiostro prelevato dalla Vinland map

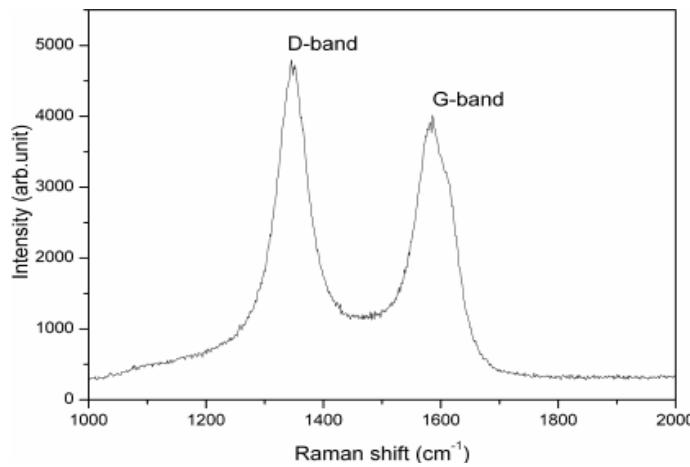


Figura 11: Spettro Raman dato dal carbonio amorfo

4.6 Lo spettro dell'anatasio

Quando venne invece analizzato lo spettro relativo all'anatasio, presente all'interno dell'inchiostro giallo, i risultati furono buoni nonostante la riga corrispondente all'anatasio (1430 cm^{-1}) fosse molto vicina alla porzione di banda che veniva tagliata dal filtro notch. Infatti lo spettro mostrò dei risultati confrontabili con lo spettro Raman generato dall'anatasio puro.

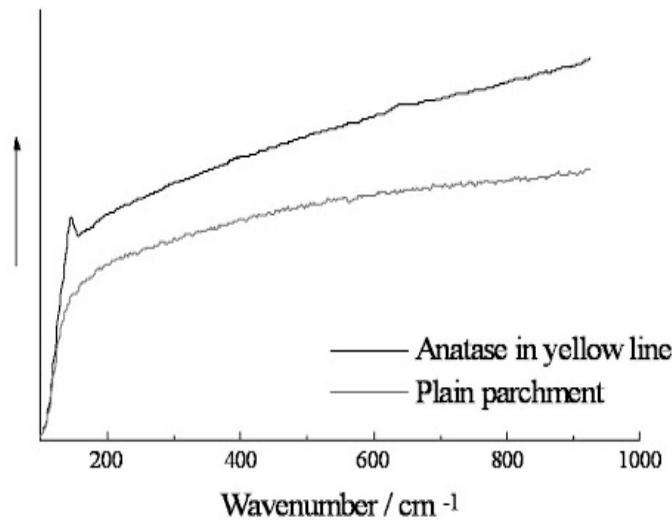


Figura 12: Spettro Raman dell'anatasio estratto dall'inchiostro giallo della mappa (linea nera) confrontato con lo spettro ottenuto dalla sola pergamena priva di pigmenti (linea grigia)

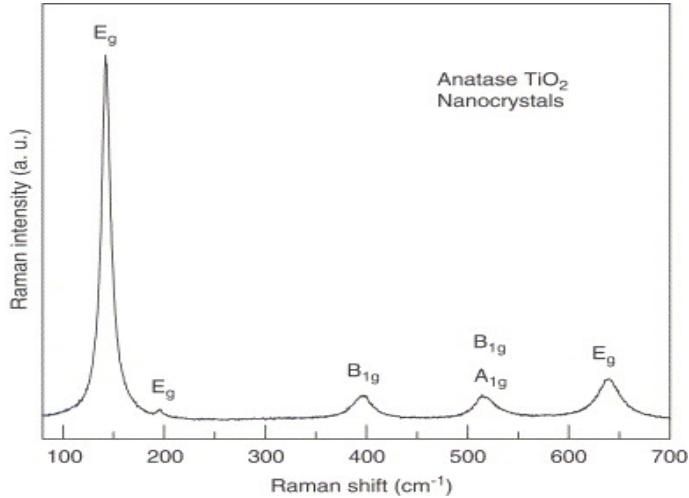


Figura 13: Spettro Raman dell'anatasio puro

Infine, per quanto riguarda la scomoda presenza dell'anatasio che metteva in discussione l'autenticità della mappa fu svolta un'ultima indagine spettrometrica. Provarono a cercare tracce di ilmenite (FeTiO_3): un minerale composto da ossido di ferro e titanio che solitamente veniva osservato come residuo di deterioramento di determinati tipi di inchiestri medioevali.

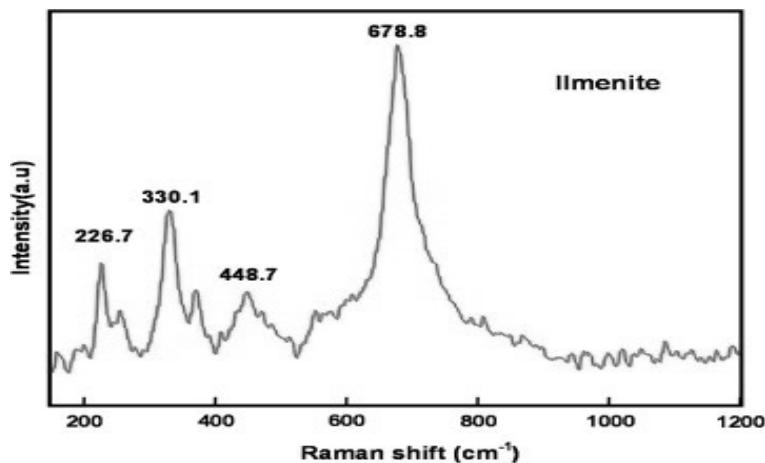


Figura 14: Spettro Raman dell'ilmenite

Purtroppo i risultati furono negativi: non c'era traccia di ilmenite sulla pergamena quindi ci si è trovati un'altra volta a non poter dare una conferma o una smentita definitiva riguardo l'autenticità della Vinland Map.

5 Bibliografia

Le immagini e le informazioni contenute nei capitoli relativi alla spettroscopia Raman e alle sue caratteristiche (capitoli 1, 2, e 3) sono state ricavate dal materiale didattico fornito dal professor Galinetto e/o dalle pagine di Wikipedia relative a: Spettroscopia Raman (versione italiana e inglese); Scattering Raman (versione italiana e inglese), Fonone (versione italiana), Scattering Raileigh (versione italiana).

https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy

https://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_Raman

https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_scattering

https://it.wikipedia.org/wiki/Scattering_Raman

<https://it.wikipedia.org/wiki/Fonone>

https://it.wikipedia.org/wiki/Scattering_di_Rayleigh

Le immagini e le informazioni relative al capitolo dedicato alla mappa di Vinland e la sua analisi (capitolo 5) sono state ricavate da: wikipedia, laserfocusworld, economist, asc.ohio-state e webexhibits.

<https://www.laserfocusworld.com/test-measurement/research/article/16552440/raman-study-suggests-viking-map-is-a-forgery>

<https://www.economist.com/science-and-technology/2002/08/01/to-be-or-not-to-be>

<https://www.asc.ohio-state.edu/mcculloch.2/arch/vinland/vinland.html>

<http://www.webexhibits.org/vinland/paper-clark02.html>