

La spettroscopia Raman e gli inchiostri di Lucio Fontana

William Colombini

Dipartimento di Fisica

17 Dicembre 2021



① Lo scattering Raman

② Caratteristiche

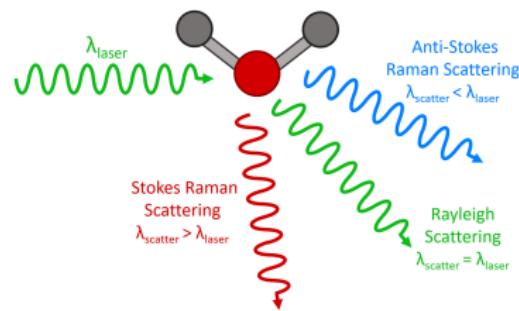
③ SERS

④ Case study

⑤ Conclusioni

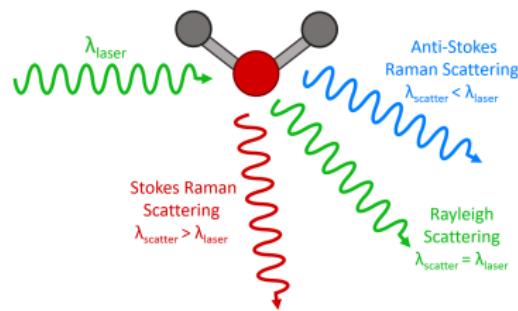
Cos'è la spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi dei materiali **non invasiva** basata sul fenomeno di scattering Raman.

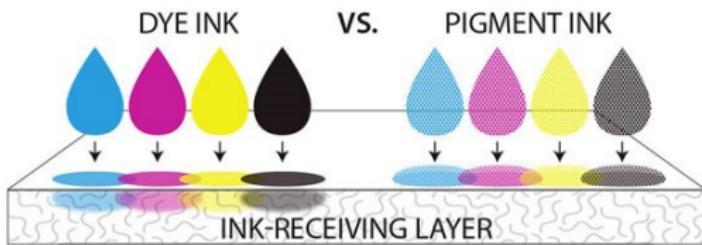


Cos'è la spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi dei materiali **non invasiva** basata sul fenomeno di scattering Raman.



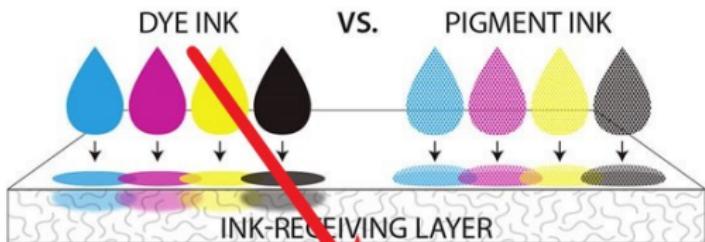
Gli inchiostri



"Si dice inchiostro una miscela liquida formata da una dispersione di pigmenti o da una soluzione di coloranti in un mezzo acquoso o organico con l'aggiunta di additivi [...] che viene trasferita su superfici diverse¹"

¹ <https://www.treccani.it/enciclopedia/inchiostro/>

Gli inchiostri



"Si dice inchiostro una miscela liquida formata da una dispersione di pigmenti o da una soluzione di coloranti in un mezzo acquoso o organico con l'aggiunta di additivi [...] che viene trasferita su superfici diverse¹"

Coloranti Acidi

Utilizzati in
ambito tessile

Coloranti Basici

Noti anche
come Aniline

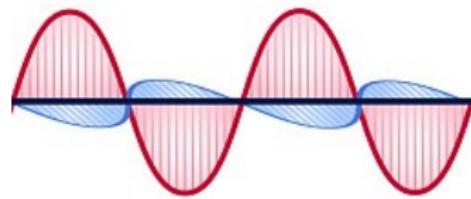
¹ <https://www.treccani.it/enciclopedia/inchiostro/>

Descrizione classica

$$\mu = \alpha E$$

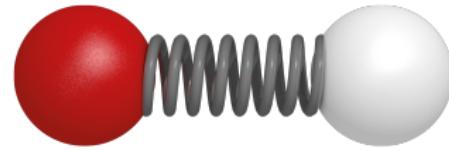
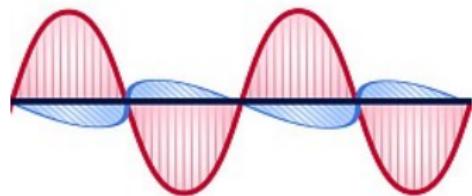
Descrizione classica

$$\mu = \alpha E$$



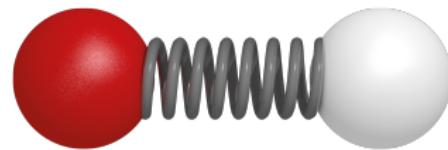
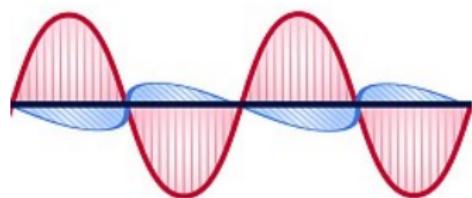
Descrizione classica

$$\mu = \alpha E$$



Descrizione classica

$$\begin{aligned}\mu &= \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_{rad} t) \\ &+ \frac{E_0 d_0}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial d_{vib}} \Big|_{d_0} \{ \cos((\omega_{rad} + \omega_{vib}) t) \} \\ &+ \frac{E_0 d_0}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial d_{vib}} \Big|_{d_0} \{ \cos((\omega_{rad} - \omega_{vib}) t) \}\end{aligned}$$



