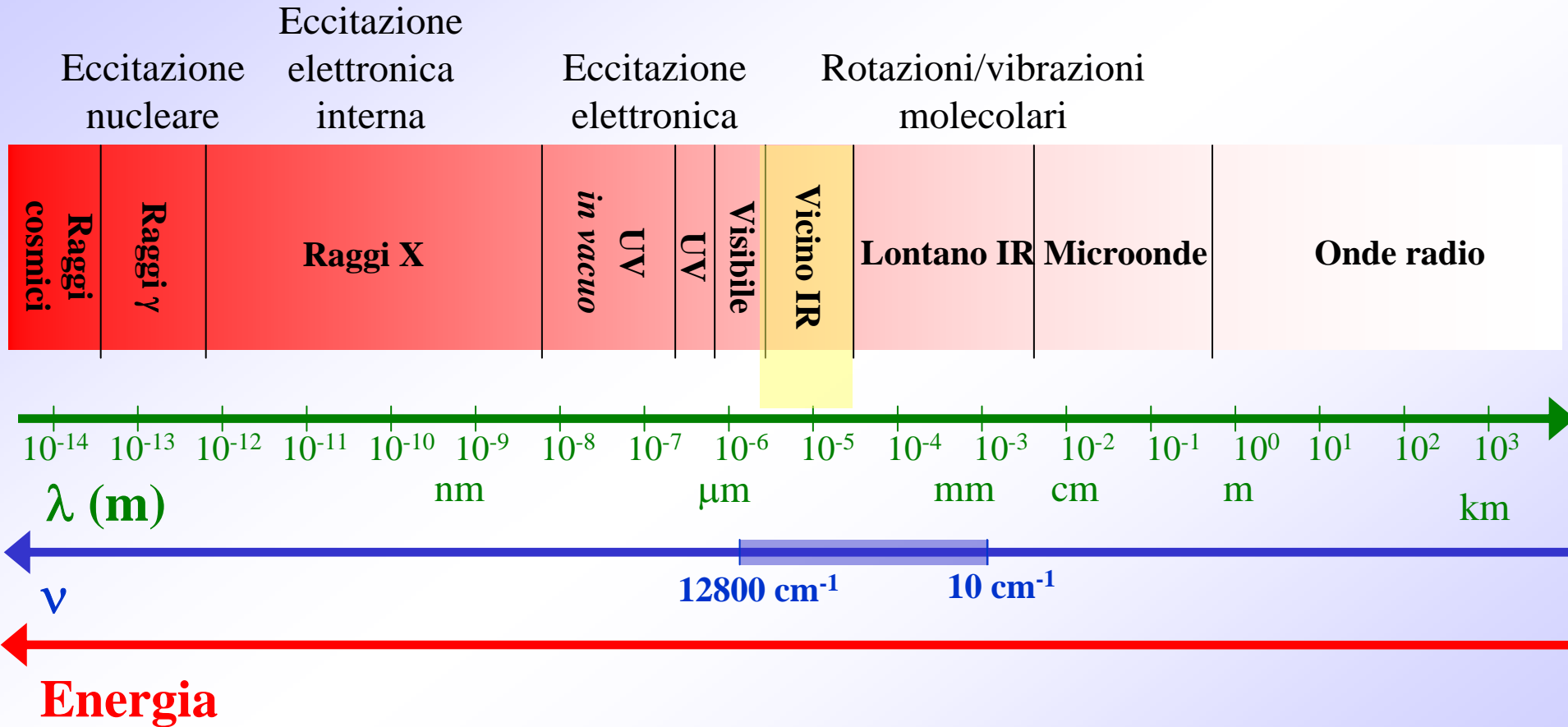


La radiazione elettromagnetica



La radiazione elettromagnetica può essere convenientemente rappresentata da un campo elettrico ed uno magnetico, che oscillano sinusoidalmente in fase ad angolo retto in fase sia fra di loro che rispetto alla direzione di propagazione.

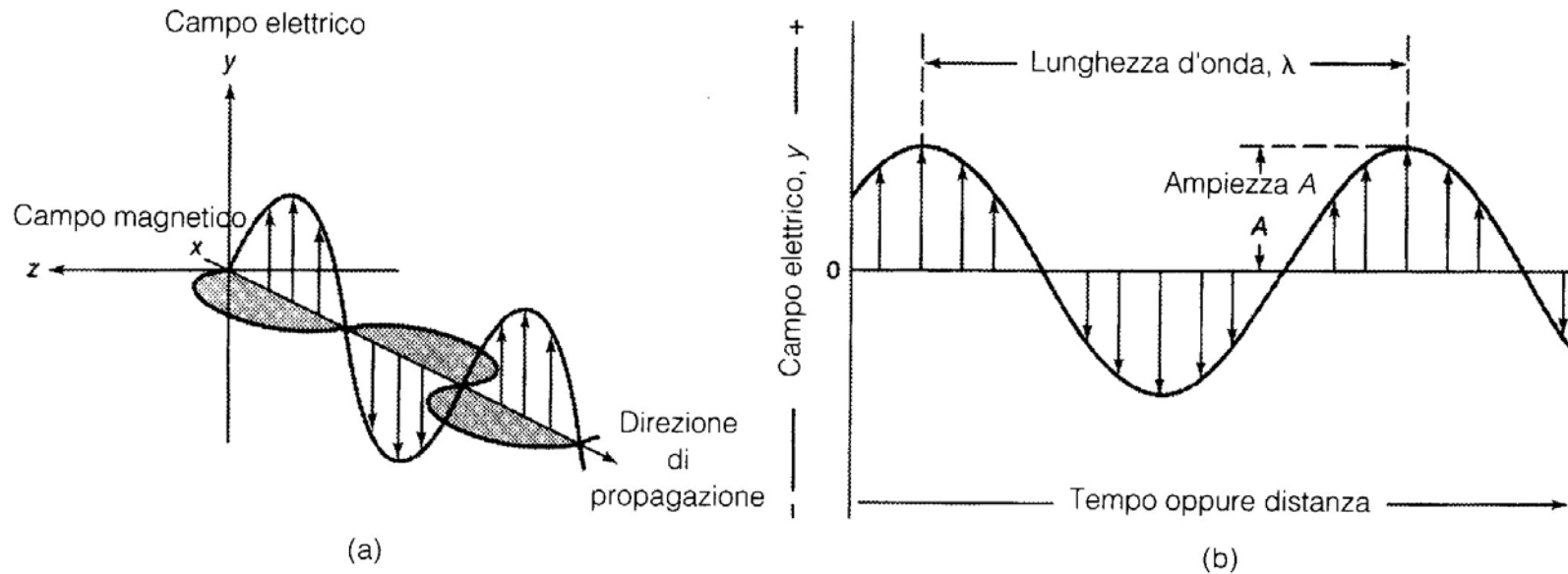


FIGURA 5-2 Rappresentazione di un fascio di radiazione monocromatica, polarizzata nel piano. (a) Campi elettrici e magnetici disposti ad angolo retto sia fra di loro che rispetto alla direzione di propagazione. (b) Rappresentazione bidimensionale del vettore elettrico.

Ampiezza (A) dell'onda sinusoidale è la lunghezza del vettore elettrico in corrispondenza di un massimo nell'onda.

Periodo (p) è il tempo richiesto per il passaggio di massimi o minimi successivi per un punto fisso nello spazio.

La **frequenza (v)** [s^{-1}] è il numero di oscillazioni dell'onda al secondo. E' determinata dal tipo di sorgente e rimane invariante.

La **lunghezza d'onda (λ)** è la distanza lineare fra due punti equivalenti

Il **numero d'onda ($\bar{\nu}$)** [cm^{-1}] è definito come il reciproco della lunghezza d'onda. E' particolarmente utile perché è direttamente proporzionale alla frequenza ed all'energia della radiazione.

$$\Delta E = h\nu \quad h \text{ (costante di Planck)} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\lambda = c / \nu \quad c \text{ (velocità della luce)} = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Spettroscopia Infrarossa

Vicino da 12800 a 4000 cm^{-1}

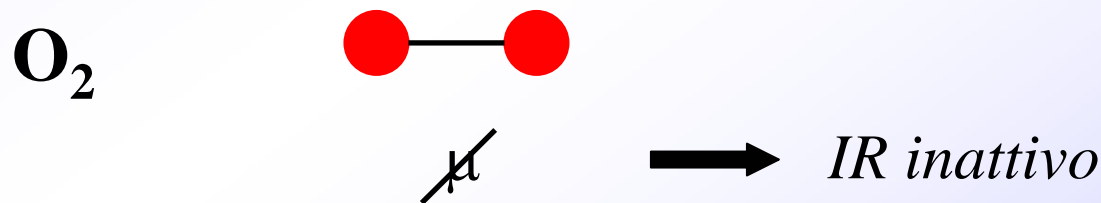
Medio da 4000 a 200 cm^{-1}

Lontano da 200 a 10 cm^{-1}

Più usato da 4000 a 670 cm^{-1}

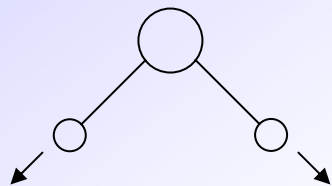
La scala lineare in numeri d'onda è quella in genere preferita nella spettroscopia infrarossa

Per assorbire una radiazione IR, una molecola deve subire un netto cambiamento del momento dipolare (μ) in seguito ad un moto vibrazionale o rotazionale.

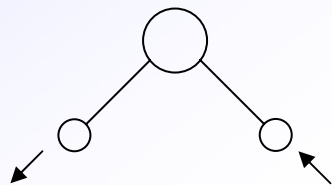


Stretching (stiramento)

*variazione della distanza
di legame*



simmetrico (ν_s)



asimmetrico (ν_{as})

Intensità e forma delle bande:

vs: very strong

s: strong

m: medium

w: weak

vw: very weak

sh: shoulder

b: broad

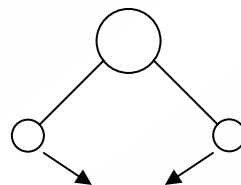
sr: sharp

v: variable

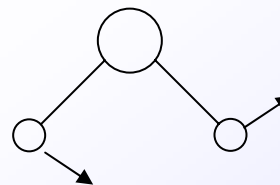
Bending (deformazione)

*variazione
dell'angolo di legame*

nel piano

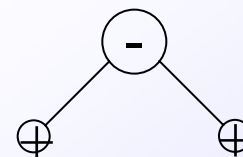


scissoring (δ)

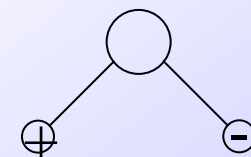


rocking (ρ)

fuori dal piano

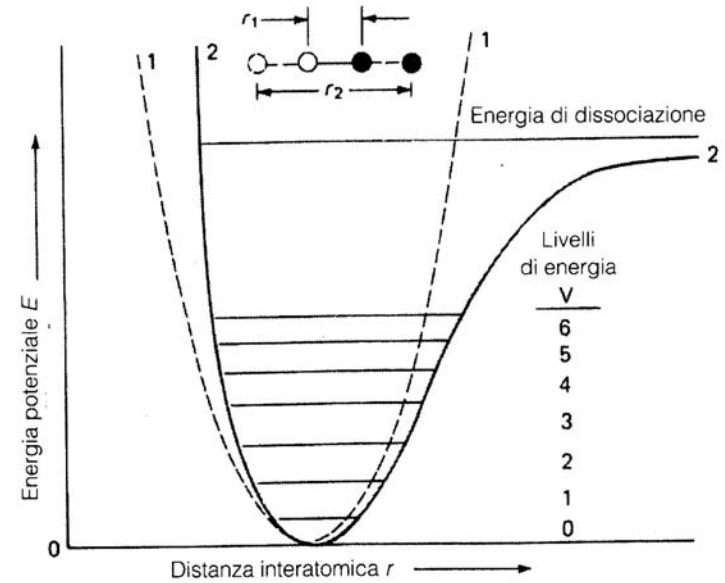
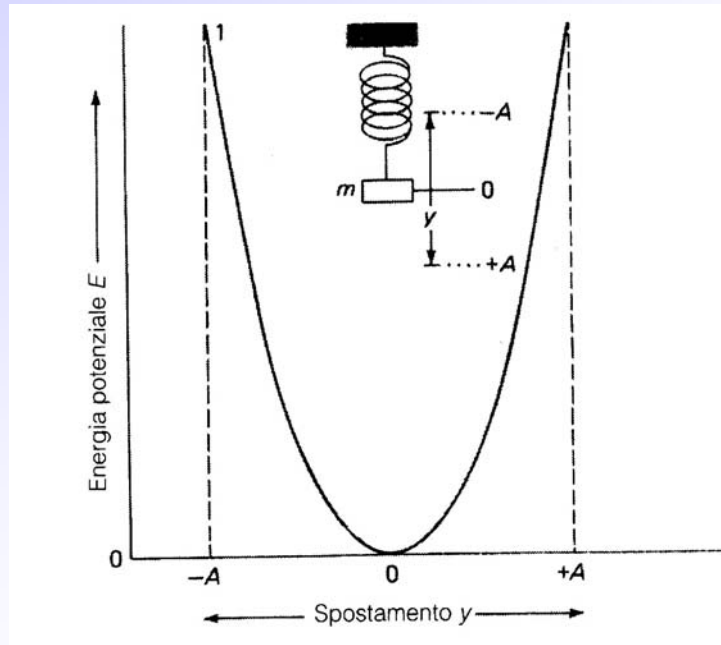
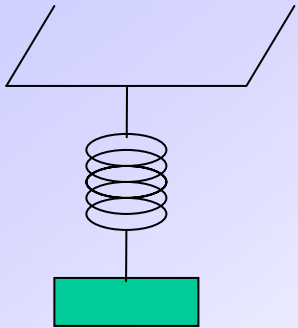


wagging (ω)



twisting (τ)

