

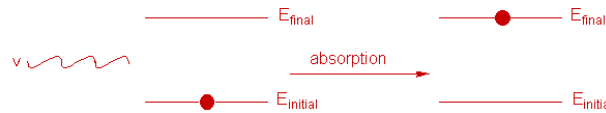
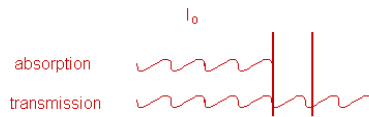
# SPETTROSCOPIA IR: I PARTE

## Basi teoriche

Quando una radiazione elettromagnetica di intensità  $I_0$  passa attraverso una sostanza, questa può essere assorbita o trasmessa in relazione alla sua frequenza e alla struttura del materiale incontrato. La molecola, assorbendo radiazione elettromagnetica, e quindi energia, passa da uno stato energetico iniziale ( $E_{\text{initial}}$ ) ad un altro ( $E_{\text{final}}$ ).

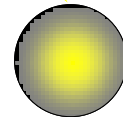
La frequenza della radiazione assorbita è legata alla legge di Planck':

$$E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = E = h\nu = hc/\lambda .$$



## Spettroscopia infrarossa

E' una spettroscopia di assorbimento, nella regione dell'infrarosso.



E' una spettroscopia che coinvolge molecole

E' una spettroscopia basata sul moto vibrazionale dei nuclei nelle molecole

## Spettroscopia infrarossa

La regione infrarossa (IR) dello spettro elettromagnetico copre un segmento che va dai confini del visibile  $7.8 \times 10^{-5}$  cm fino a  $10^{-2}$  cm approssimativamente.

Le regioni dello spettro elettromagnetico				
Regione dello spettro	Lunghezza d'onda (Å)	Lunghezza d'onda (cm)	Frequenza (Hz)	Energia (eV)
Radio	$>10^9$	$>10$	$<3 \times 10^9$	$<10^{-5}$
Microonde	$10^9-10^6$	$10-0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrarosso	$10^6-7000$	$0.01-7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12}- 4 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visibile	$7000-4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{14}-7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioletto	$4000-10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14}-3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
Raggi X	$10-0.1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Raggi gamma	$<0.1$	$<10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

## La radiazione infrarossa

- Costituisce la regione spettrale contigua al visibile, ma di energia inferiore
- Può interagire con gli stati vibrazionali delle molecole
- È caratterizzata da una lunghezza d'onda nell'intervallo  $0.78-1000 \mu\text{m}$ .
- Di solito, nella spettroscopia IR si ragiona in termini di numeri d'onda (inverso della lunghezza d'onda), perché sono direttamente proporzionali all'energia coinvolta:

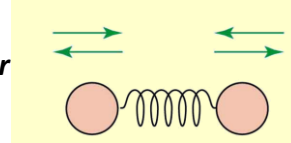
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc}$$

- La maggior parte delle applicazioni è nel medio IR ( $2.5-25 \text{ mm} \rightarrow 400-4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- **Ricorda:** *frequenza delle vibrazioni* = frequenza della radiazione incidente

## Teoria dell'IR: le vibrazioni

Si descrive una molecola biatomica come un sistema di due masse collegate da una molla

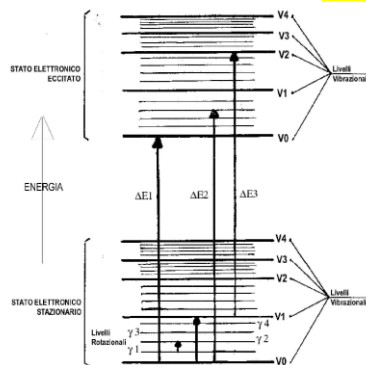
*La radiazione IR non ha energia sufficiente per promuovere transizioni elettroniche → vibrazioni e rotazioni*



Le caratteristiche delle vibrazioni che una molecola può assumere dipendono da:

- ✓ **Numero** di atomi
- ✓ **Tipi** di atomi ( C, N, O , S.....)
- ✓ ordine di **legame** fra questi atomi (singolo, doppio.....)

## SPETTROSCOPIA IR



L'assorbimento della radiazione infrarossa comporta una variazione degli stati vibrazionali molecolari. Per essere più precisi, la spettroscopia IR si riferisce all'interazione tra la radiazione elettromagnetica dell'IR e i sistemi molecolari che risultano interferiti nei loro livelli vibrazionali e rotazionali (vibro-rotazionali).

### STATI VIBRAZIONALI

Come detto per gli stati elettronici, tra due stati vibrazionali contigui non esistono stati intermedi (è da notare che la differenza di energia tra due stati vibrazionali adiacenti diminuisce al crescere di  $v$ , e tende a 0 per  $v$  che tende a  $\infty$ ; la differenza  $E_{\infty} - E_0$  è l'energia di dissociazione del legame). **Per ciascuno degli infiniti stati elettronici esistono infiniti stati vibrazionali. Le molecole tendono ad occupare lo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico fondamentale.**

➤ **frequenza delle vibrazioni = frequenza della radiazione incidente**

- Ciascun tipo di legame ha una frequenza di assorbimento diversa
- Lo stesso tipo di legame se presente in ambienti diversi assorbe energie leggermente differenti

**Non esistono due molecole di struttura diversa che mostrino il medesimo spettro di assorbimento**

- Le bande di assorbimento associate a ciascun tipo di legame (**N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, C≡C C≡N**) si trovano regolarmente soltanto in ben determinate zone dello spettro vibrazionale infrarosso.

### Informazioni sulla struttura della molecola

## NUMERO D'ONDA

Le lunghezze d'onda nell'ambito della spettroscopia IR vengono solitamente espresse in micrometri ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{cm}$ ) e le frequenze in numeri d'onda ( $\nu$ ) anziché in hertz. Il numero d'onda è espresso in  $\text{cm}^{-1}$  e si ricava come l'inverso della lunghezza d'onda.

$$\text{Numero d'onda (cm}^{-1}\text{)} \quad \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{È proporzionale all'energia}$$

**Lunghezza d'onda e frequenza sono inversamente proporzionali;  
la frequenza è direttamente proporzionale all'energia**

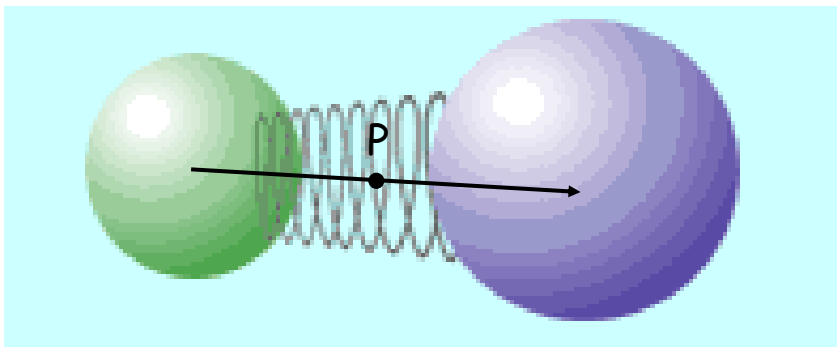
Lunghezza d'onda	Å angstrom mμ millimicron μ micron cm, m	$10^{-8}\text{cm}$ $10^{-7}\text{cm}$ $10^{-4}\text{cm}$
Numero d'onda	$\text{cm}^{-1}$	
Frequenza	Hz, hertz (cicli/sec) MHz	$\text{sec}^{-1}$ $10^6\text{Hz}$

## Spettroscopia vibrazionale

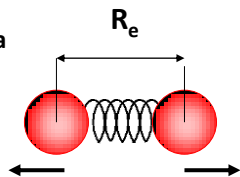
Cominciamo dal caso più semplice: consideriamo il moto di vibrazione di una molecola biatomica A-A o A-B.

Come impostare il problema?

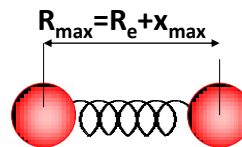
1. Dobbiamo considerare il **moto** dei nuclei, ma *escludendo il moto di traslazione e di rotazione*.
2. Per escludere il moto di rotazione, assumiamo che i nuclei si muovano solo **lungo l'asse internucleare**.



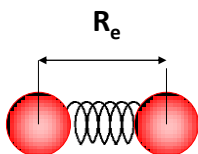
Il moto è simile a quello di due masse collegate da una molla ideale...



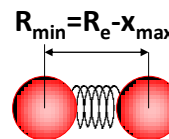
...la forza applicata allontana le palline, che giunte al massimo dell'elongazione ...



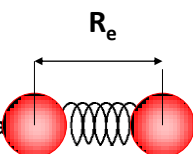
...ripassano per la posizione di equilibrio ...



...per avvicinarsi ad una distanza  $R_{min}$ ...

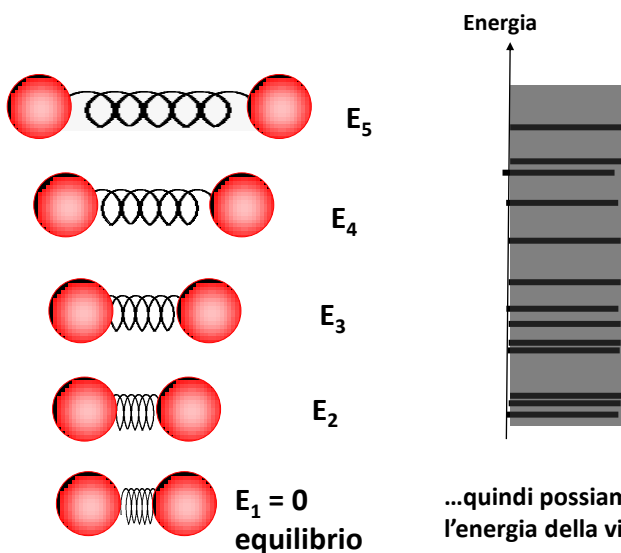


...e ripassare per la posizione di equilibrio, e così via ...



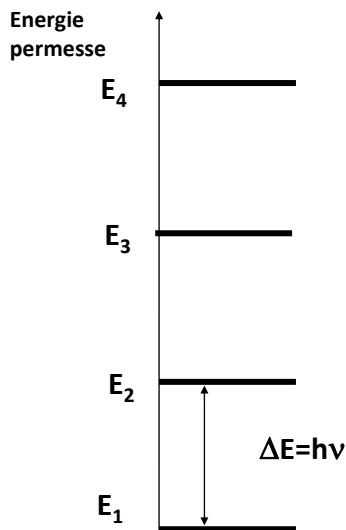
**Oscillatore armonico: moto classico**

L'energia per le palline legate dalla molla dipende da quanto le allontaniamo dalla distanza di equilibrio:



...quindi possiamo variare a piacere l'energia della vibrazione

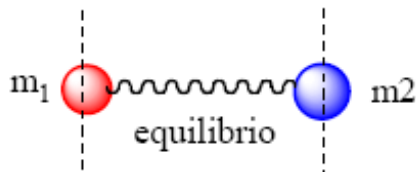
## Ma per le molecole non è così!



...l'energia di vibrazione può assumere solo alcuni valori = energia quantizzata

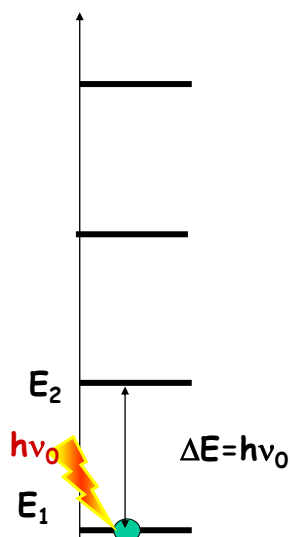
## ASSORBIMENTO DELL'ENERGIA INFRAROSSA

- In condizioni di equilibrio a temperatura ambiente i legami di un composto vibrano per effetto dello scambio energetico con le molecole che si trovano nelle immediate vicinanze.



- L'assorbimento di energia proveniente da una sorgente di radiazioni IR fa aumentare l'ampiezza di queste vibrazioni ; rimossa la sorgente di eccitazione l'energia viene rapidamente dispersa
- Solitamente le molecole che non subiscono eccitazione sono in numero molto maggiore rispetto a quelle che interagiscono con la radiazione.
- Ogni modificazione dello stato vibrazionale è quantizzata.

## Se arriva un fotone...



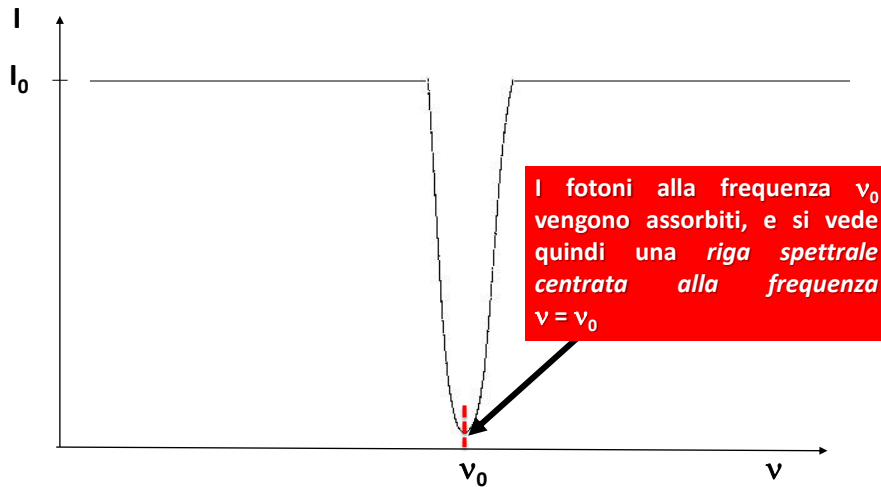
Il moto della molecola si trova con la massima probabilità al minimo livello di energia. Se arriva un fotone che corrisponda alla differenza di energia tra due livelli, la molecola lo può assorbire, e il suo moto vibrazionale diventerà così più ampio. La frequenza alla quale la radiazione infrarossa viene assorbita ci dirà qual è la frequenza del moto della molecola, e questo ci dirà qual è la molecola.