L'intensità dello spettro osservato

$$I \propto \omega^4$$

L'intensità dello spettro osservato

$$I \propto \omega^4$$

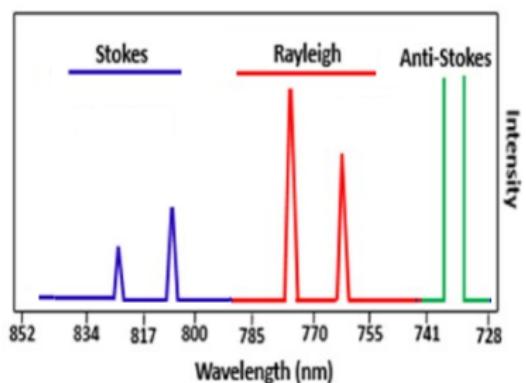


Figure 1: Spettro atteso

L'intensità dello spettro osservato

$$I \propto \omega^4$$

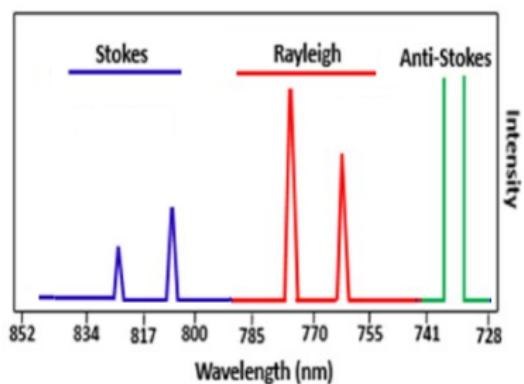


Figure 1: Spettro atteso

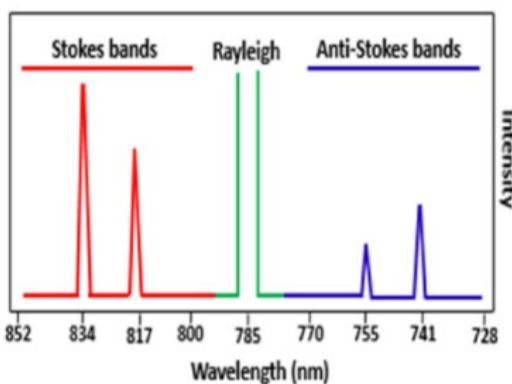
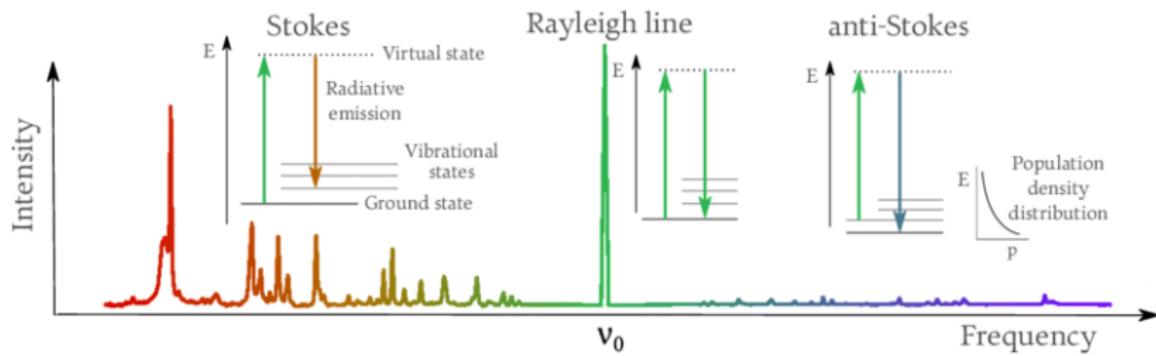


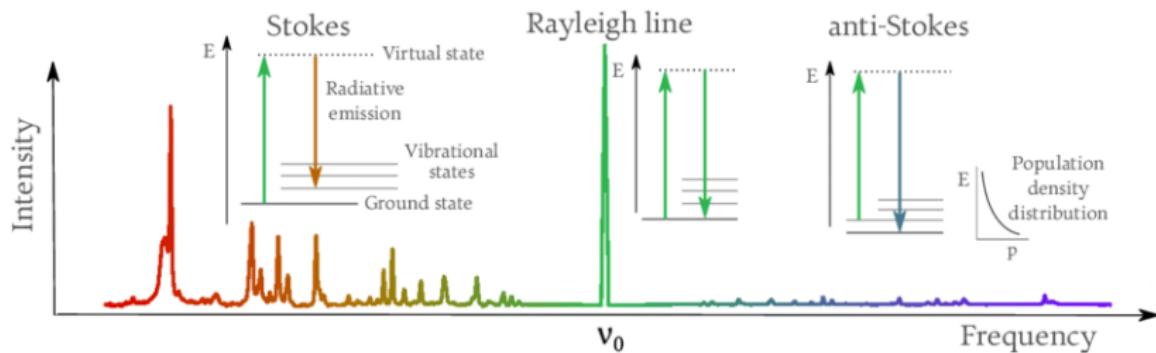
Figure 2: Spettro reale

Descrizione quantistica



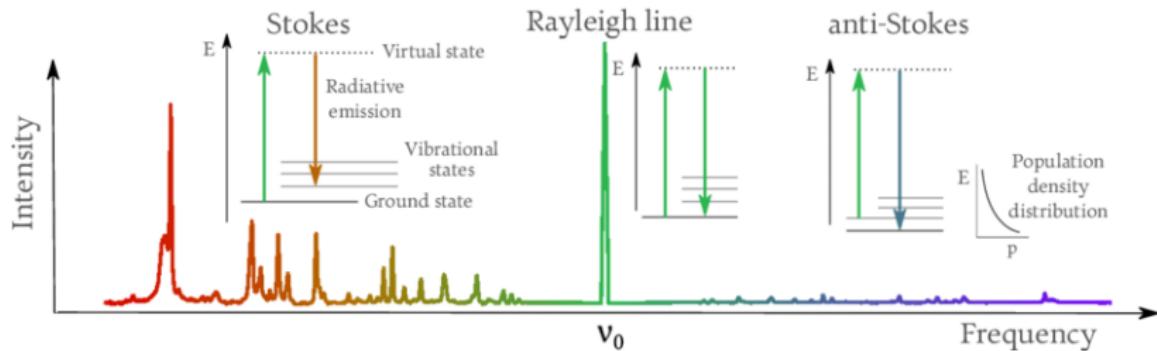
Descrizione quantistica

$$p(E_j, T) = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}$$

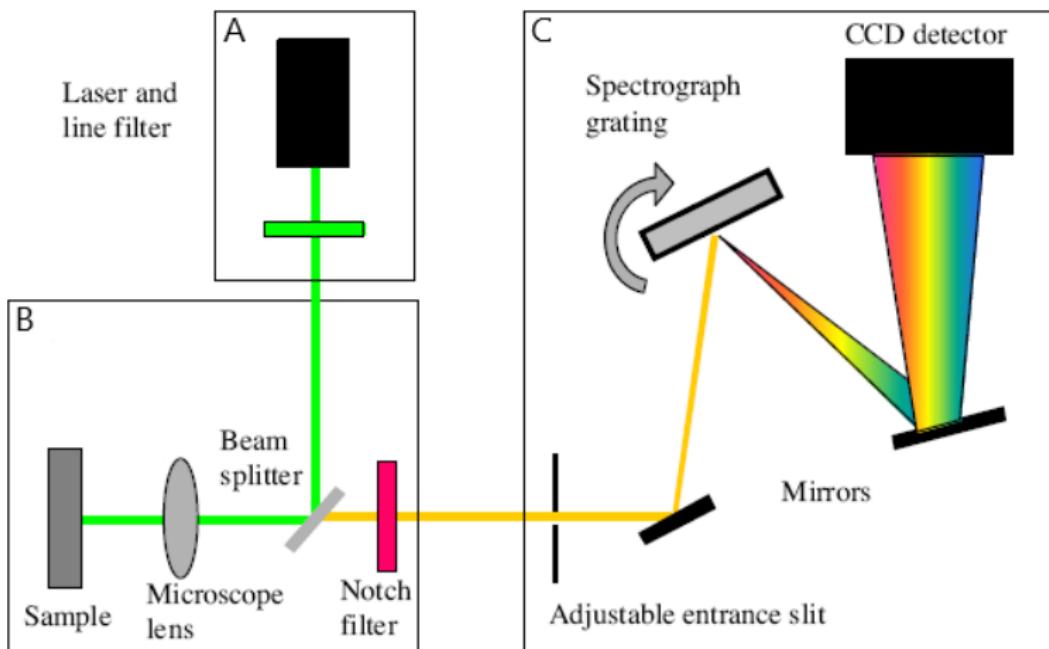


Descrizione quantistica

$$p(E_j, T) = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \rightarrow \frac{N_{Stokes}}{N_{Anti-Stokes}} = e^{-\beta(E_0 - E_1)}$$



