

Università degli Studi di Pavia

Dipartimento di Fisica

Corso di Laurea Triennale in Fisica

# La spettroscopia Raman e gli inchiostri di Lucio Fontana

Relatore:

**prof. Pietro Galinetto**

Candidato:

**William Colombini**

---

ANNO ACCADEMICO 2020/2021

## **Sommario**

In questo documento di tesi verranno approfonditi i principi fisici e sperimentali posti alla base di due tecniche di analisi dei materiali: la spettroscopia Raman e la Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). Saranno discusse le caratteristiche di queste metodologie e si faranno cenni sui campi di applicazione, soffermandoci particolarmente sull'ambito dei Beni culturali. Si vedrà nel dettaglio uno studio svolto da un team di ricercatori italiani su 13 inchiostri rinvenuti nello studio dell'artista Lucio Fontana in Corso Monforte (Milano), prestando attenzione al contributo che le due spettroscopie hanno avuto nell'identificazione della loro composizione

# Indice

<b>1</b>	<b>Gli inchiostri come beni culturali</b>	<b>3</b>
1.1	Una breve classificazione . . . . .	3
1.2	Necessità di un approccio multitecnica . . . . .	5
<b>2</b>	<b>La fisica dell'effetto Raman</b>	<b>7</b>
2.1	Descrizione semiclassica dell'effetto Raman . . . . .	7
2.2	Moti vibrazionali delle molecole . . . . .	11
2.3	Descrizione quantistica dell'effetto Raman . . . . .	16
2.3.1	L'intensità delle righe Raman . . . . .	17
2.3.2	Regole di selezione . . . . .	18
2.4	La sezione d'urto dello scattering Raman . . . . .	21
<b>3</b>	<b>La spettroscopia Raman</b>	<b>22</b>
3.1	Apparato Sperimentale . . . . .	23
3.2	Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)</b>	<b>29</b>
4.1	La fisica della SERS . . . . .	30
4.2	L'Enhancement Factor (EF) . . . . .	34
4.3	Caratteristiche e dettagli sperimentali . . . . .	36
4.3.1	Substrati plasmonici . . . . .	36
4.3.2	Vantaggi della SERS . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Case study: gli inchiostri di Lucio Fontana</b>	<b>39</b>
5.1	Qualcosa in più sui coloranti . . . . .	39
5.2	Tecniche di analisi e condizioni sperimentali . . . . .	40
5.3	I risultati sperimentali . . . . .	42
5.3.1	Gli inchiostri Yang Tse . . . . .	42
5.3.2	Gli inchiostri Ecoline Talens . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>49</b>
	<b>Appendice A: la Raman per i moti rotazionali</b>	<b>51</b>
	<b>Riferimenti</b>	<b>54</b>

# 1 Gli inchiostri come beni culturali

## 1.1 Una breve classificazione

Quando si entra nel dominio dei beni culturali é abbastanza normale pensare a un campo molto vasto che racchiude l'interesse delle produzioni artistiche umane. Pensando ai materiali utilizzati in questo ambito ci si aspetta dunque di trovare composti variegati e spesso complessi da analizzare. Esempio di sostanze che sicuramente ricevono particolare interesse nell'arte sono gli inchiostri: essi sono presenti in praticamente tutti i documenti cartacei e pergamenei, sia che si tratti di manoscritti che di disegni e non é raro incontrarli in opere di natura pittorica.

Cerchiamo quindi, prima di descrivere alcune delle tecniche fisiche utilizzate per analizzare materiali come questi, di classificare meglio gli inchiostri partendo dalla definizione: 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 fluidificanti (collanti, tensioattivi, polimeri ecc.), che viene trasferita su superfici di materiali diversi secondo gli usi<sup>1</sup>.

In generale le componenti di queste miscele possono avere origine organica, essere cioè ottenute direttamente da minerali, piante o animali, oppure origine inorganica, quando vengono sintetizzate direttamente in laboratorio o prodotte industrialmente. Una classificazione interessante degli inchiostri é incentrata sulla tinta utilizzata per la loro produzione<sup>2</sup>. Esistono fondamentalmente tre tinte utilizzabili:

- *pigmenti (pigment)*- Sono sostanze colorate, organiche o sintetiche, completamente insolubili in acqua o quasi. In genere vengono utilizzati insieme a composti inorganici che fanno da collante per la produzione della miscela. Inchiostri basati su questo tipo di materiale sono tendenzialmente resistenti alla luce ed all'umidità non essendo idrosolubili, tuttavia essi sono più complessi da applicare in quanto non penetrano la tela o la carta ma si depositano sulla superficie rendendola zigrinata e disomogenea;
- *coloranti (dye)*- Sono sostanze generalmente solubili in acqua che conferiscono colore ad un substrato permeandolo e formando legami chimici

---

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

<sup>2</sup>In realtà la nomenclatura a riguardo é alquanto ambigua in quanto spesso in italiano quella che qui chiamiamo tinta viene chiamata colorante. Purtroppo anche una delle tre classi di inchiostro assume il nome di colorante. Affianchiamo dunque anche i termini in inglese più chiari e distinti

con esso. Gli inchiostri creati basandosi su questi materiali sono acquosi od oleosi e vengono applicati con l'ausilio di mordenti sulle tele che permettono un fissaggio più rapido del liquido evitando che coli. Inoltre i colori prodotti in questo modo sono più brillanti e profondi quando applicati sulla tela rispetto a quelli a pigmento. Risultano però di contro più fragili e sensibili alle condizioni ambientali essendo idro-solubili e legati direttamente con la tela, necessitano quindi in genere di maggior attenzione per la conservazione;

- *lacche (lake pigment)*- Sono una via di mezzo tra i coloranti ed i pigmenti, essendo infatti insolubili potrebbero rientrare nella classe dei pigmenti. Tuttavia sono composte da coloranti in origine solubili a cui viene aggiunto un particolare legante, tipicamente un sale metallico, per non permetterne il discioglimento in acqua. Nonostante i colori di inchiostri prodotti con questi materiali siano brillanti e traslucanti essi risultano particolarmente fotosensibili: la lunga esposizione alla luce danneggia la lacca facendo sbiadire il colore.

Nella parte che segue ci concentreremo sulla descrizione e l'analisi di inchiostri a coloranti (dye ink). In genere sono tre le tipologie di matrici con cui avviene la loro produzione: la matrice carboniosa, spesso affiancata a un addensante colloidale che ne riduce la viscosità ed evita lo spandersi del prodotto sulla superficie di applicazione; la matrice metallo-gallica, più semplice da preparare, più fluida e duratura rispetto alla precedente<sup>3</sup> e la matrice organica, la meno diffusa ad oggi<sup>4</sup>.

A partire dalla seconda metà del XIX secolo però, con il crescente sviluppo tecnologico-industriale che ha influenzato anche l'ambito dei beni culturali, è iniziato lo sviluppo di inchiostri sintetici basati su sostanze chimiche particolari. Il primo esempio in tal senso è l'insieme delle miscele ad anilina, un composto aromatico estratto dall'indaco naturale o dal catrame. La formula bruta dell'anilina è  $C_6H_7N$  ed è anche nota come fenilammina. In genere è infatti possibile ottenere dell'inchiostro partendo da coloranti ad anilina (come il violetto di metile o la fucsina) a cui vengono aggiunti acqua e addensanti. I vantaggi rispetto agli inchiostri tradizionali sono molteplici: innanzitutto la produzione industriale rende questi inchiostri meno costosi rispetto a quelli di origine naturale, ma anche in termini di efficacia questi inchiostri non sono

---

<sup>3</sup>Qui gli addensanti hanno principalmente lo scopo di evitare la precipitazione delle particelle nella soluzione

<sup>4</sup>Esempio classico di quest'ultima categoria è il nero di seppia estratto direttamente da una ghiandola nelle seppie.

acidi<sup>5</sup>, non formano depositi sul fondo e sono particolarmente brillanti. Di contro essendo dei dye ink non sono permanenti e nel lungo periodo tendono a scolorire e cancellarsi, soprattutto in ambienti particolarmente umidi.

La produzione su ampia scala di questi composti iniziò nel 1856<sup>6</sup> e diede il via alla produzione di vari inchiostri basati su altri composti aromatici più complessi come la ftalocianina ( $C_{32}H_{18}N_8$ ) prodotta per la prima volta nella forma rameosa blu nel 1927<sup>7</sup>.

Sono stati scelti proprio questi due esempi perché l'artista che andremo ad analizzare in seguito, Lucio Fontana, fece largo impiego nelle sue opere di inchiostri e pigmenti ottenuti tramite sintesi chimica industriale<sup>8</sup>

## 1.2 Necessità di un approccio multitecnica

Come abbiamo già detto precedentemente quando si tratta di ambiti come quello dei beni culturali si incontra un'enorme mole di materiali complessi. La conseguenza di ciò è che l'ambito di analisi e conservazione del patrimonio artistico necessita l'utilizzo di tecniche chimico-fisiche particolari.

Occorre un approccio multitecnica per poter avere una completa caratterizzazione delle scelte di un artista, in quanto un solo metodo di indagine spesso risulta insufficiente nel fornire interamente le informazioni necessarie ed identificare tutti i composti presenti nel materiale studiato. La spettroscopia Raman sta acquisendo una sempre maggior importanza come strumento di analisi in questo senso e di anno in anno aumenta il numero di articoli pubblicati che coinvolgono il suo utilizzo.

Una delle caratteristiche fondamentali che rende questa tecnica efficace nell'analisi di materiali è la possibilità di mantenere il campione integro durante le misure, consentendo di effettuare sulla sostanza presa in esame studi successivi anche mediante strumentazioni ed approcci differenti senza che i risultati vengano compromessi evitando dunque di raccogliere grandi quantità di materiale. Questo è importante soprattutto perché spesso il campione di cui si dispone per fare gli esperimenti è limitato o perché non è fisicamente disponibile o in quanto estrarne di più danneggerebbe l'opera da cui viene prelevato.

---

<sup>5</sup>Questo è importante per evitare che vengano danneggiate sia la superficie su cui l'inchiostro viene steso, sia lo strumento con cui si stende l'inchiostro

<sup>6</sup><https://www.britannica.com/technology/history-of-technology/Atomic-power> e [http://printwiki.org/Aniline\\_Dyes](http://printwiki.org/Aniline_Dyes)

<sup>7</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine\\_Blue\\_BN](https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine_Blue_BN)

<sup>8</sup>Lui stesso si riferiva ad alcuni inchiostri usati come 'aniline' e tracce di Ftalocianina Blu sono state trovate anche in alcune opere appartenenti alla famosa serie dei *Tagli* o *Concetti Spaziali*. Si faccia riferimento alla Sezione 5 per maggiori dettagli.

Nelle pagine seguenti cercheremo dunque di dare una descrizione del fenomeno fisico su cui si basa la spettroscopia Raman, per poi concentrarci sugli aspetti sperimentali. Concluderemo poi con un breve accenno ad altri metodi di analisi per i beni culturali e con lo studio di alcuni inchiostri ad anilina trovati nello studio dell'artista Lucio Fontana a Milano che hanno coinvolto, tra le altre, proprio un'analisi con spettroscopia Raman.

## 2 La fisica dell'effetto Raman

Lo scattering Raman é il fenomeno fisico che sta alla base dell'omonima tecnica di spettroscopia. Esso consiste nella diffusione luminosa provocata da fotoni che interagiscono in modo anelastico con molecole vibranti all'interno di un campione. Il primo ad osservare questo evento é stato Chandrasekhara Venkata Raman nel 1928<sup>9</sup>.

### 2.1 Descrizione semiclassica dell'effetto Raman

Molte delle caratteristiche dell'emissione Raman possono essere, in prima approssimazione, comprese analizzando come un campo elettrico oscillante interagisce con una molecola polarizzabile. In generale un materiale con polarizzabilità caratteristica  $\alpha$  (si ricordi che  $\alpha \propto r^3$ ) immerso in un campo elettrico  $E$  avrà momento di dipolo elettrico indotto dato da:

$$\mu = \alpha E \quad (2.1.1)$$

Assumiamo che il campo elettrico sia sinusoidale di ampiezza  $E_0$  e frequenza  $\omega_{rad}$  la formula sopra diventa:

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega_{rad} t) \quad (2.1.2)$$

Supponiamo inoltre che le vibrazioni molecolari siano piccole. É possibile quindi espandere per Taylor la polarizzabilità:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right|_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \left. \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_j} \right|_0 Q_k Q_j + \dots \quad (2.1.3)$$

Dove  $\alpha_0$  é il valore della polarizzabilità all'equilibrio mentre  $Q_i$  sono le coordinate normali di vibrazione, associate alle frequenze  $\omega_i$ . Concentrandoci su un solo modo di vibrazione, supponendo una semplice oscillazione armonica della forma

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \Phi_k) \quad (2.1.4)$$

con  $\Phi_k$  fattore di fase e  $Q_{k0}$  l'ampiezza di oscillazione. Considerando solo il contributo  $k$ -esimo e fermandoci al primo ordine dell'espansione di Taylor

---

<sup>9</sup>Nobel Lecture, December 11, 1930, Sir Chandrasekhara V. Raman: "It was experimentally discovered that associated with the Rayleigh-Einstein type of molecular scattering, was another [...] secondary radiation, the intensity of which was of the order of magnitude of a few hundredths of the classical scattering, and differed from it in not having the same wavelength as the primary or incident radiation."



per la polarizzabilità l'equazione 2.1.2 diventa:

$$\mu = \left\{ \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \bigg|_0 Q_k \right\} E_0 \cos(\omega_{rad} t) \quad (2.1.5)$$

che può essere riscritta come<sup>10</sup>:

$$\begin{aligned} \mu = & \alpha_0 E_0 \cos(\omega_{rad} t) \\ & + \frac{E_0 Q_{k0}}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \bigg|_0 \{ \cos((\omega_{rad} - \omega_k) t) \} \\ & + \frac{E_0 Q_{k0}}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \bigg|_0 \{ \cos((\omega_{rad} + \omega_k) t) \} \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Quest'ultima scrittura della formula mette in evidenza come un modo vibrazionale molecolare interagente con un'onda monocromatica si comporta come un dipolo elettrico oscillante emettendo a sua volta radiazione. Si osserva che sono presenti tre frequenze caratteristiche, associate a tre differenti tipi di scattering:

- *Diffusione Rayleigh* - è lo scattering elastico caratterizzato dall'assenza di scambio di energia tra molecola e onda EM. La frequenza caratteristica della radiazione è dunque uguale a quella dell'onda incidente  $\omega_{rad}$ ;
- *Diffusione Raman Stokes* - genera un'emissione a frequenza minore rispetto a quella dell'onda incidente, vale  $\omega_{Stokes} = (\omega_{rad} - \omega_{vib})$ . Il processo coinvolge l'assorbimento di energia da parte della molecola e l'eccitazione del modo vibrazionale a frequenza  $\omega_{vib}$ ;
- *Diffusione Raman Anti-Stokes* - è la diffusione a frequenza maggiore rispetto all'onda EM incidente. Per far sì che questo accada la molecola deve cedere energia al fotone incidente portando ad un'emissione con  $\omega_{Anti-Stokes} = (\omega_{rad} + \omega_{vim})$ .

In realtà la situazione è più complessa di così: il campo elettrico e il momento di dipolo sono vettori, mentre la polarizzabilità è un tensore. L'equazione 2.1.1 formalmente sarebbe  $\vec{\mu} = \tilde{\alpha} \vec{E}$ , o in forma più estesa:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.1.7)$$

---

<sup>10</sup>Utilizzando l'identità trigonometrica  $\cos(\theta)\cos(\phi) = \frac{1}{2}[\cos(\theta + \phi) + \cos(\theta - \phi)]$

Senza entrare troppo nel dettaglio si osserva che il ragionamento fatto fino ad ora permette di identificare le regole di selezione che determinano la presenza di spettro Stokes ed Anti-Stokes relativo al modo normale k-esimo:

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right|_0 Q_k \quad (2.1.8)$$

In generale non è essenziale quindi che la molecola abbia un momento di dipolo permanente o che la polarizzabilità sia non nulla, conta solamente come si comporta  $\alpha$  rispetto a variazioni periodiche della distanza internucleare. Se fosse  $\alpha$  nullo ma con derivata diversa da zero (rispetto a  $Q$ ) l'unico fenomeno che verrebbe a mancare sarebbe infatti la diffusione Rayleigh.

Si osserva inoltre che questo approccio semiclassico rende anche conto del fatto che con la spettroscopia Raman sia possibile sondare anche i moti rotazionali di una molecola. Essendo la polarizzabilità un tensore essa dipende infatti da come oriento il mio sistema atomico rispetto al campo elettrico.