## Lo spettro infrarosso

- Solo il fotone con la frequenza “giusta” viene assorbito e provoca un aumento del moto vibrazionale.
- Per scoprire qual è il fotone con la frequenza giusta, dobbiamo variare gradualmente la frequenza della radiazione infrarossa, e registrare per quale frequenza c'è un assorbimento di energia.

## Spettro di assorbimento

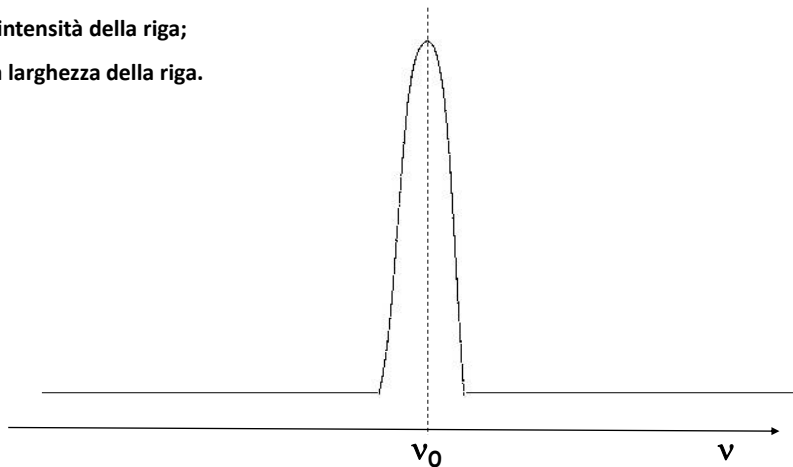
La radiazione IR di intensità  $I_0$  attraversa il campione. La sua FREQUENZA viene variata, e la radiazione non viene assorbita finché la frequenza  $\nu = \nu_0$



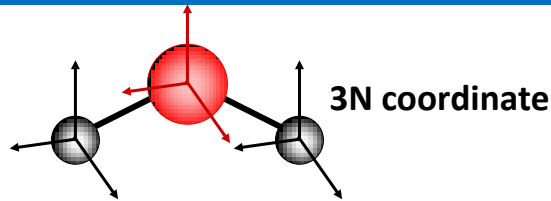
## Modi di presentare lo spettro

Lo spettro può essere presentato come nella slide precedente (riga "negativa"), o come è presentato qui. In ogni caso, quello che conta è

1. la frequenza (o il numero d'onda in  $\text{cm}^{-1}$ ) che corrisponde al centro della riga;
2. l'intensità della riga;
3. la larghezza della riga.



## Vibrazioni delle molecole poliatomiche



Le 9 coordinate cartesiane  $x_1, y_1, z_1, \dots, z_3$  possono rappresentare qualsiasi moto. Ma vogliamo distinguere tra i moti che ci interessano (vibrazionali) e quelli che non ci interessano (rotazionali e traslazionali).

I tipi di moti vibrazionali sono  $3N-6$ , quindi per una molecola come questa che contiene tre atomi ( $N=3$ ) i moti possibili sono 3

## Modi *normali* di vibrazione

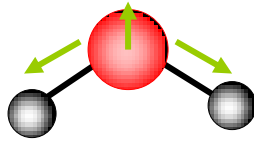
Nelle molecole poliatomiche sono presenti **moti armonici di vibrazione** detti **modi normali** in ciascuno dei quali gli atomi si spostano dalle loro posizioni di equilibrio con una **frequenza caratteristica** di quel particolare moto vibrazionale, con rapporti fissi di fase tra di loro.

I modi normali di vibrazione si possono descrivere come insiemi di allungamenti e accorciamenti di legame (stiramenti, o stretching), o di piegamenti di legami (bending).

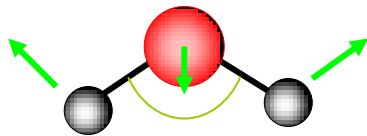
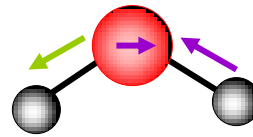
Il moto relativo dei nuclei si indica con frecce.

## I moti di vibrazione della molecola H<sub>2</sub>O

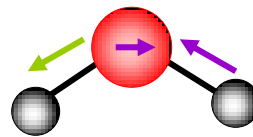
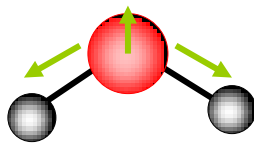
La somma dei due allungamenti è lo "stiramento simmetrico"



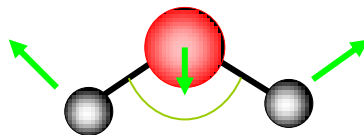
La differenza dei due allungamenti è lo "stiramento asimmetrico"



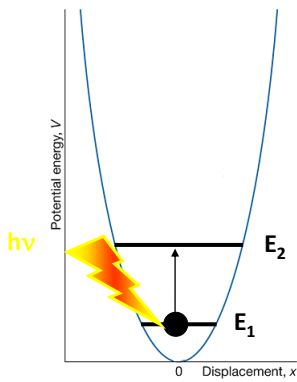
"piegamento" : cambia l'angolo di legame



Queste vibrazioni ("stiramento simmetrico" e "stiramento asimmetrico") richiedono l'allungamento di legami: le "molle" che corrispondono all'allungamento di legami sono "dure", e richiedono molta energia. Questo significa che la loro costante di forza k sarà grande.



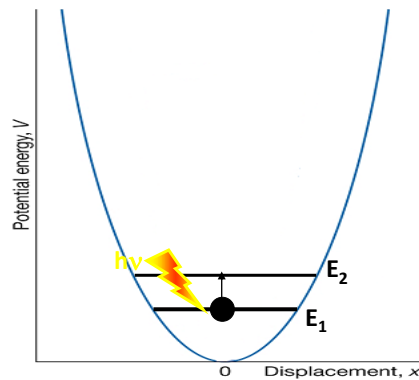
Questa vibrazione ("piegamento") richiede di cambiare solo l'angolo tra i legami, e richiede meno energia dell'allungamento di legami: la "molla" è meno dura, la costante di forza k sarà più piccola.



**stiramenti**

3562  $\text{cm}^{-1}$

3756  $\text{cm}^{-1}$



**piegamenti**

1595  $\text{cm}^{-1}$

Se si riporta in diagramma l'energia potenziale in funzione dell'elongazione  $\Delta x$ , dalla posizione di equilibrio  $x_0$ , si ottiene una parabola.

## Modi Normali di Vibrazione

Quando una radiazione infrarossa di cui viene fatta variare con continuità la frequenza colpisce un campione, si avrà assorbimento selettivo di energia a frequenze corrispondenti a quelle dei modi vibrazionali associati al cristallo.

La frequenza alla quale avviene l'assorbimento è legata al tipo di atomi che costituiscono la molecola, ai loro raggi, alla forma del poliedro di coordinazione in cui gli atomi sono contenuti e alla forza dei legami degli atomi primi vicini.

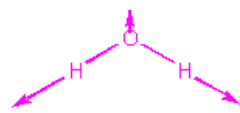
In particolare, una molecola non vincolata colpita da radiazione infrarossa può vibrare in tre modi diversi, ciascuno dei quali comporta un particolare tipo di deformazione della disposizione relativa dei suoi atomi. Si tratta di:

1. modi di stretching o di stiramento (simmetrico o asimmetrico) dei legami;
2. modi di bending o di piegamento.

## Suddivisione dei Modi vibrazionali in base alla simmetria

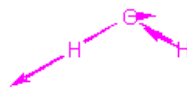
Una suddivisione in base alla simmetria distingue fra:

1. **Vibrazioni simmetriche**: tutti gli atomi si muovono simmetricamente rispetto ad un ipotetico centro
2. **Vibrazioni asimmetriche** che avvengono con perdita di 1 o + elementi di simmetria
3. **Vibrazioni degeneri**, cioè vibrazioni diverse che avendo lo stesso contenuto energetico assorbono alla stessa frequenza e portano di conseguenza ad un'unica banda di assorbimento



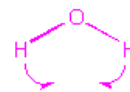
symmetric stretch

$\nu_s$



asymmetric stretch

$\nu_{as}$



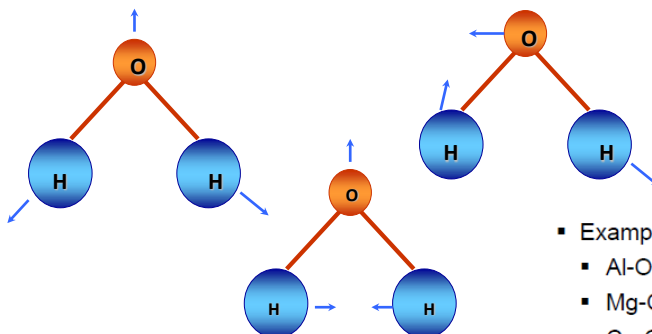
bend

$\delta$

## Modi vibrazionali

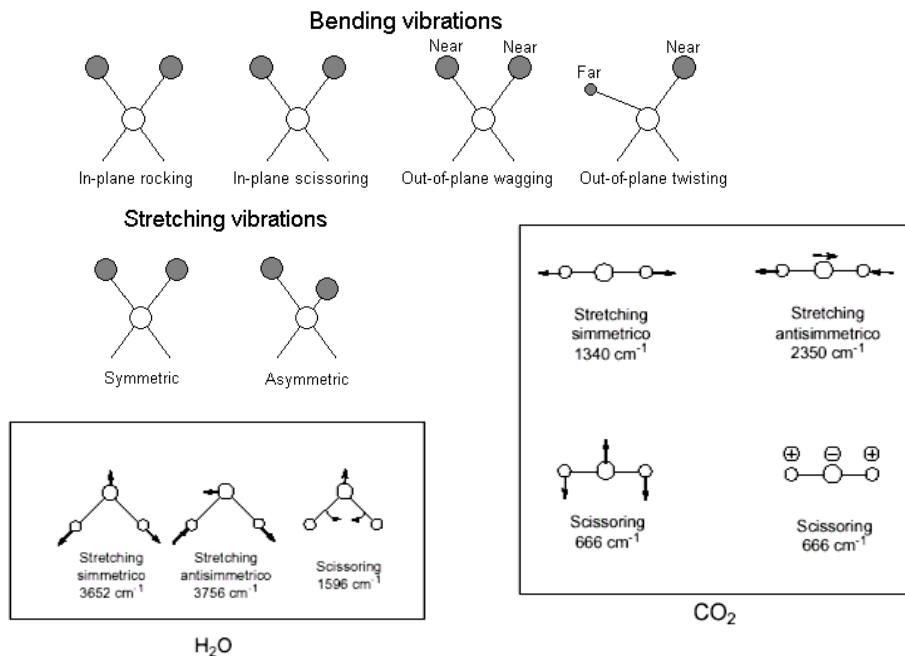
1. modi di **stretching** o di stiramento (simmetrico o asimmetrico) dei legami; **COMPARTANO UNO SPOSTAMENTO LINEARE DELLA MOLECOLA (O DEL GRUPPO DI ATOMI) E UN ALLUNGAMENTO, PROVOCANDO VARIAZIONI NEL LORO MOMENTO DIPOLORE;**

2. modi di **bending** o di piegamento. **I LEGAMI MODIFICANO IL LORO ASSETTO LINEARE IN MODO CHE SUBISCA VARIAZIONI L'ANGOLO FORMATO DA TRE ANGOLI SUCCESSIVI.**



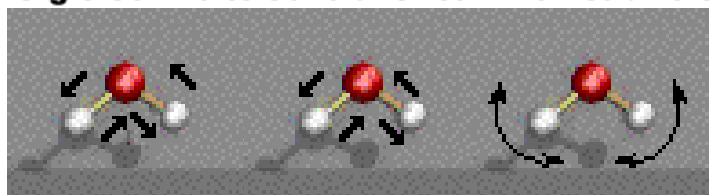
▪ Examples:

- Al-OH, 2.20  $\mu\text{m}$
- Mg-OH, 2.3  $\mu\text{m}$
- Ca-CO<sub>3</sub>, 2.32-2.35  $\mu\text{m}$
- Si-O, ~ 9-10  $\mu\text{m}$



## Spettroscopia infrarossa

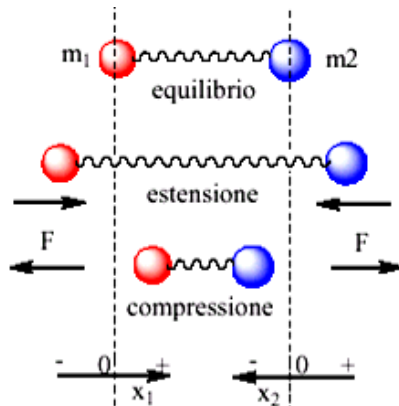
- **Studia l'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche da parte delle molecole**
- **L'assorbimento di energia provoca vibrazioni delle molecole (allungamento e accorciamento di legami, variazione degli angoli di legame, rotazioni degli atomi)**
- **Le energie coinvolte sono di circa 2-10 kcal/mole**



**L'assorbimento della radiazione infrarossa comporta una variazione degli stati vibrazionali molecolari. Lo studio degli spettri di assorbimento infrarosso (IR) permette di trarre informazioni sulla flessibilità delle molecole, cioè sulla facilità con cui le lunghezze e gli angoli di legame possono variare rispetto ai valori che essi posseggono all'equilibrio.**

## Descrizione classica della vibrazione

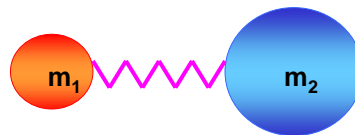
Il moto di stretching può essere esemplificato facendo riferimento ad un classico oscillatore armonico. Da un punto di vista concettuale (**modello meccanico**), le vibrazioni che vengono indotte in una molecola o gruppi di atomi vincolati all'interno della struttura di un minerale sono analoghe a quelle che si verificano in una massa materiale fissata tra molle orientate secondo diverse direzioni e posta in movimento da una sollecitazione meccanica.