Esempio di apparato di spettroscopia Raman



Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Principali vantaggi

Principali svantaggi

Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Principali vantaggi

- Per lo piú non é distruttiva e non contamina il campione

Principali svantaggi

Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Principali vantaggi

- Per lo piú non é distruttiva e non contamina il campione

Principali svantaggi

- Possono sorgere problemi di distruttività

Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Principali vantaggi

- Per lo piú non é distruttiva e non contamina il campione
- É sufficiente una piccola dose di campione

Principali svantaggi

- Possono sorgere problemi di distruttività

Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Principali vantaggi

- Per lo piú non é distruttiva e non contamina il campione
- É sufficiente una piccola dose di campione

Principali svantaggi

- Possono sorgere problemi di distruttività
- Ha bassa sezione d'urto

Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Principali vantaggi

- Per lo piú non é distruttiva e non contamina il campione
- É sufficiente una piccola dose di campione
- L'analisi avviene rapidamente ed é possibile *in loco*

Principali svantaggi

- Possono sorgere problemi di distruttività
- Ha bassa sezione d'urto

Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

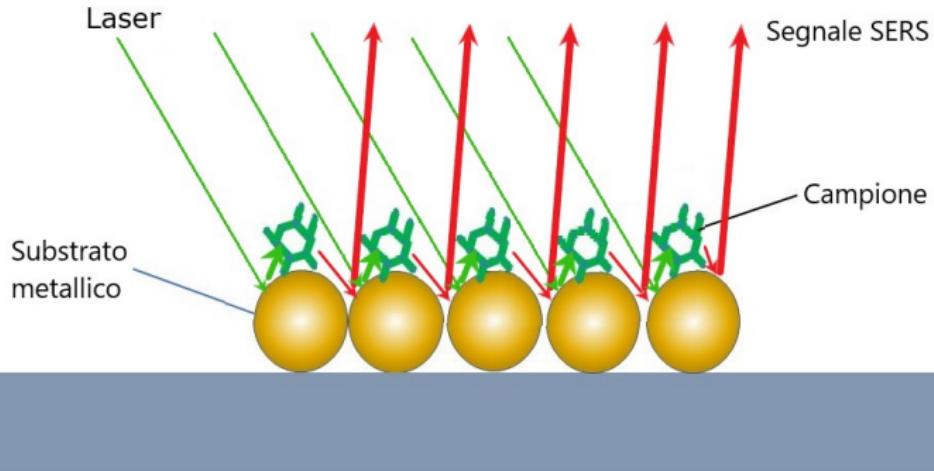
Principali vantaggi

- Per lo piú non é distruttiva e non contamina il campione
- É sufficiente una piccola dose di campione
- L'analisi avviene rapidamente ed é possibile *in loco*

Principali svantaggi

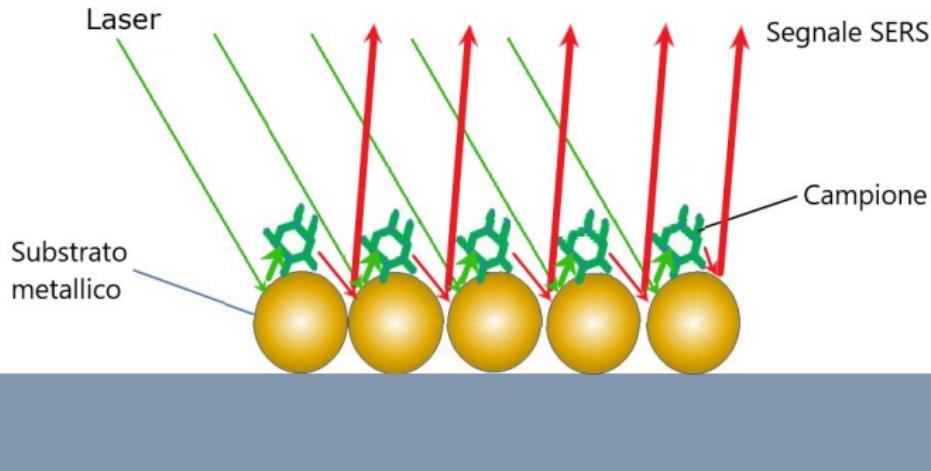
- Possono sorgere problemi di distruttività
- Ha bassa sezione d'urto
- Le apparecchiature sono costose

Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)



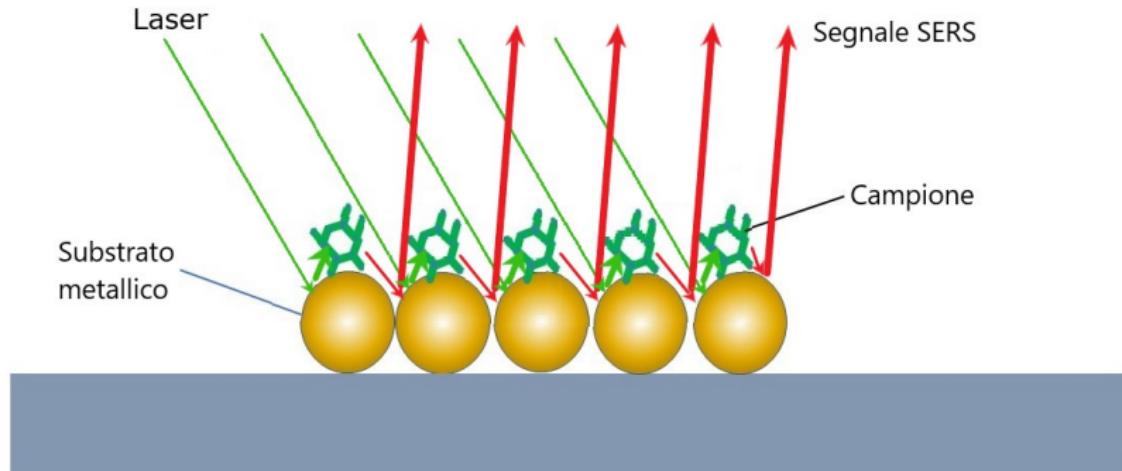
Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

$$E_{ex} = \frac{3\epsilon_M}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_M} E_{in}$$



Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

$$E_{ex} = \frac{3\epsilon_M}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_M} E_{in} \quad \text{quindi} \quad \epsilon(\omega) \approx -2\epsilon_M \rightarrow E_{ex} \gg E_{in}$$



Enhancement Factor (EF)

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \underbrace{\left| \frac{\alpha_{SERS}}{\alpha_{Raman}} \right|^2}_{chimico} \underbrace{|g_L g_R|^2}_{EM}$$

Semplificazioni possibili

Enhancement Factor (EF)

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \underbrace{\left| \frac{\alpha_{SERS}}{\alpha_{Raman}} \right|^2}_{\text{chimico}} \underbrace{|g_L g_R|^2}_{\text{EM}}$$

Semplificazioni possibili

- Contributo chimico << Contributo EM

Enhancement Factor (EF)

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \underbrace{\left| \frac{\alpha_{SERS}}{\alpha_{Raman}} \right|^2}_{\text{chimico}} \underbrace{|g_L g_R|^2}_{\text{EM}}$$

Semplificazioni possibili

- Contributo chimico << Contributo EM
- $\omega_{Laser} \approx \omega_{Raman}$

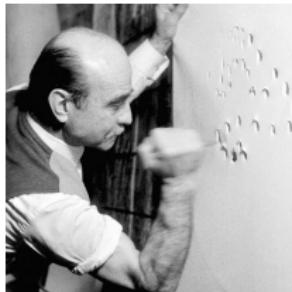
Enhancement Factor (EF)

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \underbrace{\left| \frac{\alpha_{SERS}}{\alpha_{Raman}} \right|^2}_{\text{chimico}} \underbrace{|g_L g_R|^2}_{\text{EM}} \rightarrow G \approx |g|^4 \sim 10^{14 \div 15}$$

Semplificazioni possibili

- Contributo chimico << Contributo EM
- $\omega_{Laser} \approx \omega_{Raman}$

Case study: gli inchiestri di Lucio Fontana

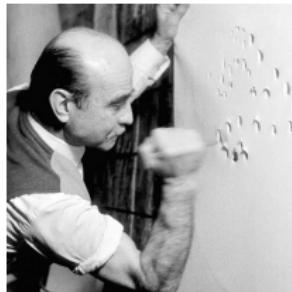


"Fare dell'arte é una delle manifestazioni dell'intelligenza dell'uomo; difficile stabilirne i limiti, le ragioni, le necessità. Non ci può essere una pittura o una scultura Spaziale, ma solo un concetto spaziale dell'arte²"

A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana. In: Journal of Cultural Heritage 23 (2017) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.09.006>.

² Centenario di Lucio Fontana, a cura di E. Crispolti, Milano 1999, p.251. Catalogo della mostra tenuta a Milano, dal 23 aprile al 30 giugno 1999.

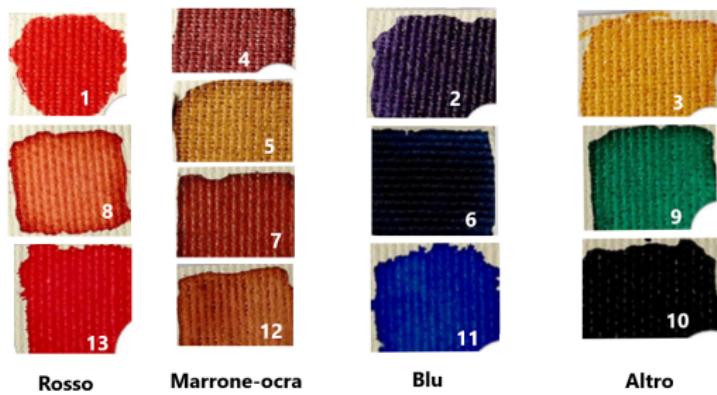
Case study: gli inchiestri di Lucio Fontana



"Fare dell'arte é una delle manifestazioni dell'intelligenza dell'uomo; difficile stabilirne i limiti, le ragioni, le necessità. Non ci può essere una pittura o una scultura Spaziale, ma solo un concetto spaziale dell'arte²"

A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana. In: Journal of Cultural Heritage 23 (2017) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.09.006>.

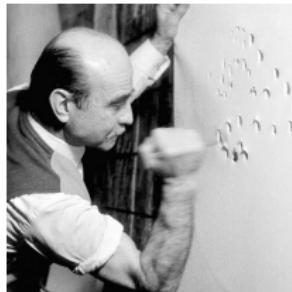
Codice	Colore	Produttore
1	Rosso	Yang Tse
2	Blu scuro	Yang Tse
3	Giallo	Yang Tse
4	Rosso bruno	Yang Tse
5	Ocra	Yang Tse
6	Blu scuro	Ecoline Talens
7	Marrone	Ecoline Talens
8	Bruno rossastro	Ecoline Talens
9	Verde	Ecoline Talens
10	Nero	Ecoline Talens
11	Blu	Yang Tse
12	Marrone	Yang Tse
13	Rosso	Yang Tse



²

Centenario di Lucio Fontana, a cura di E. Crispolti, Milano 1999, p.251. Catalogo della mostra tenuta a Milano, dal 23 aprile al 30 giugno 1999.

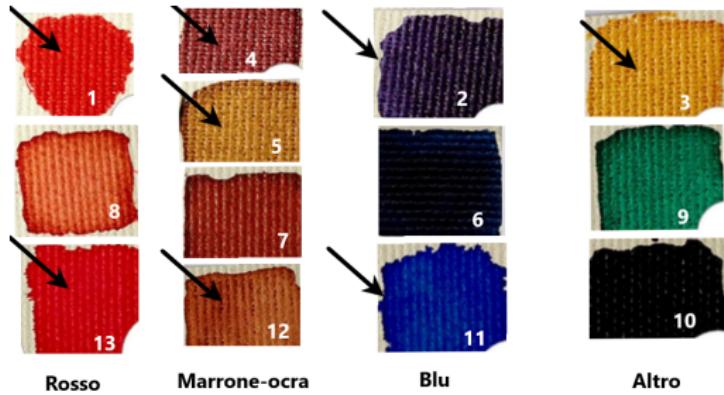
Case study: gli inchiestri di Lucio Fontana



"Fare dell'arte é una delle manifestazioni dell'intelligenza dell'uomo; difficile stabilirne i limiti, le ragioni, le necessità. Non ci può essere una pittura o una scultura Spaziale, ma solo un concetto spaziale dell'arte²"

A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana. In: Journal of Cultural Heritage 23 (2017) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.09.006>.

