

Diagnostica per l'Arte



Rivista on line [Associazione Italiana Esperti in Diagnostica Applicata ai Beni Culturali](#)

Fondamenti della Spettroscopia IR e illustrazione di una sua recente applicazione per la datazione del legno

(a cura di Suzanne Plattner)



1. La Spettroscopia IR

spettroscopia IR individua i raggruppamenti atomici/ionici delle molecole che costituiscono la materia tramite il loro caratteristico spettro di assorbimento. Si tratta appunto di una spettroscopia molecolare, in quanto dà informazioni sui legami tra atomi/ioni che formano le molecole o parti di queste.

Gli spettri sono caratterizzati dalla posizione^[1] e dall'intensità delle bande di assorbimento; l'insieme di queste ed il confronto con tabelle di correlazione permette l'identificazione delle sostanze in esame.

1.1 *Fondamenti teorici*

1.1.1 **Concetti basilari**

Con ogni metodo spettroscopico di analisi si ottengono spettri, di assorbimento o di emissione, relativi a transizioni indotte tra livelli energetici quantizzati. I processi che portano all'assorbimento od all'emissione sono di varia natura e ciascuno è associato ad una radiazione con un intervallo di frequenza ben definito.

Quando si manda della luce di frequenza definita nel medio IR su una molecola, si può osservare, in certe condizioni, un assorbimento. Questo avviene perché la radiazione stimola gli atomi legati della molecola e li porta a vibrare. In realtà gli atomi vibrano comunque intorno alla loro posizione di equilibrio ed anche allo stato vibrazionale fondamentale non sono mai fermi. La frequenza di questo moto vibrazionale dipende dalla massa degli atomi coinvolti nel legame e dalla forza del legame stesso. Se si manda una radiazione della stessa frequenza di quella vibrazionale propria degli atomi legati, ci si trova nella condizione di risonanza. In questo caso è possibile una interazione tra radiazione e molecola e quindi uno scambio di energia. L'assorbimento di energia da parte della molecola comporta una vibrazione degli atomi con ancora la stessa frequenza, ma una maggiore ampiezza.^[2] Condizione per una interazione tra radiazione e molecola, e quindi uno scambio di energia, è che la vibrazione sia infrarosso-attiva. Il momento di dipolo della molecola deve variare durante la vibrazione (questo esclude generalmente la rivelazione di molecole biatomiche omonucleari con la spettroscopia IR, se non possiedono né un momento dipolare permanente, né variano il momento dipolare durante la vibrazione). L'intensità della transizione (assorbidività molare) è proporzionale alla variazione del momento di dipolo.

^[2] L'assorbimento di energia viene trattato qui dal punto di vista classico (condizione di risonanza), mentre dal punto di vista quantistico si ha assorbimento di energia se l'energia fornita permette un salto energetico da un livello vibrazionale inferiore ad uno superiore.

Le molecole sono costituite sia dai nuclei atomici, sia dagli elettroni relativi ai nuclei, i quali, tra l'altro, vengono impiegati nella formazione dei legami. Possiamo comunque studiare, con la spettroscopia IR, i moti vibrazionali dei nuclei atomici ed i livelli energetici associati, indipendentemente dai moti e dai relativi livelli energetici degli elettroni degli stessi atomi. Ciò viene affermato nell'approssimazione di Born-Oppenheimer. Per la differenza di massa tra elettroni e nuclei possiamo considerare i loro moti come indipendenti^[3]. Di fatto avvengono ad energie così differenti^[4] da poter trascurare i moti nucleari nello studio dei moti elettronici e viceversa.

^[3] I moti nucleari si distinguono in moti vibrazionali, rotazionali e traslazionali.

Ci concentriamo sui moti vibrazionali perché i moti traslazionali, dovuti all'energia cinetica, non sono quantizzati e quindi non danno informazioni utili all'identificazione delle sostanze. Moti rotazionali, che sono quantizzati, si osservano solo per molecole allo stato gassoso a bassa pressione; ad alta pressione, o allo stato liquido, o in soluzione, le molecole non ruotano liberamente perché la frequenza di collisione è superiore alla frequenza di rotazione. Dato che i campioni per la spettroscopia IR si trovano la maggior parte delle volte allo stato solido escludiamo nella presente trattazione il caso delle transizioni rotazionali e roto-vibrazionali. Ci limitiamo a dire che l'energia dei livelli rotazionali dipende dall'energia rotazionale B caratteristica della molecola (inversamente proporzionale al suo momento di inerzia $I=mr^2$) e aumenta con il numero quantico rotazionale J come segue: $E(J)=BJ(J+1)$.