Tale sistema si troverà in una condizione di equilibrio se non sarà perturbato.

In condizioni di equilibrio la molla tiene ad una certa distanza  $\Delta x$  le due sfere (distanza di equilibrio).

## Descrizione classica della vibrazione



**Due masse (atomi) legate da una molla (legame):  
legge di Hooke**

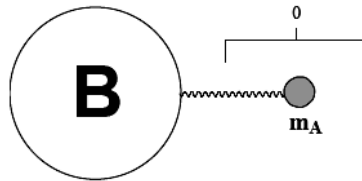
$$F = - K x$$

L'equazione è scritta con il segno meno, per mostrare esplicitamente che sebbene  $F$  agisca nella direzione opposta allo spostamento subito dalla molla, la costante di proporzionalità  $K$  è positiva.

Dove  $x$  è la distanza tra i due atomi nel sistema, quando sono portati fuori dall'equilibrio;  $K$  è la costante di forza (o meglio energia di legame).

La forza di richiamo funziona sia in estensione che in compressione. Il verso cambia ma il modulo è sempre lo stesso. Una molla è tanto più forte quanto maggiore è la forza richiesta per estendere o comprimere il legame. La forza di richiamo, risulterà altrettanto forte.

## Descrizione classica della vibrazione



Consideriamo il caso più semplice in cui le due masse A e B sono molto differenti ( $A \ll B$ ). Questo ci permette di semplificare il sistema in esame considerando le oscillazioni del centro di massa praticamente nulle.

Un moto di questo tipo viene descritto dall'equazione:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m_A}}$$

in cui K è la costante di forza del legame ed m la massa del corpo A.

## LEGGE DI HOOKE:

Quando le masse diventano paragonabili, l'equazione si trasforma nella legge di Hooke: in cui al posto di  $m_A$  si utilizza  $\mu$  (massa ridotta) ricavata dal rapporto tra il prodotto delle masse e la somma delle stesse.

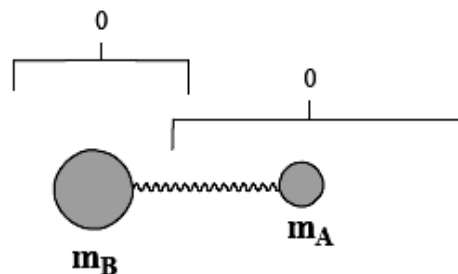
$$\mu = m_A m_B / m_A + m_B$$

Le due masse sotto l'azione di questa molla si muovono con un moto periodico e con la stessa frequenza di oscillazione.

da cui:

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_{\text{class}} = 1/2\pi(K/\mu)^{1/2}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$



## LEGGE DI HOOKE:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Tale equazione dimostra che la frequenza di vibrazione è direttamente proporzionale alla costante di Boltzmann  $K$  e inversamente proporzionale alla massa ridotta  $\mu$ .

Di conseguenza un sistema costituito da due atomi vibrerà con una frequenza  $v_{\text{class}}$  tanto più elevata quanto più forte sarà il legame.

Lo stesso sistema vibrerà con una frequenza tanto più elevata quanto minore risulterà la massa

### In generale:

**1) L'energia richiesta per provocare l'eccitazione di bending o di stretching dipende dalla massa degli atomi o gruppi di atomi, dall'ordine di legame (ovvero dall'ibridazione degli atomi che formano il legame).**

L'energia di eccitazione diminuisce all'aumentare della massa degli atomi coinvolti nel legame

O—H	λ	↓	2.8 μ	3570 cm <sup>-1</sup>	↑ $\bar{v}$
• —D			3.8 μ	2630 cm <sup>-1</sup>	

ed aumenta all'aumentare dell'ordine di legame, cioè della forza di legame.

Forza del Legame	↑	A≡B	↑	E	λ	↓	4,4-5,0 μ	2300-2000 cm <sup>-1</sup>	↑ $\bar{v}$
		A=B					5,3-6,7 μ	1900-1500 cm <sup>-1</sup>	
		A—B					7,7-12,5 μ	1300-800 cm <sup>-1</sup>	

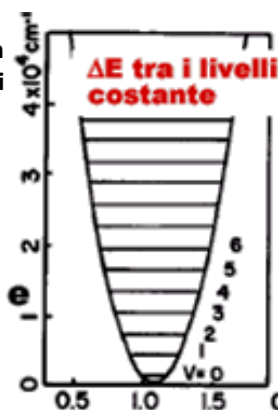
**2) L'energia richiesta per l'eccitazione di bending è inferiore a quella di stretching, come conseguenza le deformazioni di bending si troveranno a I maggiori (cm-1 minori).**

- Per una molecola complessa, che contiene molti atomi, ci si può attendere di avere un grandissimo numero di deformazioni e quindi uno spettro infrarosso estremamente complesso, costituito da numerosi assorbimenti.
- Fortunatamente però molti gruppi funzionali danno luogo ad assorbimenti caratteristici che variano soltanto di poco in lunghezza d'onda al variare del residuo molare su cui sono legati. In altri termini queste vibrazioni si possono considerare, in prima approssimazione, localizzate sui singoli legami o gruppi funzionali, mentre il resto della molecola rimane insensibile.

## Descrizione quantomeccanica

Si riporta in diagramma l'energia potenziale in funzione dell'elongazione  $\Delta x$ , dalla posizione di equilibrio  $x_0$ , e si ottiene una parabola.

**Se si vuole rappresentare l'energia potenziale in funzione della coordinata che separa le due masse ( $x_0$ ),  $\Delta x$  rappresenterà l'estensione del sistema,  $-\Delta x$  rappresenterà invece la compressione dello stesso.**



**Se le due sfere (i due atomi) si allontanano,  $\Delta x$  assumerà valori sempre più grandi e l'energia potenziale crescerà. L'energia potenziale, infatti, rappresenta la quantità di energia che il sistema ha per il fatto di stare in una determinata posizione.**

Quando il sistema va in estensione, l'energia potenziale aumenta, ma un legame non può essere esteso all'infinito ed è quindi improbabile che l'energia tenda all'infinito. La stessa cosa vale quando il sistema è compresso.

•Da un punto di vista classico si può considerare che l'energia vari in modo continuo, ma se si esaminano gli atomi esistono livelli energetici ben definiti.

•La condizione di equilibrio corrispondente a  $v=0$  (livello energetico più basso) non ha energia potenziale = 0.

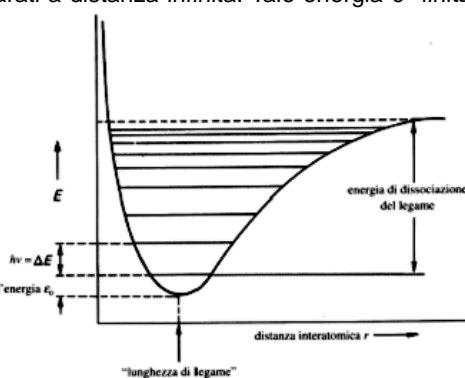
•La simmetria della funzione parabolica implica che l'energia potenziale del sistema varia in modo uguale sia per un'estensione, che per una compressione. Il sistema deve aumentare la sua energia potenziale piuttosto rapidamente sia per un'estensione del legame sia per una compressione



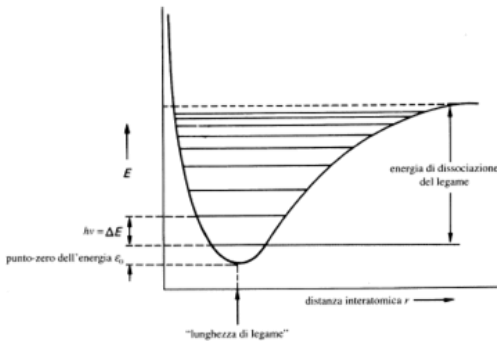
## Descrizione quantomeccanica

La simmetria della parabola, appare probabile solo nelle regioni vicine alla posizione di equilibrio, cioè proprio in quelle regioni in cui avvengono i processi di vibrazione, il che giustifica la relativa bontà del modello dell'oscillatore armonico che, in alcuni casi, risulta troppo semplicistico. E' inaccettabile che al crescere dell'estensione, della deformazione, l'energia aumenti all'infinito; infatti ad un certo punto il legame si rompe ed il sistema raggiunge una condizione di energia potenziale corrispondente alla somma delle energie potenziali dei due atomi separati a distanza infinita. Tale energia è "finita" e calcolabile.

Raffinando il modello, si può elaborare una curva più realistica di carattere quantitativo, che riporta sulle ascisse deformazioni in unità di Angstrom, e sulle ordinate l'energia potenziale



## CARATTERISTICHE DELLA CURVA DI MORSE



**Estensione:** dopo 3 o 4 Angstrom la curva si appiattisce, raggiunge un plateau (corrisponde ai due atomi separati in quanto l'interazione reciproca tra gli atomi è quasi trascurabile (infatti, per un legame covalente la distanza è di circa un paio di Angstrom)).

**Estensione:** Dopo i 3 o 4 Angstrom siamo fuori dalle distanze di equilibrio, in quanto gli elettroni di legame non sono in grado di mantenere uniti i due atomi. L'energia aumenta tanto più lentamente, quanto maggiore diventa la lunghezza del legame. La parte destra della curva di Morse, quindi risulta differente dal modello dell'oscillatore perché è meno pendente (l'energia cresce più lentamente) e perché c'è la zona di plateau (spiegata a livello molecolare).

**Compressione:** La parte sinistra della curva di Morse è più vicina all'approssimazione parabolica, è solo un po' più ripida perché per una compressione sempre più spinta, oltre alle repulsioni elettrostatiche, entrano in gioco ulteriori forze, legate alla violazione del principio di Pauli.

## Descrizione quantomeccanica

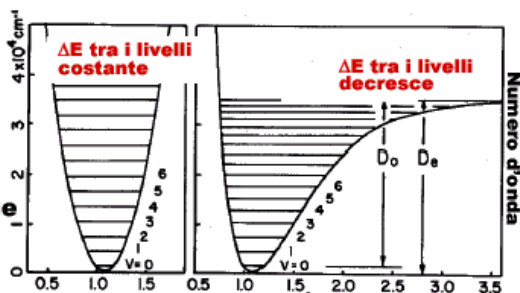
**Sono possibili solo livelli discreti di energia vibrazionale:**

$$E = (V + \frac{1}{2})h\nu \quad \text{dove } h = \text{costante di Planck e } \nu = \text{frequenza di vibrazione}$$

**V è un numero intero e rappresenta il livello vibrazionale**

**In un oscillatore armonico l'assorbimento di energia comporta il passaggio da un livello vibrazionale a quello immediatamente superiore ( $\Delta V=1$ ).**

**In un oscillatore anarmonico invece  $\Delta V$  può essere  $>1$  anche se questo evento è poco probabile.**



**Oscillatore armonico e anarmonico**

38

## •REGOLE DI SELEZIONE

- **Rappresentano i limiti entro i quali si può avere una banda in seguito all'interazione tra radiazione e materia. Tali regole identificano i casi in cui è permesso che abbia luogo una transizione in seguito all'assorbimento di una radiazione di una determinata lunghezza d'onda da parte della materia**
- **Queste regole si possono applicare anche alla molecola costituita da due atomi in quanto la selezione non è basata su quanti atomi o quali atomi sono impiegati nella transizione.**
- **Ogni tipo di spettroscopia ha delle regole di selezione diverse che possono essere spiegate al livello quantistico.**

## SPETTROSCOPIA IR: regole di selezione

- Facendo riferimento al modello quantistico, la condizione di Planck,  $E = h\nu$  ci dice che viene assorbita dalla molecola luce di frequenza  $\nu$  se l'energia del fotone  $h\nu$  è pari alla differenza tra due livelli  $E_{\text{final}}$  e  $E_{\text{initial}}$ . **Questa è una condizione NECESSARIA MA NON SUFFICIENTE PER L'ASSORBIMENTO (es. molecole biatomiche omonucleari e eteronucleari).**
- **Il modello meccanico di oscillatore armonico (=sfera e molla di richiamo), essendo privo di proprietà elettriche, non può spiegare l'assorbimento di luce da parte della molecola.**
- In altre parole: altre condizioni devono essere soddisfatte affinché si abbia assorbimento.
- Queste condizioni sono note come REGOLE DI SELEZIONE e sono in relazione con le proprietà elettriche e/o magnetiche della molecola.

## Trattazione classica, ossia quantomeccanica, dell'assorbimento IR

### PRIMA REGOLA DI SELEZIONE:

La transizione può avvenire solo se comporta una variazione del numero quantico  $V$  pari a

$$\Delta V = \pm 1$$

Si hanno valori di  $\Delta V$  sia positivi che negativi, in quanto la materia quando incontra una radiazione può essere soggetta a due percorsi di transizione. Si può avere un passaggio da un livello energetico fondamentale ad uno eccitato e viceversa. La prevalenza dell'uno o dell'altro percorso dipende da quali sono i livelli più popolati.