Modello dell'oscillatore armonico



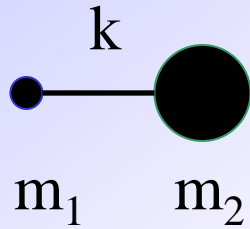
$$\mathbf{F = - k y} \quad \mathbf{LEGGE DI HOOKE}$$

$$\mathbf{dE = - F dy}$$

$$\mathbf{dE = ky dy}$$

$$\mathbf{E = \frac{1}{2} ky^2}$$

Modello dell'oscillatore armonico



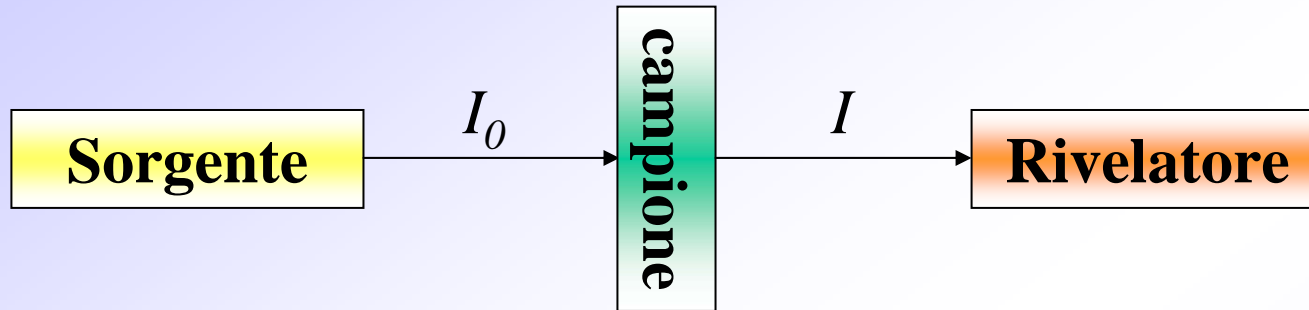
Frequenza vibrazionale $\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{ (massa ridotta)}$$

k : costante di forza del legame [N/m]

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

→ Sperimentalmente: $k \cong 5 \cdot 10^2$ N/m leg. semplice
 $1 \cdot 10^3$ N/m leg. doppio
 $1,5 \cdot 10^3$ N/m leg. triplo



Le sorgenti infrarosse sono costituite da un solido inerte riscaldato elettricamente ad una temperatura tra 1500 e 2200 °K.

Filamento di Nerst (ossido di zirconio con aggiunta di ossidi di terre rare)

Sorgente Globar (carburo di silicio)

Sorgenti a filo incandescente

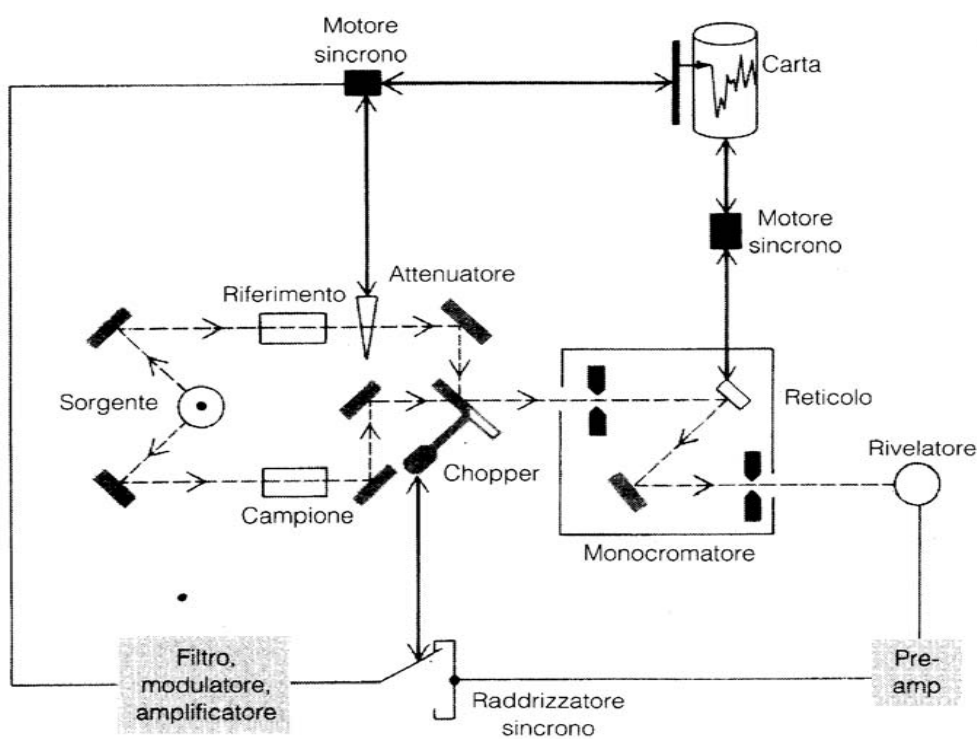
Arco a mercurio

Lampada a filamento di tungsteno

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

Il rivelatore più usato è il DTGS (tridiglicinsolfato deuterato).

Spettrometri dispersivi



Una sorgente genera la radiazione nel range di interesse

Il monocromatore separa la radiazione nelle differenti lunghezze d'onda

Una fenditura seleziona le lunghezze d'onda che colpiscono il campione ad un dato tempo

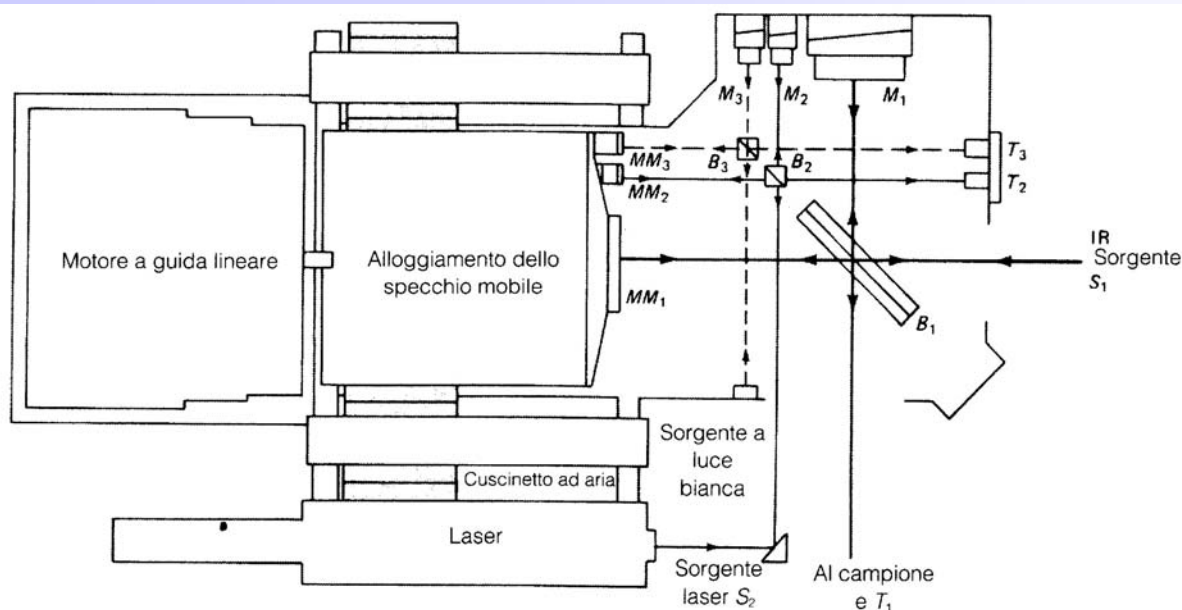
Il beam splitter (apparecchi a doppio raggio) separa il raggio incidente in due frazioni: una colpisce il campione, l'altra funge da riferimento

Il detector raccoglie la radiazione che passa attraverso il campione e (doppio raggio) la confronta con il riferimento

Il detector trasmette un segnale elettrico al registratore. Un collegamento con il monocromatore permette di registrare l'energia in funzione della lunghezza d'onda o della frequenza.

Tempo necessario per la registrazione di uno spettro è di circa 10 minuti

Spettrometri FTIR (Fourier Transform Infra Red)



Tutta l'energia prodotta dalla sorgente viene inviata al campione, attraverso l'interferometro

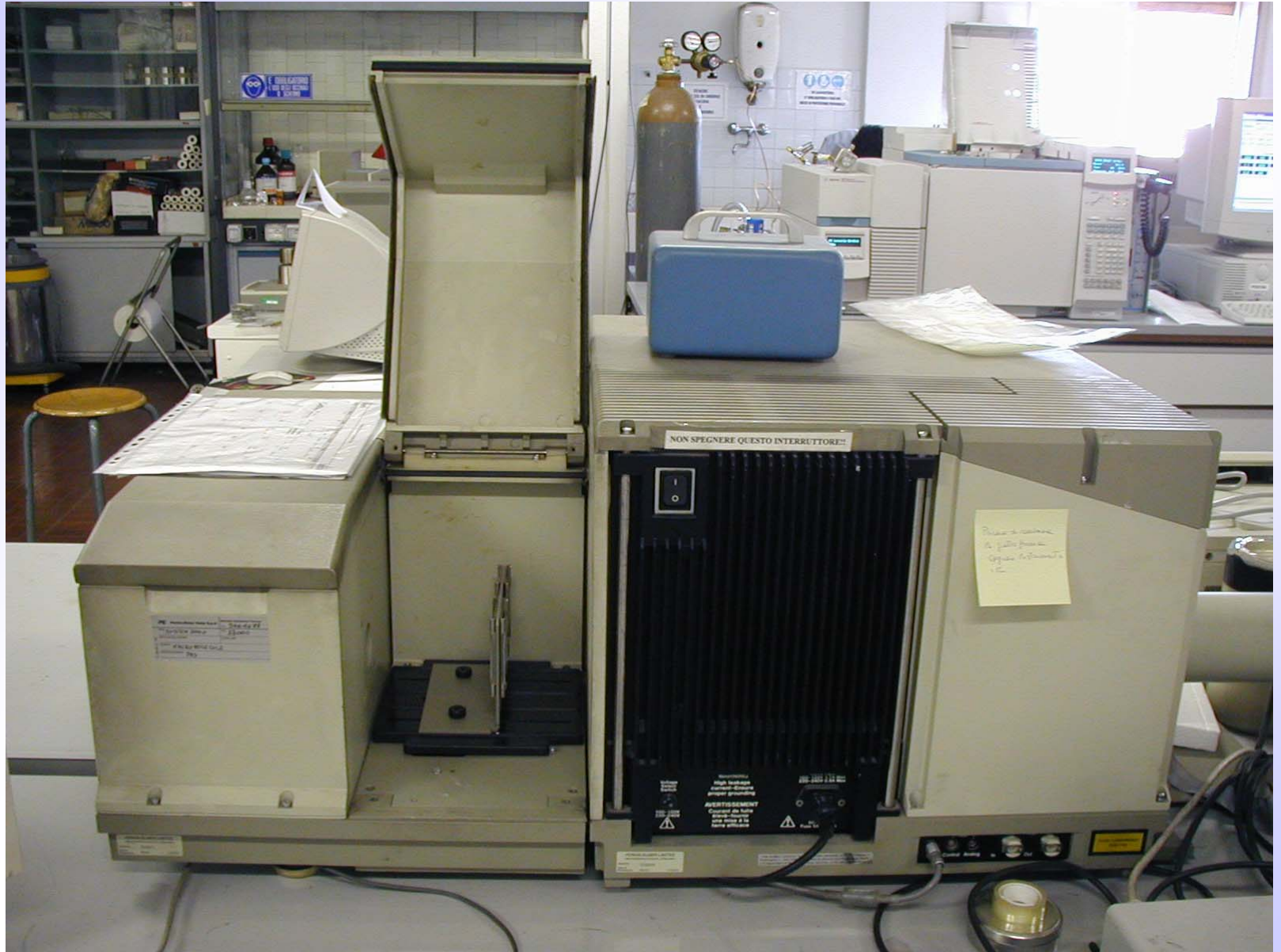
Nell'interferometro la radiazione viene suddivisa dal beam splitter in due fasci perpendicolari. Uno di questi viene inviato ad uno specchio fisso e poi nuovamente al beam splitter; l'altro colpisce uno specchio mobile. Il movimento dello specchio, fa sì che il cammino di questo fascio sia di lunghezza differente rispetto al cammino di quello che colpisce lo specchio fisso. Quando i due fasci si ricongiungono al beam splitter, si ricombinano, ma la differenza di cammino crea interferenze costruttive e distruttive: un INTERFEROGRAMMA.

La radiazione così prodotta passa attraverso il campione, che assorbirà le lunghezze d'onda caratteristiche del suo spettro, sottraendole dall'interferogramma. Al detector arriverà una variazione di energia in funzione del tempo per tutte le lunghezze d'onda simultaneamente. Una funzione matematica (Trasformata di Fourier) converte lo spettro da intensità vs. tempo ad intensità vs. frequenza.

Vantaggi della spettroscopia FTIR

- Notevole risparmio di tempo (la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rivelatore); il tempo di misura si riduce a pochi secondi.
- Miglior rapporto segnale-rumore
- Elevata precisione dei numeri d'onda
- la risoluzione è costante lungo tutto il range spettrale e non è limitata dalla dimensione della fenditura

Tutti questi vantaggi vengono acquisiti attraverso la trasformata di Fourier che presenta notevoli complessità di calcolo, che sono però superabili in pochi secondi con un normale PC, quindi non rappresentano un fattore limitante



000
E. BIELLA
LABORATORIO
DI ANALISI
E CONTROLLO

000
E. BIELLA
LABORATORIO
DI ANALISI
E CONTROLLO

NON SPEGNERE QUESTO INTERRUOTORE!!