L'energia si distribuisce equamente sui tre tipi di moto restando ferma la regola per transizioni energetiche tra stati quantizzati di energie: solo se l'energia fornita è sufficiente per un salto da un livello energetico a quello superiore si ha assorbimento:

$$E_1 - E_2 = \hat{E} = hv$$

Se mandiamo quindi dell'energia sotto forma di una radiazione sulla materia e se l'energia non è sufficiente a causare un salto quantico tra gli stati vibrazionali, allora l'energia si distribuisce equamente come energia rotazionale (sempre se qui è soddisfatta la suddetta regola, ma gli stati rotazionali si trovano ad energie inferiori e sono anche meno distanziati tra loro) e traslazionale.

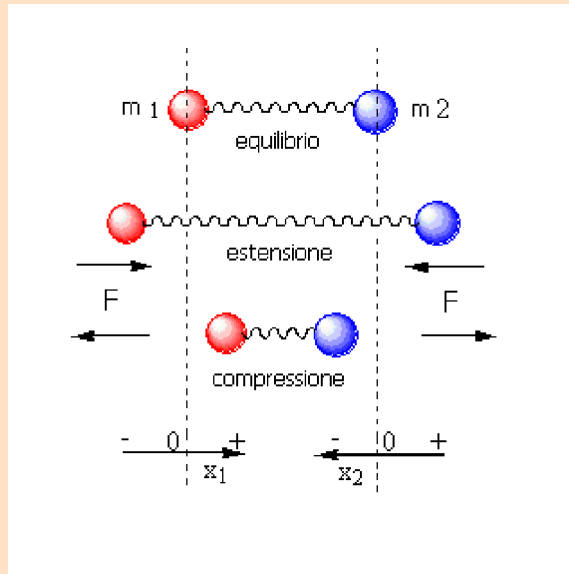
Le roto-vibrazioni:

Dato che i moti vibrazionali e quelli rotazionali avvengono ad energie diverse, anch'essi si possono considerare moti indipendenti in analogia all'approssimazione di Born-Oppenheimer per i moti elettronici e nucleari. Perciò una molecola che si trova allo stato gassoso in un determinato stato vibrazionale può esistere in infiniti stati rotazionali. Durante una transizione roto-vibrazionale cambia il suo stato vibrazionale e rotazionale e la banda vibrazionale corrispondente si scompone in due gruppi di piccole bande poiché per ogni $\hat{v}=1$ (numero quantico vibrazionale vedi 1.1.2) abbiamo una $\hat{J} = \pm 1$.

^[4] Moti elettronici si hanno per energie elevate ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) rispetto ai moti nucleari ($1 - 5000 \text{ cm}^{-1}$). Nella spettroscopia IR si usano energie corrispondenti a numeri d'onda compresi tra 400 e 4000 cm^{-1} , la zona del medio IR, e quindi l'energia non dovrebbe essere sufficiente per attivare transizione tra livelli elettronici.

1.1.2 Modello dell'oscillatore armonico

Il comportamento di atomi vibranti si può descrivere approssimativamente con il modello dell'oscillatore armonico della fisica classica. Si immaginano gli atomi come uniti da molle prive di peso che consentono agli atomi di vibrare intorno alla posizione di equilibrio.



La forza di richiamo F è proporzionale allo spostamento x (vale zero in posizione di equilibrio) per una costante di forza k , che dipende dalla rigidità della molla:

$$F = -kx \quad (\text{Legge di Hooke})$$

Per l'energia potenziale e la frequenza del moto oscillatorio di un sistema di due masse atomiche m_1 e m_2 unite da una molla valgono:

$$E = \frac{1}{2} kx^2$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} (k/m_r)^{1/2}$$

(dove m_r è la massa ridotta che si ottiene così: $m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$)

La trattazione quantistica descrive l'energia vibrazionale dipendente dal numero quantico vibrazionale ν che può assumere solo valori numerici interi a partire da zero fino all'infinito:

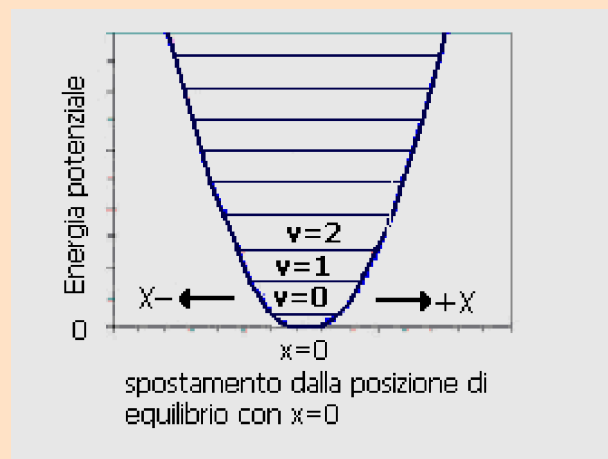
$$E = h\nu (\nu + 1/2)$$

Sostituendo v con l'espressione sopra si ottiene che l'energia vibrazionale dipende direttamente dal numero quantico v e dalla costante di forza k e indirettamente dalla massa ridotta del sistema:

$$E = h / 2\pi (k/m_r)^{1/2} (v + 1/2)$$

È importante notare che l'energia dello stato vibrazionale fondamentale (per $v=0$) non è affatto uguale a zero ma $E = 1/2 h\nu$ (Energia di punto zero). Infatti a qualsiasi temperatura sopra lo zero assoluto tutti i piccoli e semplici oscillatori armonici che formano qualsiasi molecola vibrano.

Se osserviamo un grafico dell'oscillatore armonico che mostra lo spostamento x dalla posizione di equilibrio in funzione dell'energia potenziale possiamo notare bene come l'energia del livello $v=0$ non coincide con lo zero dell'energia:



Secondo il modello dell'oscillatore armonico i vari livelli energetici vibrazionali sono equidistanti e l'energia necessaria per passare da un livello energetico all'altro è pari a:

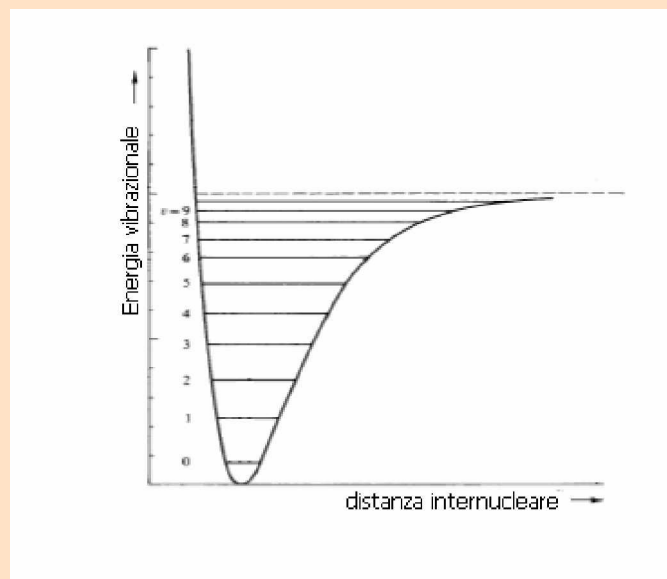
$$\hat{e} E = h/2\pi (k/m_r)^{1/2}$$

Per osservare l'assorbimento della radiazione da parte della molecole devono essere soddisfatte più condizioni. La prima è che l'energia debba essere sufficiente per la transizione $\hat{e} E$ (se osserviamo il problema dal punto di vista quantistico) o che si realizzi la condizione di risonanza ν (se osserviamo il problema dal punto di vista della fisica classica). La seconda condizione è che debba variare il momento di dipolo durante la vibrazione. Infine possiamo aggiungere una terza condizione: le regole di selezione limitano le transizioni permesse per molecole biatomiche a quelle

per cui $\hat{e} v = \pm 1$.

1.1.3 Oscillatore anarmonico

Si è visto che il modello dell'oscillatore armonico presenta alcune discrepanze con i risultati sperimentali. Le vibrazioni molecolari di molecole biatomiche non sono descritte da una parabola perfetta ma presentano un'anarmonicità che viene rappresentata nella curva di Morse. Quando la distanza tra i nuclei diminuisce entra in gioco la repulsione coulombiana tra questi e quindi la parabola si restringe nella sua metà sinistra. Se invece aumenta la distanza tra i nuclei la forza attrattiva tra questi diminuisce fino a quando non si dissociano i due atomi. Di conseguenza la metà destra della parabola si dilata e per un certo valore dell'energia si apre e prosegue parallelo all'ascisse (dissociazione):



Le conseguenze di quest'anarmonicità sono un avvicinarsi dei livelli energetici vibrazionali con l'aumentare di v e un aumento delle transizioni possibili in quanto sono permesse anche con $\hat{e} v = \pm 2, \pm 3$ ecc. (alla banda fondamentale si aggiungono le bande armoniche).