La prima regola di selezione afferma che non sono permesse transizioni in cui in un solo colpo si salta di due livelli energetici o meglio ciò va valutato in senso probabilistico (le transizioni con  $\Delta v = +1, +2, +4, \dots$  non è che non avvengono proprio ma avvengono in un numero limitato di casi anche se risultano proibite nel mondo classico).

### SECONDA REGOLA DI SELEZIONE:

Tale regola ha a che vedere con il momento dipolare di un legame. Il momento dipolare è una grandezza fisica associata alla polarità del legame stesso e che si può definire ogni volta che si hanno delle cariche:

$$\mu = q d$$

dove  $q$  rappresenta la carica e  $d$  la distanza tra le cariche.

In un legame polare  $A^{\delta+} - B^{\delta-}$  gli elettroni di legame non sono uniformemente distribuiti in quanto l'atomo più elettronegativo li attrae in percentuale maggiore per cui la nube elettronica di legame è asimmetricamente distribuita rispetto all'asse e si hanno cariche parziali (es. HCl).

Se i due atomi sono uguali la differenza di momento dipolare è piccola in quanto la differenza di elettronegatività non può variare tanto.

La seconda regola di selezione enuncia: un certo tipo di oscillatore assorbe tanto di più quanto più è elevata è la variazione di momento dipolare durante la vibrazione. Se già preesiste un certo momento dipolare tra i due atomi quando la molecola vibra la distanza tra gli atomi diminuisce e aumenta (il termine  $d$  varia) per cui il momento dipolare varia.

## Approssimazione Di Gruppo:

Considerando una molecola di N atomi, dobbiamo ammettere l'esistenza di N/2 coppie di atomi (e forse il numero aumenterebbe se considerassimo anche tutte le permutazioni). A questo punto possiamo chiederci: CIASCUNA COPPIA PUÒ ESSERE CONSIDERATA UN OSCILLATORE ARMONICO INDIPENDENTE OPPURE LA MOLECOLA NEL SUO COMPLESSO SI COMPORTA COME UN'UNICA ENTITÀ CAPACE, CIOÈ, DI AVERE DEI MOTI CHE COINVOLGANO CONTEMPORANEAMENTE PIÙ DI DUE ATOMI ALLA VOLTA?

## Quanti sono I Modi Normali di Vibrazione?

In generale, la descrizione di una molecola contenente N atomi richiede 3N coordinate. Queste coordinate sono necessarie per descrivere il movimento traslazionale della molecola.

3N - 6 coordinate (3N - 5 per molecole lineari) sono usate per descrivere i movimenti relativi degli atomi, chiamati *vibrational modes*.

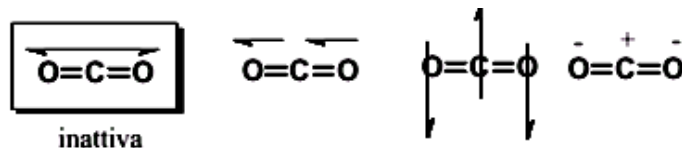
Una molecola che contiene N atomi dà luogo ad un numero di modi fondamentali di vibrazione, pari a 3N - 5 o 3N - 6 (a seconda che sia lineare o non lineare rispettivamente).

Avremo ad esempio 3x5-5= 10 modi vibrazionali per il metano o 3x12 -6=30 modi vibrazionali per il benzene.

Provocano tutti assorbimento? PER FORTUNA NO!

**Perché si abbia assorbimento in IR è necessario che la vibrazione indotta provochi una variazione del momento dipolare della molecola.**

Si consideri ad esempio la molecola di CO<sub>2</sub>: n=3 per cui il numero di vibrazioni possibili è uguale a 4.



di queste quattro, quella relativa allo stretching di tipo simmetrico, non provocando variazione del momento di dipolo della molecola, non darà luogo a segnali IR.

## FATTORI CHE MODIFICANO IL NUMERO TEORICO DELLE VIBRAZIONI FONDAMENTALI

In realtà il numero teorico di vibrazioni fondamentali sarà raramente osservato nello spettro, e questo perché vi sono fattori che fanno aumentare o diminuire il numero delle bande.

### *Il numero teorico delle bande verrà ridotto dai seguenti fenomeni:*

- ♥ frequenze fondamentali che cadono al di fuori della zona  $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- ♥ frequenze fondamentali che sono troppo deboli per poter essere osservate
- ♥ vibrazioni fondamentali che sono così vicine da confondersi (coalescenza)
- ♥ il manifestarsi di una banda megere provocata da diversi assorbimenti della stessa frequenza in molecole molto simmetriche
- ♥ l'incapacità di alcune vibrazioni fondamentali di apparire nell'IR, dovuta alla mancanza di variazione del momento dipolare

### *Il numero teorico delle bande verrà invece aumentato dai seguenti fenomeni:*

- ∞ overtone (armoniche, cioè multipli di una data frequenza)
- ∞ toni di combinazione (somma di due vibrazioni)

## **SPETTRI ROTO-VIBRAZIONALI DELLE MOLECOLE BIATOMICHE**

**Siccome atomi diversi, o raggruppamenti diversi di una stessa molecola assorbono a frequenze caratteristiche è possibile estrapolare informazioni sulla struttura molecolare.**

**Poiché la radiazione infrarossa è in grado di eccitare determinati movimenti molecolari in certi gruppi a frequenze caratteristiche è possibile stilare delle tabelle.**

**Siccome lo spettro infrarosso di una determinata molecola è essenzialmente dato dalla sovrapposizione di bande di assorbimento di specifici gruppi funzionali della molecola stessa, è possibile riconoscere i vari frammenti molecolari che, una volta assemblati, permetteranno di conoscere la struttura totale.**

## **REGIONI DELLO SPETTRO INFRAROSSO**

**Con molecole molto semplici, si possono osservare picchi dovuti alla eccitazione rotazionale. In genere però lo spettro IR è dovuto alla combinazione di righe di eccitazione vibrazionale e rotazionale assieme.**

**Nello spettro IR si riscontrano anche altre bande che non sono dovute a moti fondamentali appena descritti.**

**Tali bande sono dette SOVRATONI (overtones) e bande di COMBINAZIONE.**

**Sovratoni = armoniche di frequenze fondamentali posizionate in corrispondenza di multipli interi della frequenza stessa. Possiamo avere primo, secondo terzo ...sovratono, i primi sono abbastanza facili da identificare e sono molto utili da un punto di vista analitico.**

## **REGIONI DELLO SPETTRO INFRAROSSO**

**La classificazione delle intensità delle bande IR viene fatta in maniera abbastanza grossolana ed intuitiva definendole come:**

- Molto forti (vs)
- Forti (s)
- Medie (m)
- Deboli (w)
- Molto deboli (vw)

ed indicandone il valore diagnostico come:

- Grande Utilità (gu)
- Utilità limitata (lu)
- Nessuna Utilità (nu)

## **REGIONI DELLO SPETTRO INFRAROSSO**

**Solitamente i limiti dello spettro IR vanno da 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> di numero d'onda, tuttavia la regione dell'infrarosso si estende anche oltre. Le bande osservabili al di sopra dei 4000 cm<sup>-1</sup> sono dette bande di overtones così dette perché risuonano al di fuori del campo specifico dell'infrarosso**

**4000 - 10.000 cm<sup>-1</sup> bande di overtones**

**4000 - 2700/2800 cm<sup>-1</sup> stiramenti dei legami X-H**

**2500 - 2000 cm<sup>-1</sup> stiramenti dei legami tripli**

**1900 - 1600 cm<sup>-1</sup> stiramenti del doppio legame**

**1500 - 1200 cm<sup>-1</sup> stiramenti C-O**

**al di sotto di 1500 cm<sup>-1</sup> zone delle impronte digitali**

#### ZONE DI ASSORBIMENTO DI ALCUNI GRUPPI FUNZIONALI

3600 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ } 3530 - 3060 $\text{cm}^{-1}$ } 3200 - 3000 $\text{cm}^{-1}$ }	} zone degli stiramenti X-H	bande caratteristiche dell'O-H bande caratteristiche dell'N-H stiramenti dei legami C-H (tripli, doppi, singoli)
2720 $\text{cm}^{-1}$ 2260 - 2240 $\text{cm}^{-1}$ 2260 - 2100 $\text{cm}^{-1}$		assorbimento aldeidi (C-H) assorbimento nitrile (C=N) assorbimento alchini (C=C)
2000/1800 - 1650 $\text{cm}^{-1}$		dita dell'aromatico
1850 - 1700 $\text{cm}^{-1}$	stiramento dei carbonili (C=O)	
intorno a 1600 $\text{cm}^{-1}$	stiramento dello ione carbossilato	
1660 - 1640 $\text{cm}^{-1}$	C=C non coniugato e non aromatico	
1680 - 1630 $\text{cm}^{-1}$	stretching -C-O-R	
1200 - 1100 $\text{cm}^{-1}$	stretching C-O-R	

### REGIONI DELLO SPETTRO INFRAROSSO

**I moti fondamentali di stretching X-H, X-Y, X=Y occupano campi ristretti che non si sovrappongono (3700 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ ): questa regione è estremamente utile dal punto di vista analitico e viene indicata come regione dei gruppi funzionali.**

**Al di sotto dei 1500  $\text{cm}^{-1}$  le bande di assorbimento sono numerose e generalmente si sovrappongono e non è facile la loro attribuzione ad uno dei modi fondamentali di vibrazione. Nello stesso tempo però l'insieme di bande che ne risulta è sufficientemente complesso da poter caratterizzare la molecola nel suo insieme. Tale regione viene indicata come "fingerprint", (impronta digitale).**

**Oltre i 3500  $\text{cm}^{-1}$  troviamo la regione dei sovratoni anche se ci sono numerose eccezioni**

### BANDE CARATTERISTICHE DELL'O-H ( $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ )

La regione dell'O-H è quella che raggiunge numeri d'onda più elevati.  
L'O-H genera una banda molto intensa e slargata che è facilmente riconoscibile.

Poiché questa banda si genera ogni qualvolta sia presente un gruppo O-H è necessario considerare alcuni problemi riscontrabili nell'analisi di uno spettro.

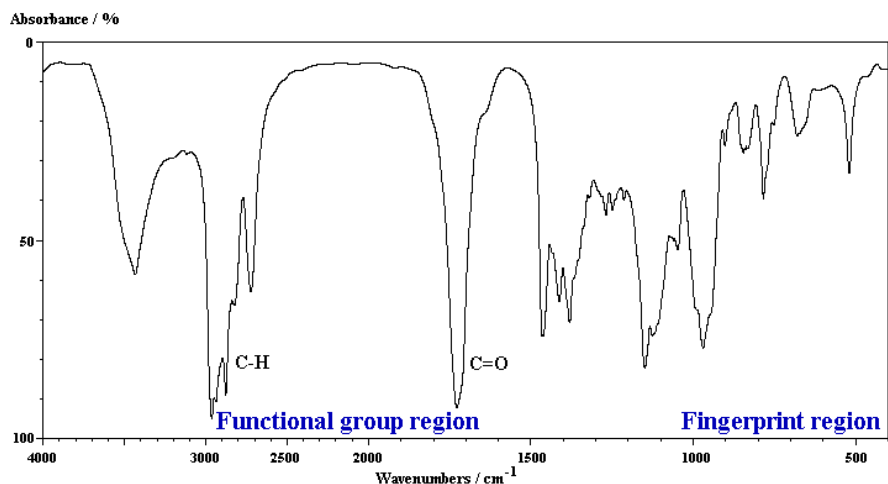
Infatti anche nel caso di molecole che non presentino gruppi ossidrilici è possibile riscontrare la presenza di bande relative all'O-H: ciò si determina a causa di possibili contaminazioni del campione dovute alla presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  che ritroviamo anche come umidità atmosferica.

Un altro problema è rappresentato dalla  $\text{CO}_2$  che determina la formazione di 2 bande di cui una rientra nella zona dell'impronta digitale, l'altra cade in una regione interpretabile e potrebbe comportare problemi nella lettura dello spettro. È perciò necessario adottare alcuni accorgimenti per evitare che nel sistema ci siano tracce di  $\text{H}_2\text{O}$  o di  $\text{CO}_2$ ; ad esempio riempiendo lo spettrometro di gas inerte oppure filtrando l'aria, ecc.

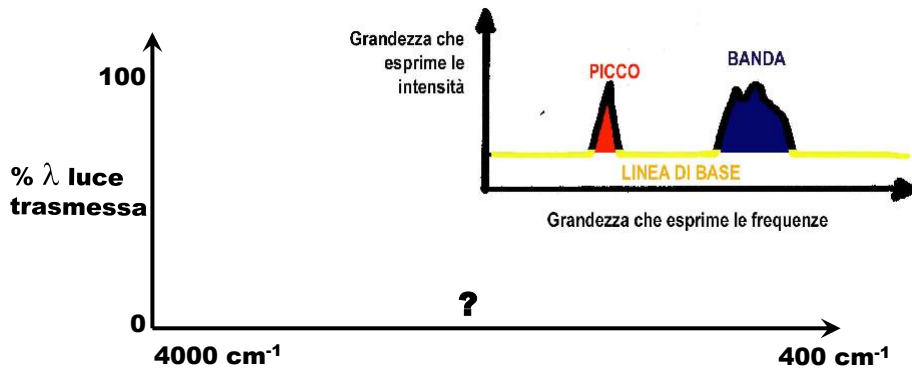
### BANDE CARATTERISTICHE DELL'N-H ( $3530 - 3060 \text{ cm}^{-1}$ )

La banda dell'N-H si trova a lunghezza d'onda simile a quella dell'O-H.