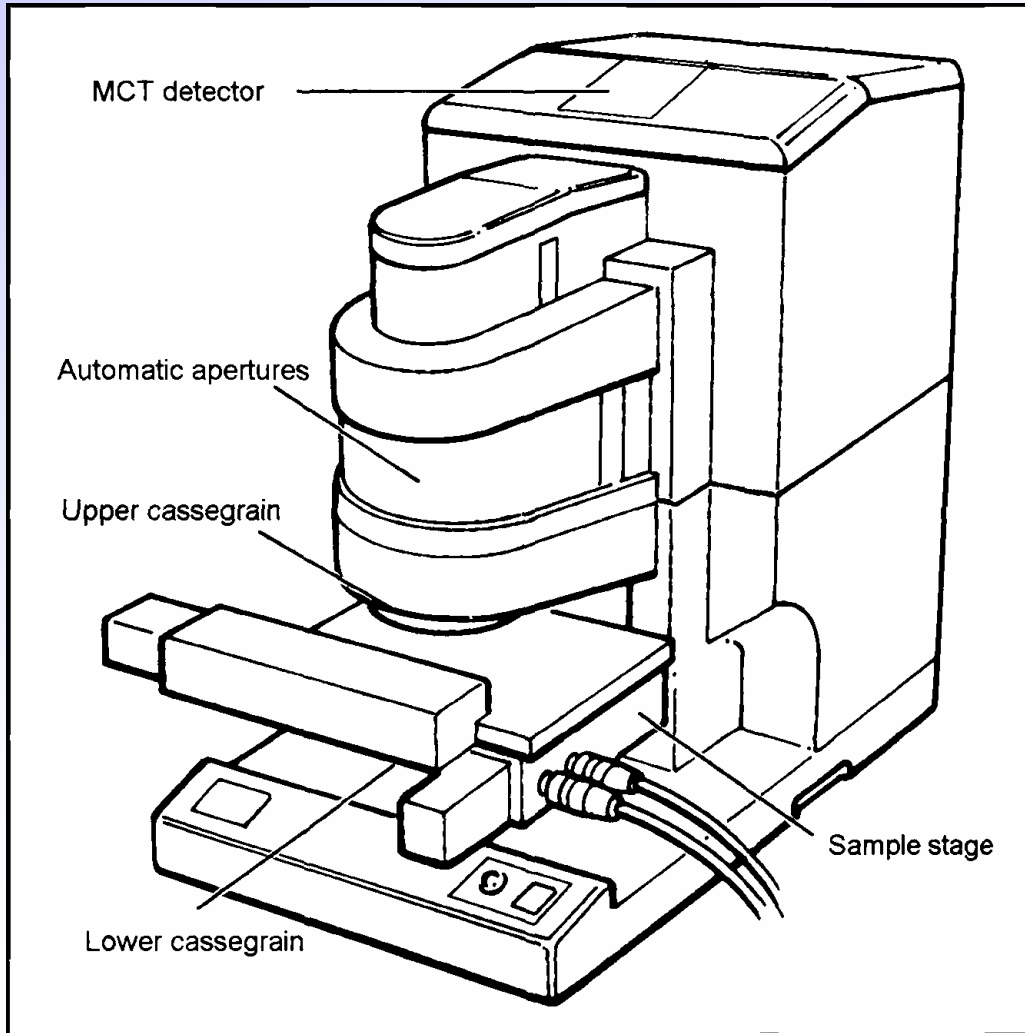
000
E. BIELLA
LABORATORIO
DI ANALISI
E CONTROLLO

Non toccare
la parte
operta dell'istrumento

AVVERTIMENTI
Cautela da usare
per evitare lesioni
alla persona

Control Panel

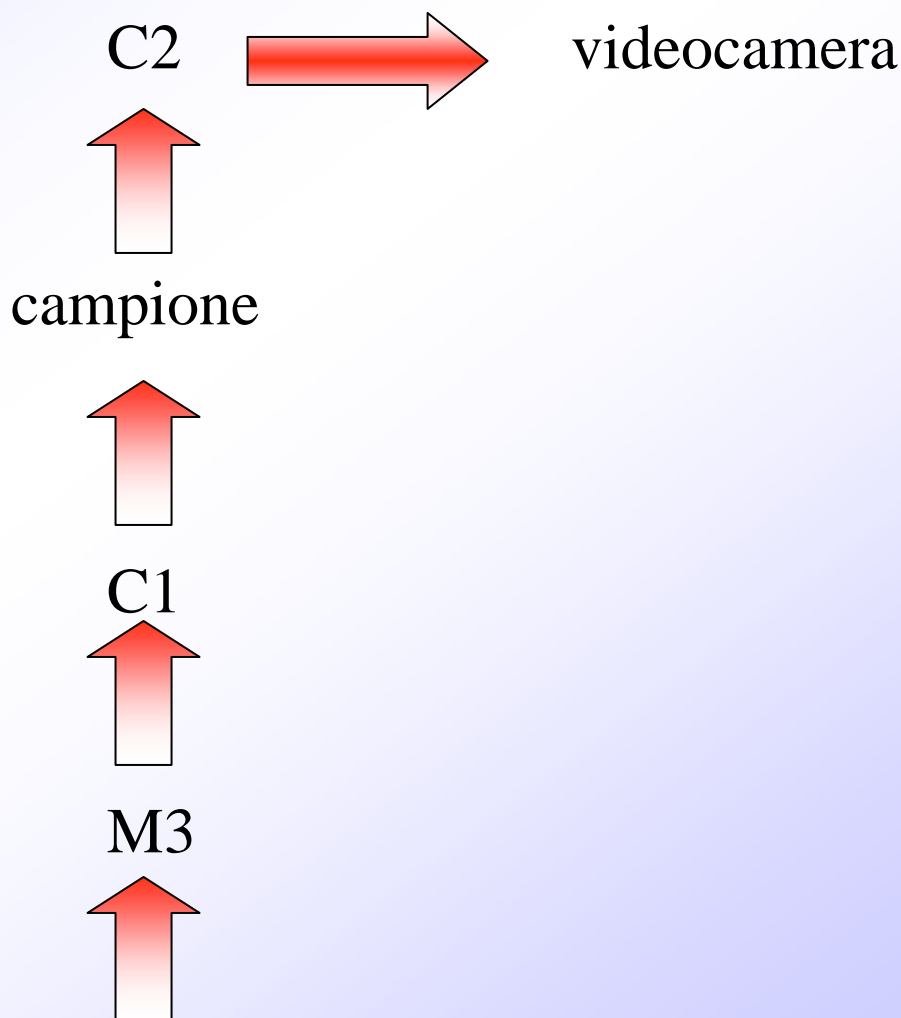
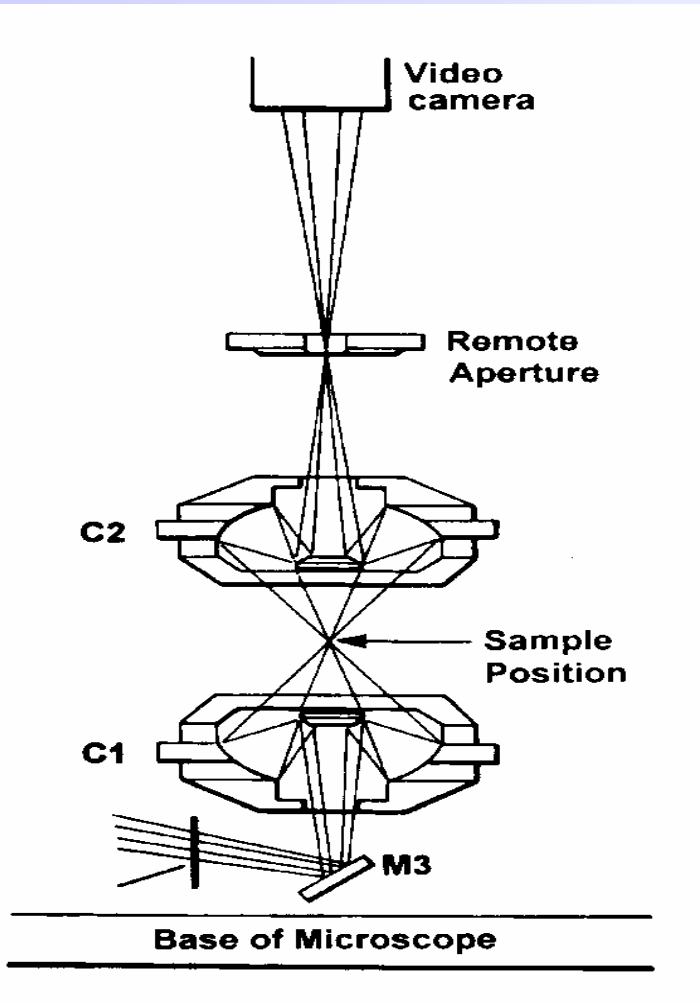
MICROSCOPIO FT-IR



Vantaggi:

- Permette di ottenere spettri da campioni molto piccoli
- La presenza di un microscopio permette di vedere il proprio campione e selezionare il punto in cui eseguire lo spettro