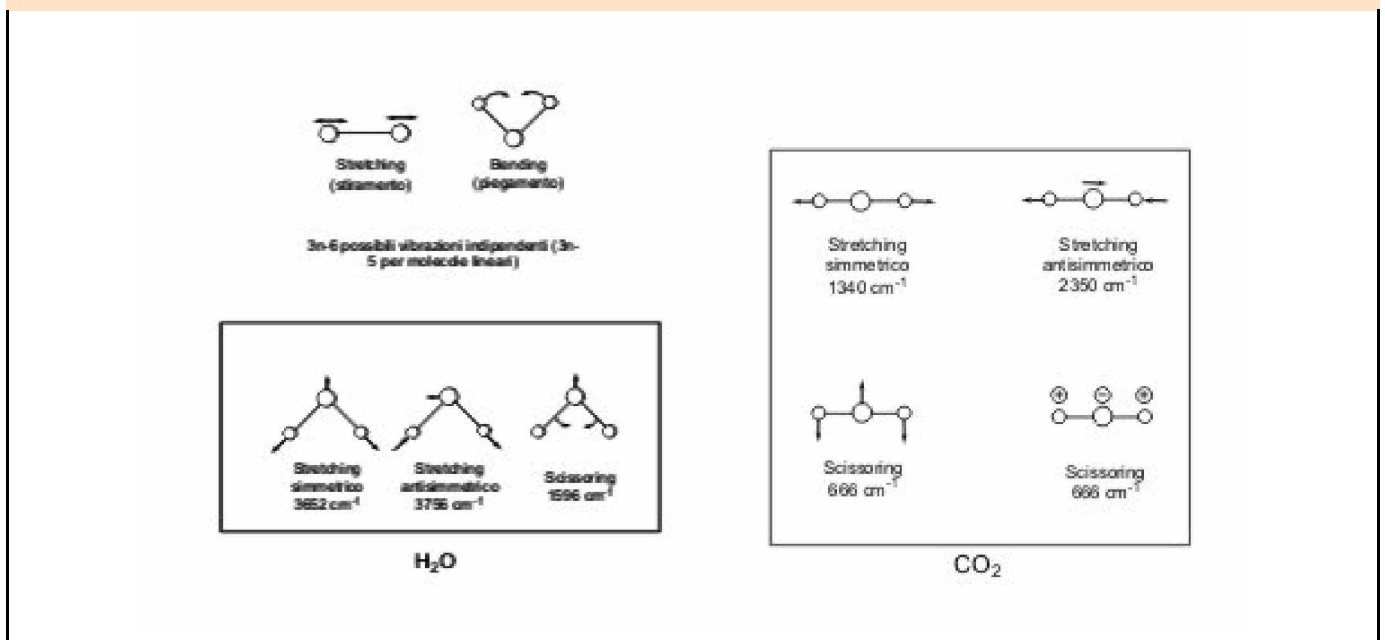
1.1.4 Modi vibrazionali

Ogni molecola può vibrare in più modi e quanti più atomi possiede una molecola, tanti più modi vibrazionali sono possibili. E' la struttura della molecola a determinare le forme possibili di

vibrazione. Si distinguono vibrazioni alle quali partecipa l'intera molecola e vibrazioni locali di un gruppo di atomi nella molecola (vibrazioni di gruppo). Tra quest'ultime si distinguono ancora:

- Stiramento o stretching, vibrazioni lungo l'asse di legame che possono essere ancora simmetriche o asimmetriche
- Piegamento, Banding o scissoring, vibrazione che comporta una variazione dell'angolo di legame

Le seguenti figure illustrano i vari tipi di moto vibrazionale per una molecola non lineare (nell'esempio H₂O) e una lineare (CO₂):



Per conoscere il numero dei modi vibrazionali normali ossia il numero di gradi di libertà vibrazionali^[5] si applica la seguente formula: se N atomi costituiscono la molecola e 3 N coordinate servono per rappresentare il moto nello spazio, allora per la vibrazione rimangono:

- 3 N-6 modi per una molecola non lineare (servono 6 coordinate per i moti traslazionali e rotazionali)
- 3 N-5 modi per una molecola lineare (i moti rotazionali sono solo 2 e quindi ne bastano 5 di coordinate per gli altri tipi di moto)

Generalmente il numero di frequenze fondamentali distinte nello spettro di assorbimento è inferiore al numero di modi vibrazionali normali perché alcuni risultano degeneri. Ciò avviene a

causa della simmetria della molecola o quando in una molecola esistono due o più gruppi identici.

^[5] I moti vibrazionali normali sono i moti armonici tra loro indipendenti che nel loro insieme danno le vibrazioni delle molecole. A ciascun moto normale è associata una coordinata normale, un grado di libertà.