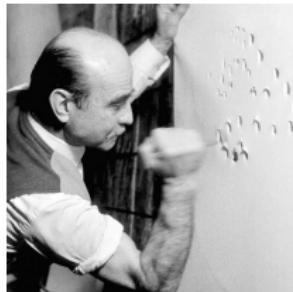
Codice	Colore	Produttore
1	Rosso	Yang Tse
2	Blu scuro	Yang Tse
3	Giallo	Yang Tse
4	Rosso bruno	Yang Tse
5	Ocra	Yang Tse
6	Blu scuro	Ecoline Talens
7	Marrone	Ecoline Talens
8	Bruno rossastro	Ecoline Talens
9	Verde	Ecoline Talens
10	Nero	Ecoline Talens
11	Blu	Yang Tse
12	Marrone	Yang Tse
13	Rosso	Yang Tse



²

Centenario di Lucio Fontana, a cura di E. Crispolti, Milano 1999, p.251. Catalogo della mostra tenuta a Milano, dal 23 aprile al 30 giugno 1999.

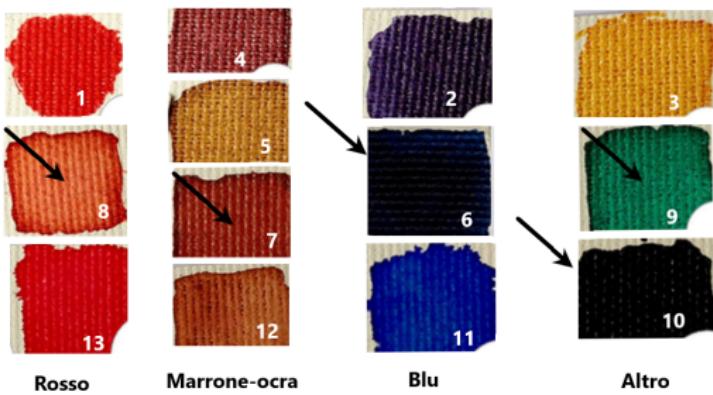
Case study: gli inchiestri di Lucio Fontana



"Fare dell'arte é una delle manifestazioni dell'intelligenza dell'uomo; difficile stabilirne i limiti, le ragioni, le necessità. Non ci può essere una pittura o una scultura Spaziale, ma solo un concetto spaziale dell'arte²"

A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana. In: Journal of Cultural Heritage 23 (2017) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.09.006>.

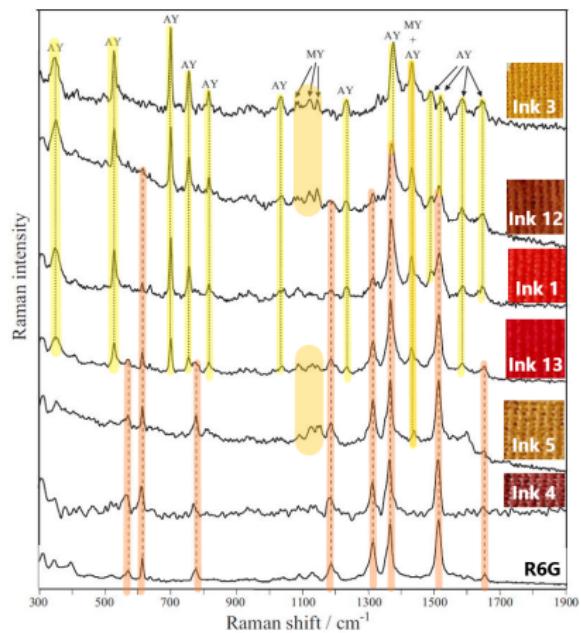
Codice	Colore	Produttore
1	Rosso	Yang Tse
2	Blu scuro	Yang Tse
3	Giallo	Yang Tse
4	Rosso bruno	Yang Tse
5	Ocra	Yang Tse
6	Blu scuro	Ecoline Talens
7	Marrone	Ecoline Talens
8	Bruno rossastro	Ecoline Talens
9	Verde	Ecoline Talens
10	Nero	Ecoline Talens
11	Blu	Yang Tse
12	Marrone	Yang Tse
13	Rosso	Yang Tse



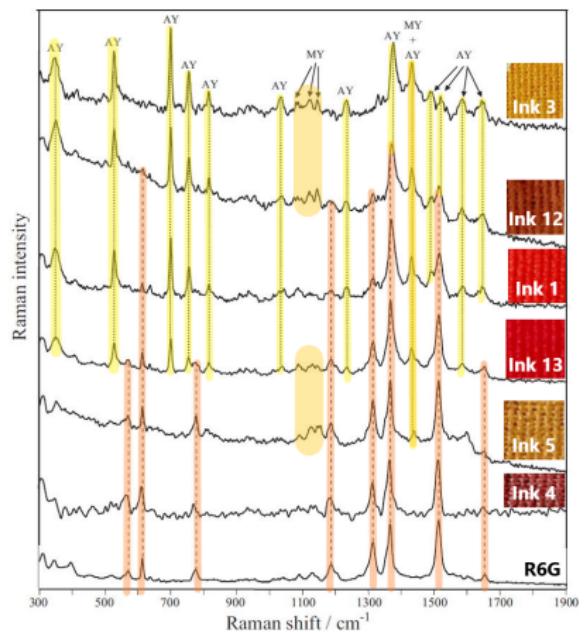
²

Centenario di Lucio Fontana, a cura di E. Crispolti, Milano 1999, p.251. Catalogo della mostra tenuta a Milano, dal 23 aprile al 30 giugno 1999.

Gli inchiestri Yang Tse - Analisi FT-SERS (1064 nm)

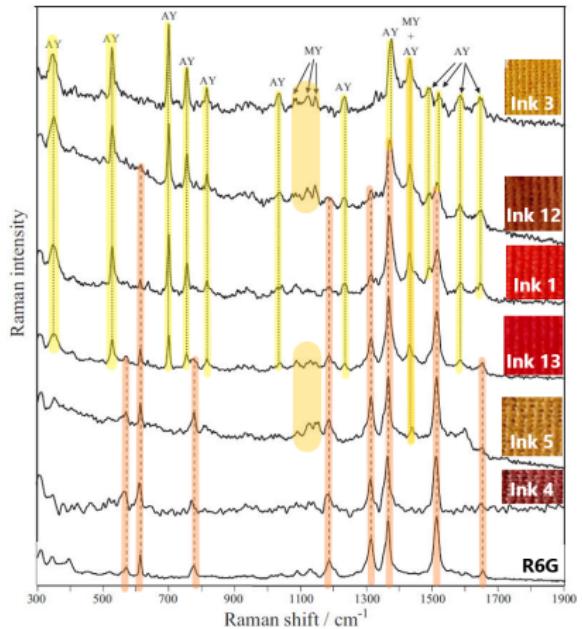


Gli inchiestri Yang Tse - Analisi FT-SERS (1064 nm)