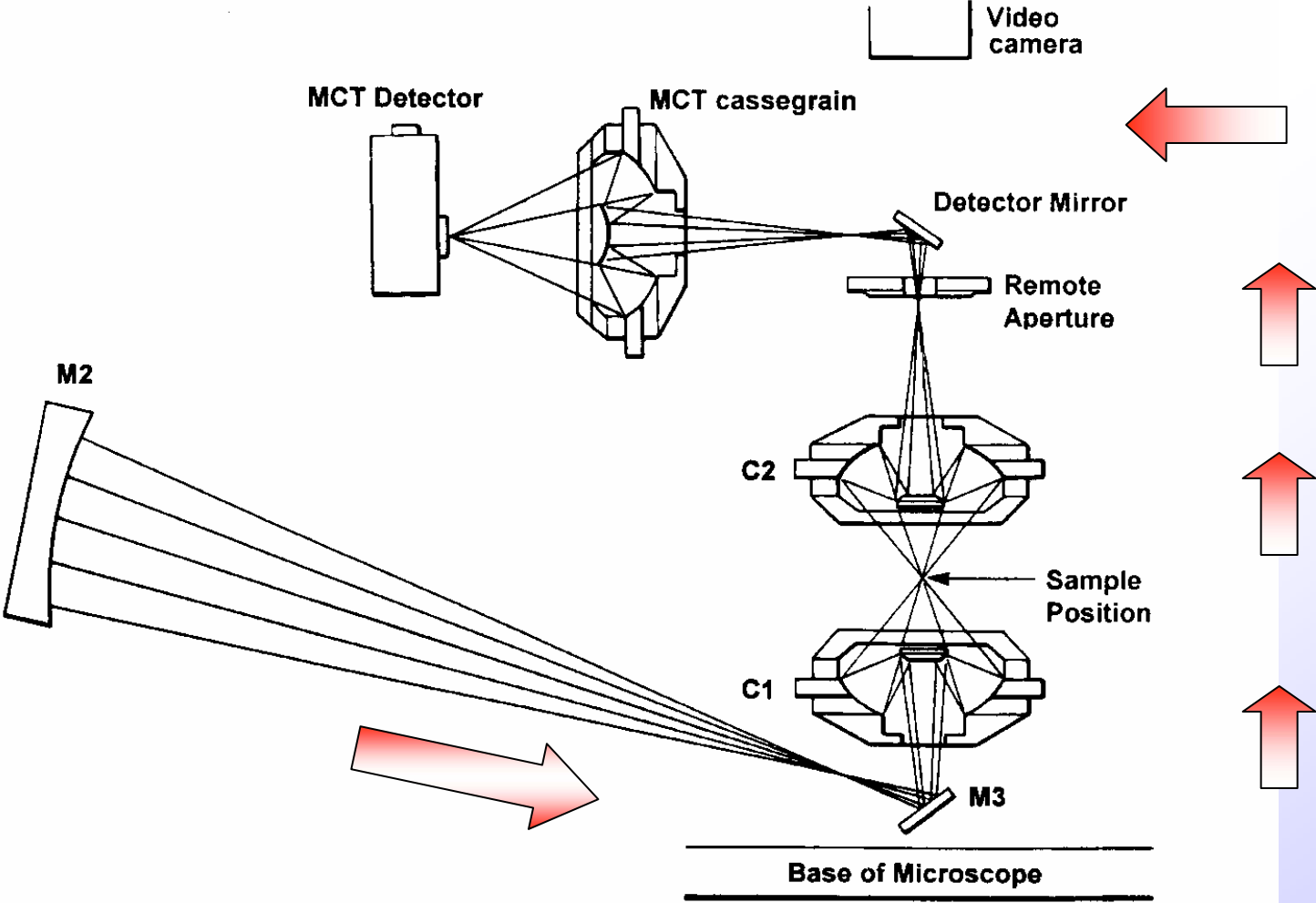
SPETTRI IN TRASMISSIONE



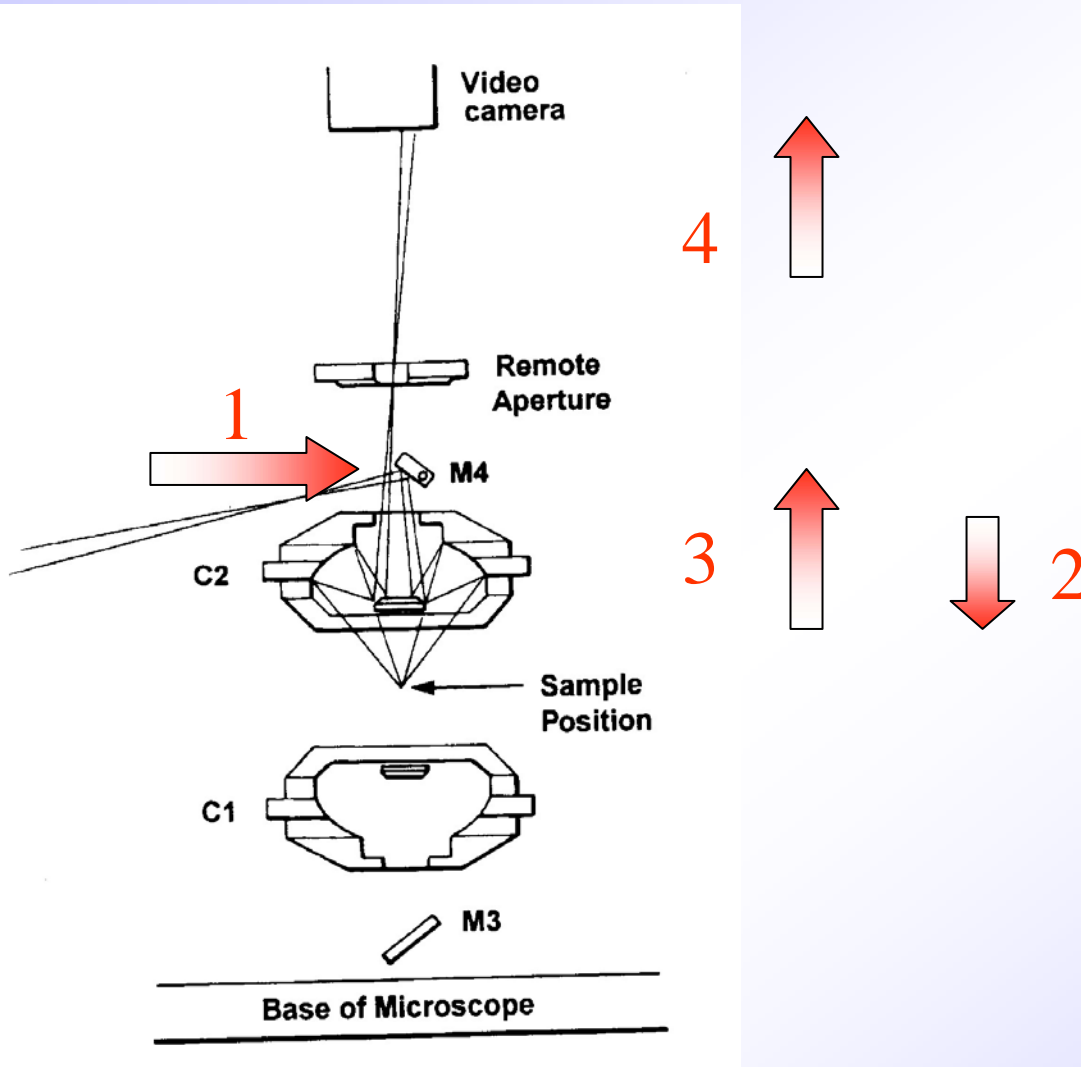
VISIBILE

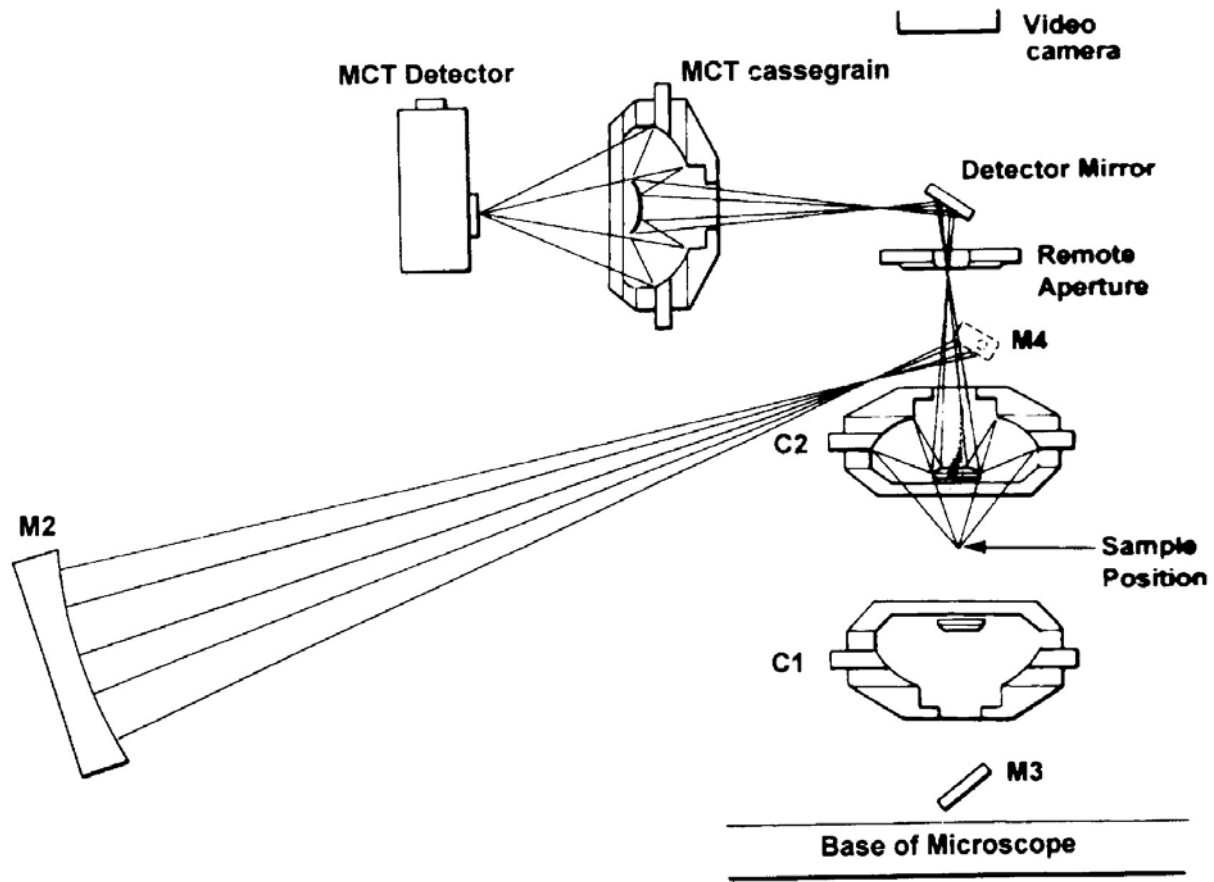
Fonte luminosa

MCT: Mercurio- cadmio- telurio

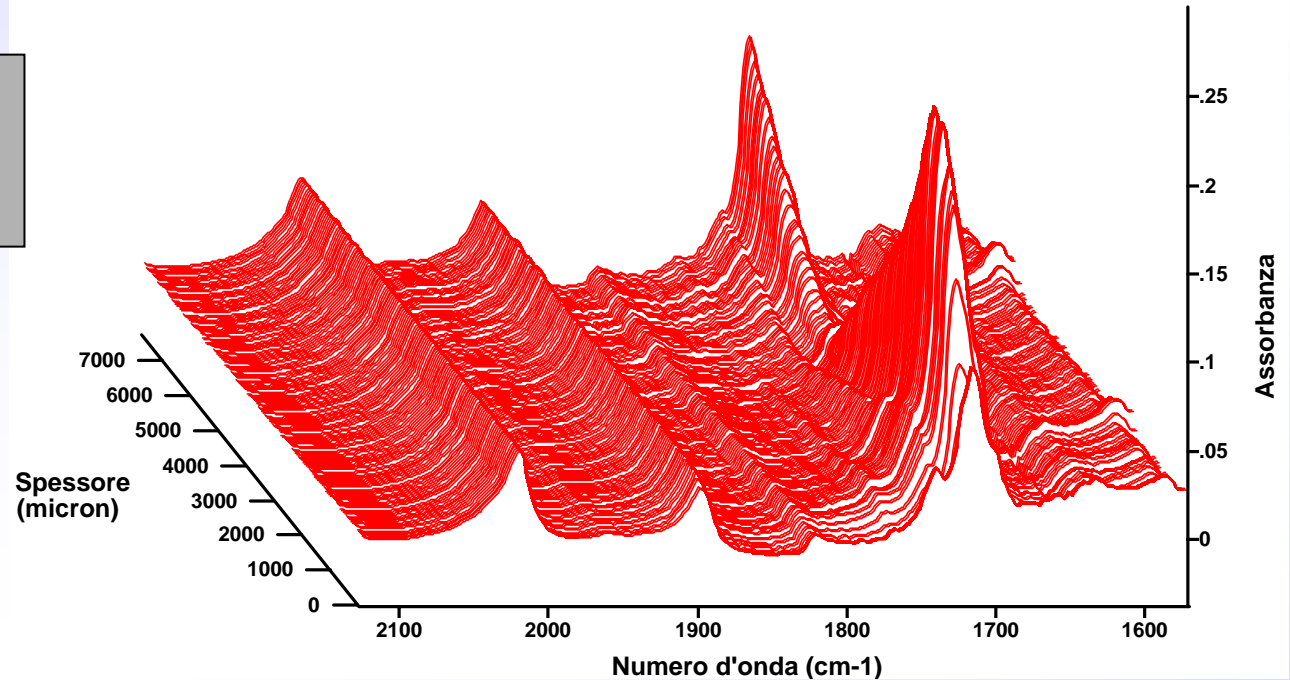
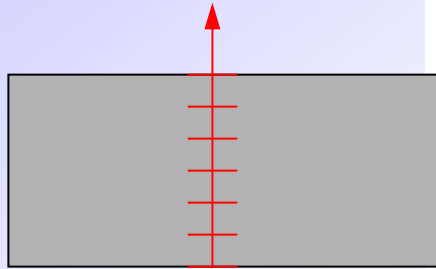


SPETTRI IN RIFLETTANZA





Mappatura Micro-FTIR



Possibilità di seguire variazioni di assorbimento su superfici molto piccole

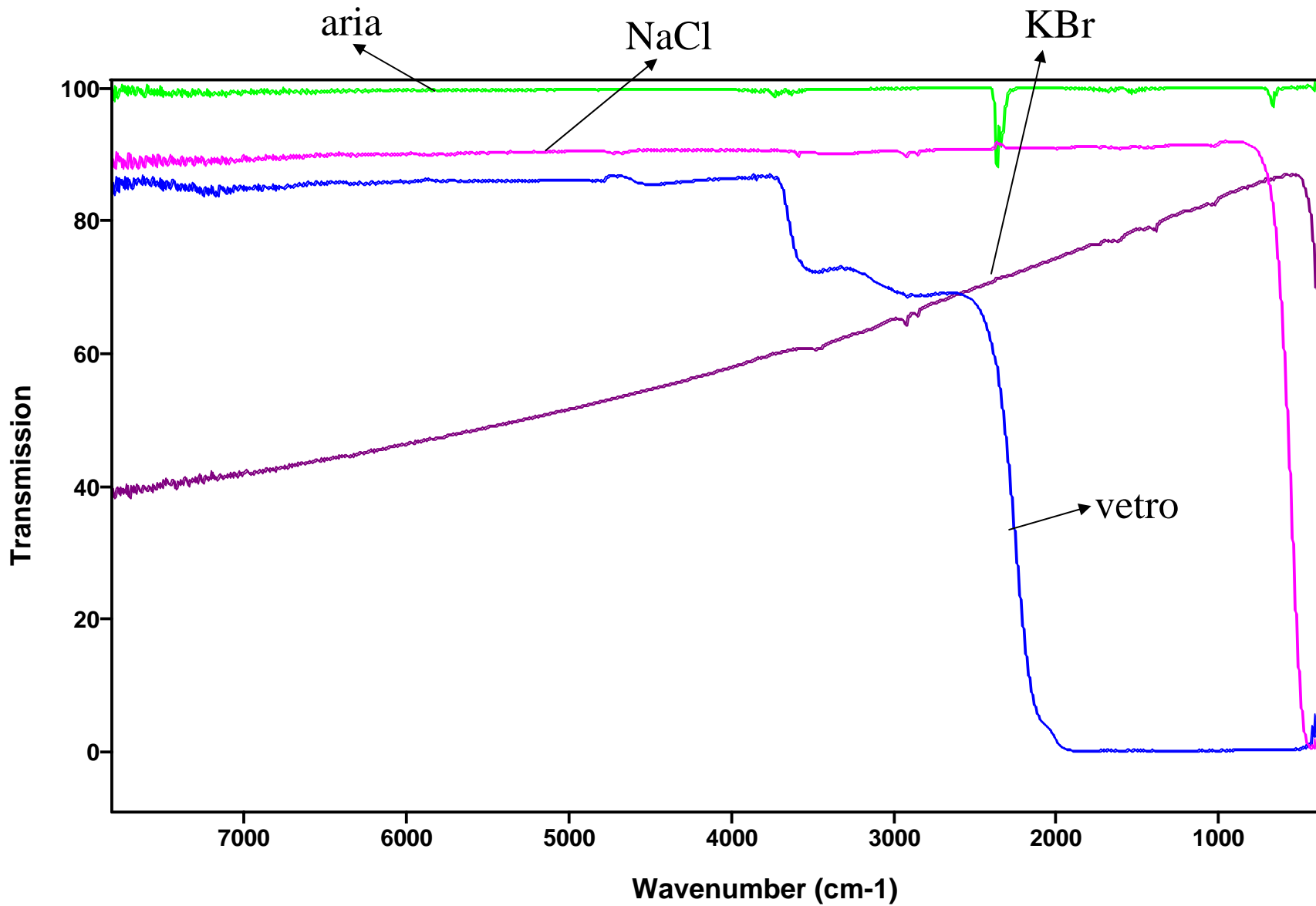
Preparazione dei campioni

GAS: in celle munite di rubinetti a tenuta di gas e le cui estremità sono chiuse con pareti piane in NaCl, trasparente all'IR. Essendo la densità dei gas bassa, il cammino ottico è piuttosto lungo (circa 10 cm).