Proviamo ora a capire come potrebbe risultare lo spettro Raman in un esperimento. Supponendo di lavorare con una molecola biatomica e di poter quindi assumere il sistema come un dipolo elettrico possiamo ricavare l'intensità delle righe spettrali associate alle frequenze di diffusione. Un dipolo oscillante a frequenza  $\omega$  emette infatti, ad angolo  $\theta$  rispetto all'asse dipolare, radiazione di intensità:

$$I = \frac{\omega^4 \mu_0^2 \sin^2(\theta)}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \quad (2.1.9)$$

Dove  $\mu_0$  è l'ampiezza del dipolo elettrico indotto,  $\epsilon_0$  la permeabilità elettrica del vuoto e  $c$  la velocità della luce nel vuoto. Si osserva quindi che  $I \propto \omega^4$ . Si potrebbe di conseguenza pensare che le righe Anti-Stokes, caratterizzate dalla frequenza  $\omega_{rad} + \omega_{vib}$ , siano più intense delle righe Rayleigh, di frequenza  $\omega_{rad}$  e che queste ultime siano a loro volta di intensità maggiore rispetto alle righe Stokes, la cui frequenza caratteristica è  $\omega_{rad} - \omega_{vib}$ .

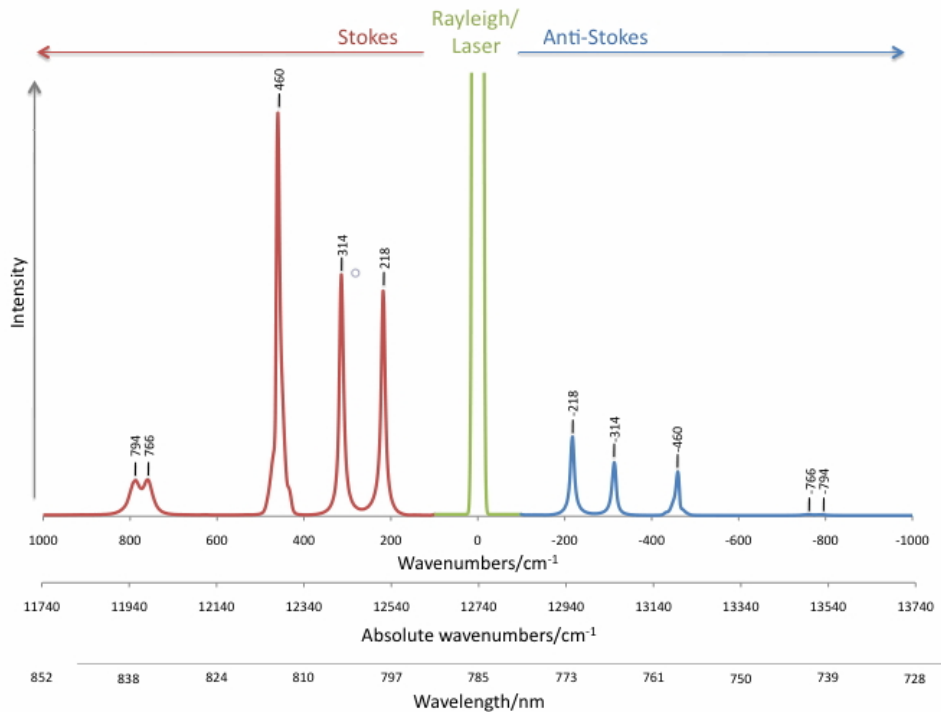


Figura 2.1: Esempio di come appare uno spettro Raman "ideale"

Osservando però cosa accade sperimentalmente si osserva che i risultati non coincidono con le aspettative. Come mostrato dalla figura (2.1) il fenomeno di intensità maggiore é lo scattering Rayleigh e anche tra i due effetti Raman quello più intenso é quello a minore energia. Sembra quindi che una visione semiclassica dell'effetto non possa pienamente rendere conto di quello che si osserva.

Per questo motivo nei paragrafi seguenti cercheremo di tenere conto della natura quantistica della materia e vedremo come sia possibile descrivere in modo più preciso e qualitativamente accettabile uno spettro reale.

## 2.2 Moti vibrazionali delle molecole

Per poter passare a una descrizione quantistica del fenomeno, occorre sviluppare il discorso alla base dei moti vibrazionali delle molecole, in quanto sono proprio questi ad essere sondati dalla spettroscopia Raman<sup>11</sup>. Partiamo con una descrizione semiquantitativa per poi passare ad una più rigorosa e precisa. Utilizziamo l'approssimazione armonica per descrivere i legami molecolari, il potenziale è quindi dato da:

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{con } x = |d - d_{eq}| \quad (2.2.1)$$

dove  $k$  è la costante elastica "del legame". L'equazione di Schrödinger per gli atomi della molecola diventa quindi:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad \text{con } \mu \text{ massa ridotta} \quad (2.2.2)$$

Risolvendo questa equazione<sup>12</sup> si osserva che le vibrazioni sono quantizzate e gli stati energetici possibili sono dati da:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2.3)$$

Con  $\nu$  numero quantico associato al modo vibrazionale.

In generale ci sono due categorie fondamentali di vibrazioni di interesse per la Raman e descrivibili partendo da un'approssimazione di questo tipo<sup>13</sup>:

- *Stretching* - le vibrazioni di stiramento possono essere simmetriche o asimmetriche e coinvolgono una variazione della distanza interatomica lungo gli assi di legame fra i vari atomi;
- *Bending* - le vibrazioni di deformazione coinvolgono una variazione degli angoli di legame tra gli atomi e possono essere di vario tipo.

Dal punto di vista sperimentale quando si tratta di analisi spettroscopica si tendono a esprimere queste frequenze in numeri d'onda, o  $cm^{-1}$ . Supponiamo

---

<sup>11</sup>In realtà abbiamo già accennato nella sezione precedente che anche i moti rotazionali possono essere Raman attivi, tuttavia non sono affrontati qui nel dettaglio. Un piccolo approfondimento è presente nella Appendice A

<sup>12</sup>Per vedere nel dettaglio come risolvere equazioni tipo oscillatore armonico consultare testi base di MQ come *Introduction to quantum mechanics, second edition* di David J. Griffiths

<sup>13</sup>come mostrato in Figura (2.2)

per esempio di illuminare con laser rosso a 650 nm il campione. Avremo dunque:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda[cm]} = \frac{1}{6,50 \times 10^{-5}cm} = 1.54 \times 10^4 cm^{-1} \quad (2.2.4)$$

Queste frequenze sono tipicamente determinate da vari fattori quali la forza dei legami e la massa degli atomi coinvolti. Nonostante non sia sempre semplice comprendere quali siano questi contributi é possibile identificare una serie di regole generali per avere un'idea qualitativa:

- l'energia necessaria per piegare dei legami è minore rispetto a quella che servirebbe a stirarli; ne consegue che<sup>14</sup> le frequenze di stretching sono più alte rispetto a quelle di bending;
- A un maggior numero di legami corrisponde una maggiore energia, quindi più elevata frequenza di stretching;
- In genere i legami con frequenze più alte sono quelli ionici, seguono i covalenti polari e poi i covalenti apolari;
- se in un sistema oscillante la massa aumenta o qualche costante di forza é ridotta allora tutte le frequenze vibrazionali sono ridotte o, al limite, rimangono invariate, ma nessuna frequenza cresce<sup>15</sup>;
- Il numero di gradi di libertà vibrazionali in una molecola non lineare composta da  $N$  atomi é  $3N - 6$  mentre per le molecole lineari é  $3N - 5$ . Per molecole non cicliche e non lineari con  $l$  legami il numero di DoF<sup>16</sup> di stretching sono  $n_S = l$  mentre quelli di bending sono  $n_B = 4l + n_{ext} - 3N$  con  $n_{ext}$  numero di atomi terminali, cioè aventi legame con un solo atomo;
- Il numero di gradi di libertà rotazionali per una molecola é 2 per una molecola lineare e 3 per una molecola non lineare.

Da quanto detto si può intuire che nel caso di piccole molecole è possibile dedurre il numero e i tipi di vibrazione osservando la simmetria e la composizione della molecola presa in esame. La situazione tuttavia si complica rapidamente al crescere del numero di atomi.

Considerando i gradi di libertà vibrazionali é chiaro che anche molecole relativamente semplici come il Benzene  $C_6H_6$  siano complesse da analizzare.

---

<sup>14</sup>essendo  $E = h\nu$

<sup>15</sup>Questa é nota come Regola di Rayleigh

<sup>16</sup>Degrees of Freedom, gradi di libertà

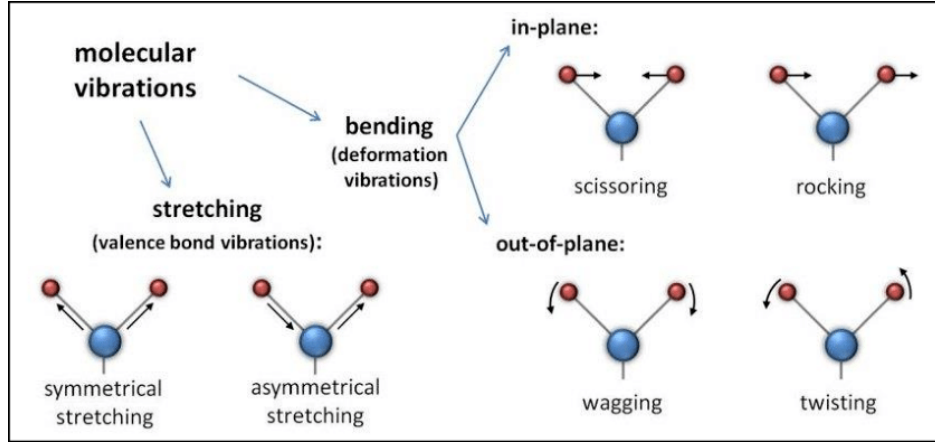


Figura 2.2: Esempi dei vari tipi di modi di vibrazione possibile

Vediamo ora una parte un po' più tecnica che permette di avere una visione più precisa su come vengono descritti dal punto di vista teorico i moti vibrazionali e rotazionali delle molecole. Considerando una molecola generica l'hamiltoniana in MQ ha la forma:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha,\beta}} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha,i}} \quad (2.2.5)$$

Che può essere riscritta in modo compatto come:

$$\mathcal{H} = T_{el} + T_{nucl} + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (2.2.6)$$

Ci sono quindi due termini cinetici, quello nucleare e quello elettronico, due termini di potenziale repulsivo tra elettroni e tra nuclei e un termine attrattivo tra nuclei ed elettroni.

Analizziamo il problema dinamico sfruttando l'approssimazione di Born-Oppenheimer<sup>17</sup>.

La funzione d'onda molecolare avrà quindi una forma del tipo:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_n(\vec{R}) \quad (2.2.7)$$

<sup>17</sup>anche nota come approssimazione adiabatica permette di separare nell'equazione di Schrödinger le variabili nucleari da quelle elettroniche considerando la funzione d'onda molecolare come prodotto di parte elettronica e parte nucleare: tipicamente infatti le frequenze caratteristiche dei moti elettronici sono dell'ordine di  $\omega_e = 10^{15} Hz$  mentre i moti vibrazionali nucleari sono dell'ordine dei  $\omega_{vib} = 10^{12} Hz$  e quelli rotazionali dell'ordine dei  $\omega_{rot} = 10^{10-9} Hz$ . Quindi gli elettroni "vedono" i nuclei come fissi, si può prima risolvere il problema elettronico e poi quello nucleare.

Un modo per risolvere questa hamiltoniana è separando il problema elettronico da quello nucleare. Considerando inizialmente solo la parte elettronica e risolvendo per nuclei "immobili" risulta:

$$\{T_e + V_{ee} + V_{ne}\} \Phi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^{(g)}(\vec{R}) \Phi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2.8)$$

con g set di numeri quantici relativi al problema elettronico. Una volta risolta questa parte il problema molecolare assume la forma<sup>18</sup>:

$$\mathcal{H}_n \Phi_n(\vec{R}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} + V_{eff}(R) \right\} \Phi_n(\vec{R}) = \Phi_n(\vec{R}) E^{g,\nu} \quad (2.2.9)$$

dove il potenziale efficace è dato da:

$$V_{eff} = V_{nn} + E_{el}^{(g)}(\vec{R}) \quad (2.2.10)$$

che tiene conto sia del termine di potenziale nucleare che degli autovalori del problema elettronico.

Consideriamo per semplicità (come fatto nella Sezione 2.1) una molecola biatomica e risolviamo più nel dettaglio la parte nucleare. A questo punto, se la massa della molecola è data da  $\mu$ , l'equazione 2.2.9 diventa:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_{eff}(R) \right\} \Phi_n(\vec{R}) = E^{g,\nu} \Phi_n(\vec{R}) \quad (2.2.11)$$

Si può osservare che quest'ultima equazione ha la forma di equazione dell'atomo di idrogeno, quindi si risolve in modo analogo separando la funzione d'onda in parte radiale e parte angolare, risulta dunque<sup>19</sup>:

$$\Phi_n(\vec{R}) = \mathcal{R}(R) \mathcal{Y}_{k,m_k}(\theta, \varphi) \quad (2.2.12)$$

Concentrandoci sulla componente della funzione d'onda dipendente dalla distanza interatomica e introducendo il cosiddetto termine centrifugo, si ottiene quindi l'equazione:

$$\left\{ T_R + V_{eff}(R) + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2} \right\} \mathcal{R}(R) = E \mathcal{R}(R) \quad (2.2.13)$$

---

<sup>18</sup>Qui non ci occuperemo nel dettaglio della soluzione in quanto i dettagli sui moti rotovibrazionali coinvolgono il problema nucleare. Per una trattazione più completa fare riferimento a un testo di introduzione alla struttura della materia come per esempio *Structure of Matter An Introductory Course with Problems and Solutions* di Attilio Rigamonti e Pietro Carretta

<sup>19</sup>Per un'analisi più completa dell'atomo di idrogeno fare riferimento a un qualsiasi testo di introduzione alla meccanica quantistica come per esempio *Introduction to quantum mechanics, second edition* di David J. Griffiths

In approssimazione di piccole oscillazioni attorno alla distanza di equilibrio  $R_{eq}$  è possibile sviluppare il potenziale efficace per Taylor. Indicando la differenza tra la distanza  $R$  interatomica ed  $R_{eq}$  con  $Q$  e fermandosi al second'ordine dello sviluppo l'equazione 2.2.13 diventa:

$$\left\{ T_R + V_{eff}(R_{eq}) + \frac{Q^2}{2} \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial R^2} \Big|_{R_{eq}} + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R_{eq}^2} \right\} \mathcal{R}(R) = E \mathcal{R}(R) \quad (2.2.14)$$

dove il termine al prim'ordine si annulla avendo il potenziale efficace derivata nulla in  $R_{eq}$ . Separando quindi parte vibrazionale e parte rotazionale si ottiene un'hamiltoniana dalla forma:

$$\mathcal{H}_{nucl} = \underbrace{T_R + V_{eff}(R_{eq}) + \frac{Q^2}{2} \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial Q^2} \Big|_{Q=0}}_{\mathcal{H}_\nu \text{ pte.vibrazionale}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R_{eq}^2}}_{\mathcal{H}_{rot} \text{ pte.rotazionale}} \quad (2.2.15)$$

Osservando quest'ultima scrittura si nota che la componente vibrazionale ha la forma di hamiltoniana di oscillatore armonico con costante elastica data da

$$k_{el} = \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial Q^2} \Big|_{Q=0} \quad (2.2.16)$$

Gli autovalori dell'energia saranno quindi dati da:

$$E_\nu = \hbar \omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{con} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k_{el}}{\mu}} \quad (2.2.17)$$

Gli autostati associati a questa hamiltoniana vibrazionale sono dipendenti dal numero quantico vibrazionale  $\nu$  e sono esprimibili, essendo questa un'hamiltoniana della forma oscillatore armonico, come polinomi di Hermite<sup>20</sup>, possono essere scritti quindi nella forma:

$$\mathcal{U}_\nu(Q) = H_\nu(Q) e^{-\frac{Q^2}{2}} \quad \text{con} \quad H_n(Q) = e^{\frac{Q^2}{2}} \left( Q - \frac{d}{dQ} \right)^n e^{-\frac{Q^2}{2}} \quad (2.2.18)$$

---

<sup>20</sup>Di nuovo fare riferimento alla risoluzione del problema dell'atomo di idrogeno in testi di meccanica quantistica per avere una risoluzione più dettagliata.



## 2.3 Descrizione quantistica dell'effetto Raman

Cerchiamo in questa sezione dapprima di vedere qualitativamente come lo scattering Raman può essere descritto con un approccio quantistico per poi sfruttare quanto visto nella sezione 2.2 al fine di risolvere il problema dell'intensità e di trovare le regole di selezione. Dalla Figura (2.3) si osserva che quando un fotone incidente viene assorbito dalla molecola esso provoca l'eccitazione di un elettrone molecolare che può dunque passare dallo stato vibrazionale in cui si trova ad uno stato metastabile o "virtuale". Dopo un tempo brevissimo avviene un diseccitamento e l'elettrone ritorna al ground state o ad uno stato stabile eccitato ed emettendo radiazione EM. In base a quali livelli sono coinvolti nell'assorbimento e nell'emissione si osservano fenomeni di diffusione differenti:

- *scattering Rayleigh* - Se il livello di partenza e quello di arrivo dopo l'emissione sono uguali, cioè se  $E_{in} = E_{fin}$ , il fotone riemesso è alla stessa frequenza di quello assorbito e si osserva una riga Rayleigh;
- *scattering Stokes* - Se l'elettrone assorbe luce e quando avviene l'emissione finisce in uno stato a energia maggiore rispetto a quella di partenza, dunque se  $E_{in} < E_{fin}$ , allora l'emissione contribuisce alla linea Stokes;
- *scattering Anti-Stokes* - Se lo stato elettronico di partenza è a energia maggiore dello stato elettronico di arrivo, quindi se  $E_{in} > E_{fin}$ , l'onda riemessa avrà frequenza maggiore rispetto a quella incidente e si osserverà la linea Anti-Stokes.