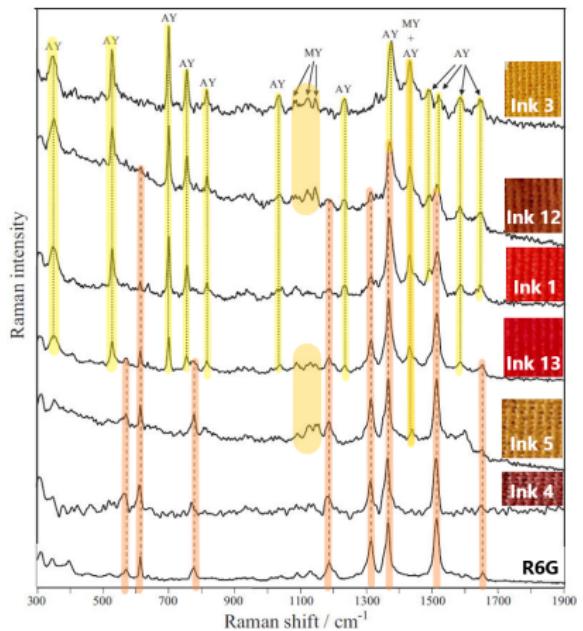
Rodamina 6G

Gli inchiestri Yang Tse - Analisi FT-SERS (1064 nm)



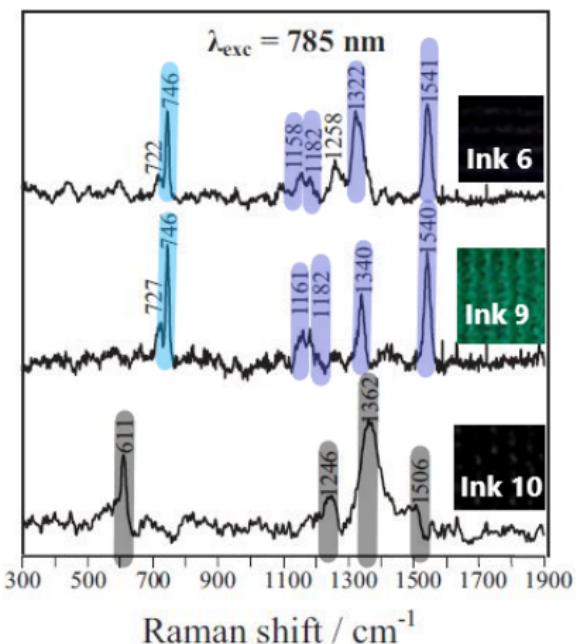
giallo di acridina (AY)

Gli inchiestri Yang Tse - Analisi FT-SERS (1064 nm)

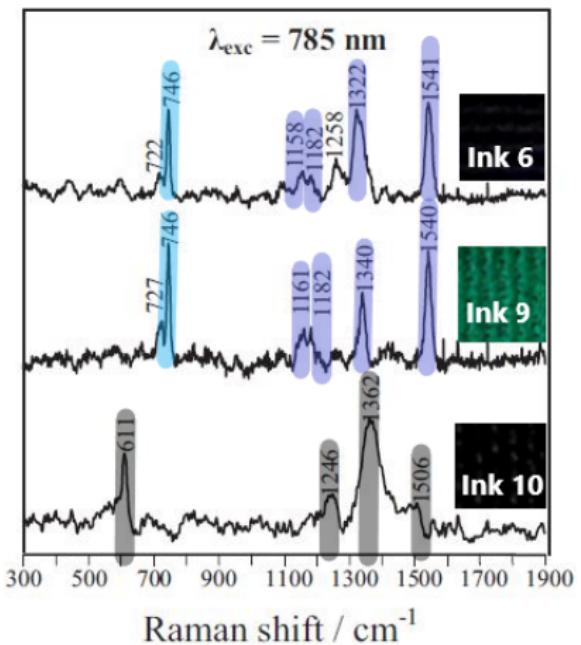


giallo metanile (MY)