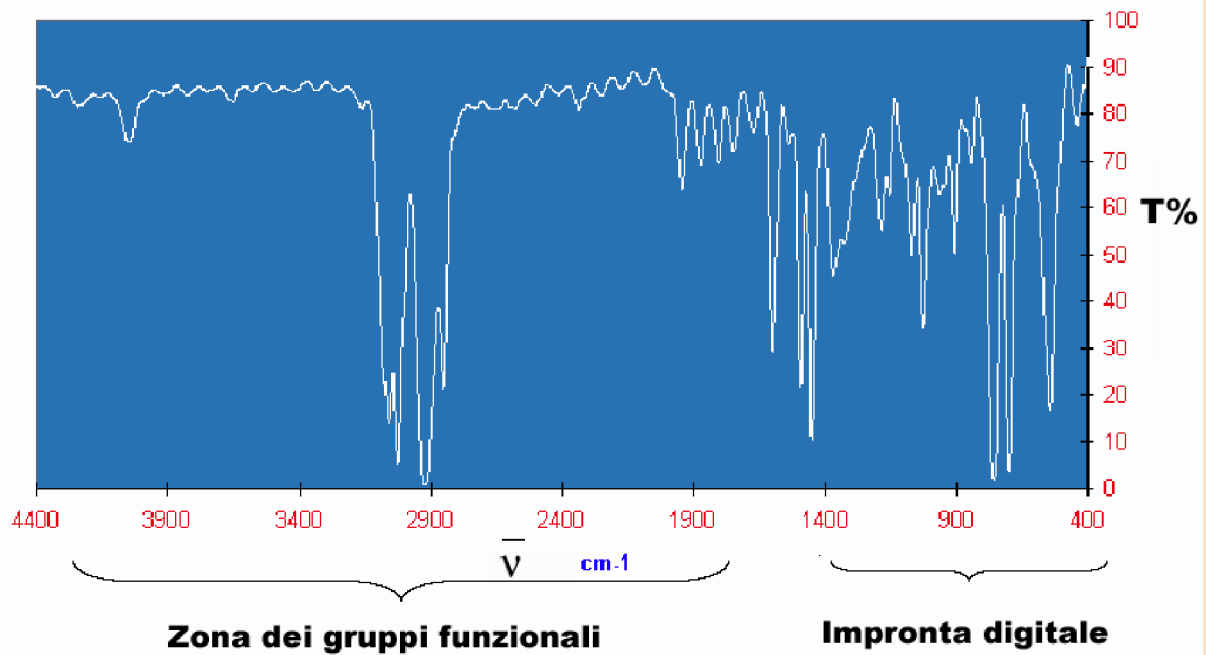
1.2 Interpretazione degli spettri

L'interpretazione dello spettro di una sostanza ha inizio con una approssimazione; si considerano le molecole scisse in varie parti e si cerca di individuare le bande di assorbimento di questi raggruppamenti atomici. Gli atomi o raggruppamenti atomici contigui possono spostare leggermente queste bande in quanto le vibrazioni dei diversi gruppi si possono accoppiare.

Si cerca quindi di individuare le bande di assorbimento dei gruppi funzionali con tabelle di correlazione (ottenute sperimentalmente con sostanze pure e note) e nel loro insieme e in considerazione delle loro intensità è possibile una individuazione delle sostanze. Tuttavia l'analisi qualitativa di miscele complesse presenta dei problemi ed è consigliabile far precedere quest'analisi da un metodo di separazione.

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

Un tipico spettro IR può avere la seguente forma:



Sull'ordinate nel grafico si trova la trasmittanza T (%) che è data dal rapporto I/I_0 dove con I si intende l'intensità della radiazione dopo il passaggio nel campione e con I_0 è indicata l'intensità originaria della radiazione. Si tratta quindi di un'analisi in trasmissione. Talvolta le analisi possono essere effettuate anche in riflessione, se il campione non è IR-trasparente. La riflettività R vale I/I_0 . Spesso viene indicata invece l'assorbanza (o assorbività) A che si calcola come $\log(I_0/I)$.

La base fisica generale per ogni fenomeno che riguarda l'attenuazione di una radiazione da parte di un mezzo è la legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

(dove x è lo spessore del mezzo attraversato e μ è il coefficiente di assorbimento che dipende dal mezzo stesso e dalla lunghezza d'onda della radiazione.)

2 Datazione del legno mediante la spettroscopia IR

Nel campo della Diagnostica per i Beni Culturali la spettroscopia IR è una tecnica di analisi qualitativa e quantitativa affermata da molto tempo. Di recente è stato sviluppato e brevettato^[6],

dal laboratorio scientifico del Museo d'Arte e Scienza – Fondazione Matthaes (Milano), una sua nuova applicazione come metodo per datare oggetti lignei. Come tutte le analisi in spettroscopia IR è distruttiva in quanto si necessita di un campione, una piccola quantità di polvere dell'oggetto.