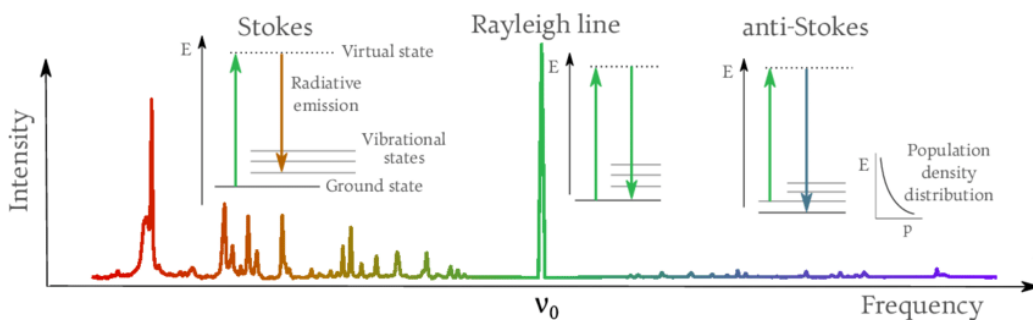


Figura 2.3: Uno spettro Raman molto semplificato a cui vengono affiancati i salti dei livelli corrispondenti

### 2.3.1 L'intensità delle righe Raman

Cerchiamo ora di risolvere il problema delle intensità dello spettro vedendolo dal punto di vista quantistico.

Intuitivamente si capisce che entrano in gioco le probabilità di occupazione degli stati: minore è l'energia di uno stato maggiore sarà la sua probabilità di occupazione. Quindi è chiaro che un evento di Scattering Raman Stokes sarà più probabile di una diffusione Anti-Stokes, cioè  $I_{Stokes} > I_{Anti-Stokes}$ . Facciamo però un ragionamento più rigoroso: in prima approssimazione le molecole hanno distanze interatomiche tali da poter considerare gli atomi che le compongono come distinguibili ed è quindi possibile analizzare la popolazione dei livelli vibrazionali utilizzando la statistica di Boltzmann<sup>21</sup>.

Sotto queste ipotesi la probabilità che preso un sistema composto da N particelle a una certa temperatura T la particella j-esima si trovi al livello energetico  $E_j$  è data da:

$$p_j(E_j, T) = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad \text{con } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad e \quad Z = \sum_{j=1}^N e^{-\beta E_j} \quad (2.3.1)$$

Indicando con  $N_{Stokes}$  il numero di particelle che contribuisce al fenomeno di Raman Stokes e con  $N_{Anti-Stokes}$  il numero che dà luogo alla linea Anti-Stokes, è possibile stimare il rapporto tra i contributi che sarà dato da:

$$\frac{N_{Stokes}}{N_{Anti-Stokes}} = e^{-h \frac{\nu_0 - \nu_1}{k_B T}} \quad (2.3.2)$$

Essendo  $\nu_0 < \nu_1$  c'è un numero maggiore di particelle che contribuisce alla linea Stokes. Si può quindi ricavare il rapporto tra le intensità: essendo  $\nu_I$  la frequenza della luce incidente e  $\nu_S$  la frequenza della luce scatterata:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\nu_I + \nu_S)^4}{(\nu_I - \nu_S)^4} e^{-\frac{h\nu_S}{k_B T}} \quad (2.3.3)$$

Si osserva che l'esponenziale compensa l'effetto classico di dipendenza dalla frequenza alla quarta

---

<sup>21</sup>Questo non vale per tutte le molecole, tuttavia rende più semplice il ragionamento successivo, limitandoci all'uso di una sola distribuzione per descrivere la popolazione dei livelli.

### 2.3.2 Regole di selezione

Una volta risolto il problema dell'intensità concentriamoci ora sulle regole di selezione che caratterizzano il fenomeno di scattering Raman. Queste regole permettono di spiegare la forma di uno spettro evidenziando quali sono i salti coinvolti durante un'analisi spettroscopica.

Partiamo dall'aspetto vibrazionale e prendiamo in considerazione l'elemento di matrice che accoppia lo stato iniziale e finale attraverso l'hamiltoniana perturbativa. In questo caso l'elemento che dà luogo all'interazione è il momento di dipolo elettrico indotto dal campo prodotto dalla sorgente luminosa che colpisce il nostro campione durante l'analisi spettroscopica<sup>22</sup>. Considerando per esempio due stati vibrazionali caratterizzati dalle frequenze  $\nu_i$  e  $\nu_f$  vale:

$$\langle \nu_f | \mu_{d,ind} | \nu_i \rangle = \int U_{\nu_f}^* \vec{\mu}_{d,ind} U_{\nu_i} d\vec{r} = \vec{E}_0 \int U_{\nu_f}^* \tilde{\alpha} U_{\nu_i} d\vec{r} \quad (2.3.4)$$

Con  $U_{\nu_f}$  e  $U_{\nu_i}$  autostati dei modi normali di vibrazione<sup>23</sup>. Per piccole oscillazioni è possibile espandere in serie di Taylor la polarizzabilità ottenendo una forma simile all'equazione 2.1.3:

$$\tilde{\alpha} \simeq \tilde{\alpha}(0) + Q \left. \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q} \right|_{Q=0} + \dots \quad (2.3.5)$$

Sostituendo nella equazione 2.3.4 il risultato è:

$$\langle \nu_f | \mu_{d,ind} | \nu_i \rangle = \vec{E}_0 \left\{ \int U_{\nu_f}^* \tilde{\alpha}(0) U_{\nu_i} dQ + \int U_{\nu_f}^* Q \left. \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q} \right|_{Q=0} U_{\nu_i} dQ \right\} \quad (2.3.6)$$

che si può riscrivere come:

$$\langle \nu_f | \mu_{d,ind} | \nu_i \rangle = \vec{E}_0 \left\{ \tilde{\alpha}(0) \int U_{\nu_f}^* U_{\nu_i} dQ + \left. \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q} \right|_{Q=0} \int U_{\nu_f}^* Q U_{\nu_i} dQ \right\} \quad (2.3.7)$$

Ma  $U_{\nu_f}$  e  $U_{\nu_i}$  sono ortonormali, di conseguenza il primo integrale dell'equazione si annulla.

---

<sup>22</sup>Si ricorda infatti che per la regola d'oro di Fermi la probabilità di transizione tra uno stato iniziale  $|i\rangle$  e uno stato finale  $|f\rangle$  nell'unità di tempo a seguito di un'interazione descritta dall'hamiltoniano di perturbazione  $\mathcal{H}$  è data da:

$$R_{|i\rangle \rightarrow |f\rangle} = \frac{\pi}{\hbar^2} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{fi})$$

<sup>23</sup>Guardare la Sezione 2.2 per vedere come si è arrivati a definire questi stati, in particolare essi sono descritti dall'equazione 2.2.18

Nel secondo integrale abbiamo invece il termine lineare in  $Q$  che è dispari, di conseguenza, vorremmo avere anche  $U_{\nu_i} * U_{\nu_f}$  dispari. Essendo la parità delle funzioni di Hermite determinata dalla parità dell'indice  $\nu$  i salti interessanti per la spettroscopia Raman sono quindi  $\nu_i \text{ pari} \rightarrow \nu_f \text{ dispari}$  oppure  $\nu_i \text{ dispari} \rightarrow \nu_f \text{ pari}$ . Le regole di selezione per la spettroscopia Raman vibrazionale sono di conseguenza date da:<sup>24</sup>

$$I) \quad \left. \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q} \right|_{Q=0} \neq 0 \quad e \quad II) \quad \Delta\nu = \pm 1 \quad (2.3.8)$$

Essendo le funzioni d'onda ricavate nella sezione 2.2 polinomi di Hermite armonici si osserva che sono possibili solo salti tra livelli adiacenti che sono però equispaziati. Lo spettro Raman vibrazionale dovrebbe quindi essere caratterizzato da una sola linea per tutte le transizioni caratterizzate dallo stesso elemento di matrice. In realtà le cose sono più complicate di così: non fermandoci al second'ordine dell'espansione durante lo sviluppo del potenziale efficace si avrebbe una forma tipo:

$$V_{eff} \approx V_{eff}(0) + \frac{Q^2}{2} \left. \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial Q^2} \right|_{Q=0} + aQ^3 + bQ^4 + \dots \quad (2.3.9)$$

Questo porta all'apparizione di aspetti anarmonici di ordini superiori. Si possono quindi osservare linee Raman tipo  $\nu_0 \pm 2\nu_{vib}$ ,  $\nu_0 \pm 3\nu_{vib}$  etc.etc.

Essendo  $\tilde{\alpha} \propto r^3$  con  $r$  raggio della molecola si potrebbe pensare dalla condizione (I) descritta nell'equazione 2.3.8 che non sia possibile vedere spettro Raman senza che ci sia una variazione nel volume della molecola.

In realtà questo non accade e la ragione è che, oltre all'aspetto vibrazionale, occorre tenere conto dei moti rotazionali delle molecole. Senza entrare troppo nei dettagli dalle rotazioni molecolari deriva una ulteriore regola di selezione<sup>25</sup>:

$$\Delta J = \pm 2 \quad (2.3.10)$$

Dove  $J$  è il momento angolare associato all'elettrone preso in considerazione durante la transizione.

Mettendo assieme queste regole di selezione si arriva a delineare uno spettro rotovibrazionale che ha una forma come quello nella Figura 2.4

<sup>24</sup>Per una analisi più generale sulle regole di selezione, non limitata al caso della spettroscopia Raman si rimanda alla lettura di alcuni testi di introduzione alla struttura della materia come *Structure of Matter, An Introductory Course with Problems and Solutions* di Attilio Rigamonti e Pietro Carretta

<sup>25</sup>Per approfondire ulteriormente il discorso sui moti rotazionali e le loro conseguenze nello spettro Raman si fa riferimento all'Appendice A

## Vibration-rotation Raman spectrum

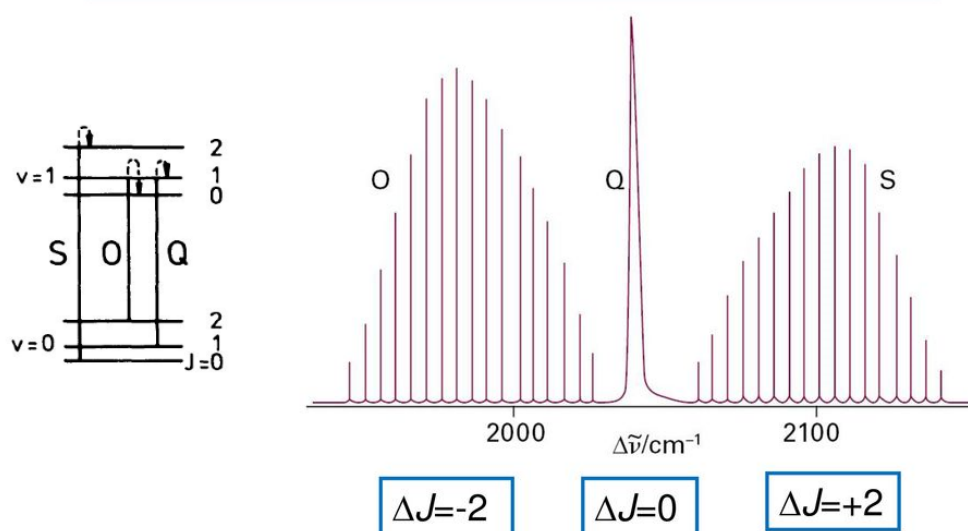


Figura 2.4: Esempio di spettro rotovibrazionale, sono presenti due branche corrispondenti a salti rotazionali di  $\Delta J = -2$  (la cosiddetta branca O) e di  $\Delta J = +2$  (la branca S)

## 2.4 La sezione d'urto dello scattering Raman

Prima di passare a descrivere la spettroscopia Raman, vedendo quindi le applicazioni sperimentali di quanto descritto fino ad ora, occorre dedicare un piccolo capitolo ad un elemento molto importante quando si parla di fenomeni di scattering, ovvero la sezione d'urto. Consideriamo la sezione d'urto differenziale

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \quad (2.4.1)$$

che mi descrive la frazione di fotoni che diffondono in modo anelastico per la frazione di angolo solido  $d\Omega$  con frequenza compresa tra  $\omega_S + d\omega_S$ . Prendendo in considerazione un campione di volume  $V$ , caratterizzato da indice di rifrazione  $n_I$  per la luce incidente e  $n_S$  per la luce diffusa si osserva che vale<sup>26</sup>:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \propto \frac{\omega_I \omega_S^3 V}{(4\pi)^2 c^4} \frac{n_S}{n_I} \alpha(\omega) \quad (2.4.2)$$

Dove  $\alpha(\omega)$  contiene la dipendenza delle transizioni di dipolo tra gli stati  $p$  resi in considerazione.

Più che l'equazione in se ciò che va notato è il valore tipico della sezione d'urto. In genere l'ordine di grandezza di  $\alpha(\omega)$  è  $10^{-42} [Cm^2 V^{-1}]$  mentre l'ordine di grandezza della sezione d'urto è  $\sigma \propto 10^{-35} [m^2 sr^{-1} num_{mol}^{-1}]$

Risulta quindi chiaro, e lo rivedremo anche più avanti, che uno dei problemi delle spettroscopie basate sull'effetto Raman è tendenzialmente quello della bassa sezione d'urto rispetto ad altri fenomeni di interazione luce-materia che vengono coinvolti. Essendo quindi la sezione d'urto legata all'intensità dalla legge  $I = \sigma JN$  con  $J$  irradianza dell'eccitazione in  $[Wm^{-2}]$  e  $N$  numero di molecole irradiate si può intuire che la Raman è in genere meno intensa rispetto ad altri tipi di spettroscopia.

---

<sup>26</sup>Per capire meglio come si è arrivati all'equazione ed il suo significato si fa riferimento al capitolo 6 del testo *Optical techniques for solid-state materials characterization*. di R.P. Prasankumar e A.J. Taylor

### 3 La spettroscopia Raman

Nel capitolo precedente abbiamo visto brevemente quali sono le ragioni fisiche che permettono di spiegare il fenomeno di scattering Raman e giustificare la forma di uno spettro Raman standard. Concentriamoci ora sull'applicazione di quanto visto fino ad ora, ovvero sulla spettroscopia Raman.

Una cosa importante da far notare é che in genere quando si parla di spettroscopia Raman ci si riferisce a un'ampia classe di tecniche analitiche che sfruttano l'omonimo effetto. É possibile per esempio avere effetto Raman stimolato per aumentare l'intensità dello spettro oppure combinare la microscopia ottica con la Raman per poter analizzare campioni più piccoli. In seguito ci soffermeremo sugli aspetti sperimentali e sulle caratteristiche della Micro-Raman ( $\mu$ -Raman) e della Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)<sup>27</sup>, che sono le tecniche Raman utilizzate nell'analisi degli inchiostri di Lucio Fontana che verrà presentata nella Sezione 5.

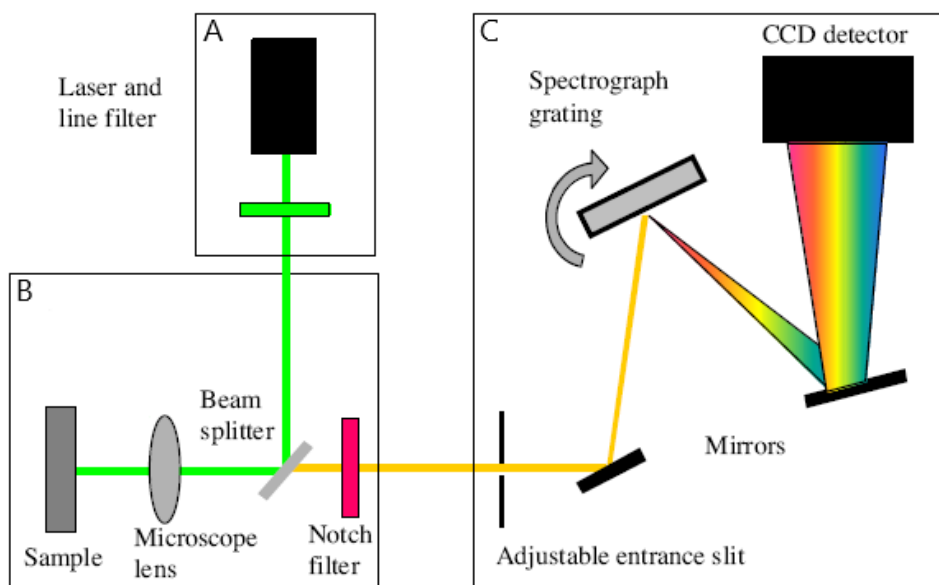


Figura 3.1: Immagine che schematizza un apparato di misura  $\mu$ -Raman

<sup>27</sup>Per approfondire nel dettaglio altre tipologie di tecniche sperimentali che sfruttano l'effetto Raman si rimanda a testi specialistici o all'articolo *Raman spectroscopy: Techniques and applications in the life sciences* pubblicato nel journal 'Advances in Optics and Photonics' da D. W. Shipp, F. Sinjab e I. Nottingher

### 3.1 Apparato Sperimentale

In questa sezione vedremo quali sono gli elementi che tendenzialmente compaiono in un apparato di misura  $\mu$ -Raman, partendo dallo schema presentato nella Figura 3.1 e cercando di descrivere gli elementi che caratterizzano la catena di misurazione<sup>28</sup>.