Gli inchiestri Ecoline Talens (1) - Analisi μ -Raman

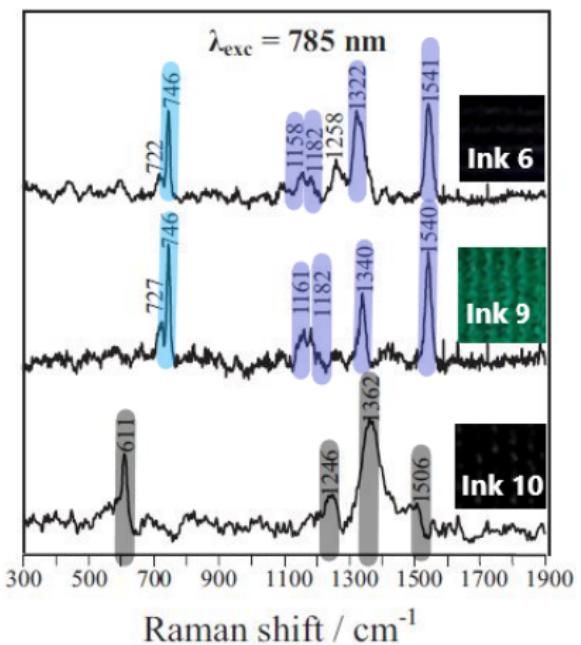


Gli inchiestri Ecoline Talens (1) - Analisi μ -Raman



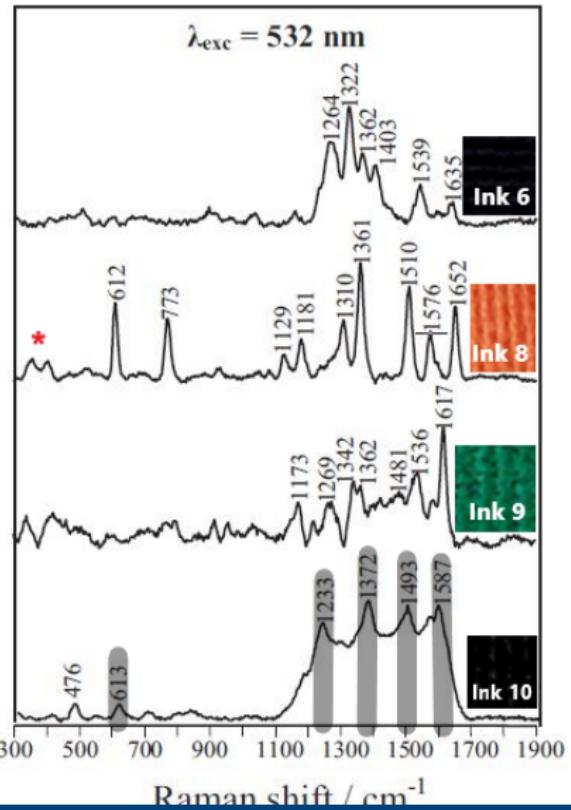
Ftalocianina blu rameosa

Gli inchiestri Ecoline Talens (1) - Analisi μ -Raman

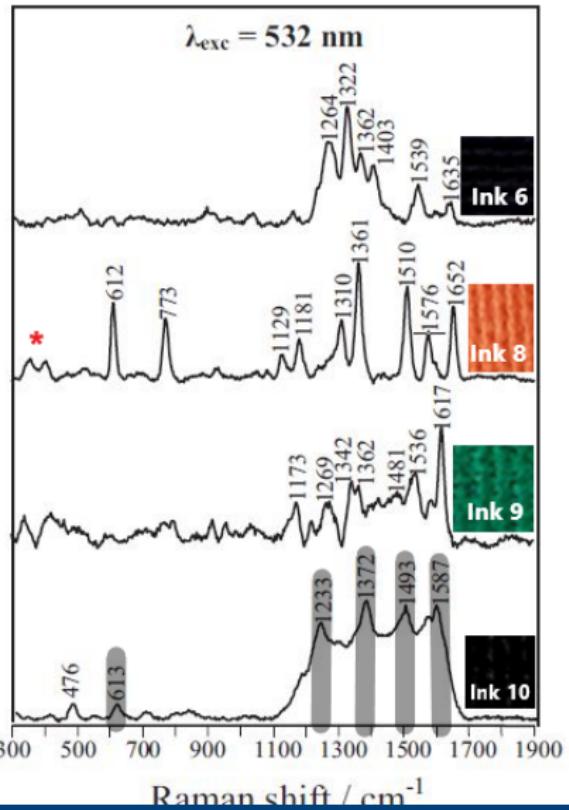


Nigrosina

Gli inchiestri Ecoline Talens (2) - Analisi μ -Raman



Gli inchiestri Ecoline Talens (2) - Analisi μ -Raman



Nigrosina

Conclusioni

Conclusioni

- La μ -Raman e la SERS sono state fondamentali nelle analisi

Conclusioni

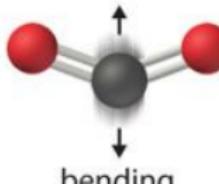
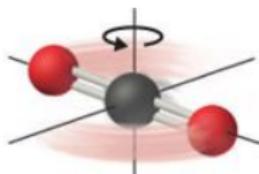
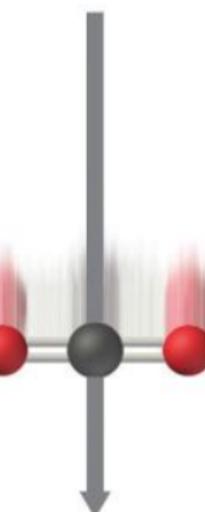
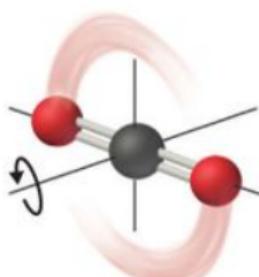
- La μ -Raman e la SERS sono state fondamentali nelle analisi
- Portabilitá e non distruttività per compiere studi in parallelo

Conclusioni

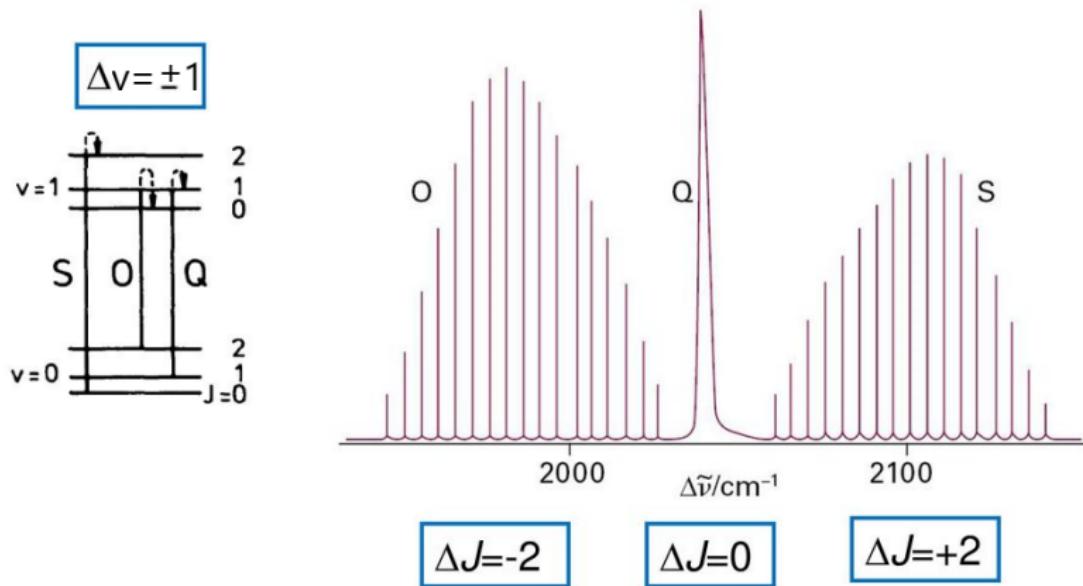
- La μ -Raman e la SERS sono state fondamentali nelle analisi
- Portabilitá e non distruttività per compiere studi in parallelo
- Importanti non solo per gli inchiostri³

³Lucio Fontana and the light: Spectroscopic analysis of the artists collection at the National Gallery of Modern and Contemporary Art. In: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

I moti molecolari

 bending		 translational motion
 symmetric stretching	 rotational motion	
 asymmetric stretching		
vibrational motion		
3N - 6 DoF (generally)	3 DoF (generally)	3 DoF
3N - 5 DoF for linear molecules	2 DoF for linear molecules	
3N - 3 DoF for crystals	No DoF for crystals	