**La regione del fingerprint è molto importante perché sostanze che contengono gli stessi gruppi funzionali, ma caratteristiche strutturali anche leggermente diverse danno luogo a spettri IR che risultano differenti nella regione del fingerprint.**



## Come viene contrassegnato uno spettro IR?



Come variabile in ordinata è data la percentuale di trasmittanza:

$$T\% = I_t/I_o \cdot 100$$

$I_t$  = intensità radiazione trasmessa

$I_o$  = intensità radiazione incidente

## Spettrometri IR

La radiazione è prodotta da un **filamento incandescente** che **emette nell'IR**. La radiazione passa attraverso il campione, viene assorbita a certe frequenze, e arriva poi al detector che la analizza frequenza per frequenza.

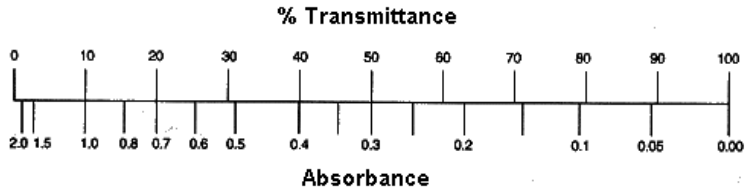
Gli spettri possono essere in assorbanza o in trasmittanza :

trasmittanza  $T = \frac{I}{I_0}$

assorbanza  $A = -\log T = \epsilon c l$

# Beer's Law

L'assorbimento di luce infrarossa da parte di un campione è regolato dalla legge di Lambert e Beer.



Si consideri luce di intensità  $I_0$  incidente su un campione di spessore  $l$ . La quantità di fotoni assorbiti dalle molecole del campione (cioè la quantità di radiazione assorbita) dipende da:

- la natura chimica delle molecole
- la loro concentrazione,  $c$
- la frequenza della radiazione incidente
- la lunghezza del "cammino ottico" (cioè del percorso della radiazione all'interno del campione)

# Beer's Law

trasmissione  $T = \frac{I}{I_0}$

Legge di Lambert-Beer:

$$\log T = -\epsilon c l$$

coefficiente di assorbimento molare  $\leftarrow$   
 concentr.  $\downarrow$   
 cammino ottico  $\rightarrow$

assorbanza  $A = -\log T = \epsilon c l$

$$I = I_0 \cdot 10^{-A} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$$



$P_0$



# Beer's Law

Da cosa dipende il coefficiente di assorbimento molare ( $\epsilon$ )?

⇒ dalla molecola che assorbe

⇒ dal tipo di energia coinvolta

transizione  
distanza tra i livelli  
quindi, dalla frequenza incidente } ⇒ condizioni di risonanza

Misurare l'assorbanza di un campione può servire a

⇒ individuare da **quali** molecole è composto

⇒ capire in che **struttura** e in che **stato** si trovano queste molecole

⇒ misurare **la differenza di energia** tra i loro livelli energetici

## Come viene contrassegnato uno spettro IR?

La trasmittanza corrisponde alla frazione percentuale di radiazione che viene lasciata passare dal campione ad una data lunghezza d'onda.

Sulle ascisse si misura il numero d'onda che cresce da destra a sinistra quindi essendo:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} ; \lambda = \frac{c}{\nu} ; E = h\nu$$

abbiamo che:

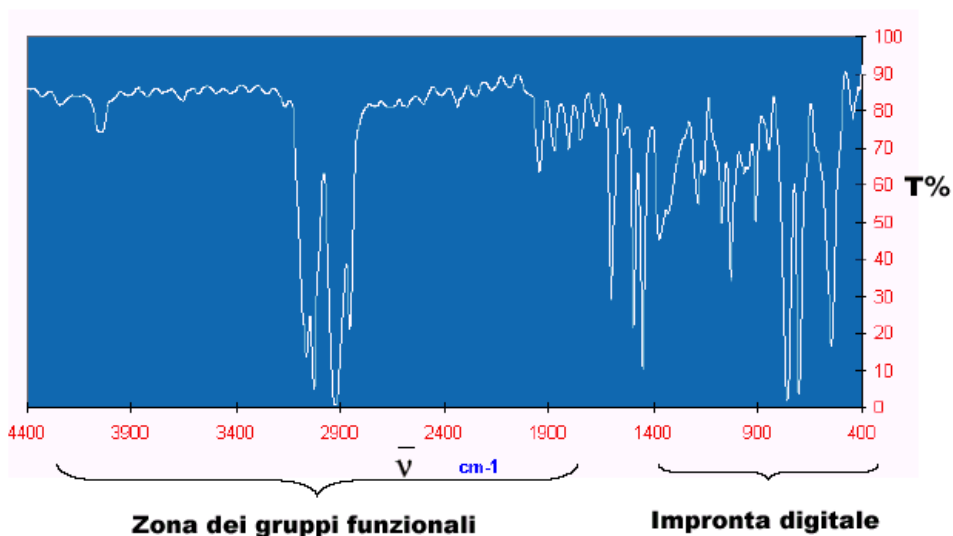
$\lambda$       —————>      cresce

?      <————      decresce

?      <————      decresce

Perciò a  $4000 \text{ cm}^{-1}$   $\lambda$  è bassa e l'energia (E) è massima

## Un tipico spettro infrarosso



## Che cosa ci dice una “banda” in uno spettro IR

- Parametri da osservare:**
- **posizione (numero d'onda,  $\bar{\nu}$ )**
  - **intensità (T%)**
  - **forma**

**Posizione:** è legata all'energia della vibrazione  
**Intensità:** è legata all'efficienza nel trasferimento di energia  
**Forma:** è legata all'interazione del gruppo funzionale con l'intorno;  
gruppo funzionale “isolato” = banda stretta  
gruppo funzionale con forti interazioni = banda larga



## Lo spettrofotometro IR

**Serve per costruire un grafico (spettro IR) nel quale si correla la lunghezza d'onda (o la frequenza o il numero d'onda) di una radiazione alla quantità (intensità) di questa che è stata assorbita da una molecola**

**La legge di Lambert Beer stabilisce che ad una precisa  $\lambda$  e temperatura:**

**Assorbanza =  $A = c \times \epsilon \times l = -\log T$**

**Trasmittanza% =  $T\% = I/I_0 \times 100$  (I=intensità della radiazione incidente;  $I_0$ =intensità della radiazione trasmessa)**

**Elementi costituenti di uno spettrofotometro sono:**

- la sorgente della radiazione
- il monocromatore
- il rivelatore

## STRUMENTAZIONE

I dispositivi strumentali oggi a nostra disposizione per ottenere spettri nel medio e lontano IR (lo studio e le applicazioni del vicino infrarosso sono relativamente recenti) sono sostanzialmente di due tipi:

- ◆ SPETTROFOTOMETRI A DISPERSIONE
- ◆ SPETTROFOTOMETRI A INTERFERENZA

I primi sono senz'altro quelli maggiormente diffusi nei moderni laboratori, soprattutto per motivi di costo; i secondi offrono invece prestazioni senz'altro superiori ma i costi sono decisamente più elevati.

L'intervallo di lunghezze d'onda coperto dagli strumento è generalmente compreso tra **4000 e 625  $\text{cm}^{-1}$** , corrispondente al *medio IR*, ma sono anche molto diffusi quelli con intervallo spettrale esteso verso  $\lambda$  più elevate, fino a **400 e 200  $\text{cm}^{-1}$** , che include anche il *lontano IR*.

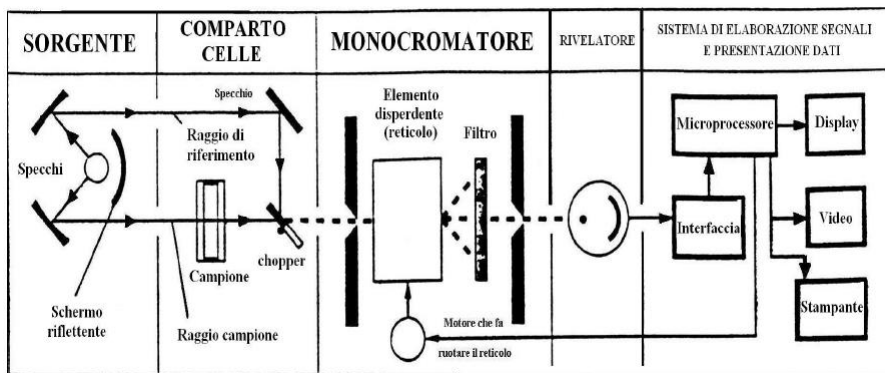
## LO SPETTROFOTOMETRO IR

**I due tipi di strumenti si basano sullo stesso principio: una sorgente di luce IR emette una radiazione, la cui intensità, nel passaggio attraverso il campione, viene attenuata alle frequenze corrispondenti all'eccitazione di stati vibrazionali della molecola. La radiazione residua è registrata da un rivelatore e trasformata in uno spettro.**

**La sorgente di radiazione deve fornire un'emissione rigorosamente stabile entro l'intero intervallo di frequenze impiegate: per esempio il filamento di Nerst ad incandescenza (ossido di zirconio con l'aggiunta di ossidi di terre rare riscaldati a 1500° - 2000°C) od il cosiddetto Globar al carburo di silicio (temperatura di lavoro 1500 K).**

**Il rivelatore ha il compito di raccogliere la radiazione incidente e di convertire il segnale da ottico in elettrico.**

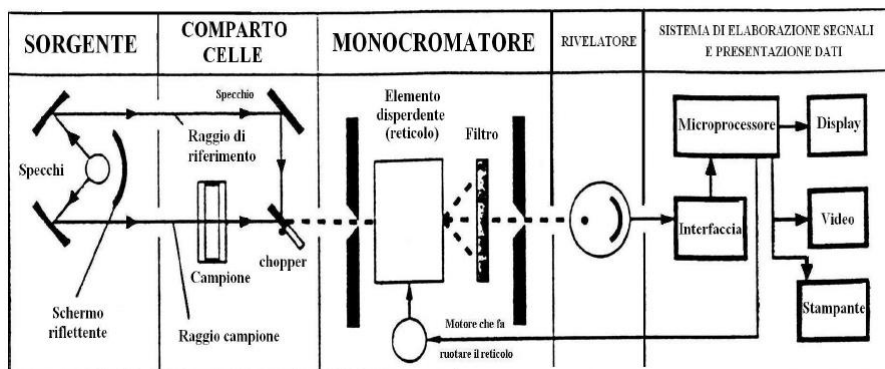
### SPETTROFOTOMETRIA A DISPERSIONE



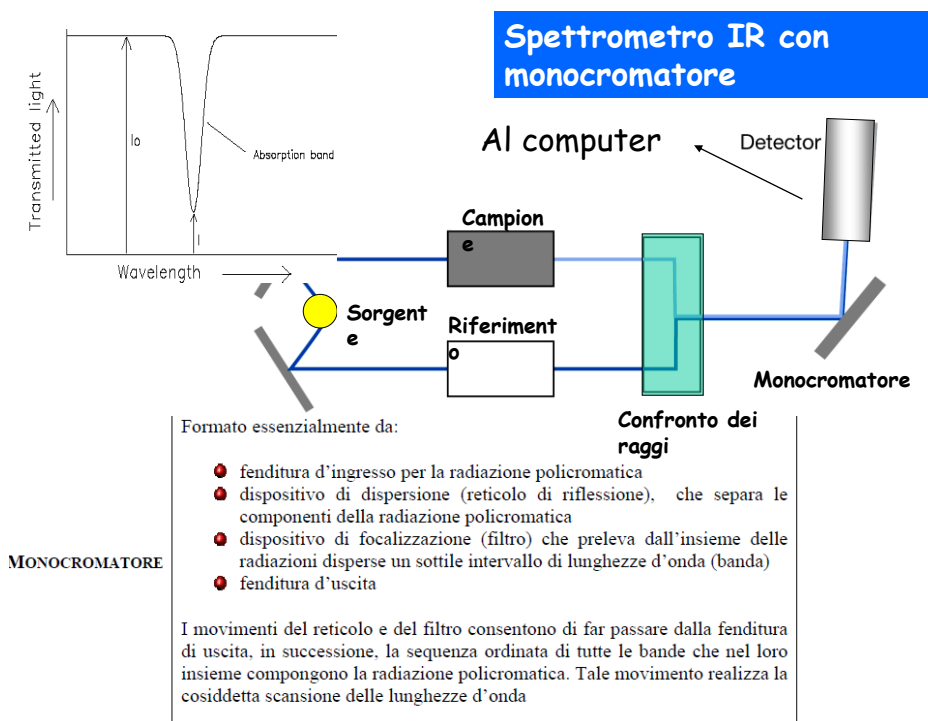
Questi strumenti lavorano per lo più nella configurazione a doppio raggio: un dispositivo (chopper) ripartisce la radiazione continua emessa dalla sorgente in due fasci di uguale intensità.

Uno dei fasci viene fatto passare attraverso il campione, l'altro serve come riferimento ed attraversa di solito l'aria e, nel caso di soluzioni, una cella contenente il solvente puro. Dopo l'azzeramento ottico, i due fasci sono nuovamente riuniti.