#### Sorgente di emissione radiativa

Nei primi anni di sviluppo della tecnica, la sorgente luminosa costituiva un ostacolo importante: riuscire ad ottenere un raggio sufficientemente collimato e ad alta potenza non era infatti banale. Una delle scelte possibili era la lampada a vapori di Mercurio che per esempio emetteva a  $435.8\text{ nm}$  e a  $404.7\text{ nm}$ .

Oggi vengono usate sorgenti laser con righe di emissione che vanno nel range spettrale dagli UV ai NIRE con potenze dell'ordine dei  $mW$ . Tra i laser a gas più noti si osserva quello a ioni Krypton che emette, in base a come eccitato, linee discrete nel range di lunghezza d'onda tra i  $476\text{ nm}$  e i  $752\text{ nm}$ . Altri tipi di laser comuni sono quelli a ioni Argon che emettono tra i  $458\text{ nm}$  e i  $542\text{ nm}$  oppure il laser a Elio-Neon ( $633\text{ nm}$ ) o ad Elio-Cadmio ( $325\text{ nm}$  e  $442\text{ nm}$ ). Quando si lavora nell'infrarosso una scelta possibile è utilizzare il laser Nd:YAG<sup>29</sup>.

Essendo l'intensità di scattering proporzionale alla quarta potenza della frequenza  $I \propto \nu^4$  si cerca in generale di usare la maggior frequenza possibile tenendo a mente le problematiche legate ad una frequenza eccessivamente alta come l'aumento anche dello scattering elastico o il possibile danno al campione a causa dell'assorbimento della luce emessa dalla sorgente luminosa.

#### Componenti ottici per la trasmissione

Specchi di vario tipo possono essere sfruttati per indirizzare, collimare e guidare il fascio laser verso il campione e successivamente al monocromatore. Si possono sfruttare lenti microscopiche o fibre ottiche in base alle necessità di focalizzazione e di trasporto della sorgente.

Inoltre altro fattore di cui tenere conto è il tipo di geometria dello studio

---

<sup>28</sup>Nel corso di questa sezione ci saranno alcune informazioni dettagliate riguardanti la strumentazione. Queste nozioni sono state prese principalmente dai testi indicati come [9] e [12] nei riferimenti bibliografici

<sup>29</sup>Il laser a granato di ittrio e alluminio drogato con neodimio. Come vedremo più avanti sarà questo il dispositivo utilizzato per lo studio degli inchiostri di Fontana preso in esame.



che si andrà a fare. Le scelte più comuni in questo senso sono: la geometria a 90 gradi, in cui la luce laser sorgente e quella raccolta sono disposte una ortogonalmente all'altra oppure la geometria a 180 gradi, anche detta backscattering mode dove questi due assi sono coincidenti<sup>30</sup>.

## Obiettivi e campioni

L'utilizzo di un microscopio é la peculiarità della  $\mu$ -Raman, quindi una parte essenziale dell'apparato é la scelta dell'obiettivo. Cambiando l'obiettivo si hanno differenti distanze di lavoro e dimensioni dell'area che si analizza. I quattro casi più comuni sono:

- *10x* - caratterizzato da una distanza di lavoro  $d \approx 1 \text{ cm}$  ed un'area nel range  $100\mu\text{m}^2 \div 50\mu\text{m}^2$ ;
- *50x a distanza lunga* - dove il campione é posto a circa  $1 \text{ cm}$  dalla lente e la superficie é dell'ordine dei  $4 \div 5\mu\text{m}^2$ ;
- *50x a distanza corta* - con  $d \approx 200\mu\text{m}$  e area di analisi  $4 \div 5\mu\text{m}^2$ ;
- *100x* - con cui si osservano aree delle dimensioni del singolo  $\mu\text{m}^2$  a distanza  $100\mu\text{m}$ ;

Occorre precisare che lavorare con ottiche diverse porta con se problematiche differenti: lavorando per esempio in *100x* occorre prestare maggior attenzione a non danneggiare il campione, in quanto la potenza del laser é concentrata su una zona più piccola dell'oggetto preso in analisi.

Dopo aver colpito il campione la luce viene diffusa e raccolta da elementi ottici che la indirizzano in base alla geometria di lavoro. Talvolta il campione e l'apparato non sono fisicamente nello stesso luogo: le fibre ottiche possono infatti trasportare la radiazione dalla sorgente al campione e poi raccogliere la luce diffusa e trasportarla di nuovo dove si trova lo spettrometro<sup>31</sup>.

## Filtro Notch

In molti casi un esperimento Raman necessita dei filtri ottici posti prima o dopo al campione in base allo scopo. Dei filtri passabanda possono essere posti prima dell'oggetto studiato per evitare che eventuali emissioni laser a frequenza diversa da quella voluta colpiscano il materiale analizzato.

---

<sup>30</sup>la geometria di lavoro é un fattore importante nel momento in cui si vanno ad analizzare campioni con simmetrie particolari come i cristalli.

<sup>31</sup>Facendo riferimento alla figura 3.1 si potrebbero per esempio tenere in laboratorio la parte (A) e (C) mentre la parte (B) potrebbe trovarsi nel luogo dove si trova il campione

L'elemento più importante in questa categoria è il filtro Notch: un filtro elimina banda (o a banda non passante) che raccoglie la radiazione diffusa dal campione ed ha lo scopo di tagliare il segnale in un dato intervallo di frequenza, in modo da semplificare l'analisi eliminando la parte non di interesse. Tipicamente vengono rimosse le frequenze Rayleigh in modo da avere un segnale più pulito;

## Lo spettrometro

Prima di essere rivelata la luce viene separata in frequenza nelle sue componenti. Il sistema più comune per compiere questo processo negli esperimenti di scattering Raman è lo spettrometro. Esso è composto da una serie di specchi ed elementi dispersivi, come reticoli di diffrazione che terminano con un rivelatore. In generale si lavora con spettrometri composti da due oppure tre stadi, cioè contenenti due o tre elementi dispersivi, in base alla precisione che si vuole raggiungere<sup>32</sup>: con un doppio stadio si può arrivare ad una risoluzione dell'ordine delle decine di  $cm^{-1}$  mentre con un triplo stadio<sup>33</sup> si arriva a risoluzioni intorno alle frazioni di  $cm^{-1}$ .

Per quanto riguarda i detector in genere sono due le tipologie più comuni nella spettroscopia Raman: i fotomoltiplicatori e le CCD (Charge-Couple-Devices).

Il fotomoltiplicatore in genere è costituito da un tubo contenente un fotocatodo ricoperto da una superficie emissiva, che libera elettroni nel momento in cui viene colpita da fotoni. Gli elettroni liberati vengono poi moltiplicati da una catena di dinodi, una serie di elettrodi che sono posti ad una differenza di potenziale crescente. Questi dinodi avviano un processo a cascata che porta ad aumentare fino ad un fattore  $10^6$  l'intensità del segnale.

I detector a CCD sono in un certo senso simili ai PMT ma la raccolta del segnale è multicanale. Esse sono caratterizzate da un 2D-array di pixels composti tipicamente da silicio dopato. La dimensione del pixel è dell'ordine del centinaio di  $\mu m^2$  ( $10\mu m \times 10\mu m$ ) e questa grandezza, insieme alle caratteristiche degli elementi dispersivi, identifica la risoluzione finale dello strumento. Quando un fotone impatta su un pixel ed ha energia maggiore rispetto al gap della banda del silicio si genera un segnale proporzionale all'intensità della luce incidente.

In dispositivi moderni i detector CCD hanno completamente soppiantato i

---

<sup>32</sup>Da notare che in realtà la precisione non dipende esclusivamente dal numero di elementi dispersivi ma anche da come sono fatte queste componenti e soprattutto da qual è la precisione del detector posto al termine dello spettrometro

<sup>33</sup>di questo tipo è lo spettrometro utilizzato nello studio degli inchiostri che viene discusso nella Sezione 5

PMT in quanto i vantaggi sono molteplici: essendo matrici piane è possibile raccogliere lo spettro con una sola misura, inoltre la loro efficienza è dell'ordine del 70%÷90% contro il 25% dei PMT, infine il range spettrale delle CCD è piuttosto ampio, permettendo di costruire sistemi in grado di raccogliere l'intero range in frequenza di interesse in un esperimento.

### 3.2 Vantaggi e svantaggi della spettroscopia Raman

Cerchiamo ora di vedere quali sono i pro e i contro dell'uso della spettroscopia Raman confrontandola con altre spettroscopie che lavorano a frequenze simili come la IR-spectroscopy o la spettroscopia a fluorescenza dove non vengono coinvolti livelli virtuali.

Questo mostrerà, tra le altre cose, il perchè questa tecnica sta ricevendo un sempre maggiore interesse nei laboratori in moltissimi ambiti. Questa metodologia:

- *È non distruttiva* - Il campione Raman non viene danneggiato a seguito dell'analisi di conseguenza è possibile effettuare altre procedure di indagine. Inoltre si apre in questo modo la possibilità di applicare l'analisi Raman in alcuni ambiti come in analisi in-vivo di microorganismi in ambito biologico;
- *Non avviene contatto* - Con spettroscopia Raman non solo il campione non viene distrutto ma non avviene neanche contaminazione e non occorre un contatto diretto, in alcuni casi, tra lo strumento e l'oggetto studiato. Questo permette di analizzare in modo abbastanza semplice materiale molto fragile, come per esempio reperti storici, oppure sostanze pericolose: è possibile infatti utilizzare strati protettivi di composizione nota tra l'apparato e il campione e poi, tramite software, ricostruire lo spettro originale;
- *Non occorre preparazione a priori* - Non è necessaria alcuna lavorazione di tipo fisico o chimico del campione che, ipoteticamente, può essere analizzato direttamente. Questo permette di applicare questa metodologia di analisi a un ampio range di sostanze rendendola molto versatile: è possibile l'analisi di liquidi, solidi trasparenti e gas ed il campione può essere polveroso o in forma di cristallo, gel o in forma di sottili fogli;
- *Ha un elevata sensibilità* - La risoluzione spaziale in base allo strumento, può arrivare fino all'ordine dei micrometri: è infatti possibile utilizzare questa tecnica in combinazione con la microscopia permet-

tendo di ottenere un segnale definito anche da piccoli frammenti di campione<sup>34</sup>;

- *È rapida* - Uno spettro Raman di qualità può essere acquisito, in base allo strumento, in un tempo dell'ordine dei secondi mentre tipicamente per analisi chimiche occorrono minuti se non ore per la presa dati. Si possono effettuare quindi monitoraggi di composizione chimica quasi in tempo reale;
- *Permette l'analisi di soluzioni acquose* - Essendo l'acqua un elemento che diffonde pochissimo Raman (è quindi "Raman trasparente") non interferisce in modo rilevante nell'analisi della soluzione. Questo è uno dei più grandi vantaggi rispetto alla spettroscopia a infrarosso;
- *Si possono effettuare analisi in remoto* - Utilizzando in modo opportuno delle fibre ottiche è possibile trasmettere la luce laser usata per l'analisi e trasportare il segnale Raman per lunghe distanze, permettendo l'analisi di campioni senza spostarli;

Questo elenco di vantaggi della spettroscopia Raman è abbastanza generale, ma non sempre descrive la realtà dei fatti. Se è vero per esempio che l'analisi Raman è rapida è anche vero che talvolta non lo è abbastanza per gli scopi dell'esperimento. Facendo un altro esempio si osserva che nonostante non sia necessaria alcuna preparazione del campione non di rado capita che il campione venga in qualche modo modificato nelle dimensioni per adattarsi allo strumento.

Quello che emerge comunque è che la spettroscopia Raman risulta piuttosto versatile e permette, al patto di avere la strumentazione adeguata, di effettuare analisi di ogni tipologia. Questa tecnica ha però, ovviamente, anche alcuni punti critici come:

- *Bassa sezione d'urto* - Rispetto ad altri processi ottici lo scattering Raman è meno probabile, di conseguenza possono esserci problemi. C'è per esempio il rischio che si attivino processi di fluorescenza che hanno un rapporto di intensità di circa un fotone Raman ogni  $10^5 \div 10^9$ . Inoltre la porzione di fotoni che viene emessa in modo non-elastico dando luogo a Raman è molto inferiore rispetto alla porzione di fotoni che da luogo ad effetto Rayleigh.

Esistono però dei modi per controllare la fluorescenze o per aumentare

---

<sup>34</sup>Quanto detto in realtà non vale per tutti i materiali: e occorre tenere a mente che ogni materiale ha un'efficienza Raman differente e che questo influenza molto la sensibilità della misura effettuata

l'intensità Raman per esempio utilizzando la SERS (Surface Enhanced Raman Scattering);

- *Problemi di distruttività* - Abbiamo detto che la Raman non è distruttiva ma questo non è sempre vero: occorre prestare attenzione alla lunghezza d'onda e/o all'intensità del laser usato per il campionamento (soprattutto se si esaminano materiali di cui non si sa nulla). Può succedere infatti che avvenga un eccessivo assorbimento luminoso che porta alla degradazione del materiale;
- *Alto costo della strumentazione* - Rispetto ad altre spettroscopie, come la IR-spectroscopy, l'apparato sperimentale è più complesso e costoso, soprattutto quando si parla di misurazioni non in loco mediante l'uso di fibre ottiche.

Per quanto detto fin qui è chiaro che la spettroscopia Raman può trovare utile impiego in molte discipline e rispondere a differenti quesiti di natura scientifica e/o industriale, oltre alla già citata area dei BBCC<sup>35</sup>.

È possibile impiegare la Raman in rami che spaziano dalle scienze dei materiali alla medicina ed alla chimica; dalla geologia, alle scienze forensi e all'industria alimentare. Questa tecnica di analisi apre quindi alla possibilità di lavorare in ambiti multidisciplinari che necessitano quindi il confronto con altri campi della conoscenza portando alla collaborazione tra individui che hanno percorsi di studio differenti.

---

<sup>35</sup>l'acronimo sta per beni culturali

## 4 Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

Avendo concluso il discorso inerente alla  $\mu$ -Raman prima di passare all'analisi degli inchiostri é necessario introdurre brevemente la seconda tipologia di analisi Raman che verrà approfondita: SERS. Semplicemente dal nome si può intuire che questa tecnica di analisi fornisce a grandi linee le stesse informazioni della spettroscopia Raman spontanea ma con un segnale amplificato da qualche effetto.

La prima osservazione di questo fenomeno avvenne nel 1974<sup>36</sup>, quando si osservò lo spettro di piridina<sup>37</sup> posta su un film ruvido di molecole di argento. Si dovrà attendere però fino al 1977 per comprendere che il fenomeno osservato non era uno spettro Raman comune ma che venivano coinvolti fenomeni fisici particolari che permettevano di accrescere l'efficienza dello scattering Raman di diversi ordini di grandezza<sup>38</sup>.

Cerchiamo in questo capitolo di dare un quadro generale delle ragioni fisiche che sono dietro a questa amplificazione di segnale, per poi vedere le principali differenze a livello applicativo della SERS rispetto ad altre tecniche di spettroscopia Raman. In realtà il preciso meccanismo che porta all'effetto di crescita in intensità del segnale é ancora oggetto di controversia in letteratura. I processi che sono stati individuati come responsabili dell'effetto sono principalmente due: il primo é un effetto elettromagnetico ipotizzato per la prima volta da Jeanmaire e Van Duyne, due studenti della Northwestern University (USA), la cui spiegazione si basa sul concetto di plasmoni superficiali mentre il secondo é un fenomeno chimico proposto da Albrecht e Creighton fondato sull'idea di trasferimento di carica nelle molecole adsorbite.

Sperimentalmente é complesso separare i due processi di conseguenza comprendere quale delle due sia la migliore spiegazione non é banale<sup>39</sup>. É certo che applicativamente un fattore importante nella scelta del metallo da utilizzare come amplificatore durante la SERS é la frequenza di risonanza plasmonica, corroborando la prima ipotesi. Cerchiamo dunque di vedere più nel dettaglio, partendo dal concetto di plasmone superficiale, la teoria elettromagnetica che permette di giustificare l'amplificazione in intensità ottenuta con la SERS.