^[6] Brevetto Italiano N° 01266808 – Gottfried Matthaes



Icona datata con il metodo spettroscopico :
350 anni

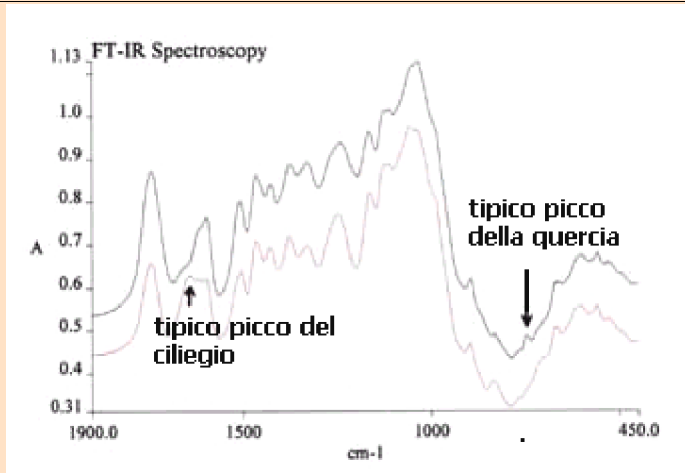
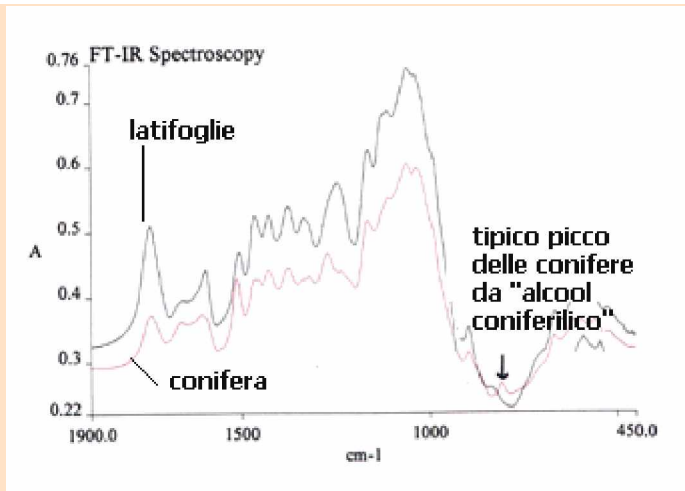


Maschera africana datata con il metodo
spettroscopico: 105 anni

2.1 Principio di funzionamento

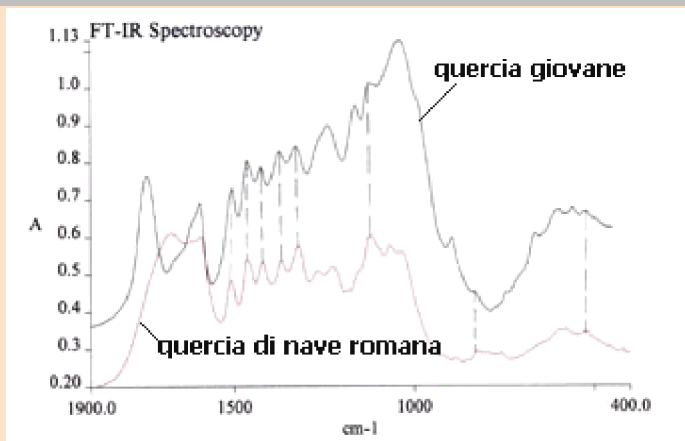
Analizzando spettroscopicamente una piccola quantità di polvere lignea si ottiene uno spettro di assorbimento che rispecchia la composizione chimica di quel tipo di legno^[7]. Si distingue non solo tra conifere e latifoglie, ma anche tra le varie famiglie e tipi di alberi:

^[7] Le componenti principali del legno sono cellulosa e emicellulosa (entrambi polisaccaridi ma con strutture e peso molecolare diversi), lignina (derivati polimerizzati del fenilpropano), H₂O (cui percentuale varia con il grado di stagionatura) e varie altre sostanze tra cui le resine. Tra i diversi legni esistono ovviamente differenze nella composizione chimica, per cui lo studio dei spettri di assorbimento IR permette una identificazione del tipo di albero da cui proviene.