LIQUIDI: una goccia di liquido tra due lastre piane di NaCl, KBr. I liquidi non devono però contenere più del 2% di acqua, altrimenti le pastiglie vengono danneggiate.

SOLIDI:

- sospensione in olio (1 mg di sostanza con alcune gocce di olio di paraffina vengono macinate in un mortaio)
- Pastiglie di KBr (solido macinato con KBr e poi compresso in modo da avere una sinterizzazione per fusione a freddo)
- Cast film : soluzione del solido in un liquido basso bollente che viene fatto evaporare
- in soluzione
- film



SPETTRI INFRAROSSI IN TRASMISSIONE:

- ❖ Metodo più comunemente usato
- ❖ La preparazione dei campioni può essere più
- ❖ Vantaggio: minor quantità di artefatti.
- ❖ Campioni molto sottili (2-5 μm)
- ❖ Preparazione dei campioni:
 1. Taglio dei campioni in film sottili
 2. Pressare i campioni

N.B.: Bisogna evitare campioni con forme irregolari che possono causare *scattering* (modifica della linea di base e della forma dei picchi).

I campioni devono essere autosupportanti (minor interferenza) oppure devono essere sistemati su una finestra di KBr o tra due.

RIFLESSIONE ESTERNA

VANTAGGI: ridotta o nulla preparazione dei campioni

3 tipi di spettri in riflessione:

1. Reflection absorption
2. Specular reflection
3. Diffuse reflection

I tre tipi di riflessione sono indipendenti ma è possibile avere più fenomeni in contemporanea.

Gli spettri a volte sono di più difficile interpretazione di quelli in trasmissione

REFLECTION ABSORPTION

Quando i campioni sono sottili e non opachi

Va bene con i rivestimenti su superfici metalliche

Il raggio IR passa attraverso il film sottile e viene riflesso dalla superficie metallica

Il problema più comune è che si abbiano delle intense frange di interferenza

SPECULAR REFLECTION

Il raggio viene riflesso direttamente dalla superficie del campione
Nei casi di solo “specular reflection” le bande di assorbimento vengono modificate rispetto al caso di spettri in trasmissione
Solitamente c’è una combinazione di fenomeni di riflessione (legati anche ad improvvise variazioni di indice di rifrazione) e ciò può causare l’ottenimento di spettri con bande particolari

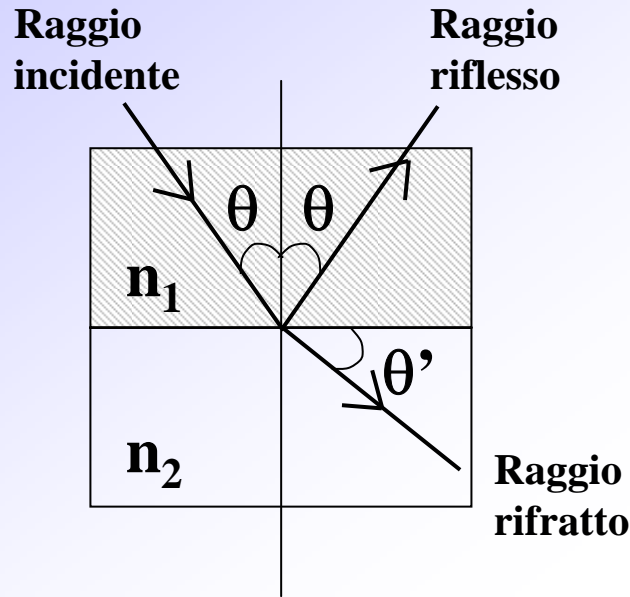
DIFFUSE REFLECTION

Si ha nel caso di superficie irregolari

Il raggio viene riflesso casualmente in un range di 180° rispetto alla superficie del campione

Il metodo è utile per materiali in polvere o per materiali con superficie particolare

ATR (Attenuated Total Reflectance)

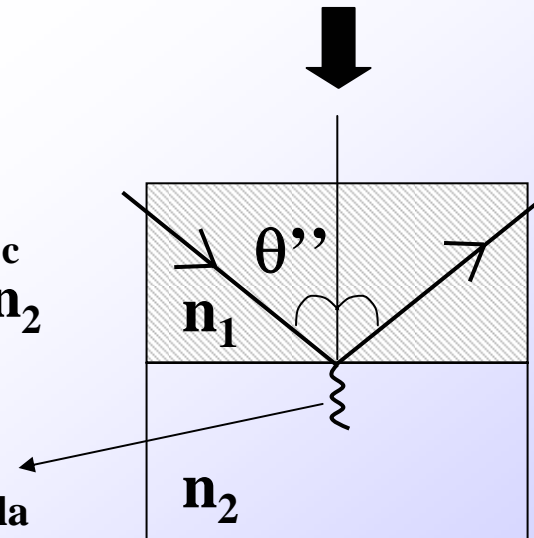


Legge di Snell:

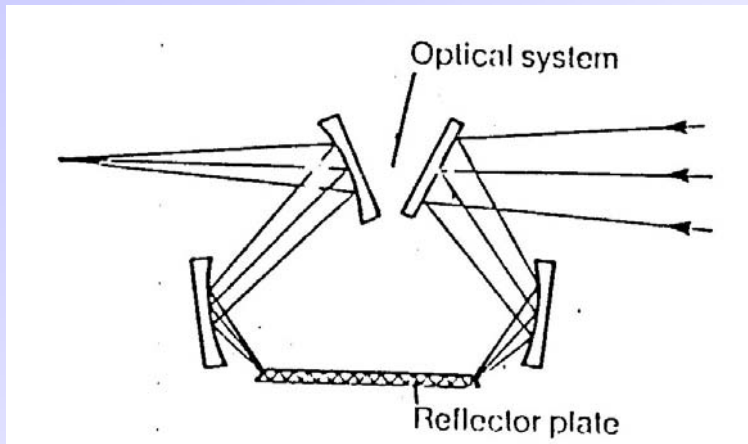
$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \theta'$$

Per angoli incidenti θ maggiori dell'angolo critico $\theta_c = \sin^{-1} n_2/n_1$ si ha **RIFLESSIONE TOTALE**

$$\theta > \theta_c$$
$$n_1 > n_2$$



ONDA EVANESCENTE: determina la profondità di penetrazione nel campione

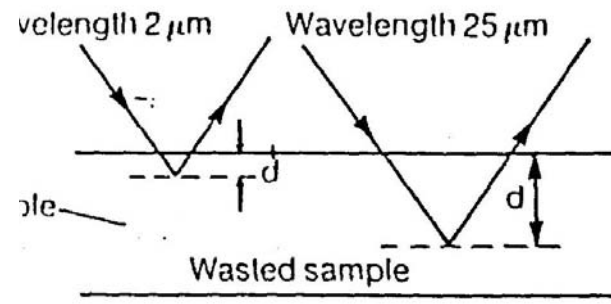
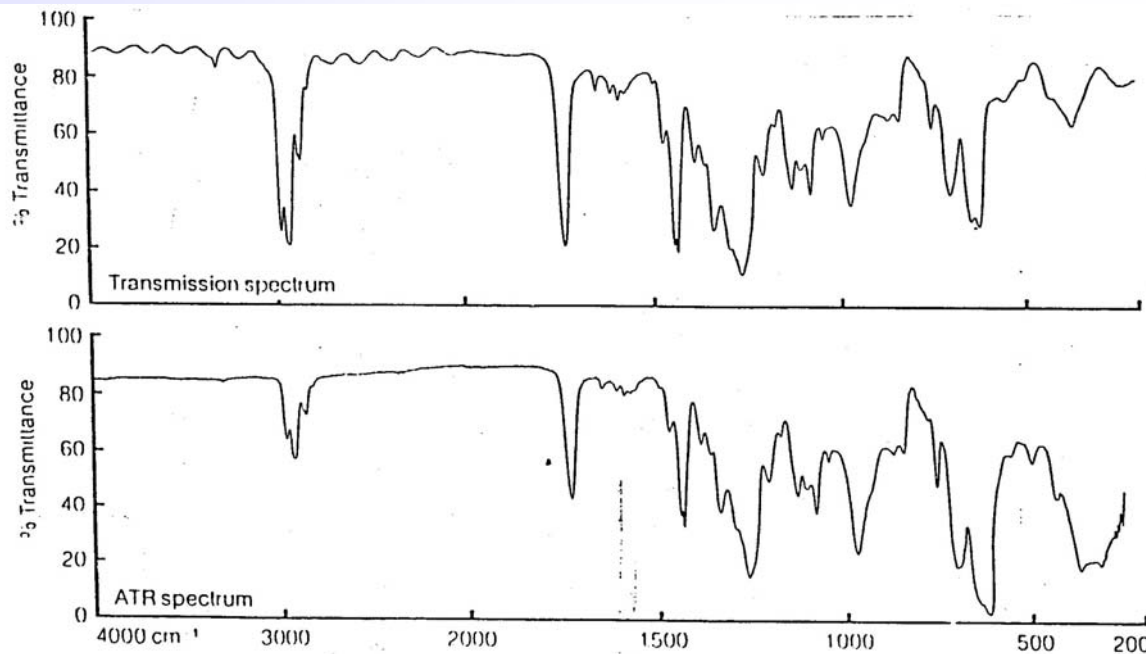


Ge, ZnSe, TlBr/TlI

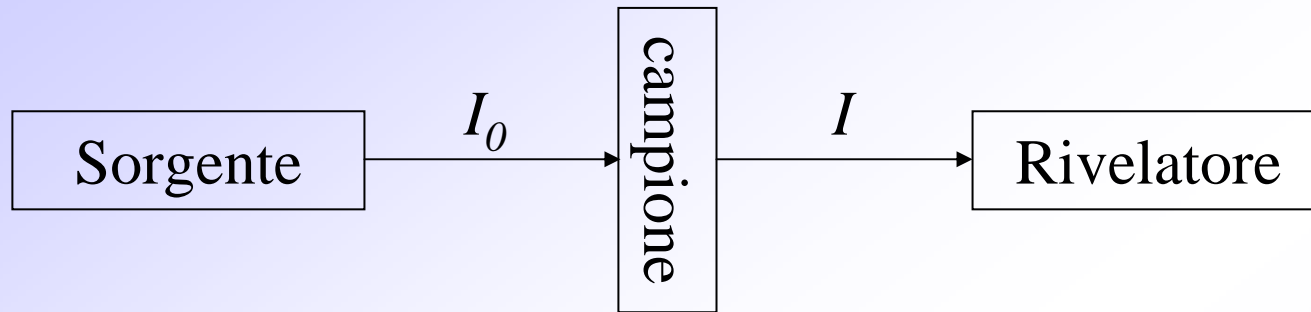
$$d_p = \frac{\lambda / n_1}{2\pi(\text{sen}^2 \vartheta - n_{1,2}^2)^{1/2}}$$

n_1 : indice di rifrazione del cristallo

$n_{1,2}$: n_1/n_2



fetto della λ sulla profondità di penetrazione



Trasmittanza (%) $T = \frac{I}{I_0}$

Assorbanza $A = \log \frac{1}{T}$

Legge di Lambert-Beer: $A = \epsilon b C$

b: spessore attraversato dal raggio [cm]

C: concentrazione [mol/l]

ϵ : coefficiente di estinzione [l/mol · cm]

Asse y

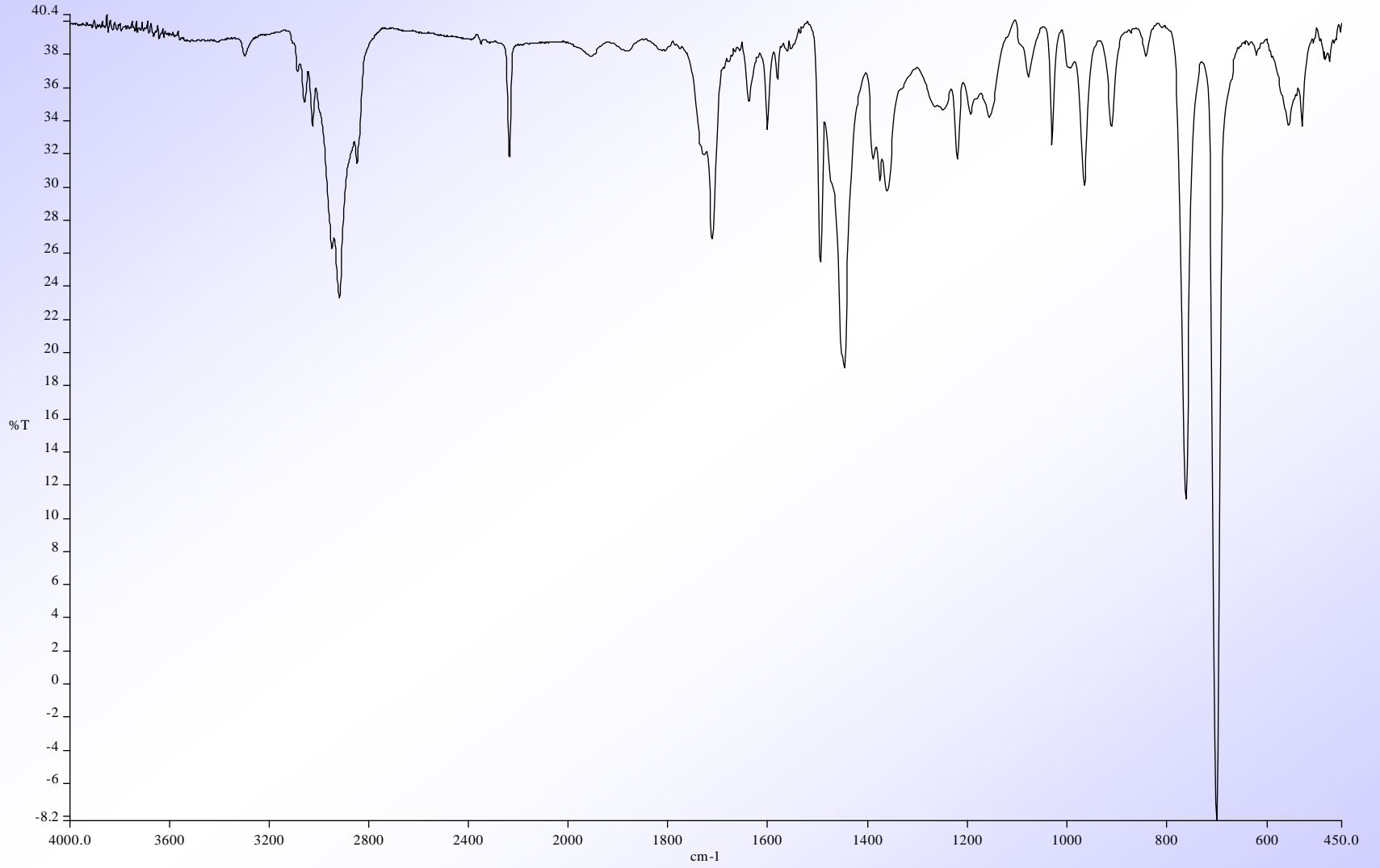
La visualizzazione in assorbanza è utile in particolare per analisi quantitative