Vibration-rotation Raman spectrum

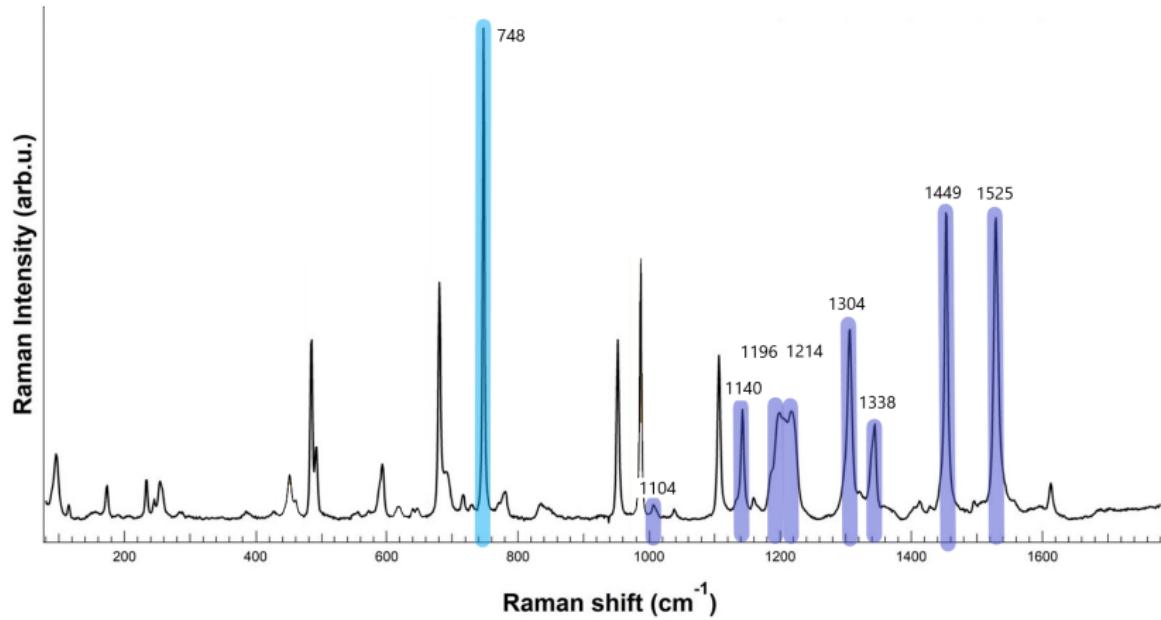


High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR)

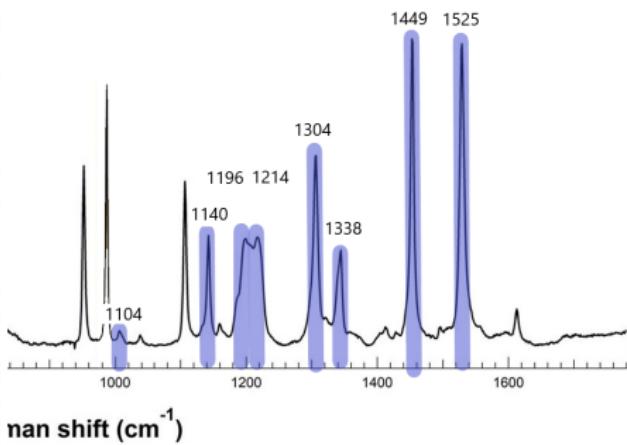
Scanning Electron Microscopy (SEM)

Spettri a confronto (1) - La ftalocianina

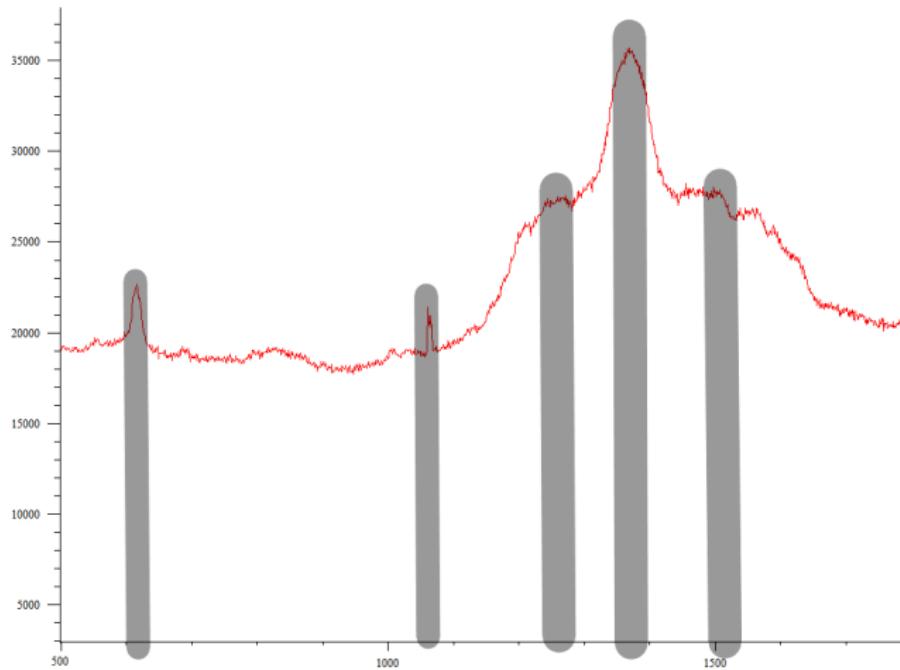


Spettri a confronto (1) - La ftalocianina

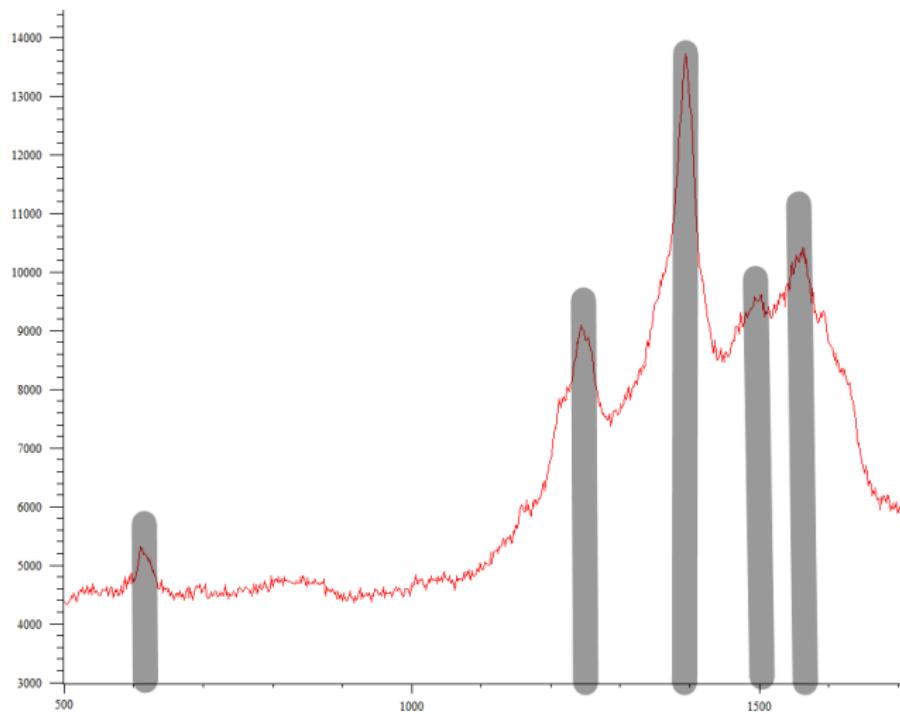
Dati esclusivi di Fondazione Sestini



Spettri di confronto (2) - La Nigrosina (785 nm)



Spettri di confronto (3)- La Nigrosina (532 nm)



I metalli usati nella SERS