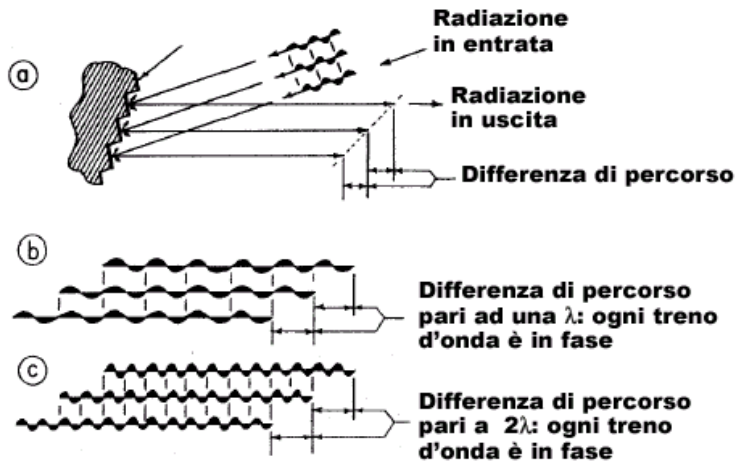
## SPETTROFOTOMETRIA A DISPERSIONE



Il monochromatore (prisma o reticolo) scompone la radiazione risultante nelle sue componenti spettrali. Queste possono quindi essere analizzate, secondo le varie lunghezze d'onda, dal rivelatore, nel quale è registrata istante per istante la radiazione monocromatica (scansione). Dopo amplificazione i segnali sono espressi, mediante un registratore, sotto forma di spettro in genere la registrazione di uno spettro richiede mediamente circa 10 minuti.



## Il monocromatore



**Solo i treni d'onda i fase danno interferenza costruttiva**  
**Quelli non in fase danno interferenza distruttiva**

Come avviene la registrazione dello spettro?

Come abbiamo detto, il chopper indirizza sul rivelatore il raggio campione ed il raggio di riferimento in maniera alternata (ciò permette di effettuare un confronto continuo fra l'intensità dei due raggi).

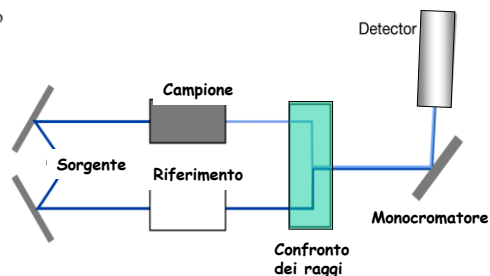
Fintantoché tali intensità si mantengono uguali (cioè il campione non assorbe) il rivelatore e il registratore rimangono in equilibrio.

Quando invece l'intensità del raggio campione diminuisce (a seguito del fenomeno di assorbimento) il segnale elettrico generato dal rivelatore, e opportunamente elaborato, muove un motore che insinua un cuneo ottico sul cammino del raggio di riferimento.

L'ampiezza dell'attenuazione operata dal cuneo per equalizzare le intensità dei due raggi è direttamente proporzionale alla variazione di intensità del raggio campione.

L'intensità residua del raggio dopo la variazione viene espressa come percentuale rispetto all'intensità iniziale, e rappresenta la trasmittanza percentuale %T del campione.

L'intera operazione viene effettuata in continuo p



## Spettrometri IR

Gli spettrometri IR con monocromatore sono oggi poco usati. Vengono preferiti (perché danno prestazioni migliori) gli spettrometri a **trasformata di Fourier**. Uno spettro IR fatto con uno strumento di questo tipo si indica con **FT-IR**.

Le informazioni che si ottengono in FT-IR sono identiche a quelle che si potrebbero ottenere con uno strumento IR con monocromatore, ma il principio di funzionamento è diverso.

### SPETTROFOTOMETRIA IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)

Questa tecnica strumentale è basata sulla spettroscopia infrarossa classica. Si tratta di una tecnica recente creata grazie alla computerizzazione del laboratorio strumentale.

Il suo principio di base è rappresentato dalla possibilità di cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rivelatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda.

Questo è possibile trasformando, per mezzo di un *interferometro*, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente (istante per istante con la medesima intensità) in un *interferogramma*, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo (cioè *si passa da dominio delle frequenze a dominio dei tempi*).

Contrariamente agli spettrofotometri tradizionali, quindi, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore a dispersione, ma viene utilizzato *l'interferometro di Michelson*, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame.

Dopo il passaggio della radiazione così "trattata" attraverso il campione, l'interferogramma viene trasformato dal computer collegato allo strumento in un tradizionale spettro infrarosso mediante un'operazione matematica, la cosiddetta *trasformata di Fourier*.

In questa maniera si passa perciò dall'interferogramma, un grafico dello spazio o del tempo, a uno spettro comune, che rappresenta però la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda (o della lunghezza d'onda) della radiazione.

## SPETTROFOTOMETRO IR A TRASFORMATATA DI FOURIER

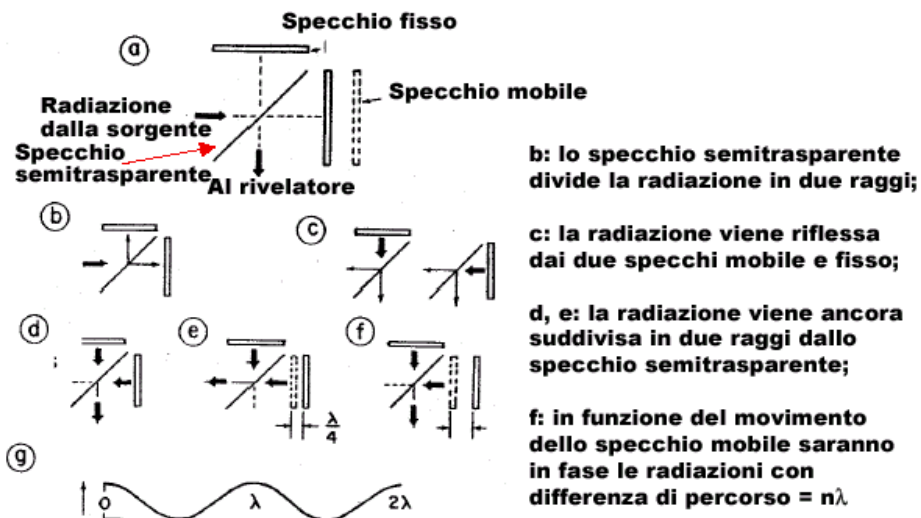
Una sorgente luminosa ad incandescenza emette un raggio luminoso nel campo dell'IR; tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente (*beamsplitter*, un cristallo di KBr rivestito di Germanio) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso ed un 50% allo specchio mobile.

I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi e li invia al rivelatore. Anche se i due raggi hanno raggiunto il rivelatore congiunti essi hanno compiuto un diverso *cammino ottico*: a seconda della differenza del cammino ottico dei due raggi si creano delle interferenze costruttive o distruttive che creano un segnale al rivelatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi dalla posizione dello specchio mobile in quell'istante.

In base al movimento del suddetto specchio tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (*interferogramma*) che contiene in sé le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa.

La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore dello strumento una volta che il raggio è arrivato al detector, mostra sullo schermo un tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda.

## Lo strumento IR in Trasformata di Fourier (FT)



47

## VANTAGGI

Rispetto alla tecnica convenzionale la spettroscopia FTIR offre tre vantaggi:

- 1) Un notevole risparmio di tempo: siccome la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rivelatore, il tempo di misura si riduce a pochi secondi rispetto ai 10 minuti circa degli strumenti tradizionali
- 2) Un miglior rapporto segnale-rumore: rispetto alla tecnica a scansione, dove è registrata sempre una sola lunghezza d'onda (mentre tutto il resto va perso in intensità), la potenza complessiva della sorgente di radiazione rimane costantemente disponibile. Al rivelatore arriva dunque una maggiore potenza rispetto agli strumenti a dispersione
- 3) Elevata precisione dei numeri d'onda: è possibile sovrapporre al segnale come standard interno la radiazione monocromatica di una sorgente laser, in cui la frequenza è nota con estrema precisione.
- 4) Nessun effetto di riscaldamento del campione: la sorgente è infatti sufficientemente lontana dal campione
- 5) Possibilità di interfacciare un gascromatografo
- 6) Assenza di luce diffusa

## **Come registrare uno spettro IR**

**Ho bisogno di un contenitore (cella) trasparente alle radiazioni IR: NaCl, KBr (solubili in H<sub>2</sub>O), AgBr (insolubile in H<sub>2</sub>O)**

**Fase gas: nessuna precauzione ho bisogno di un cammino ottico lungo (perché la sostanza è diluita!)**

**Fase liquida: - tal quale (film liquido su dischi di NaCl)  
- in soluzione (devo tener conto dell'assorbimento del solvente)**

**Fase solida: - miscela con un sale inerte (pastiglia di KBr)  
- in soluzione  
- impasto con un idrocarburo (Nujol)**

### Preparazione di un campione solido

I solidi spesso non sono solubili nei comuni solventi usati per l'infrarosso, o comunque i solventi impiegati in genere causano interferenze con l'analisi.

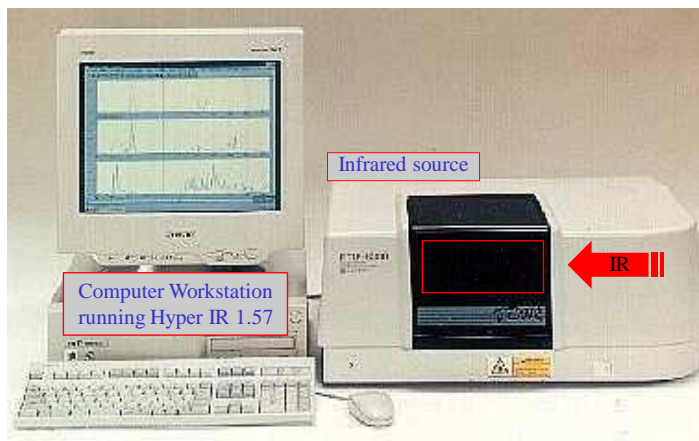
I campioni perciò si preparano in maniera alternativa; si può quindi preparare:

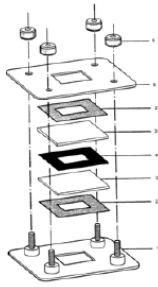
- ◆ una sospensione del campione in fase liquida
- ◆ una dispersione del campione in fase solida

- 1) **Sospensione in olio:** circa 1mg di sostanze solida con alcune gocce di OLIO DI PARAFFINA(per esempio) è macinato finemente in un mortaio di agata. La pasta che ne risulta viene messa fra 2 lastrine di NaCl in modo da ottenere un film uniforme.  
Poiché il nujol è un idrocarburo ad alto peso molecolare, viene sostituito con esacloro, o meglio esafluorobutadiene (*fluorolube*) per permettere la misurazione di vibrazioni relative al C-H
- 2) **Pastiglie di KBr:** il solido viene macinato e quindi aggiunto al KBr anidro (o altro alogenuro anidro come KBr, NaCl o CsI), da 10 a 100 volte il suo peso in un mortaio di agata ed infine compresso sottovuoto con una pressa idraulica fino ad ottenere una pastiglia omogenea. Si usa il KBr poiché risulta completamente trasparente all'IR.

## FTIR Instrumentation

### Shimadzu 8300 FTIR Spectrometer





I campioni sia liquidi che solidi per essere alloggiati nello strumento hanno bisogno di essere prima messi in un'apposita cella smontabile.

Il campione viene posto fra due finestre di un alogenuro alcalino (NaCl, KBr), e tali finestre necessitano di essere conservate in essiccatori perché non assorbano umidità

La finestra contenente il campione viene poi alloggiata nella cella smontabile: le più sofisticate sono corredate anche di appositi spessori per variare lo spazio di riempimento della finestra.