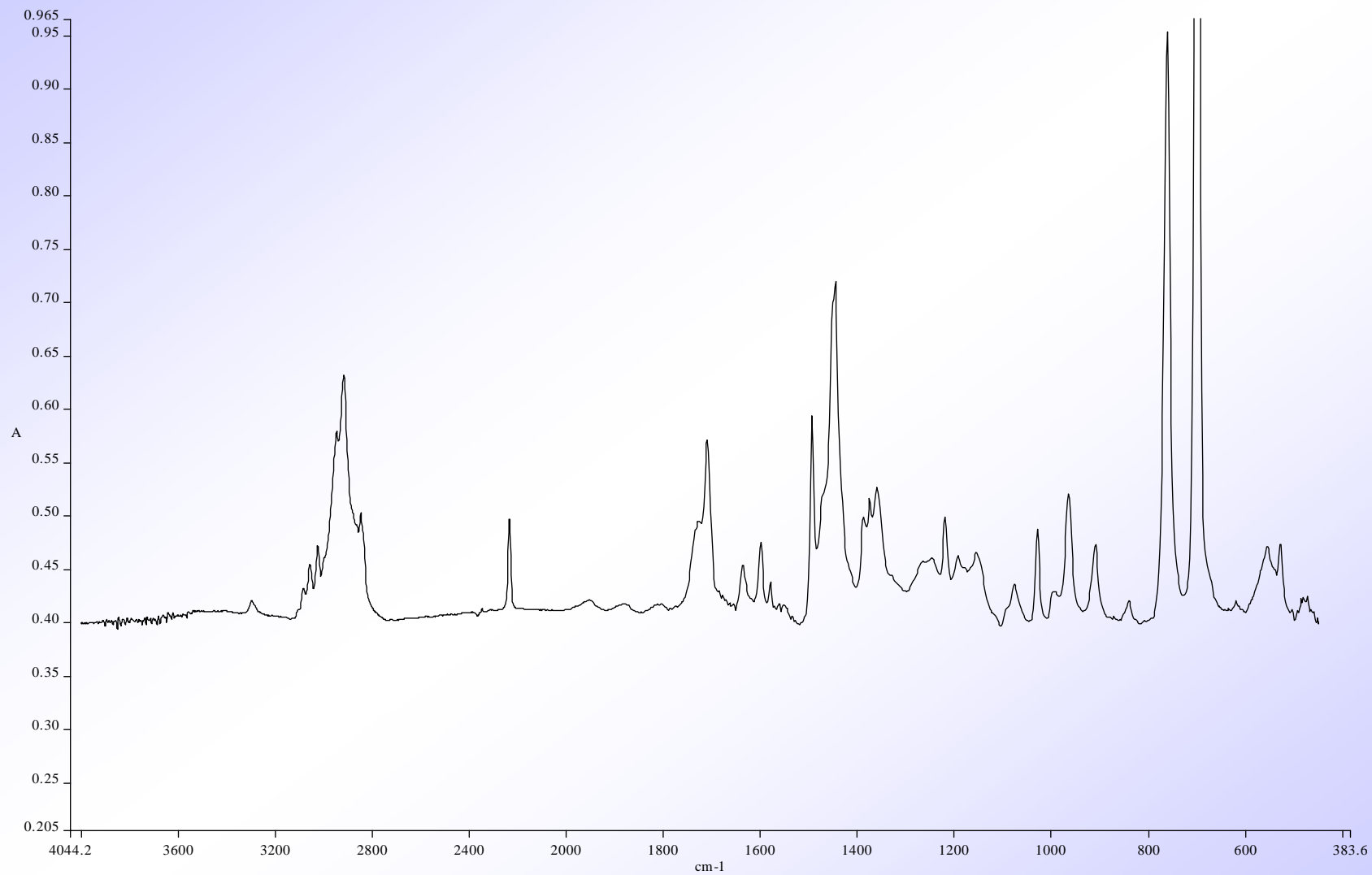
La visualizzazione in trasmittanza è utile per vedere e confrontare lo spettro perché la scala logaritmica amplifica l'intensità delle bande

Asse x

La scala in lunghezze d'onda (μm) viene talvolta ancora utilizzata per somiglianza con le altre spettrofotometrie di assorbimento (UV-VIS)

Normalmente si usa una scala in numeri d'onda o crescenti o decrescenti.





Una banda di assorbimento IR ha 3 importanti caratteristiche:

1. Numero d'onda
2. Forma della banda
3. intensità

1. La posizione di una banda nello spettro indica la presenza di un certo gruppo funzionale.

2. La forma delle bande di assorbimento dà informazioni sia sulle funzionalità del gruppo sia sulla purezza del materiale. Le bande di assorbimento singole sono in genere simmetriche, deviazioni indicano la presenza di una seconda banda sovrapposta. Inoltre la forma di una banda normale è stretta, l'ampiezza della banda può essere aumentata dalla presenza di interazioni inter e intramolecolari.

3. L'intensità di una banda, in rapporto ad altre bande, fornisce informazioni sulla quantità e sul tipo di gruppo funzionale specifico presente nella molecola

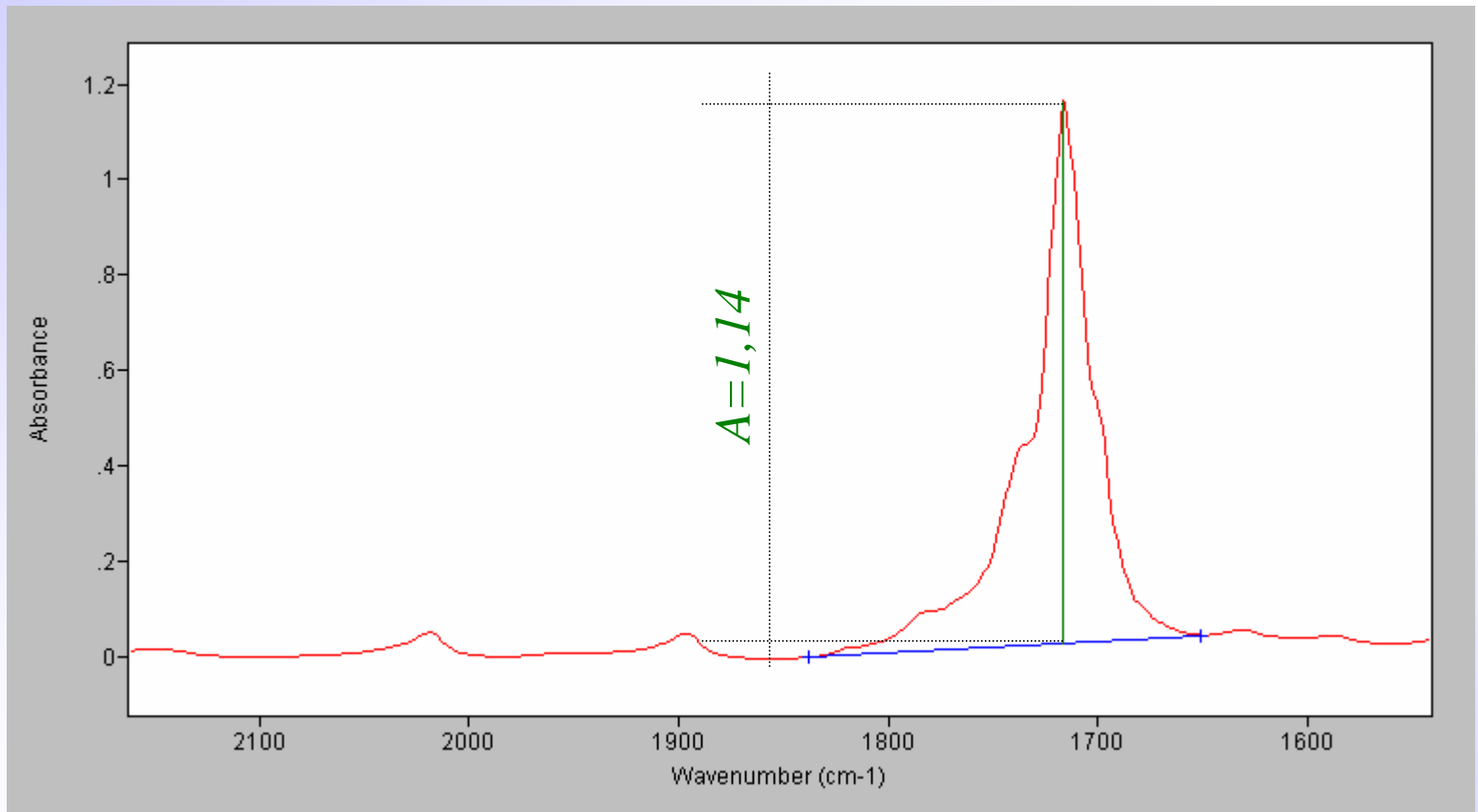
Legge di Lambert-Beer: $A = \epsilon b C$

b: spessore attraversato dal raggio [cm]

C: concentrazione [mol/l]

ϵ : coefficiente di estinzione [l/mol · cm]

Calcolo della concentrazione di una specie



$$A = \epsilon b C \quad \longrightarrow \quad C = A / \epsilon b$$

$$\epsilon (\text{C=O, chetone}) = 350 \text{ l/mol}\cdot\text{cm} \quad b (\text{spessore film}) = 0,01 \text{ cm}$$

$$\longrightarrow C = 1,14 / 350 \cdot 0,01 \text{ mol/l} = 0,33 \text{ mol/l}$$

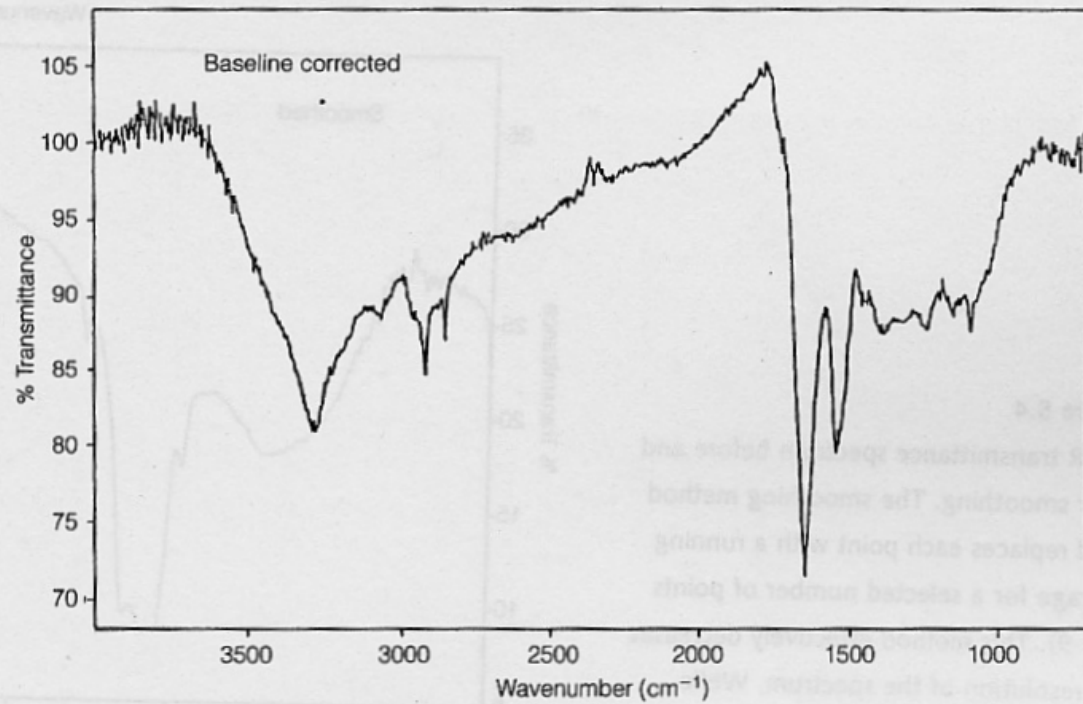
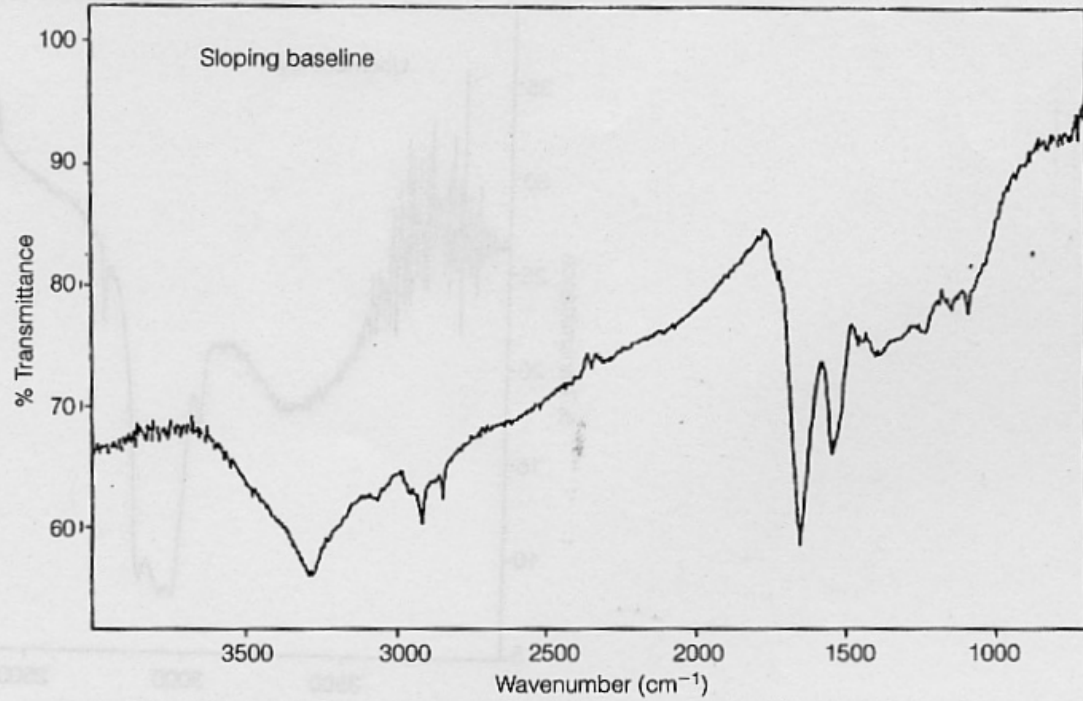
Analisi qualitativa