---

<sup>36</sup>Si faccia riferimento all'articolo "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Recent Advancement of Raman Spectroscopy" di Ujjal Kumar Sur, 2010

<sup>37</sup>un composto aromatico con formula bruta  $C_5H_5N$  utilizzata molto come solvente mischiata con acqua ed esano

<sup>38</sup>Inizialmente si riuscivano a raggiungere incrementi dell'intensità dell'ordine dei  $10^{5\div 6}$  ma oggi si può raggiungere un'amplificazione del fenomeno di un fattore  $10^{14\div 15}$

<sup>39</sup>ad oggi si stima che entrambi i fenomeni contribuiscano all'amplificazione ma con pesi differenti: un fattore  $10^{10\div 11}$  é dato dal contributo EM mentre un fattore  $10^{3\div 4}$  dipende da effetti chimici di superficie

## 4.1 La fisica della SERS

Assumiamo che un solido metallico sia caratterizzato da un insieme di ioni positivi fissi attorno a cui si muove un 'mare' elettronico; prendiamo quindi in considerazione le premesse del modello di Drude. Nonostante nel complesso il metallo risulti neutro andando ad analizzare il moto collettivo delle cariche a scale nanometriche si osserva che lo spostamento degli elettroni porta ad una variazione locale della densità di carica.

Immaginiamo di avere una situazione simile a quella descritta nella parte a) della Figura 4.1 dove si ha una densità di carica che porta ad una separazione delle cariche. Semplifichiamo ulteriormente la descrizione prendendo in considerazione una porzione di forma rettangolare come si osserva nel punto b) della stessa immagine. In questa condizione ad ogni estremità si forma una densità di carica

$$\sigma = nex \quad (4.1.1)$$

dove  $n$  è il numero di elettroni per unità di superficie; e la carica elettronica ed  $x$  la distanza che separa gli estremi del nostro 'condensatore piano'. Si viene quindi a creare un campo elettrico che tende a ricombinare le cariche dato dalla legge di Gauss

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{nex}{\epsilon} \quad (4.1.2)$$

Si genera dunque una forza data dalla legge di Lorentz  $F = -eE$  e gli elettroni si muoveranno in accordo con l'equazione differenziale data da

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{ne^2x}{\epsilon} \quad \text{con } m_e \text{ massa elettronica} \quad (4.1.3)$$

Risolvendo la 4.1.3 si ricava

$$x \propto \cos(\omega_p t) \quad \text{con } \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon}} \quad (4.1.4)$$

Quindi gli elettroni all'interno di un metallo oscillano ad una frequenza detta frequenza di plasma. Questa eccitazione collettiva associata ai moti elettronici è in realtà quantizzata ed i plasmoni (plasma-oscillation) sono proprio questo insieme di "onde di plasma"<sup>40</sup>.

Quando questo fenomeno avviene a livello superficiale di un metallo, nel caso in cui per esempio si stiano considerando oggetti nanometrici composti solo da poche molecole metalliche, queste quasi-particelle prendono il nome di plasmoni superficiali o Localized Surface Plasmons (LSP).

---

<sup>40</sup>Si ricorda che per plasma si intende in generale un gas ionizzato, composto da ioni positivi ed elettroni, che risulta complessivamente neutro

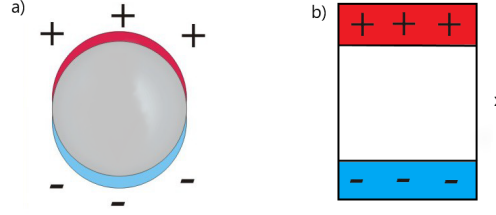


Figura 4.1: Rappresentazione della separazione di carica in una porzione nanometrica di un metallo

In questi casi uno dei fenomeni che permette di arrivare alla condizione descritta dalla Figura 4.1 é per esempio un'onda EM esterna che impatta con le molecole.

Prima di proseguire il discorso sui plasmoni può essere utile soffermarsi per trattare brevemente il comportamento della costante dielettrica dei metalli. Vi é infatti una correlazione tra quelle che sono le proprietà ottiche degli elettroni liberi dei metalli e la loro dinamica nel momento in cui vengono sottoposti a campi EM esterni. Entrambe queste caratteristiche sono in qualche modo connesse, come vedremo a breve, alla costante dielettrica.

Mantenendoci all'interno del modello di Drude, la  $\epsilon$  di un materiale metallico posto in un campo EM é in realtà dipendente dalla frequenza della radiazione incidente secondo la legge:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} \right) \quad (4.1.5)$$

Esaminiamo i vari termini presenti nell'equazione:

- $\epsilon_{\infty}$  é la cosiddetta costante dielettrica di background che tiene conto del contributo positivo da parte degli ioni degli atomi metallici;
- $\omega_p$  é la frequenza di plasma ricavata nell'equazione 4.1.4;
- $\gamma_0$  é un termine di smorzamento che tiene conto delle collisioni che avvengono all'interno delle molecole metalliche tra elettroni e ioni.

La peculiarità di questa equazione é che mette in luce come la costante dielettrica dei metalli sia un valore complesso. Separando la parte reale da quella immaginaria ottiene:

$$Re(\epsilon(\omega)) = \epsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \right) \quad Im(\epsilon(\omega)) = \frac{\epsilon_{\infty}\gamma_0\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \quad (4.1.6)$$



Per molti metalli presi in considerazione per la SERS la frequenza di plasma é nel range degli UV<sup>41</sup> mentre le frequenze di lavoro sono tipicamente nel visibile. Inoltre si osserva che a temperatura ambiente il fattore di smorzamento  $\gamma_0$  é trascurabile rispetto alla frequenza, ne consegue che é possibile riscrivere le equazioni 4.1.6:

$$Re(\epsilon(\omega)) \approx \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \quad Im(\epsilon(\omega)) \approx \frac{\epsilon_\infty \gamma_0 \omega_p^2}{\omega^3} \quad (4.1.7)$$

Osservando la Figura 4.2 si evidenzia che  $Re(\epsilon)$  assume piccoli valori nel range degli UV mentre diventa progressivamente sempre più negativa spostandosi verso la luce visibile e gli IR. Questo comportamento ottico tipicamente metallico é dato proprio dalla risposta degli elettroni liberi. Un esempio degli effetti di ciò é che l'indice di rifrazione per la luce visibile nei metalli é inferiore ad uno o quasi nullo, mentre per altri tipi di materiali esso é tendenzialmente più grande<sup>42</sup>.

Cerchiamo a questo punto di capire brevemente come queste proprietà possano essere legate alla presenza di plasmoni superficiali. Per farlo consideriamo un caso semplice: prendiamo una piccola sfera metallica immersa in un'onda EM monocromatica con  $\lambda \gg r$  raggio della sfera.

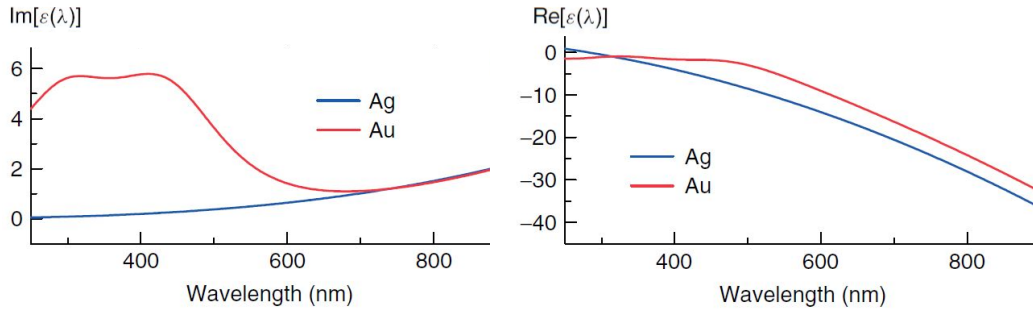


Figura 4.2: Comportamento della parte reale e immaginaria della 'costante' dielettrica di due metalli spesso utilizzati nella produzione di substrati per la SERS, l'argento (Ag) e l'oro (Au), nello spettro visibile.

<sup>41</sup>si prendano in considerazione per esempio quella dell'oro (Au)  $\omega_p = 13.810^{15} \text{ Hz}$ , dell'argento (Ag)  $\omega_p = 14.010^{15} \text{ Hz}$  e del rame (Cu)  $\omega_p = 13.410^{15} \text{ Hz}$ . Le misure fanno riferimento ad tabella reperibile al link [https://www.researchgate.net/figure/Plasma-frequency-of-standard-metals\\_tbl1\\_330762115](https://www.researchgate.net/figure/Plasma-frequency-of-standard-metals_tbl1_330762115)

<sup>42</sup>Affrontare nel dettaglio questi aspetti é particolarmente complesso e non interessante in questa sede, si faccia riferimento all'Appendice F del testo *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects* di Eric Le Ru e Pablo Etchegoin, 2009

Risolvendo il problema in approssimazione elettrostatica<sup>43</sup> esso equivale al problema di una sfera immersa in un mezzo con costante dielettrica  $\epsilon_M$  e in un campo elettrico  $E_0$ . All'interno della sfera il campo elettrico risulta quindi<sup>44</sup>:

$$E_{in} = \frac{3\epsilon_M}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_M} E_0 \quad (4.1.8)$$

Prendendo in considerazione il denominatore si osserva che esso si annulla quando  $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_M$ . Questa condizione è molto rara per materiali standard dove tendenzialmente  $\epsilon \sim 1 \div 10$  ma per i metalli in condizione di basso assorbimento<sup>45</sup> potrebbe esserci nello spettro visibile un punto dove questa condizione è soddisfatta essendo in genere il valore della  $\epsilon$  negativo<sup>46</sup>.

La risposta ottica a questa particolare frequenza  $\omega_R$  è molto intensa ed avviene quindi un fenomeno di risonanza caratterizzato da un elevato indice di assorbimento del materiale. È interessante fare qualche osservazione di carattere più pratico prima di passare al calcolo dell'incremento in intensità del segnale:

- A determinare la larghezza della zona di risonanza non è solo la parte reale della funzione dielettrica del metallo ma anche la sua parte immaginaria. Inoltre è possibile, in base a quanto detto prima, capire che un buon materiale per la SERS deve avere  $-20 < Re(\epsilon) < -1$  ed  $Im(\epsilon) \sim 0$  nel range visibile;
- Quanto visto fino ad ora è un esempio semplice. In realtà un elemento fondamentale per comprendere le condizioni di risonanza plasmonica di un metallo è geometria dell'oggetto.
- La forma del picco di risonanza è legata alle dimensioni dell'oggetto preso in considerazione: lo spettro presenta in genere un picco di risonanza fintanto che  $d_{part} \ll \lambda_{inc}$ . Al crescere delle dimensioni il campo all'interno della particella non è uniforme ed appaiono effetti di ritardo di fase che danno luogo a risonanze multiple dunque a un maggior numero di picchi di estinzione.

---

<sup>43</sup>nota anche come approssimazione quasi-statica o talvolta approssimazione di Rayleigh, dal punto di vista teorico significa assumere  $\nabla \times E = 0$

<sup>44</sup>per una trattazione più completa fare riferimento alle sezioni 5.1.4 e 6.2.1 del testo citato nella nota 36

<sup>45</sup>che corrisponde a  $Im(\epsilon(\omega)) \approx 0$

<sup>46</sup>Si osservi di nuovo la Figura 4.2

## 4.2 L'Enhancement Factor (EF)

Cerchiamo ora di sfruttare quanto detto nella fino ad ora per dare una stima del fattore di potenziamento dell'intensità dello spettro Raman. Riprendiamo quindi quanto detto nella Sezione 2.1 e ricordiamo che, dal punto di vista semiclassico, lo scattering Raman è legato al momento di dipolo elettrico indotto in un materiale da un'onda EM monocromatica esterna. Si osserva, dall'equazione 2.1.7, che i contributi al momento di dipolo elettrico sono dati da due fattori: la polarizzabilità  $\tilde{\alpha}$  ed il campo elettrico incidente  $\vec{E}$ .

Abbiamo detto all'inizio di questo capitolo che i fattori legati all'incremento in intensità dello spettro sono quello chimico e quello elettromagnetico. Si può dire, a grandi linee, che il potenziamento chimico è responsabile dell'incremento di  $\tilde{\alpha}$  mentre quello elettromagnetico accresce il valore di  $\vec{E}$ .

Mantenendo le approssimazioni fatte fino ad ora<sup>47</sup> e considerando l'equazione 4.1.8 risulta:

$$E_{sfera} = \frac{3\epsilon_M}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_M} E_{inc} = g E_{inc} \text{ con } g \text{ costante di potenziamento} \quad (4.2.1)$$

Si può dunque dire che l'intensità dell'onda viene amplificata e risulta:

$$I_{sfera} = |g|^2 |E_{inc}|^2 \quad (4.2.2)$$

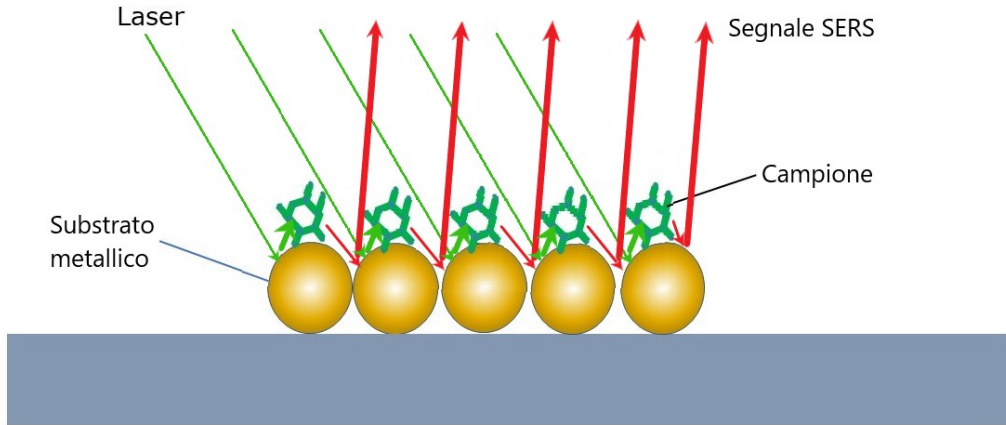


Figura 4.3: Uno schema semplificato del processo di amplificazione della luce dato dal substrato metallico nella SERS

<sup>47</sup>cioè lavoriamo con una sfera metallica di raggio infinitesimo rispetto alla  $\lambda$  della luce incidente e utilizziamo il modello di Drude per descrivere il nostro materiale

Osservando lo schema in Figura 4.3 si può notare che in un esperimento di spettroscopia Raman amplificata da superfici vengono accresciute in realtà due intensità: prima la luce del laser incidente che viene amplificata se colpisce prima il substrato rispetto al campione e poi la luce originata dallo scattering Raman che incontrando il metallo prima di essere rivelata viene anch'essa amplificata.

Queste due componenti in genere subiscono un effetto caratterizzato da un fattore di potenziamento diverso in quanto hanno frequenze diverse<sup>48</sup>. A questo punto possiamo definire e dare una stima dell'enhancement factor:

$$G = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} = \left| \frac{\alpha_{SERS}}{\alpha_{Raman}} \right|^2 |g_L g_R|^2 \quad (4.2.3)$$

Dove il rapporto delle polarizzabilità è il cosiddetto contributo chimico, mentre il prodotto delle costanti di potenziamento è il cosiddetto contributo elettromagnetico.

In particolare  $g_L$  tiene conto dell'amplificazione del segnale laser mentre  $g_R$  rappresenta il contributo di crescita del segnale Raman. Spesso per fare stime si lavora in condizioni semplificate considerando trascurabile il contributo di amplificazione chimica e considerando le frequenze Raman e della luce incidente tali da avere la stessa costante  $g$ . La equazione 4.2.3 diventa quindi:

$$G \approx |g|^4 \quad (4.2.4)$$

Questa in genere è una buona approssimazione ma occorre tenere a mente che, come accennato precedentemente, il contributo chimico porta ad un incremento di intensità del segnale di un fattore compreso tra  $10^3$  e  $10^4$  e può capitare che questo fattore non sia trascurabile.

Per quanto riguarda infine il considerare le costanti di potenziamento uguali per le due frequenze si noti che questa approssimazione è valida nei casi in cui il picco di risonanza del substrato sia sufficientemente largo o quando la distanza in lunghezza d'onda dei segnali Raman e laser è piccola.

---

<sup>48</sup>ma sono generalmente abbastanza vicine nello spettro da risultare entrambe nel range di risonanza del materiale di cui è composto il substrato.

## 4.3 Caratteristiche e dettagli sperimentali

Concluso il discorso riguardo alla fisica necessaria per descrivere l'amplificazione che la SERS porta rispetto alla spettroscopia Raman spontanea é possibile passare ad una descrizione delle caratteristiche sperimentali di questa tecnica. Ci soffermeremo in particolare su due aspetti: i substrati coinvolti tipicamente negli esperimenti e l'analisi dei pregi e difetti della SERS quando messa a confronto con la Raman tradizionale.