Quando il legno invecchia cambia la composizione chimica a causa di fattori fisici, chimici e biologici. Questo cambiamento della composizione viene riscontrato anche nello spettro IR. Si spostano le frequenze di assorbimento e le intensità dei picchi variano^[8]:

^[8] Una zona di particolare interesse per questo metodo è quella compresa tra 1200 cm-1 e 1300 cm-1 .



Una volta individuato dalla lettura dello spettro il tipo di albero da cui proviene il legno, si confronta lo spettro ottenuto con spettri di legni, dello stesso tipo di albero, di età nota. Su questa base si esprime un giudizio sull'età del materiale.

La datazione per confronto sarebbe possibile perché, mentre lo strato esterno si decompone rapidamente essenzialmente per fattori climatici, l'interno del legno subisce essenzialmente un degrado chimico lento e costante. Le varie specie nei continenti avrebbero, durante l'invecchiamento, lo stesso decadimento, esclusi i paesi a clima tropicale (Africa Equatoriale, Asia Sudorientale, ecc.) e le regioni con lunghi periodi con temperature sotto il punto di congelamento (Canada, Finlandia ecc.). Quindi ad eccezione di zone climatiche estreme l'andamento del decadimento chimico per una specifica famiglia o specie di alberi sarebbe indipendente dalla località e quindi, per tutte le zone climatiche medie basterebbe la stessa banca dati con spettri di riferimento delle varie essenze legnose per una datazione con il metodo spettroscopico.

2.2 Valutazione del metodo

Gli inventori del metodo, che hanno compiuto una ricerca quasi decennale anche in collaborazione con musei ed organizzazioni internazionali per creare questa banca dati, valutano un margine di errore del 10% massimo per oggetti fino a 350-450 anni e del 20% per oggetti di 800 anni ed oltre, per oggetti lignei di zone climatiche non estreme^[9].

Bisogna valutare quando le condizioni climatiche siano da considerare estreme e quando un metodo di datazione tradizionale come quello dendrocronologico o quello radiologico sia più vantaggioso dal punto di vista dell'accuratezza. Quando "oggetti sono rimasti per lunghi periodi al di sotto del punto di congelamento, risultano essere più giovani perché i processi chimici nel legno sono stati rallentati. Abbiamo questo problema in Europa con travi da rovine di vecchi castelli e chiese in montagna" così gli stessi autori del metodo. Di fatto negli atti del convegno "Il legno nella storia e nell'arte" del Gruppo interdivisionale di chimica dei Beni Culturali della Società Chimica Italiana dal 30.9 –1.10.2002, Pisa viene citato uno studio della Soprintendenza BB CC AA Valle d'Aosta. Il metodo di datazione spettroscopica è stata confrontata con il metodo dendrocronologico su alcuni campioni quali travi di sottotetti e campanili di larice ed abete rosso ottenendo datazioni sempre più recenti con il metodo spettroscopico rispetto a quello dendrocronologico, alcune anche di oltre 500 anni.

Va poi considerato che l'accuratezza nella datazione dipende anche dal tipo di legno^[10].

Non da escludere sono errori maggiori nella datazione di legno tarlato dato che gli insetti xilofagi alterano la composizione chimica del legno consumando soltanto molecole specifiche. Come precauzione da abbagli nella datazione si osserva la polvere, campionata per l'analisi, preliminarmente al microscopio ottico e si scartano eventuali impurezze derivanti dagli insetti.

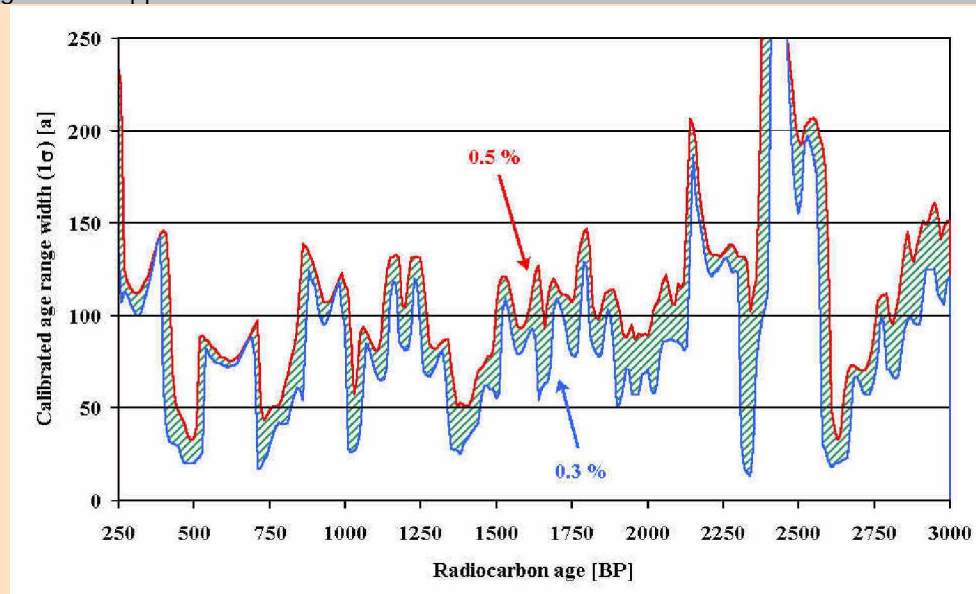
Sicuramente vantaggioso è la datazione spettroscopica rispetto a quella radiologica con il C-14 per oggetti lignei di età compresa tra i 50 e i 350 anni. L'accuratezza per questo periodo con il metodo radiologico non è buona a causa delle variazioni della concentrazione del radioisotopo in atmosfera, mentre la percentuale del errore con il metodo spettroscopico è ancora bassa (massimo il 10%).