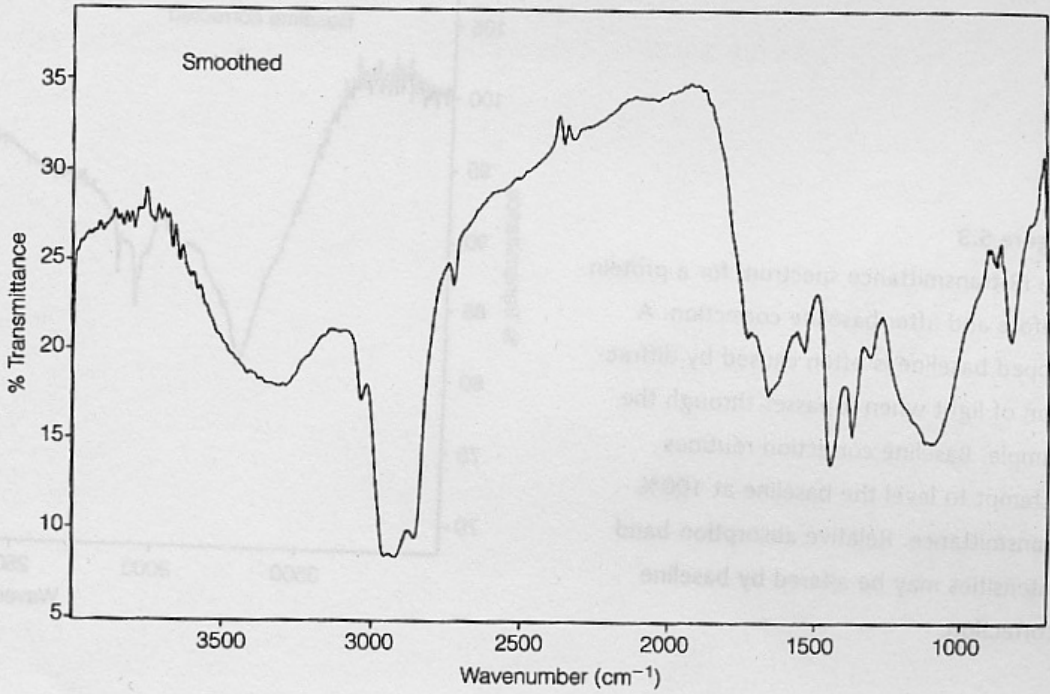
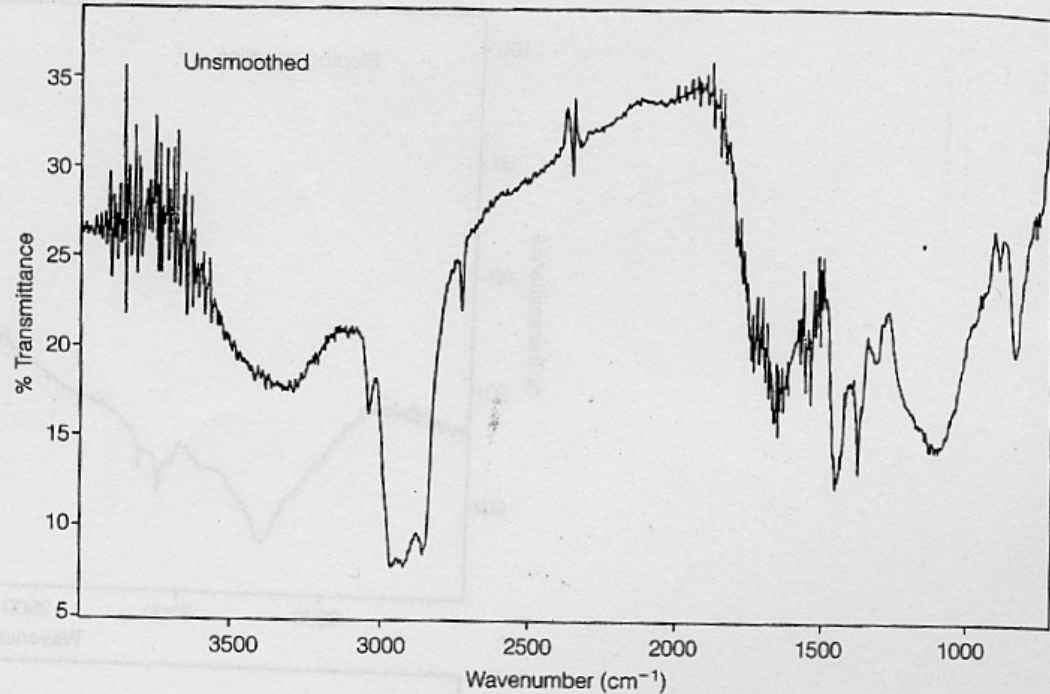
Non c'è un'unica strada utile per arrivare all'identificazione del campione incognito tramite IR e non è possibile identificare ogni composto esclusivamente con l'IR

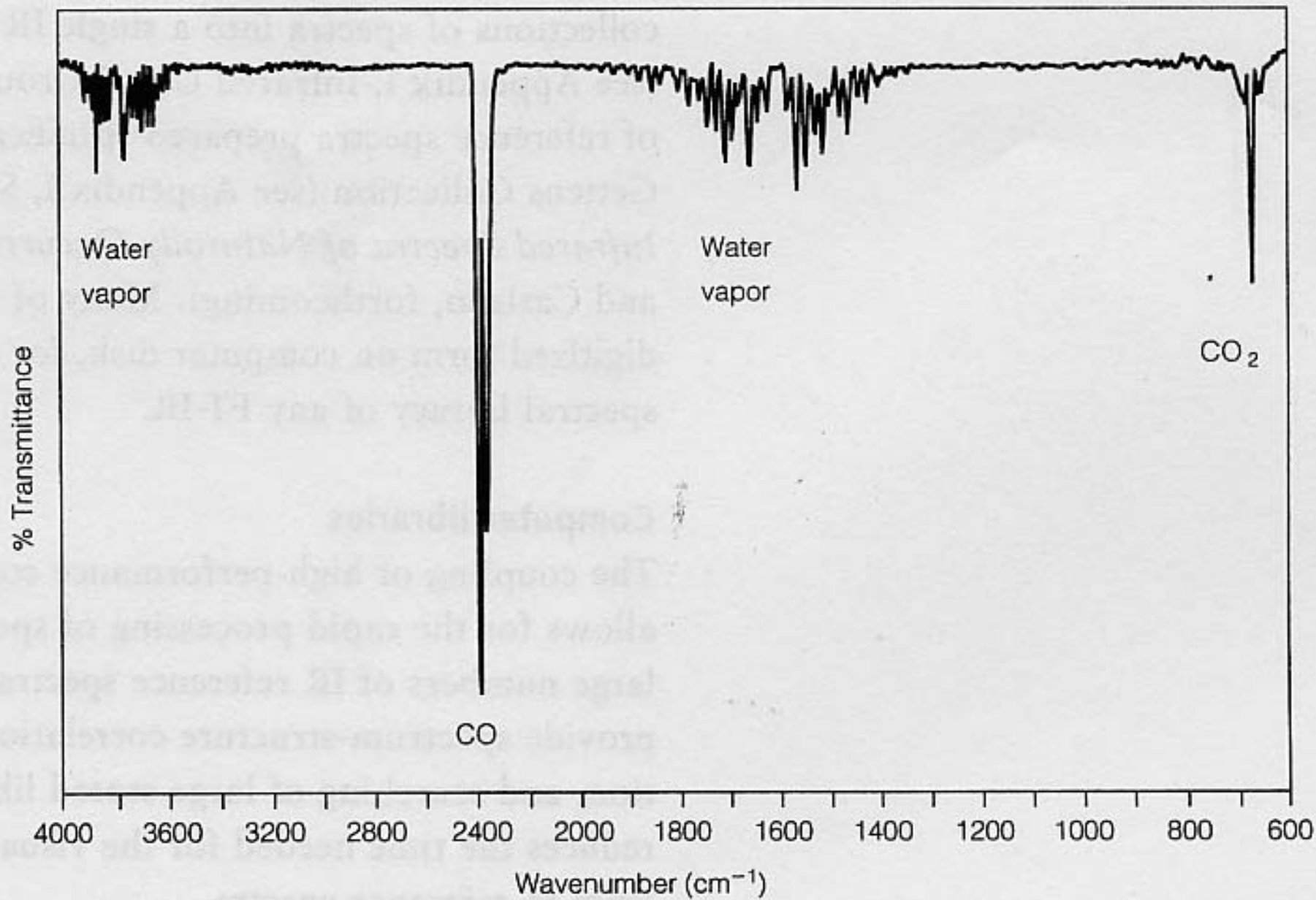
Sicuramente con un **buono** spettro IR è possibile capire quali gruppi funzionali sono presenti e quali no nel mio campione

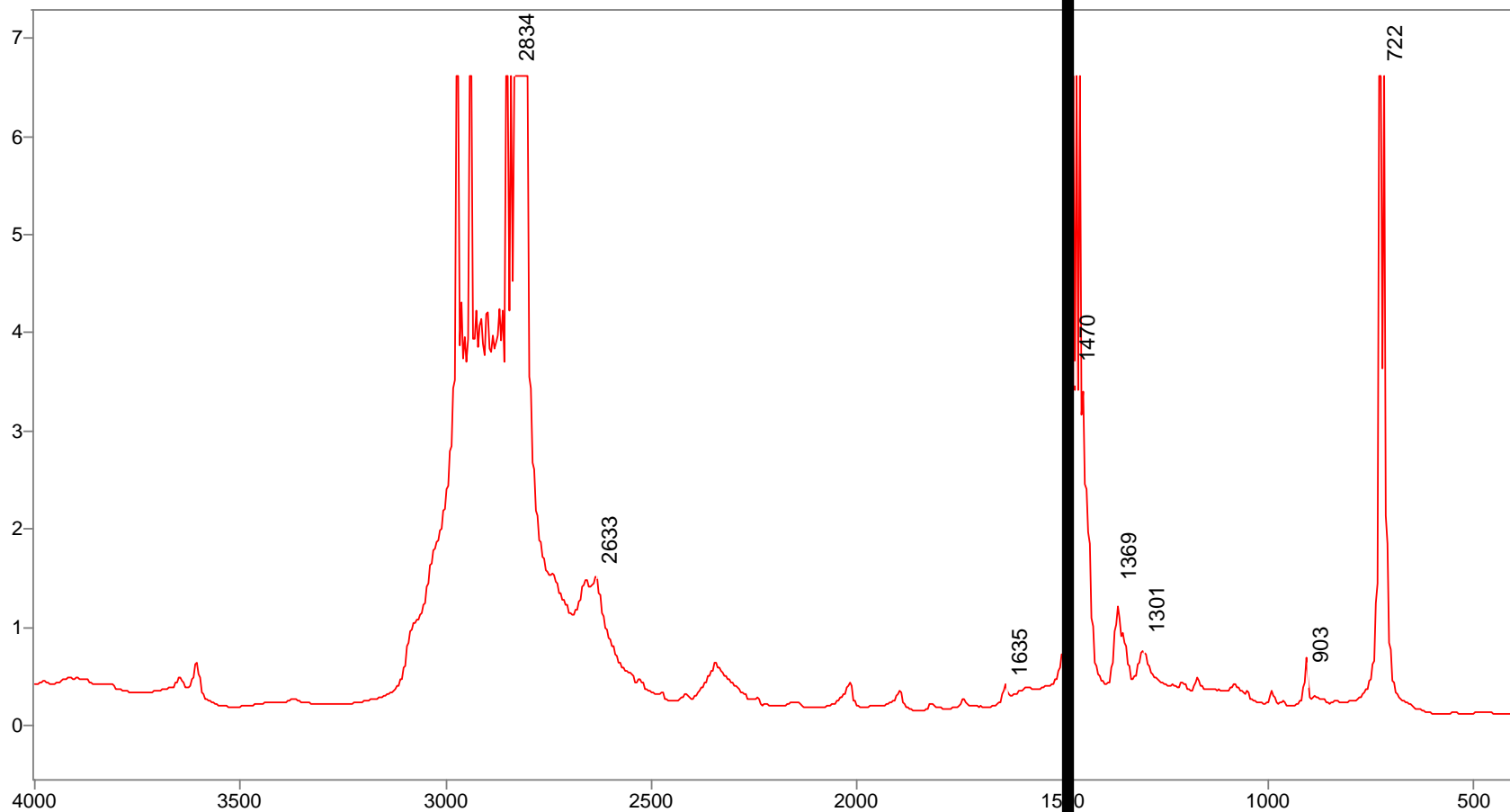
Il primo passo è sicuramente capire se lo spettro ottenuto è di **buona qualità**