Ricordiamo che le finestre avranno forme diverse a seconda del tipo di campione che devono ospitare:

- celle rettangolari vengono impiegati se il campione è una soluzione o un liquido poco viscoso
- celle rotonde vengono impiegate se il campione è una soluzione o un liquido molto viscoso

Perkin-Elmer  
1600 FTIR

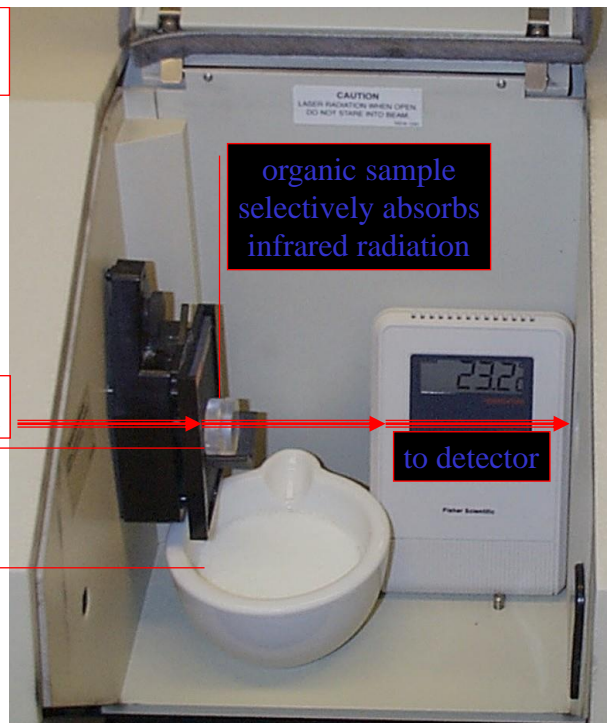
FTIR  
Sample  
Port



Infrared  
radiation

salt plates positioned  
on sample holder

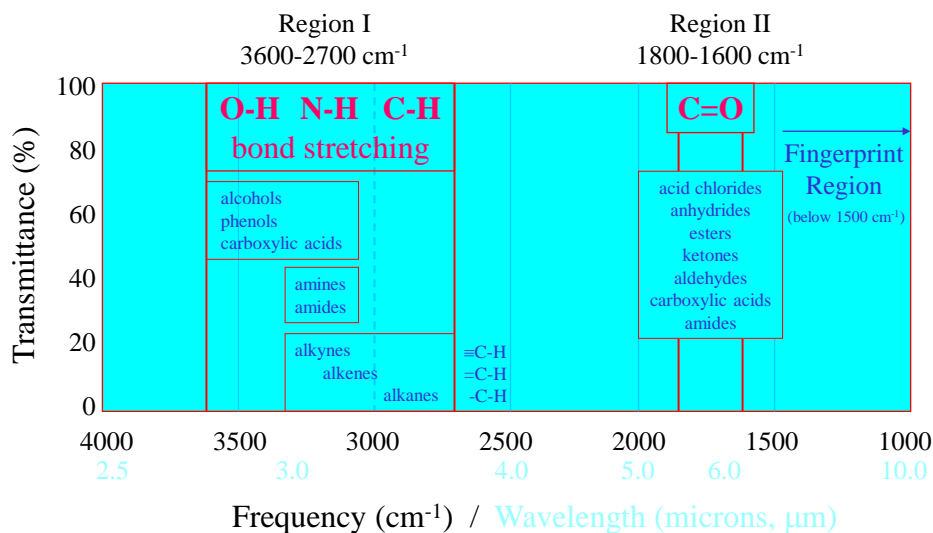
calcium chloride  
(CaCl<sub>2</sub>) desiccant



organic sample  
selectively absorbs  
infrared radiation

to detector

# IR Correlation Diagram



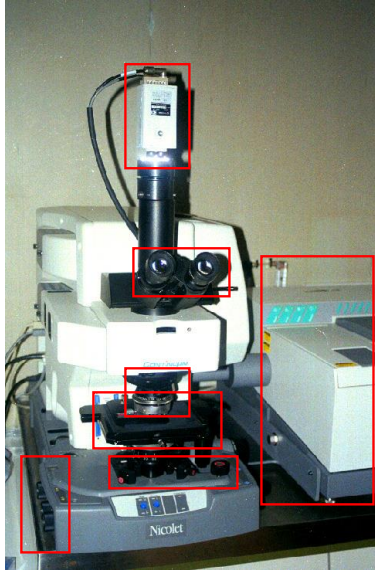
## Micro FT-IR

Metodo di indagine che combina la spettroscopia infrarossa e la microscopia ottica.

Permette quindi di ottenere informazioni su porzioni molto piccole di campione.

**La zona sulla quale ottenere lo spettro viene identificata mediante il microscopio ottico. Lo stesso cammino ottico viene poi percorso dal raggio IR.**

## MICROSCOPIO INFRAROSSO



Oculari  
Obiettivo  
Stage portacampioni  
Regolazione condensatore  
Selezionatore sorgente luminosa  
Videocamera  
Spettrometro FT-IR

### Micro-FTIR

- Analisi di superficie e bulk
- Risoluzione spaziale limitata 100x100  $\mu\text{m}$  in riflessione, 50x50  $\mu\text{m}$  in ATR
- Facilità nel preparare il campione
- Pigmenti ossidici non si identificano
- Le sostanze organiche si identificano molto bene

Gli spettri infrarossi possono essere raccolti in:

1. Trasmissione
2. Riflessione
3. Riflessione interna (Attenuated Total Reflection, ATR)

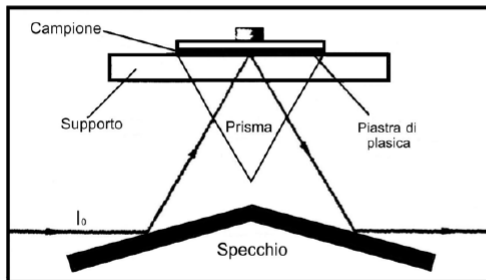
## ANALISI IN RIFLETTANZA

Quando si desidera registrare lo spettro IR di una sostanza opaca, è possibile eseguire una tecnica che non prevede l'attraversamento del campione da parte della radiazione.

In questo caso, infatti, vengono impiegati degli apparecchi il cui funzionamento è basato sul fenomeno della riflessione: quella che conduciamo è un'analisi in riflettanza.

Le tecniche a nostra disposizione sono diverse:

### ANALISI IN RIFLETTANZA TOTALE ATTENUATA (ATR)



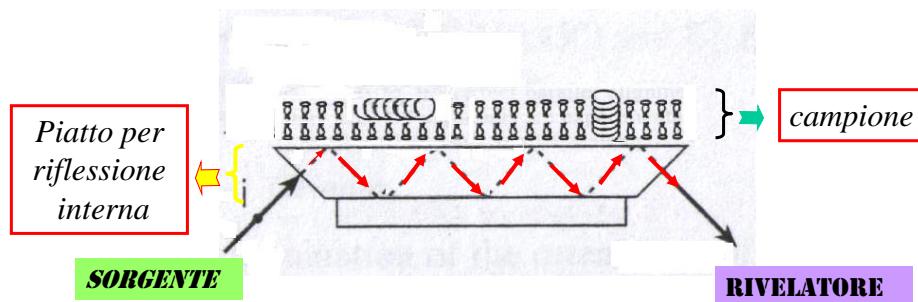
La sostanza viene deposta in polvere al di sopra di un prisma costituito da un materiale ad elevato indice di rifrazione per tutte le radiazioni infrarosse (AgCl o KRS-5, una miscela di bromuri e ioduri di tallio).

Ad ogni riflessione il raggio penetra per qualche frazione di micron nella sostanza, venendone in piccola parte assorbito (o attenuato).

Dopo alcune riflessioni (9-10, ma anche 25 con i sistemi ottici più complessi) la diminuzione dell'intensità del raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando *uno spettro IR in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)*.

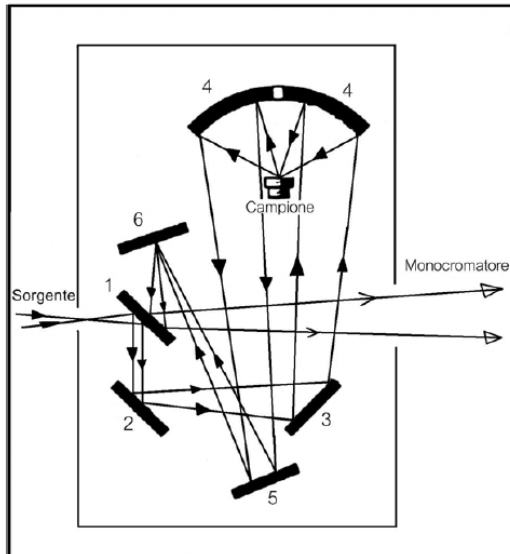
## ***ATR: riflessione totale attenuata***

- Campione in contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione
- Misura superficiale:  $\sim 3 \mu\text{M}$



La tecnica ATR però determina uno spostamento delle lunghezze d'onda di assorbimento e una certa distorsione delle bande; di conseguenza per l'interpretazione qualitativa degli spettri bisogna fare riferimento a cataloghi registrati in ATR. Inoltre gli spettri delle sostanze sono confrontabili solo se registrati con lo stesso angolo di incidenza.

ANALISI IN  
RIFLETTANZA DIFFUSA  
(DRIFT)



1,2,3,4,5,6 = specchi

In questo caso il raggio proveniente dalla sorgente ( $I_0$ ), dopo diverse e complicate riflessioni, passa sul campione in strato sottile, e viene in parte assorbita.

A seguito di questa interazione la radiazione viene diffusa in tutte le direzioni: sarà l'intensità della radiazione riflessa e diffusa ( $I$ ) a permetterci di conoscere la riflettanza percentuale del campione (%R)

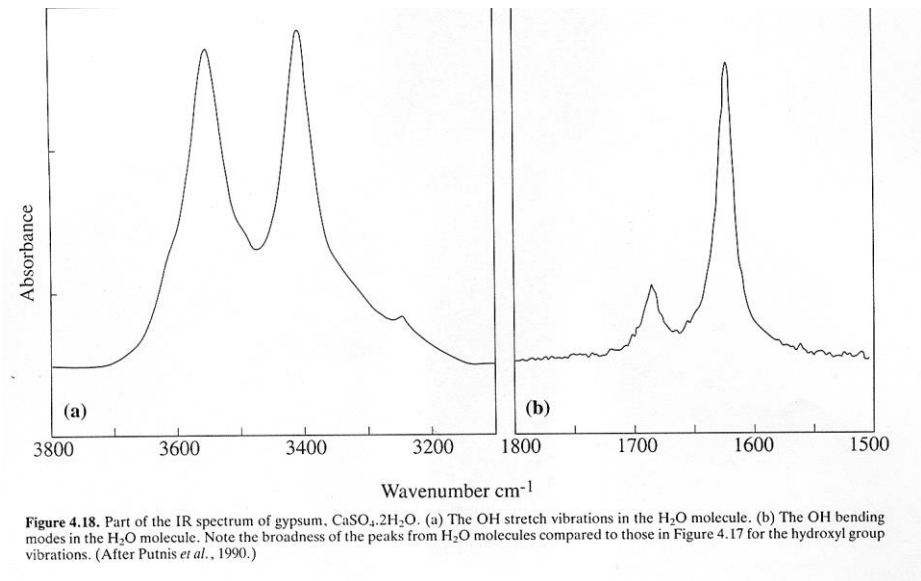
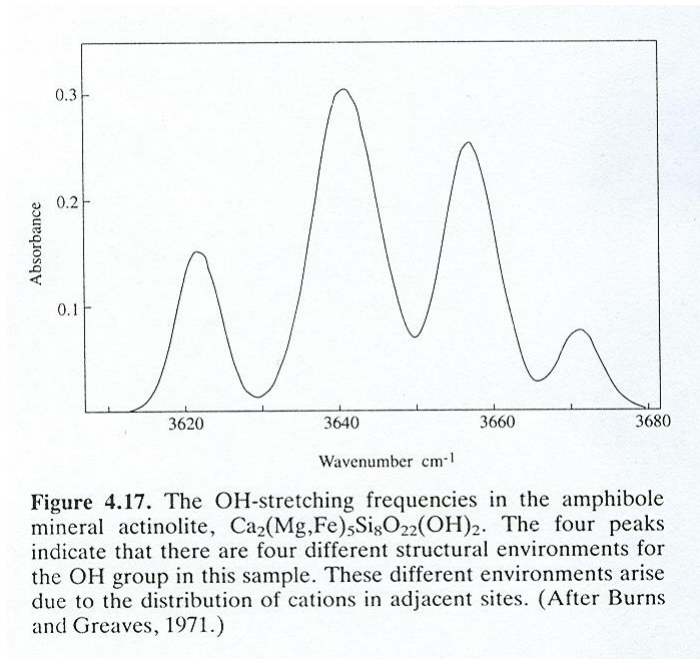
$$\%R = \frac{I_{rad\ incidente}}{I_{rad\ riflessa\ e\ diffusa}} \cdot 100$$

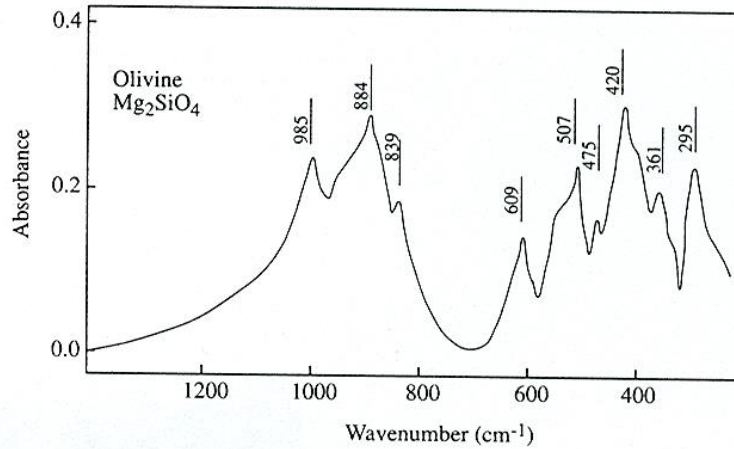
## Applicazioni della spettroscopia IR

**Uno spettro di assorbimento IR di una sostanza comprende una serie di massimi corrispondenti ai modi vibrazionali delle molecole.**

**Ciò consente di distinguere e riconoscere ad esempio molecole di acqua, ossanioni quali  $CO_3$ ,  $SO_4$ ,  $NO_3$ , che danno picchi IR molto intensi.**

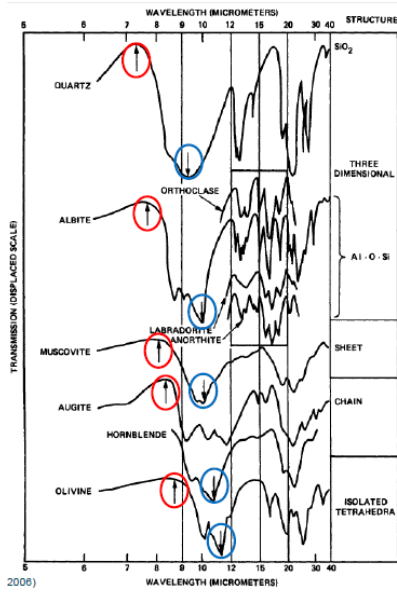
**E' inoltre possibile distinguere e caratterizzare le molecole di acqua in minerali idrati, quali anfiboli, zeoliti, carbonati, ecc, e riconoscere gruppi OH anche qualora presenti come elementi in tracce in minerali normalmente anidri, quali il quarzo, indicando così variazioni nelle proprietà chimiche e fisiche dei minerali. Sarà pertanto possibile studiare i cambiamenti strutturali di un minerale al variare della temperatura o della pressione seguendo le variazioni di intensità dei modi vibrazionali.**





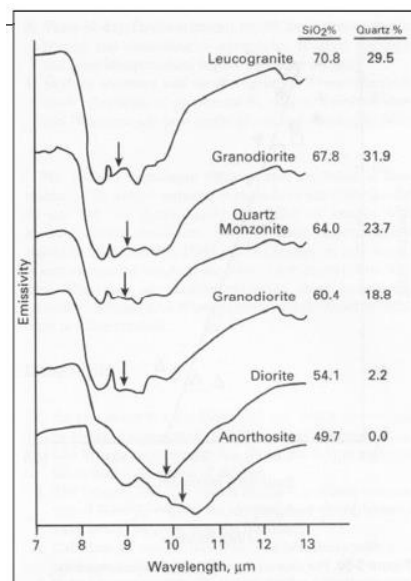
**Figure 4.14.** IR spectrum of olivine, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. The higher energy peaks are associated with stretching and bending of the SiO<sub>4</sub> tetrahedra, while the lower energy peaks are due mainly to the MgO<sub>6</sub> octahedral vibrations. (After Jeanloz, 1980.)