### 4.3.1 Substrati plasmonici

Con substrato SERS in generale si indica ogni tipo di struttura o nanostruttura metallica in grado di produrre un'amplificazione del segnale Raman. Esistono principalmente tre classi di conformazioni utilizzate in questa tecnica:

- *particelle metalliche* - quando le nanoparticelle sono poste in soluzioni colloidali particolari per permettere all'analita di legarsi od essere adsorbita dal substrato<sup>49</sup> dal substrato;
- *strutture planari metalliche* - nel caso in cui il film planare metallico su cui viene posto il campione é a sua volta supportato da un substrato in vetro, silicio o un differente metallo per rendere la struttura più stabile;
- *elettrodi metallici* - sono storicamente le strutture utilizzate per prime in ambito di misure SERS, ora considerate obsolete per il basso tasso di amplificazione di segnale.

Tra queste tipologie la più comune é la prima: generalmente come infatti vengono utilizzate come substrato delle nanoparticelle di argento, oro o rame. La ragione di ciò é che il range di risonanza di questi materiali rientra nello spettro del visibile in cui si lavora tendenzialmente con la SERS<sup>50</sup>.

L'elevato EF non é però l'unica caratteristica da considerare nel momento in cui si sceglie il substrato; in generale vorremmo poter costruire strutture che siano morfologicamente regolari, cioè che siano uniformi ed omogenee. Esistono molte geometrie che nanoparticellari che possiedono queste caratteristiche e tra le più comuni si evidenziano per esempio nanosfere, nanostelle, nanoshells e nanorods che sono relativamente semplici da riprodurre e stabili.

---

<sup>49</sup>con adsorbimento si indica in genere l'adesione su una superficie solida di particelle (atomi, ioni o molecole) presenti in un fluido. Tendenzialmente vengono a instaurarsi legami grazie alle forze di Van der Waals tra i due materiali

<sup>50</sup>si osservi la Figura 4.3

La stabilità é infatti un'altra caratteristica che una struttura amplificatrice usata per la SERS deve avere: per questa ragione generalmente se é economicamente possibile si tende a preferire al rame, più reattivo e meno resistente agli agenti atmosferici, l'argento oppure l'oro. Negli ultimi anni si stanno sviluppando anche substrati più complessi, caratterizzati da maggiori EF rispetto ai metalli 'standard', come semiconduttori (come il  $TiO_2$ ) o le strutture a grafene.

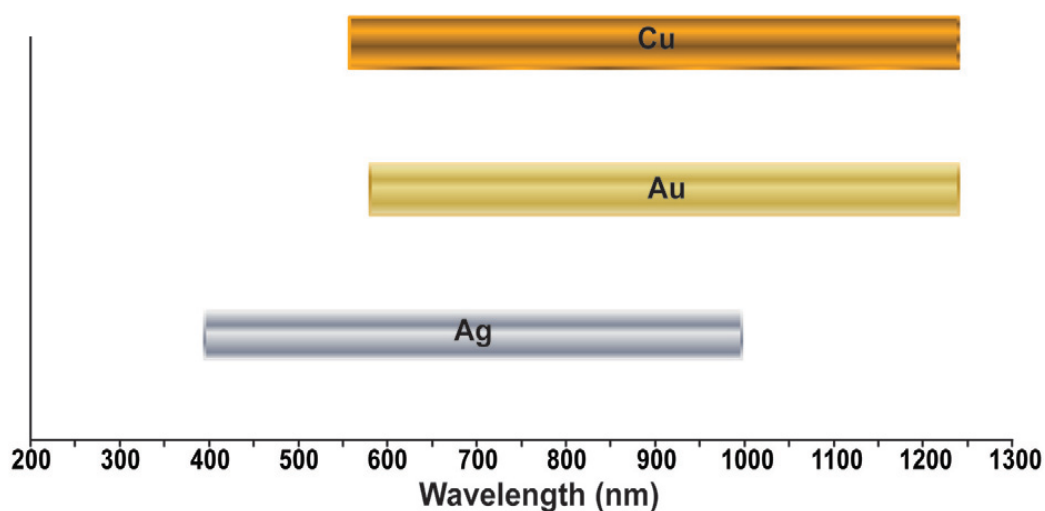


Figura 4.4: Schema delle lunghezze d'onda in cui il segnale viene amplificato in esperimenti SERS per il rame (Cu), l'argento (Ag) e l'oro (Au)

#### 4.3.2 Vantaggi della SERS

Vediamo ora a livello applicativo quali sono le problematiche emerse nell'analisi della spettroscopia Raman spontanea che vengono risolte grazie all'amplificazione portata dal substrato e quali sono invece le criticità tipiche delle misurazioni SERS.

Parlando dei vantaggi la prima cosa che emerge e su cui ci siamo soffermati durante tutto il capitolo é appunto l'incremento dell'intensità del segnale. Questo aspetto a livello sperimentale permette degli sviluppi molto interessanti: per esempio é possibile rivelare ed identificare tracce anche a livello della singola molecola aprendo quindi la strada ad analisi anche in campo biologico sempre più dettagliate.

Grazie a ciò inoltre é possibile utilizzare in esperimenti SERS laser con potenza inferiore rispetto a quella coinvolta tipicamente in spettroscopia Raman classica, riducendo il rischio di danneggiare il campione.

Altro effetto positivo importante da considerare quando si parla di SERS é il cosiddetto quenching o smorzamento della fluorescenza: una delle problematiche nelle misure Raman é che se l'energia del laser permette agli elettroni di compiere un salto di stato essi iniziano ad assorbire energia per poi rimettere in fluorescenza e questo processo in alcuni casi arriva a coprire lo spettro del campione. Il substrato plasmonico in genere permette di ridurre drasticamente l'intensità del segnale fluorescente permettendo di ricavare spettri più definiti e meno 'sporcati' da questo fenomeno.

Occorre però dire che la SERS aggiunge anche delle problematiche non presenti nella spettroscopia Raman classica. In primis si osserva che, anche se teoricamente la SERS é una tecnica non distruttiva e non avvengono modifiche a livello chimico nel campione analizzato, questo tipo di analisi é piuttosto invasiva in quanto spesso l'interazione con la superficie metallica cambia le proprietà strutturali delle molecole adsorbite portando ad una modifica strutturale.

Occorre poi considerare tutte le difficoltà che emergono nel momento in cui si utilizzano substrati: lo spettro in alcuni casi dipende dalla scelta del substrato rendendo più complicato il riprodurre un esperimento, inoltre a livello puramente tecnico non é sempre banale creare substrati stabili ed inerti in modo da poter essere utilizzati in un esperimento.

Nonostante queste problematiche rimane il fatto che la SERS sia una tecnica di crescente importanza per analisi ad alta precisione dei materiali, dunque nei prossimi anni di sviluppo alcuni di queste criticità potrebbero trovare delle soluzioni.

## 5 Case study: gli inchiostri di Lucio Fontana

### 5.1 Qualcosa in più sui coloranti

Vediamo in quest'ultima parte un esempio applicativo delle tecniche discusse fino ad ora. Prenderemo in considerazione delle analisi effettuate da un team di italiani su una dozzina di inchiostri ritrovati nello studio di Lucio Fontana<sup>51</sup>, artista che nello scorso secolo ha posto le basi per il movimento spazialista e che é divenuto famoso per la serie di Concetti Spaziali<sup>52</sup>.

Spaziando tra una vastità di forme artistiche, dalla scultura, alla pittura e alla ceramica, Fontana nelle sue opere fa spesso uso di materiali innovativi e di produzione industriale. A questo discorso non fanno eccezione gli inchiostri utilizzati dall'artista.

Come visto nella Sezione 1.1 le soluzioni che andremo a vedere sono i coloranti (o dye inks); cerchiamo quindi di precisare come viene ad oggi suddivisa questa classe di inchiostri. L'insieme di coloranti utilizzati nella produzione di questo tipo di inchiostri é catalogato in un registro che prende il nome di Colour Index International (indice internazionale dei coloranti). In generale é però possibile separare questi materiali in tre grandi gruppi:

- *Acidi (Acid)* - sono composti anionici solubili in acqua che contengono gruppi acidi come il gruppo solfonico ( $SO_2OH$ ). Tipicamente sono applicati su vari tipi di tessuti a basso pH come la lana, ma trovano spazio anche in ambiti diversi da quello tessile come l'industria alimentare e il campo dei beni culturali;
- *Basici (Basic)* - originariamente conosciuti come aniline o coal tar dyestuffs sono principalmente composti da misture di una o più aniline primarie o secondarie. Trovano applicazione principalmente nell'ambito dei beni culturali ed anche se danno origine a colori brillanti sono particolarmente sensibili alla luce e all'acqua;
- *Solventi (Solvent)* - non hanno una composizione chimica peculiare ma sono insolubili in acqua ma solubili in altri tipi di solventi permettendo la distinzione con gli altri gruppi di coloranti.

---

<sup>51</sup>L'articolo a cui si fa riferimento é indicato come [21] nei riferimenti bibliografici, talvolta viene menzionato uno studio fatto su alcune opere d'arte dell'artista, in tal caso riferirsi all'articolo [2]. Da notare che entrambi gli studi sono piuttosto recenti: il primo del 2016 e il secondo del 2020

<sup>52</sup>comunemente chiamati 'i Tagli'.



## 5.2 Tecniche di analisi e condizioni sperimentali

Come già detto nella Sezione 1.2 quando si tratta di analisi nell'ambito dei beni culturali spesso é necessario un approccio multitecnica.

Nel lavoro oggetto di approfondimento oltre alle misure  $\mu$ -Raman e SERS discusse qui sono state realizzate molte altre analisi sperimentali, coerentemente con l'approccio metodologico in ambito beni culturali cui si é già fatto cenno. Gli autori hanno realizzato misure di Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIR), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) e Scanning Electron Microscopy (SEM)<sup>53</sup> hanno corroborato e completato i risultati ottenuti con misure SERS e  $\mu$ -Raman.

L'apparato sperimentale utilizzato per l'analisi  $\mu$ -Raman é composto da uno spettrometro provvisto di filtro Notch e microscopio con obiettivo 50x che ha sfruttato una fibra ottica per il trasporto del segnale luminoso. I laser montati sul sistema di misura erano due: uno a Nd:YAG<sup>54</sup> con emissione a 532 nm (verde) e l'altro a diodo con emissione a 785 nm (vicino IR). Per evitare di danneggiare i campioni analizzati, che sarebbero stati poi studiati mediante altre tecniche, la potenza del laser sul campione é stata fissata a 1,5 mW e il range spettrale analizzato é stato tra i 200  $cm^{-1}$  ed i 2000  $cm^{-1}$  con risoluzione di 3  $cm^{-1}$ .

L'analisi sui 13 inchiostri rinvenuti é stata effettuata seguendo due procedure di preparazione del campione: una prima misura é avvenuta lasciando cadere una goccia su un vetrino e poi lasciando seccare il composto. Successivamente, per verificare la possibilità di utilizzare questa tecnica per fare analisi non invasive ed in situ di opere sono stati preparati dei frammenti di tela, mostrati in Figura 5.1, su cui sono state poste due gocce di inchiostro.

La misura SERS é stata leggermente diversa: innanzitutto sono state effettuate misure sia con lo spettrometro descritto prima che con un secondo spettrometro per misurazioni FT-SERS che lavora con un laser a Nd:YAG che emette a 1064 nm. Il range di presa dati per questo secondo macchinario é stato tra i 200  $cm^{-1}$  ed i 4000  $cm^{-1}$  con risoluzione di 4  $cm^{-1}$ .

Anche la preparazione del campione é stata differente rispetto a quella fatta per l'analisi  $\mu$ -Raman classica. Come substrato per la SERS sono stati utilizzati 500  $\mu L$  di un composto colloidale formato da nanoparticelle di argento (Ag) ottenute agendo chimicamente su molecole di nitrato di argento ( $AgNO_3$ ), a cui poi sono stati aggiunti 50  $\mu L$  di inchiostro<sup>55</sup> ed una piccola quantità di  $NaClO_4$  per facilitare l'aggregazione tra le nanoparticelle.

---

<sup>53</sup>Non si discutono qui i principi e i gli aspetti sperimentali di queste altre tecniche ma si rimanda a testi specifici.

<sup>54</sup>già citato nella Sezione 3.1

<sup>55</sup>o 25  $\mu L$  in base alla disponibilità

Codice	Colore	Produttore	Nome inchiostro
1	Rosso	Yang Tse	Vermiglio
2	Blu scuro	Yang Tse	Indaco
3	Giallo	Yang Tse	Giallo
4	Rosso bruno	Yang Tse	Rosso bruno
5	Ocra	Yang Tse	Terra di Siena naturale
6	Blu scuro	Ecoline Talens	Blu di Prussia
7	Marrone	Ecoline Talens	Terra di Siena bruciata
8	Bruno rossastro	Ecoline Talens	Vermiglio
9	Verde	Ecoline Talens	Verde profondo
10	Nero	Ecoline Talens	Nero
11	Blu	Yang Tse	Blu oltremare
12	Marrone	Yang Tse	Terra di Siena bruciata
13	Rosso	Yang Tse	Scarlatto

Tabella 1: Elenco dei colori ritrovati con il codice associato alla figura sottostante

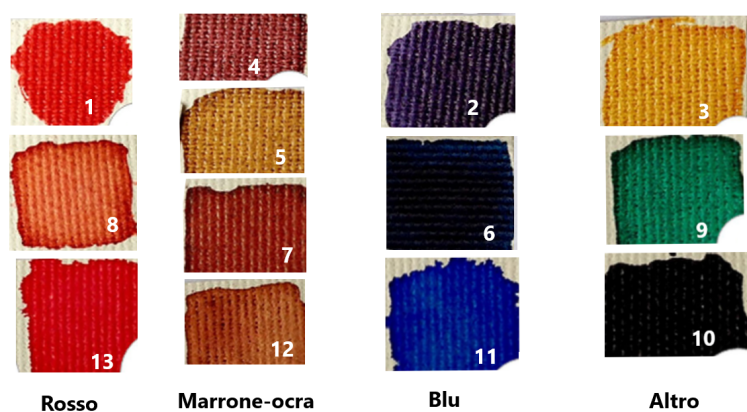


Figura 5.1: Campioni per la misura Raman su tela dei tredici inchiostri trovati nello studio di Lucio Fontana a Corso Monforte (Milano)

## 5.3 I risultati sperimentali

Vediamo ora quali sono state le informazioni ricavate mediante spettroscopia  $\mu$ -Raman e SERS nello studio degli inchiostri. Un elenco dei materiali studiati é dato dalla Tabella 1. Occorre fare presente che in realtà nel momento in cui gli inchiostri sono stati analizzati dal team si avevano già informazioni a riguardo: Fontana stesso tendeva a riferirsi a questi composti con il termine 'aniline', si poteva immaginare dunque che si avrebbe avuto a che fare con dei coloranti Basici.

### 5.3.1 Gli inchiostri Yang Tse

Partiamo dai risultati ottenuti nelle analisi fatte agli inchiostri Yang Tse prodotti in Francia da una società che ad oggi non esiste più, la J.M. Paillard. In questo caso tra le tecniche utilizzate la  $\mu$ -Raman é stata efficace solo per l'analisi dei campioni 2 e 11: negli altri casi il segnale risultava infatti poco chiaro e coperto dalla fluorescenza rendendo quindi impossibile l'identificazione dei materiali. É stato possibile negli inchiostri così studiati riconoscere tracce di coloranti triarilmetanici<sup>56</sup>.

Successive osservazioni SERS hanno evidenziato la presenza di una particolare forma di questi composti: il violetto di metile<sup>57</sup>. mentre studi praticati con altre tecniche sugli stessi campioni hanno permesso di notare tracce di un altro colorante triarilmetanico in quantità ben superiori rispetto al violetto di metile: il Victoria Blue B<sup>58</sup>. La ragione del perché non é stato possibile individuare questo materiale mediante SERS é da attribuirsi alla diversa affinità che i due composti hanno con il substrato di argento utilizzato per le misure, che genera legami più facilmente con il violetto di metile.

Lo studio dei rimanenti campioni Yang Tse (ovvero dei campioni 1, 3, 4, 5, 12, 13) é avvenuto invece quasi esclusivamente mediante la strumentazione FT-SERS: il segnale Raman di questi inchiostri risultava infatti coperto quasi totalmente da effetti di fluorescenza.

Anche l'analisi SERS con laser a 532 nm e 785 nm non hanno dato risultati soddisfacenti. Come si può osservare dalla Figura 5.2 uno dei composti

---

<sup>56</sup>prodotti industrialmente e tendenzialmente dalla tonalità violetta, esistono in varie forme che hanno alla base il trifenilmetano ( $(C_6H_5)_3CH$ ) a cui é possibile legare diversi gruppi funzionali tra cui le ammine ( $-NH_2$ ) o i gruppi idrossili ( $-OH$ ).

<sup>57</sup>Una sottoclasse dei coloranti triarilmetanici a cui si lega il gruppo amminico. Questa tipologia si suddivide a sua volta divisa in 3 forme: 2B, 6B e 10B che risultano però indistinguibili tramite analisi Raman.