Nel seguente grafico è rappresentato l'intervallo di incertezza in anni (ordinate) da associare all'età radiologica C-14^[11] (ascisse) per trasformarla in età calibrata, per misure ottenute con un errore di misurazione di 0,3% e 0,5%. Vediamo che per campioni di 250 anni di età radiologica si ha un intervallo di incertezza che supera anche i 200 anni.

^[9] Secondo gli autori la datazione con questo metodo è ragionevole per oggetti che non superino i mille anni di età, altrimenti l'errore associato alla datazione diventa troppo grande.

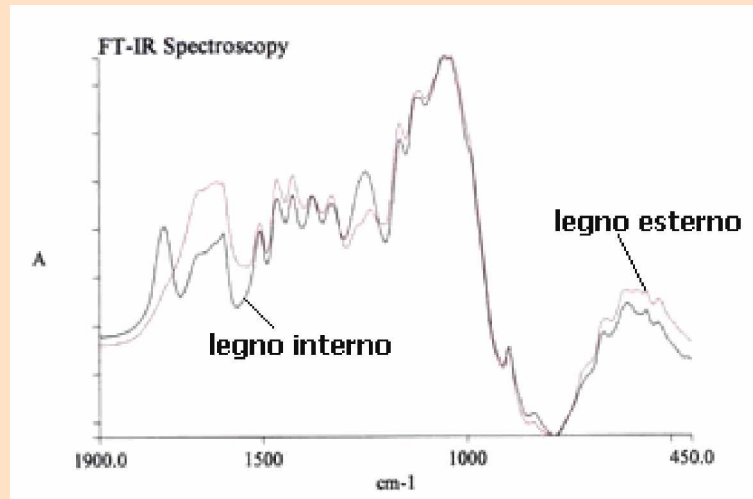
^[10] Legni europei: tra le conifere il larice presenta una minore accuratezza nella databilità. Per quanto riguarda le latifoglie più problematici sono ciliegio, noce, rovere e vari tipi di quercia mentre il pioppo viene citato tra i legni databili con maggiore accuratezza. Nel campo dei Beni Culturali questo è sicuramente un vantaggio considerando che il pioppo è stato impiegato frequentemente, soprattutto per la pittura su tavola per la sua struttura omogenea

^[11] L'età radiologica si esprime in anni dal presente BP, before present, dove come presente è stato fissato l'anno 1950. La differenza tra età radiologica ed età calendaria/calibrata è stata determinata con il metodo dendrocronologico ed è appunto determinata dalle variazioni della concentrazione del radiocarbonio in atmosfera.



Una particolarità del metodo spettroscopico è la possibilità di scoprire dei falsi (oggetti di recente creati appositamente con legno antico). Questo non è possibile né con il metodo

dendrocronologico, né con quello radiologico. Gli spettri di assorbimento IR dello strato esterno del legno e quello interno si differenziano in un oggetto antico, mentre un oggetto creato con legno antico presenta degli spettri praticamente identici per le due zone in quanto per la creazione dell'oggetto viene intaccato/asportato lo strato esterno originario. Nel seguente grafico è visibile la differenza nello spettro tra la zona interna e quella superficiale di uno stesso oggetto di 300 anni:



Il metodo spettroscopico, particolarmente discusso dai dendrocronologi, potrà essere affinato negli anni a venire con la creazione di una banca dati che permette una datazione sempre più accurata per una sempre più ampia gamma di legni. Potrà integrare le altre metodologie di datazione (dendrocronologia e metodo radiologico C-14) ed in particolari casi risultare la più idonea.