### TYPICAL MINERAL SPECTRA



Source: Elachi and van Zyl (2006)

### TYPICAL ROCK SPECTRA



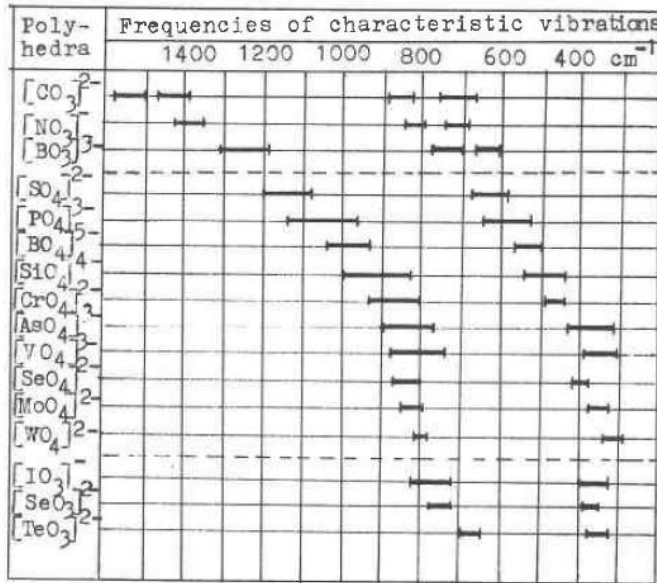
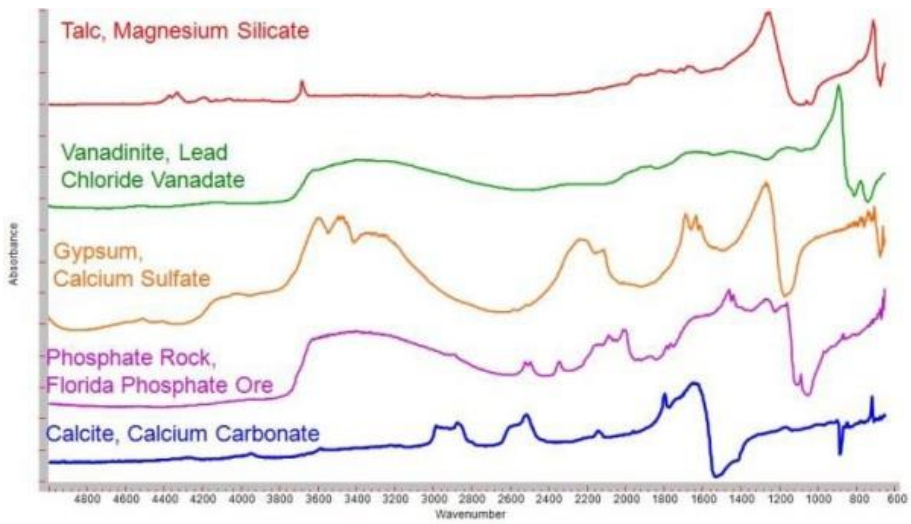
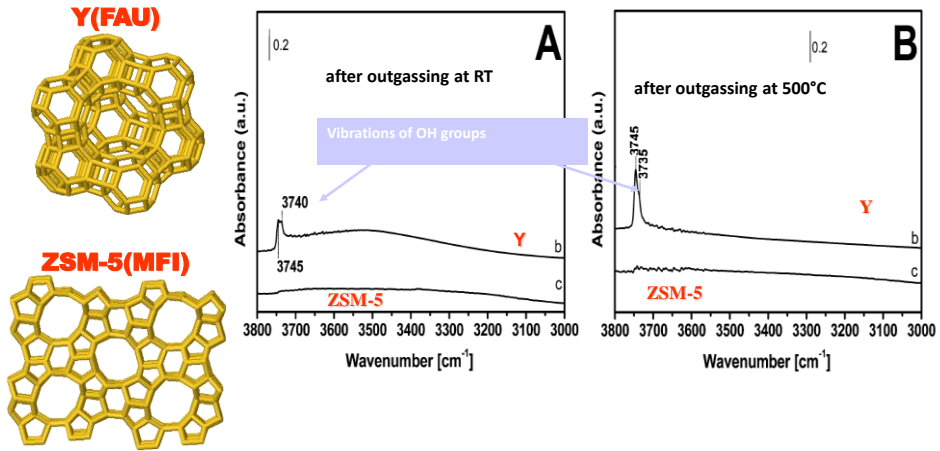


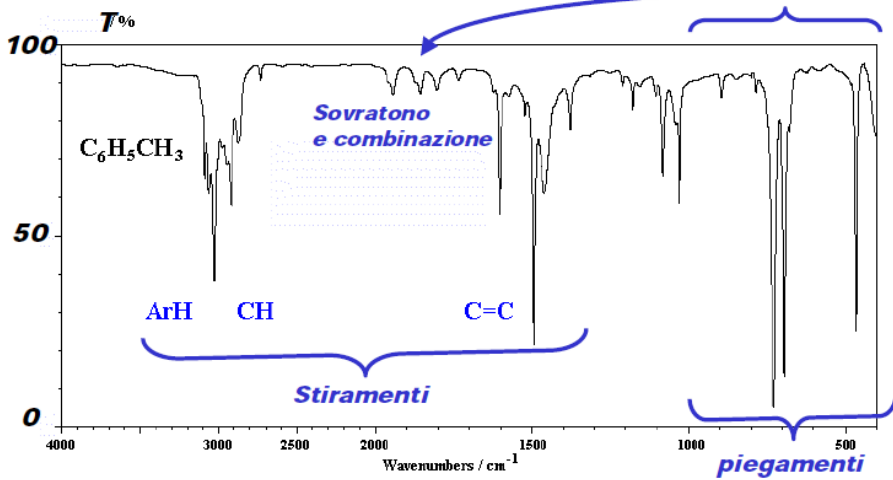
Fig. 2. The limits of frequencies of characteristic vibrations of important "closed" polyhedra in IR spectra of minerals.



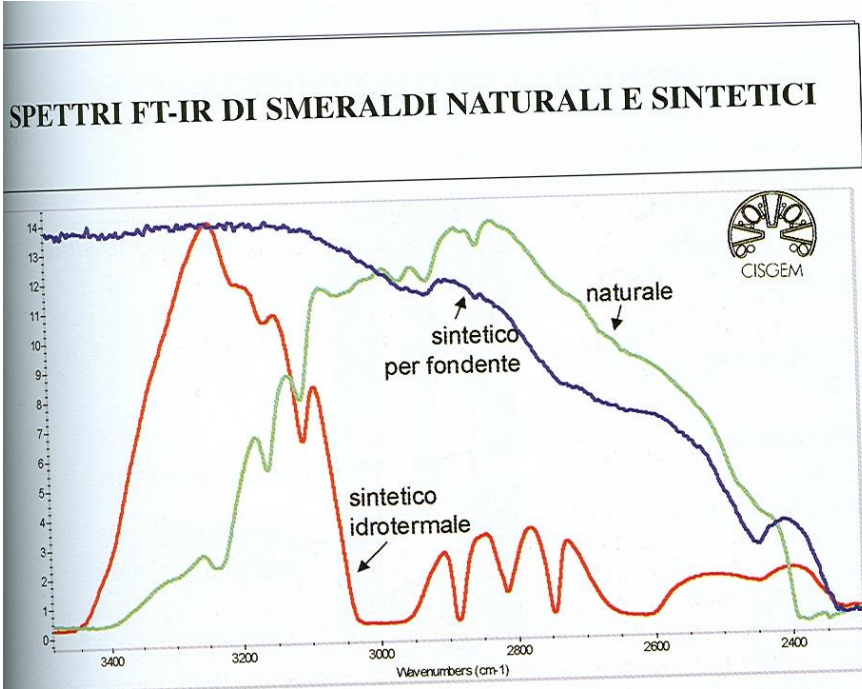
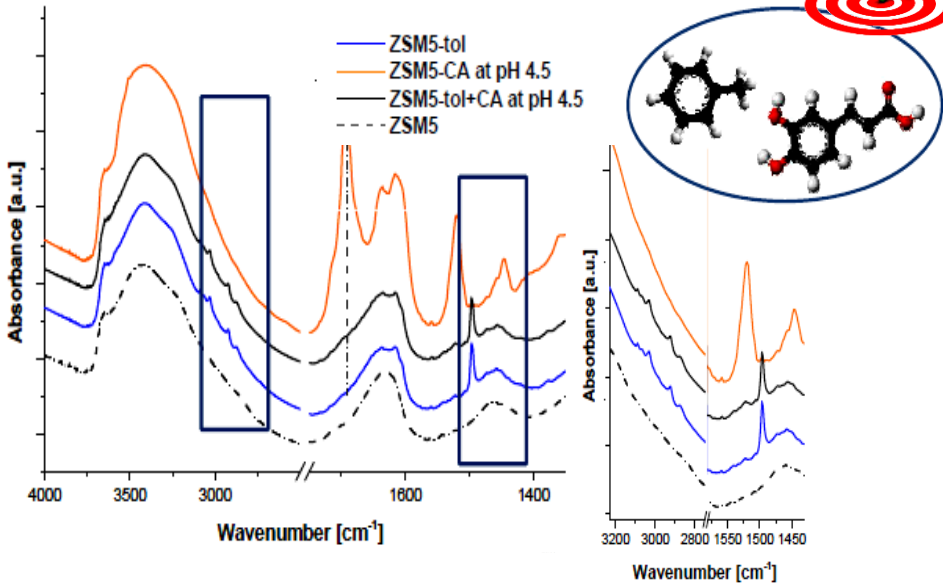


Y contains clearly detectable isolated silanols (absorptions at 3745 and 3740  $\text{cm}^{-1}$ ).  
 In ZSM-5 only a broad and weak band is present in the 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  range, thus attesting the presence of a small concentration of silanol groups.

### Spettro IR del toluene



Strong similarities between FTIR spectra of ZSM-5 after adsorption of the mixture and after only TOL adsorption, indicate that ZSM-5 adsorbs preferentially and selectively toluene, also in the presence of CA or HBA.



**Le tecniche spettroscopiche in riflettanza: tecniche non distruttive.**

Strato preparativo (gesso e colla)      legante (tempera d'uovo)      vernice (cera d'api)

*Niccolò Alunno: Madonna con Bambino e Santi (1499)*

**Frammento di Stesura Pittorica: Azzurrite degradata a Malachite**

$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

#### 4.0 UN CASO PARTICOLARE DI IMPIEGO: IL RICONOSCIMENTO DEGLI AMIANTI

##### 4.1 Definizione di una procedura

Per quanto riguarda il riconoscimento di fibre di amianto mediante strumentazione di vario genere esiste a riguardo una serie di decreti che normano l'argomento come ad esempio il DM 6-9-1994 e il Dlvo 277 del 91. All'interno di tali decreti le metodologie di analisi delle fibre richiamate sono il sistema MOCF (microscopia ottica con contrasto di fase) e il sistema XRD (diffrattometria di polveri a raggi X). A questi però si aggiunge la microscopia SEM e la spettrofotometria FTIR. Quest'ultima è specificatamente descritta all'interno del Metodo Unichim 1978 del 2006 'Determinazione del crisotilo in materiali massivi mediante spettrofotometria FTIR'.

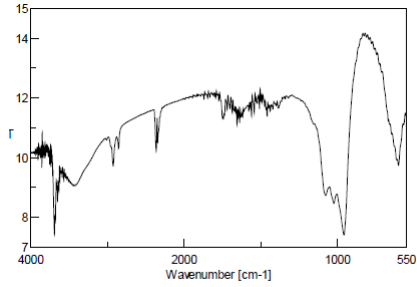


Fig. 5 Sospetto amianto

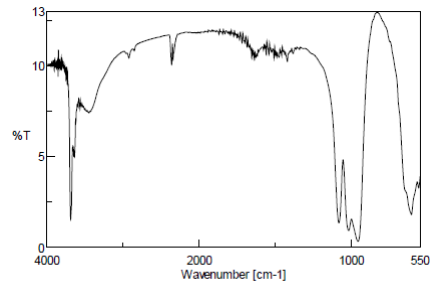


Fig. 6 Crisotilo