<sup>58</sup>La differenza dal precedente é in sostanza la presenza di gruppi naftalinici tipo  $C_{10}H_8$  invece dei gruppi amminici.

presenti in pressochè tutti gli inchiostri analizzati è la rodamina 6G<sup>59</sup> (con picchi a 311, 569, 613, 773, 1088, 1127, 1184, 1310, 1363, 1509  $cm^{-1}$ ). Si osserva che lo spettro della rodamina coincide quasi totalmente con lo spettro del campione rosso bruno 4.

I rimanenti inchiostri, seppur contengano alcuni picchi in comune con la rodamina, hanno uno spettro leggermente diverso e presentano tracce di altri materiali che non sono riconoscibili tramite FT-SERS. Emerge infatti a questo proposito una delle problematiche nell'utilizzo di questa tecnica: la mancanza di un vasto database quando si parla di materiali così peculiari. Esiste infatti un numero limitato di spettri di riferimento per i dye ink in letteratura.

Per comprendere meglio la composizione di questi composti è stato quindi necessario realizzare misure mediante altre tecniche, come la HPLC-PDA<sup>60</sup>. Queste analisi hanno permesso di identificare principalmente due componenti presenti nei campioni analizzati: il giallo di acridina ( $C_{15}H_{15}N_3$ ) ed il giallo metanile<sup>61</sup> ( $C_{18}H_{15}N_3NaO_2S$ ).

In base ai risultati ottenuti grazie alla HPLC è stato possibile successivamente ipotizzare quali picchi SERS associare al giallo di acridina (indicato come AY nella Figura 5.2) e quali invece al giallo metanile (indicato invece nell'immagine con MY).

Ultima cosa da notare nello studio di questi campioni è il riconoscimento del legante negli inchiostri. Queste sostanze sono tipicamente trasparenti alle lunghezze d'onda del visibile, sono quindi state analizzate con FTIR, che ha permesso di identificare la presenza di resine naturali come la gommalacca<sup>62</sup>.

---

<sup>59</sup>la cui formula bruta è  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ . Questo materiale viene spesso impiegato come base per la produzione di inchiostri caldi vista la colorazione ramata. Altro impiego da notare è come tracer ink negli esperimenti di microbiologia per osservare i movimenti di composti acquosi in sistemi biologici.

<sup>60</sup>PDA sta per Photodiode Array Detection o rivelazione con vettore a fotodiodo, si riferisce quindi al metodo con cui avviene la raccolta del segnale.

<sup>61</sup>anche noto come Acid Yellow 36, è un composto il cui colore varia tra il rosso ed il giallo in base al pH. Si osserva in questo caso che alcuni inchiostri contengono dunque sia componenti basiche come la rodamina che componenti acidi come questo inchiostro.

<sup>62</sup>una sostanza secreta dalla cocciniglia della lacca, un insetto che abita le regioni tropicali dell'Asia.

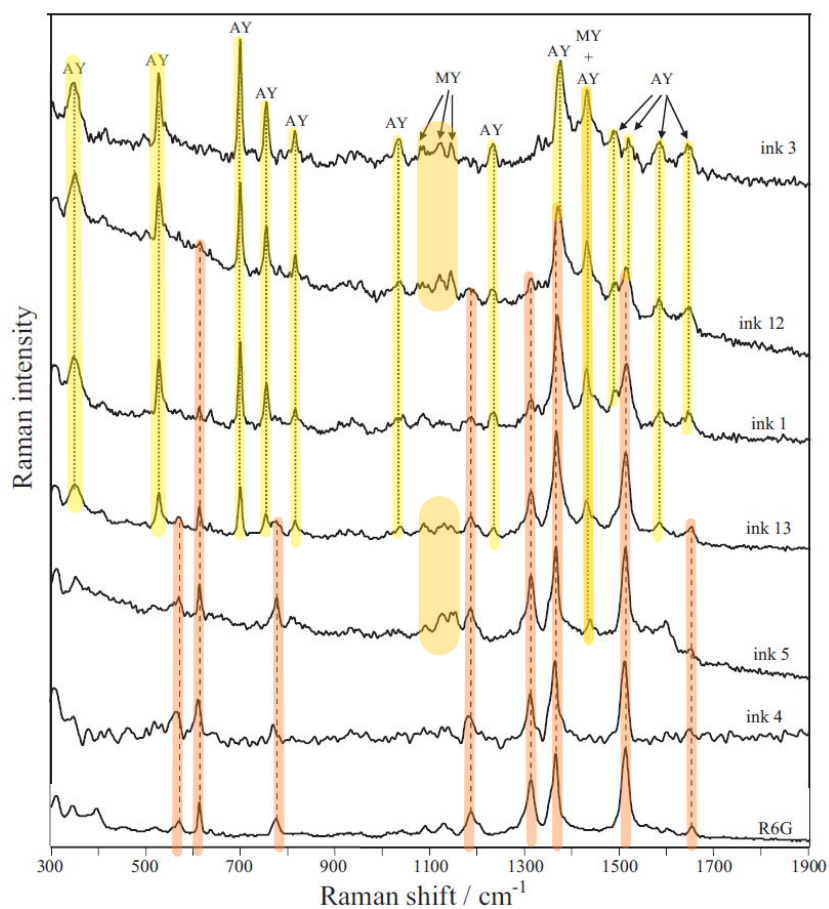


Figura 5.2: Gli spettri FT-SERS degli inchiostri Yang Tse con colorazione calda ottenuti dalla misura con laser a  $1064 \text{ nm}$ . Questi spettri sono confrontati con lo spettro di riferimento della rodamina 6G.

### 5.3.2 Gli inchiostri Ecoline Talens

Gli inchiostri Ecoline hanno una palette cromatica differente rispetto ai Yang Tse e più variegata. Per lo studio della risposta Raman di questi composti sono state utilizzate due linee laser di eccitazione a  $785\text{ nm}$  e a  $532\text{ nm}$  mentre la FT-SERS non è stata particolarmente efficace.

Come si osserva dalla Figura 5.3 il campione blu 6 ed il verde 9 contengono tracce di ftalocianina blu BN, in particolare è stata identificata la forma rameosa di questo composto caratterizzata dalla presenza di un picco a  $746\text{ cm}^{-1}$ . Si noti che in genere la ftalocianina blu ha un picco a  $1520 \div 1530\text{ cm}^{-1}$ , come si osserva dallo spettro in Figura 5.6 in cui sono stati evidenziati i picchi relativi a questo composto.

Nello studio preso in esame si osservano però degli spettri un po' diversi: in particolare osservando la parte a sinistra della Figura 5.3 si trova un picco a  $1540\text{ cm}^{-1}$  per il verde 9 ed uno a  $1541\text{ cm}^{-1}$  per il blu 6. Anche gli altri picchi evidenziati potrebbero essere associati alla ftalocianina blu e risultano tutti traslati. Infine si osserva la corrispondenza dei picchi tipici della forma rameosa.

Con lo stesso setup sperimentale è stato analizzato poi il nero 10 che ha presentato tracce di nigrosina<sup>63</sup>. In questo caso il confronto è stato fatto utilizzando come spettro di riferimento quello in Figura 5.6.

Ulteriori analisi sui campioni 6, 8, 9 e 10 sono avvenute utilizzando il laser a  $532\text{ nm}$  e osservando i risultati nella parte destra della Figura 5.4 si possono chiaramente distinguere una serie di picchi. Tuttavia, a causa di nuovo dell'assenza di database relativi agli spettri osservati, è stato impossibile identificare la maggior parte dei materiali con la sola  $\mu$ -Raman: per scoprire la composizione dei campioni è stato necessario sfruttare tecniche analitiche differenti come la SEM-EDX.

Per gli inchiostri 9 e 6 la SEM ha permesso di identificare, seppur non con certezza, tracce di un colorante azoico complesso nell'inchiostro 6 e di Verde Acido 5<sup>64</sup> nel verde 9. Come per l'analisi a  $785\text{ nm}$  anche in questo caso la  $\mu$ -Raman ha permesso una caratterizzazione dell'inchiostro nero 10, il cui spettro ottenuto è stato confrontato con quello della Figura 5.5, confermando la presenza di nigrosina già ipotizzata precedentemente.

Per il bruno rossastro 8 è stata effettuata una misura SERS con sorgente a  $532\text{ nm}$  che ha permesso di identificare tra le componenti il Fast Red AV<sup>65</sup>.

---

<sup>63</sup>una miscela di coloranti sintetici contenenti anilina

<sup>64</sup>un colorante triarilmetanico come il violetto di metile.

<sup>65</sup>È un colorante monoazoico: avente cioè struttura composta da due radicali di solito ciclici connessi da una coppia di atomi  $N = N$

Come per i precedenti inchiostri infine é stata fatta un'analisi FTIR per capire il principale contenuto del legante utilizzato nella produzione. In questo caso é la gomma arabica<sup>66</sup>, materiale ampiamente utilizzato nella produzione di inchiostri.

In generale, anche se i risultati di questi test non hanno permesso di riconoscere totalmente i materiali che formavano gli inchiostri, si osserva che questi campioni sono principalmente composti da coloranti Acidi al contrario del gruppo di inchiostri Yang Tse, caratterizzato da coloranti principalmente Basici. Emerge dunque come, anche se Fontana si riferiva ai suoi prodotti come aniline, in realtà lavorava con materiali più complessi ed elaborati.

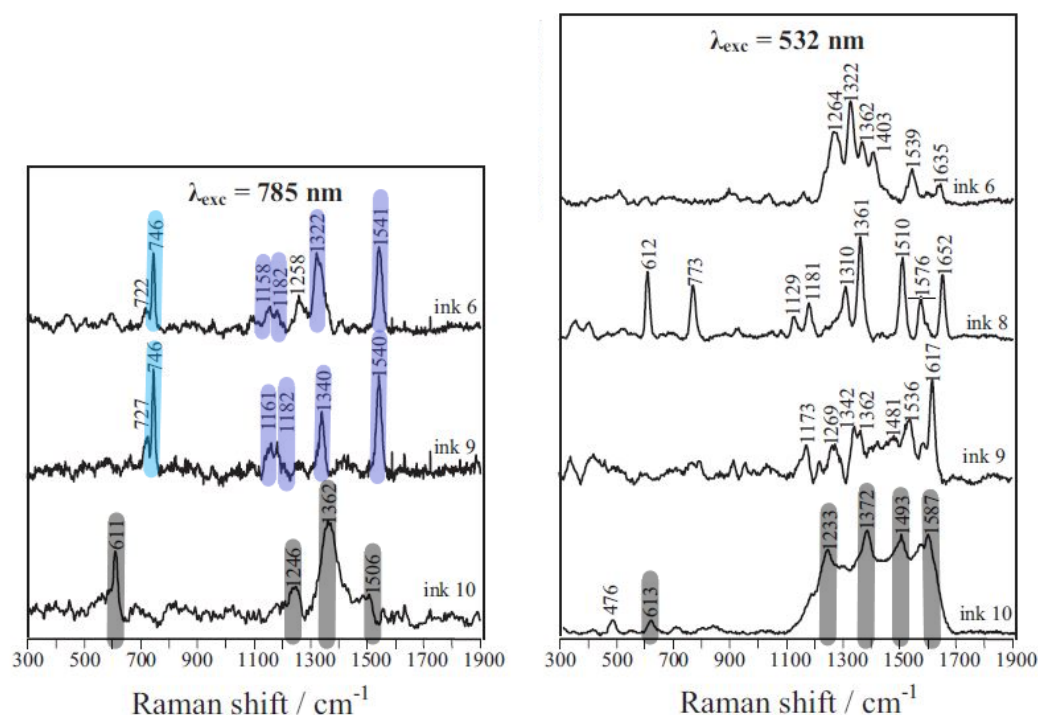


Figura 5.3: Gli spettri degli inchiostri Ecoline Talens. Le analisi sono principalmente di tipo Raman a due diverse lunghezze d'onda di eccitazione: l'unica eccezione é il campione 8 su cui é stata fatta analisi SERS.

<sup>66</sup>anche nota come gomma di acacia. Ha origine vegetale ed é una complessa miscela di polisaccaridi e glicoproteine.

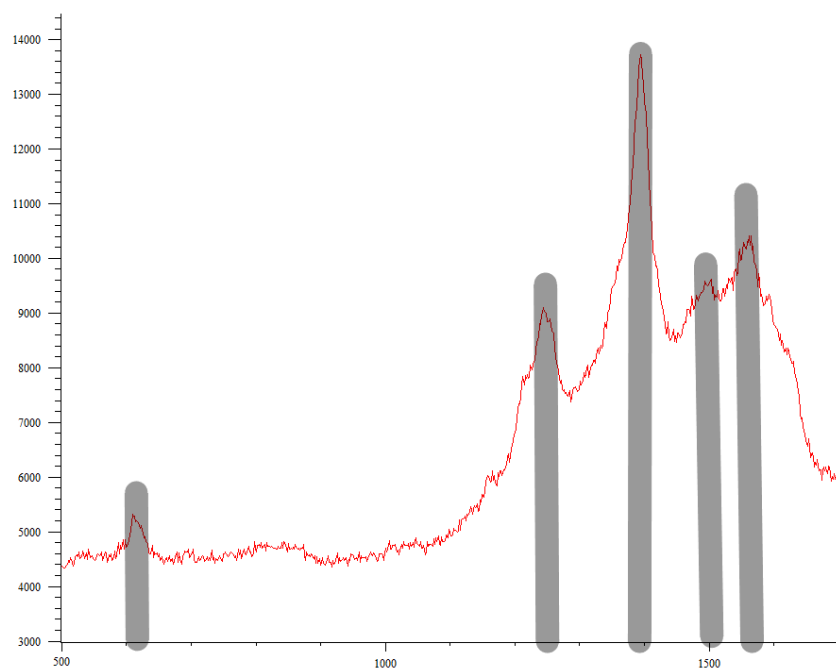


Figura 5.4: Esempio di spettro Raman della nigrosina con lunghezza d'onda di eccitazione 532 nm.

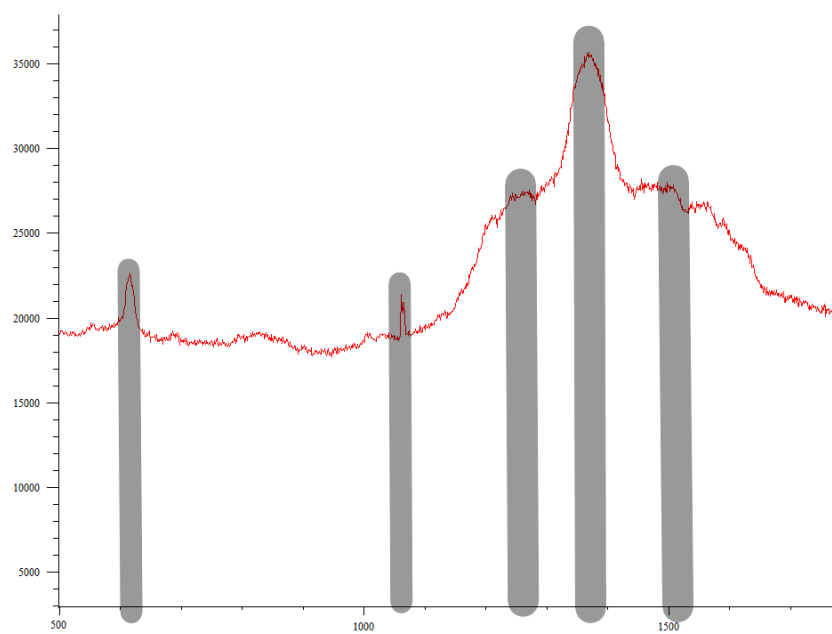


Figura 5.5: Esempio di spettro Raman della nigrosina con lunghezza d'onda di eccitazione 785 nm.



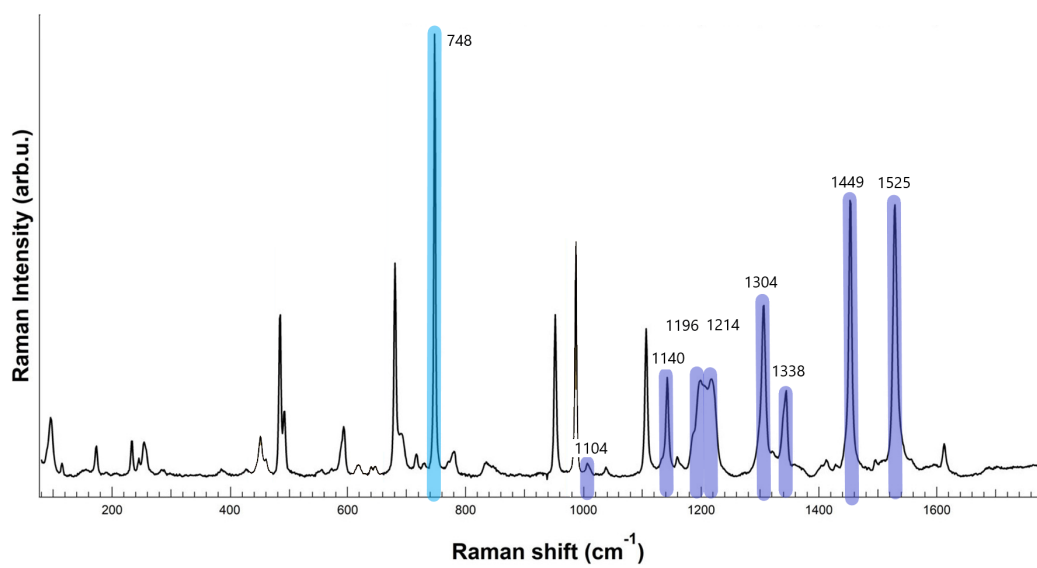


Figura 5.6: Spettro dell'opera di Lucio Fontana "Concetto Spaziale - 1954" contenente tracce di Ftalocianina blu, i cui picchi sono stati messi in evidenza il blu scuro. Il picco chiaro si riferisce alle tracce rameose presenti nel composto.

## 6 Conclusioni

Questo breve percorso all'interno della spettroscopia Raman e della SERS ci ha permesso di comprendere meglio le loro basi fisiche e strumentali e di mettere in evidenza uno dei molti utilizzi pratici in cui questi metodi analitici trovano applicazione. Ci siamo soffermati sull'ambito dei BBCC: più nel dettaglio abbiamo portato un esempio inerente a Lucio Fontana mostrando il contributo di  $\mu$ -Raman e SERS nell'identificazione della palette di inchiostri utilizzati da questo artista contemporaneo.

È stato possibile identificare quasi totalmente la struttura degli Yang Tse a base di rodamina e sono state ritrovate tracce di composti come la nigrosina o la ftalocianina blu rameosa nei campioni Ecoline Talens: se è vero che non sempre le tecniche spettroscopiche sono state determinanti è anche da notare che nella maggior parte dei casi sono risultate fondamentali. Dallo studio presentato emerge inoltre come sia decisivo l'approccio multitecnica che ha dato modo di complementare i dati.

Avere a disposizione metodi non distruttivi per lo studio dei materiali permette di compiere in parallelo osservazioni con diverse metodologie e ricavare informazioni più complete.

Un limite, osservato anche in questo caso, può essere talvolta legato alla non sempre vasta disponibilità di database : analizzando una categoria molto peculiare di materiali come gli inchiostri questo problema risulta accentuato per il carattere relativamente recente dei composti chimici presenti nei coloranti. In generale il supporto di banche dati spettrali è fondamentale poiché per molecole complesse la derivazione anche solo qualitativa dello spettro Raman possibile è assai complicato richiedendo macchine di calcolo potenti e comunque fornendo non di rado risultati distanti dall'esito sperimentale.

Va rimarcato infine un aspetto estremamente importante che costituisce un notevole pregio della spettroscopia Raman soprattutto nell'ambito dei beni culturali ossia la possibilità di effettuare misure in situ grazie allo sviluppo di strumentazioni portatile, che consente di limitare gli spostamenti di opere o reperti storici fragili senza minare la possibilità di fare analisi su di essi.

Seppur nel caso preso in esame le analisi siano state effettuate con strumentazione da laboratorio, esistono vari studi, anche fatti sulle opere di Lucio Fontana stesso, che sono state possibili grazie a strumenti Raman per misure in loco<sup>67</sup>.

---

<sup>67</sup>Il riferimento è in particolare ad uno studio condotto da un team di italiani: *Lucio Fontana and the light: Spectroscopic analysis of the artist's collection at the National Gallery of Modern and Contemporary Art*, riferimento al link <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118319>.

Senza entrare troppo nel dettaglio nel 2020 un gruppo di scienziati si é dedicato all'analisi della composizione di pigmenti prelevati da tre opere appartenenti alla serie *Concetti spaziali*, nota comunemente come "Tagli", che sono i lavori forse piú popolari e controversi dell'artista.

Le tele coinvolte appartenevano alla collezione di opere della Galleria Nazionale d'Arte Moderna e Contemporanea di Roma ed é stato possibile identificare, grazie a misure multitecnica che includevano strumentazioni Raman portatili, alcuni dei materiali come la ftalocianina blu rameosa, permettendo di delineare un quadro maggiormente dettagliato dei materiali utilizzati da Lucio Fontana in alcune delle sue opere piú importanti.

## Appendice A: la Raman per i moti rotazionali

In questa appendice approfondiremo alcune parti lasciate in sospeso nella Sezione 2.2 e 2.3 riguardo ai moti ed allo spettro rotazionale per la spettroscopia Raman.

### A1: i moti rotazionali

Passiamo analizzando un po' più nel dettaglio parte rotazionale che deriva dalle riscritture dell'equazione 2.2.6. Osserviamo innanzitutto che per passare dalla scrittura del termine cinetico nell'equazione 2.2.14 a quella presente nelle equazioni 2.2.15 e 2.2.16 abbiamo sfruttato l'approssimazione di piccole oscillazioni o avremmo avuto un termine di accoppiamento rotovibrazionale della forma:

$$\mathcal{H}_{Rot} = \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R_{eq}^2} \left(1 - \frac{2Q}{R_{eq}}\right) \quad (A1.1)$$

Che poi, supponendo  $Q \ll R_{eq}$ , diventa il termine centrifugo usato nella equazione 2.2.15. Così come gli autovettori del problema vibrazionale contengono i termini di Polinomi di Hermite dell'atomo di idrogeno anche il problema rotazionale contiene, in analogia sempre con l'idrogeno, le armoniche sferiche. Vale quindi<sup>68</sup>:

$$\mathcal{Y}_{k,M_k}(\theta, \varphi) \propto (-1)^{\frac{M_k+|M_k|}{2}} \mathcal{P}_k^{|M_k|}(\cos \theta) e^{iM_k\varphi} \quad (A1.2)$$

Con  $\mathcal{P}_k^{M_k}$  polinomi di Legendre della forma:

$$\mathcal{P}_k^{M_k} = (-1)^{M_k} (1-x^2)^{\frac{M_k}{2}} \frac{d^{M_k} \mathcal{P}_k(x)}{dx^{M_k}} \quad \text{con} \quad \mathcal{P}_k(x) = \frac{1}{2^k k!} \frac{d^k}{dx^k} (x^2-1)^k \quad (A1.3)$$

Risolvendo il problema agli autovalori rotazionale  $\mathcal{H}_{Rot} \mathcal{Y}_{k,M_k} = E_k \mathcal{Y}_{k,M_k}$  si osserva che gli autovalori sono dati da:

$$E_k = k(k+1) \frac{\hbar \omega_{rot}}{2} \quad \text{con} \quad \omega_{rot} = \frac{\hbar}{\mu R_{eq}^2} \quad (A1.4)$$

---

<sup>68</sup>Come già detto nella Sezione 2.2 per un'analisi più completa fare riferimento a un testo di introduzione alla meccanica quantistica come *Introduction to quantum mechanics, second edition* di David J. Griffiths

## A2: lo spettro rotazionale e rotovibrazionale

Cerchiamo ora di capire meglio come i moti rotazionali di una molecola influenzano lo spettro Raman. Abbiamo già visto con l'equazione 2.1.7 che la polarizzabilità è un tensore, di conseguenza in caso di variazione dell'angolazione della molecola rispetto ai fotoni incidenti è possibile osservare il fenomeno di Scattering Raman differente e questo apre la possibilità di osservare anche il fenomeno di diffusione Raman rotazionale.

Vediamo qui, in modo intuitivo e non eccessivamente formale, come trovare le regole di selezione per questo fenomeno dal punto di vista quantistico. Come nel caso vibrazionale, dove la variazione del dipolo elettrico indotto dipende dalla frequenza di vibrazione, ci aspettiamo un legame con la frequenza del modo di rotazione. Per un ragionamento preciso andrebbe valutato l'elemento di matrice che accoppia lo stato finale e quello iniziale, come visto con l'equazione 2.3.4.

Nel caso di molecole omonucleari biatomiche si può cercare di fare un ragionamento meno tecnico: qui il tensore polarizzabilità è un ellissoide simmetrico e se la molecola ruota con frequenza  $\omega_0$  significa che per tornare allo stato di partenza impiegherà un tempo  $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$ . In un giro della molecola però è come se la polarizzabilità facesse "due giri", cioè la polarizzabilità varia con frequenza  $2\omega_0$ , quindi le regole di selezione saranno<sup>69</sup>:

$$\Delta J = \pm 2 \quad (\text{A2.1})$$

Guardando invece alle energie coinvolte abbiamo che se gli stati vibrazionali sono descrivibili in prima approssimazione come oscillatori armonici<sup>70</sup>, per gli stati rotazionali una delle funzioni che descrive i livelli energetici di questi stati è data da  $F(J) = hcBJ(J+1)$  con B costante rotazionale. In questo caso lo shift della Raman rotazionale in numeri d'onda è dato da:

$$\bar{\nu}_{rot} = B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] = B(4J+6) \quad (\text{A2.2})$$

La luce ottenuta da scattering Raman ha quindi una frequenza in  $cm^{-1}$  data da  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_{rot}$ . Talvolta nella spettroscopia Raman possono essere coinvolti però anche picchi dati dalle transizioni di livelli rotovibrazionali differenti, avvengono cioè salti sia tra livelli vibrazionali differenti che rotazionali differenti dando luogo a spettri simili a quelli della Figura 2.4. Cerchiamo quindi di capire e commentare un po' meglio questi spettri.

---

<sup>69</sup>Come già scritto nella Sezione 2.3

<sup>70</sup>descritti quindi da  $E_{vib} = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right)$

Si evidenziano qui principalmente quindi 3 elementi o "branche" associate a salti con  $\Delta\nu = +1$ :

- *La branca S* - caratterizzata dai salti di  $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{vib} + \bar{\nu}_{rot}$  con  $\Delta J = +2$ ;
- *La branca Q* - caratterizzata dai salti di  $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{vib}$  con  $\Delta J = 0$ ;
- *La branca O* - caratterizzata dai salti di  $\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_{vib} - \bar{\nu}_0$  con  $\Delta J = -2$ ;

Una cosa interessante da osservare é la forma delle branche: la branca S risulta essere meno intensa rispetto alla branca O. Il motivo è da cercarsi nella popolazione dei livelli rotazionali. Mantenendo le ipotesi di atomi separati nelle molecole si osserva infatti che la popolazione del livello k-esimo a temperatura T è data da:

$$N_k(T) = N(2k+1) \frac{e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{Z_{Rot}} \quad (A2.3)$$

Dove N è il numero totale di molecole e  $2k+1$  la degenerazione energetica dei livelli. Si osserva che  $E_k \propto k(k+1)$  quindi per bassi valori di  $|k|$  si ha una crescita lineare mentre per alti valori di  $|k|$  si ha una decrescita esponenziale. Si hanno quindi due forme simil-gaussiane.

## Riferimenti per le immagini

Figura (2.1) : ottenuta modificando <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/based-spectrum-calculate-phonon-energies-three-lowest-energy-raman-active-modes-material-q37198451>

Figura (2.2) : [https://www.researchgate.net/publication/328726218\\_Zika\\_vector\\_control\\_Near\\_infrared\\_spectroscopy\\_predicting\\_Wolbachia\\_infection\\_in\\_post-mortem\\_Aedes\\_aegypti](https://www.researchgate.net/publication/328726218_Zika_vector_control_Near_infrared_spectroscopy_predicting_Wolbachia_infection_in_post-mortem_Aedes_aegypti)

Figura (2.3) : [https://www.researchgate.net/figure/Band-diagrams-of-Raman-effect-Stokes-anti-Stokes-and-Rayleigh-signals-are-results-of\\_fig3\\_334285454](https://www.researchgate.net/figure/Band-diagrams-of-Raman-effect-Stokes-anti-Stokes-and-Rayleigh-signals-are-results-of_fig3_334285454)

Figura (2.4) : ottenuta modificando <https://slideplayer.com/slide/12152405/>

Figura (3.1) : ottenuta modificando <https://www.semanticscholar.org/paper/Shining-light-on-neurosurgery-diagnostics-using-Broadbent-Tseng/5e4aee6fe9441017a6363d7f4bd6996570e1cba9>

Figura (4.1) : Fatta mediante software appositi

Figura (4.2) : presa da *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications. Edited by Sebastian Schlucker, 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32567-2*

Figura (4.3) : modificata partendo da <https://www.nikalyte.com/applications-of-nanoparticles/>

Figura (4.4) : modificata partendo da 'SERS: Materials, applications, and the future', *materialstoday, Volume 15, Number 1-2 (JAN-FEB 2012)*

Figura (5.1) : modificata partendo da 'A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana', *Journal of Cultural Heritage, Volume 23, 2017*

Figura (5.2) : modificata partendo da 'A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana', *Journal of Cultural Heritage, Volume 23, 2017*

Figura (5.3) : modificata partendo da '*Lucio Fontana and the light: Spectroscopic analysis of the artist's collection at the National Gallery of Modern and Contemporary Art*', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* , Volume 236, 2020

Figura (5.4) : modificata partendo da '*A multi-technique approach to the chemical characterization of colored inks in contemporary art: The materials of Lucio Fontana*', *Journal of Cultural Heritage* , Volume 23, 2017

Figura (5.5) : modificata partendo da '*Identification of fifteen first priority textile dyes from the Schweppe collection with Raman and Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)*', *Marguerite Caycedo* , ottobre 2012

Figura (5.6) : modificata partendo da '*Identification of fifteen first priority textile dyes from the Schweppe collection with Raman and Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)*', *Marguerite Caycedo* , ottobre 2012



## Riferimenti bibliografici

- [1] M. Caycedo. *Identification of fifteen first priority textile dyes from the Schweppe collection with Raman and Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)*. Universiteit van Amsterdam, 2012.
- [2] A. Ciccola, L. Tozzi e M. Romani. “Lucio Fontana and the light: Spectroscopic analysis of the artist’s collection at the National Gallery of Modern and Contemporary Art”. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (29 mar. 2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118319>.
- [3] *Definizione di inchiostro*. URL: <https://www.treccani.it/enciclopedia/inchiostro/>.
- [4] David J. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. 2<sup>a</sup> ed. UK: Cambridge university press, 2017.
- [5] H. Haken. *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 2004. Cap. 12.
- [6] *La crescente importanza della spettroscopia Raman*. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Bar-charts-illustrating-increasing-number-of-publications-on-SERS-per-year-from-2006-to\\_fig3\\_323984473](https://www.researchgate.net/figure/Bar-charts-illustrating-increasing-number-of-publications-on-SERS-per-year-from-2006-to_fig3_323984473).
- [7] Derek A. Long. *The Raman Effect. A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Bradford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2002. Cap. 1 to 3.
- [8] Gianluca Poldi. “Le analisi scientifiche non invasive e gli studia humanitatis. Prospettive di ricerca e casi studio”. Università degli Studi di Bergamo, Dipartimento di Lettere, arti e multimedialità, 2012. Cap. IA, IIB.
- [9] Rohit P. Prasankumar e Antoinette J. Taylor. *Optical techniques for solid-state materials characterization*. 3<sup>a</sup> ed. New York: CRC Press, 2012. Cap. 6.
- [10] Sir Chandrasekhara V. Raman. “The molecular scattering of light. Nobel Lecture”. In: (11 mar. 1930).
- [11] Attilio Rigamonti e Pietro Carretta. *Structure of Matter An Introductory Course with Problems and Solutions*. 3<sup>a</sup> ed. Italy: Springer, 2015.
- [12] Bernhard Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. New York: VHC, 1995, pp. 1–33, 135–138.

- [13] Matteo Sestu. “Chimica dei Pigmenti”. 21 Mar. 2019.
- [14] B. Sharma, R.R. Frontiera e A. Henry. “SERS: Materials, applications, and the future”. In: *materialstoday* 15.1-2 (2012), pp. 16–25.
- [15] D. W. Shipp, F. Sinjab e I. Notingher. “Raman spectroscopy: Techniques and applications in the life sciences”. In: *Advances in Optics and Photonics* (2017), pp. 1–53.
- [16] *Some information about Aniline dyes*. URL: <https://www.britannica.com/technology/history-of-technology/Atomic-power>.
- [17] *Some information about Aniline dyes*. URL: [http://printwiki.org/Aniline\\_Dyes](http://printwiki.org/Aniline_Dyes).
- [18] *Some information about Phtalocyanine Blue*. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine\\_Blue\\_BN](https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine_Blue_BN).
- [19] Ujjal Kumar Sur. “Surface-Enanced Raman Spectroscopy. Recent Advancement of Raman Spectroscopy”. In: *Resonance* (feb. 2010), pp. 154–164.
- [20] H. Weigt e F. Jaiser. *Basics of Raman Spectroscopy*. Potsdam, 2019.
- [21] C. Zaffino, A. Passareti e F. Poldi. “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)* (18 ott. 2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.09.006>.
- [22] Barton Zwiebach. *L19.3 Differential and total cross section*. 14 Feb. 2011. URL: [https://www.youtube.com/watch?v=papfq4sdC3w&ab\\_channel=MITOpenCourseWare](https://www.youtube.com/watch?v=papfq4sdC3w&ab_channel=MITOpenCourseWare).