Parameter	Specifications of a good-quality spectrum	Possible problems resulting in deviations from specifications
Baseline	flat and level, positioned near 100% transmittance (0.0 absorbance)	sample is poorly ground; sample surface is not flat; background does not match sample spectrum
Noise	maximum noise level no greater than 1% of strongest band	sample too small; insufficient number of scans collected
Intensity	signal no stronger than 10% transmittance (1.0 absorbance)	sample too concentrated; sample too thick
Extraneous bands	water vapor and carbon dioxide should be less than 2% transmittance (0.1 absorbance)	background does not match sample spectrum; instrument is poorly purged









Paged Y-Zoom CURSOR

Zona dei gruppi funzionali

Zona delle impronte digitali

**Lo stretching dei legami semplici con H si trova alle frequenze massime, a causa della piccola massa dell'idrogeno:
all'aumentare della massa atomica, la banda di assorbimento si sposta verso numeri d'onda minori:**

C-H ~ 3000

C-D ~ 2100

C-C ~ 1000

C-Cl ~ 700

Il numero d'onda corrispondente allo stretching è tanto maggiore quanto più intensa è la forza di legame:

C≡C ~ 2200

C=C ~ 1640

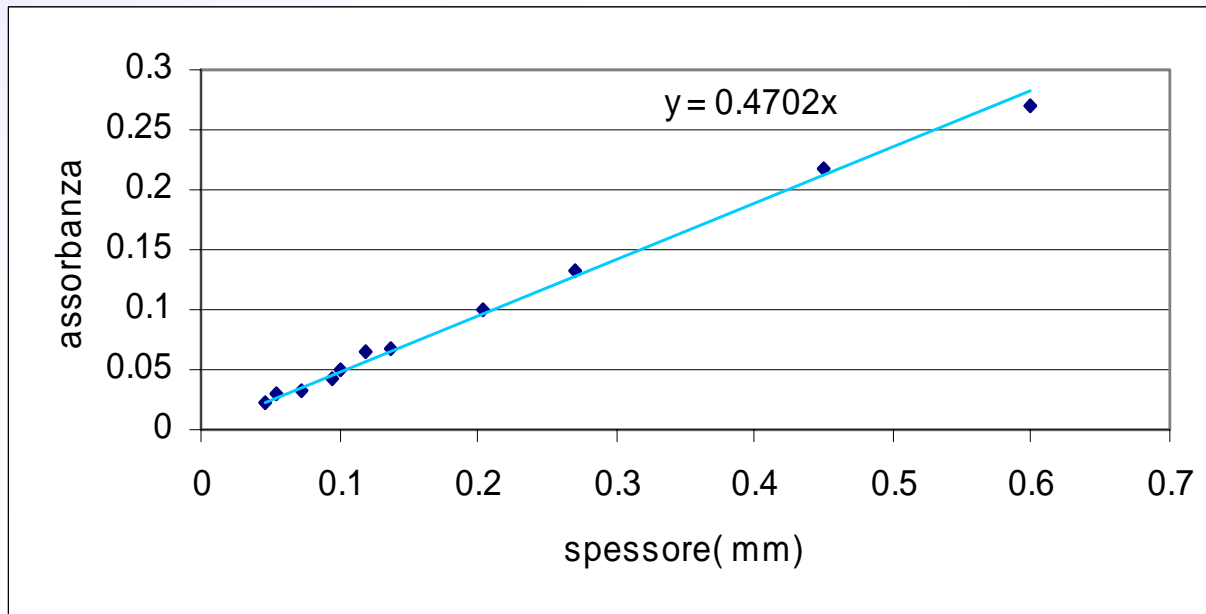
C-C ~ 1000

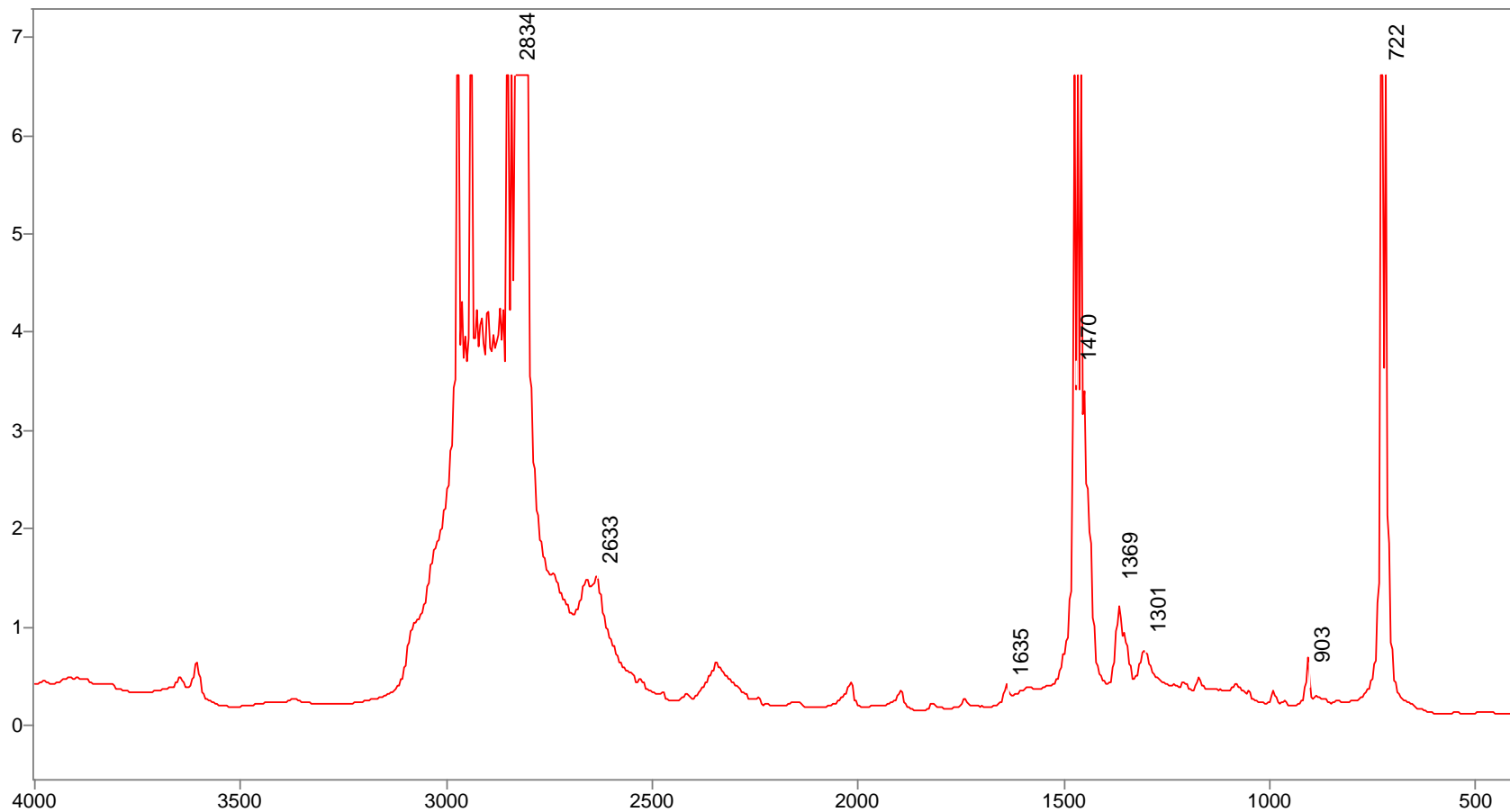
Assorbimento (cm ⁻¹)	Assegnazione	Fase
2900-3000	Stiramento. C-H	c+a
2020	Combinazione di bande	c+a
1896	Combinazione di bande	c
1472	Deformazione CH ₂	c+a
1464	Deformazione CH ₂	c+a
1368	Torsione CH ₂	a
1353	Torsione CH ₂	a
1305	Torsione CH ₂	a
1176	Torsione CH ₂	c
1080	Stiramento. C-C	a
1052	Torsione CH ₂	c
731	Deformazione CH ₂	c
720	Deformazione CH ₂	c+a

Assorbimento (cm ⁻¹)	Assegnazione
888	Vinilideni
909	Vinili
965	Trans-vinileni
1378	Metili

MISURE DI CRISTALLINITA' BASATE SULLA SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

$$\% \text{ cristallinit\`a} = \frac{\frac{A_{1896}}{A_{1305}}}{\frac{A_{1896}}{A_{1305}} + 0.25} * 100$$

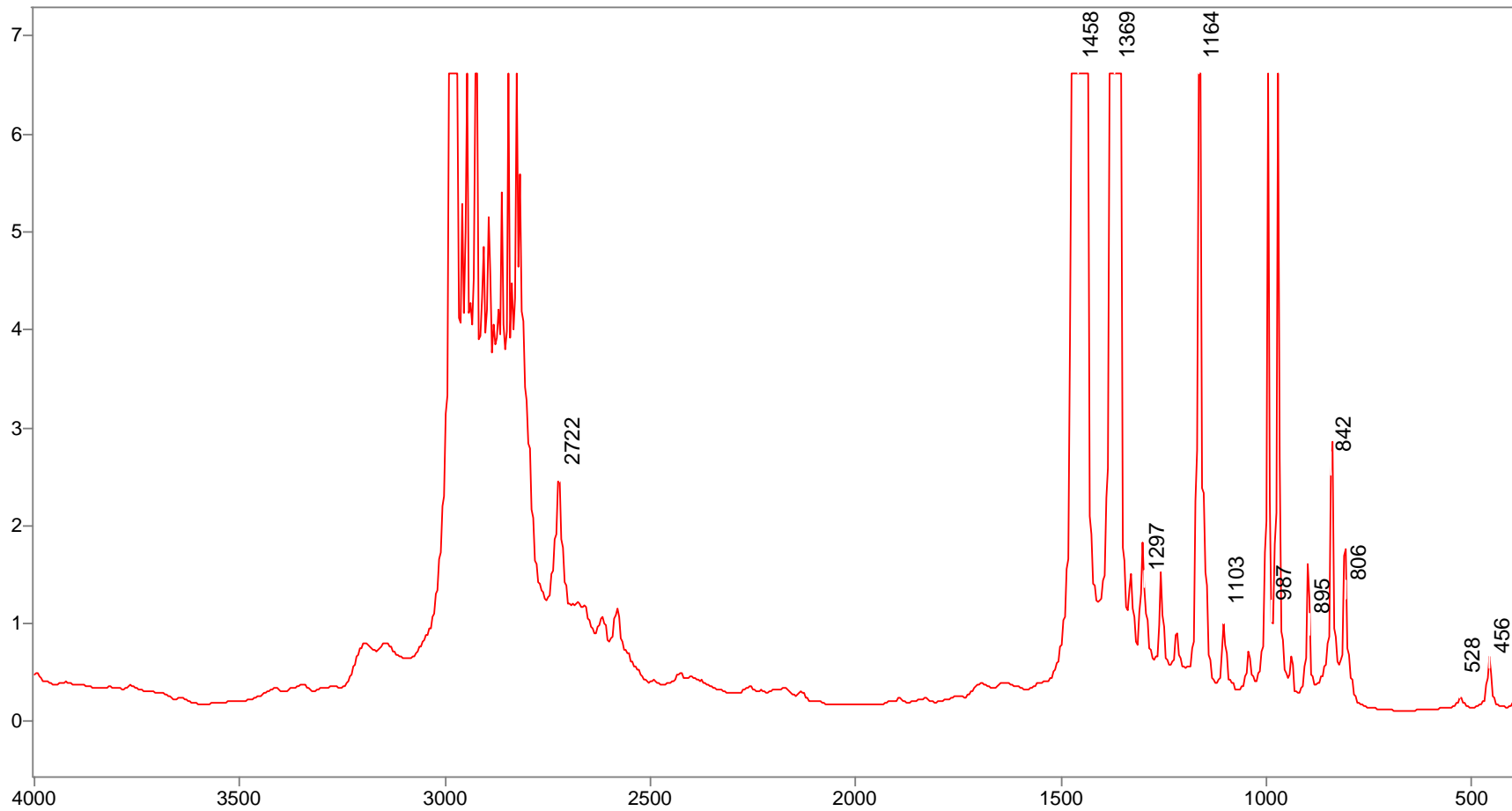




Absorbance / Wavenumber (cm-1)

Paged Y-Zoom CURSOR

Polietilene



Absorbance / Wavenumber (cm-1)

Paged Y-Zoom CURSOR

Polipropilene

Composti aromatici

3100-3000 stretching dell' H-arile

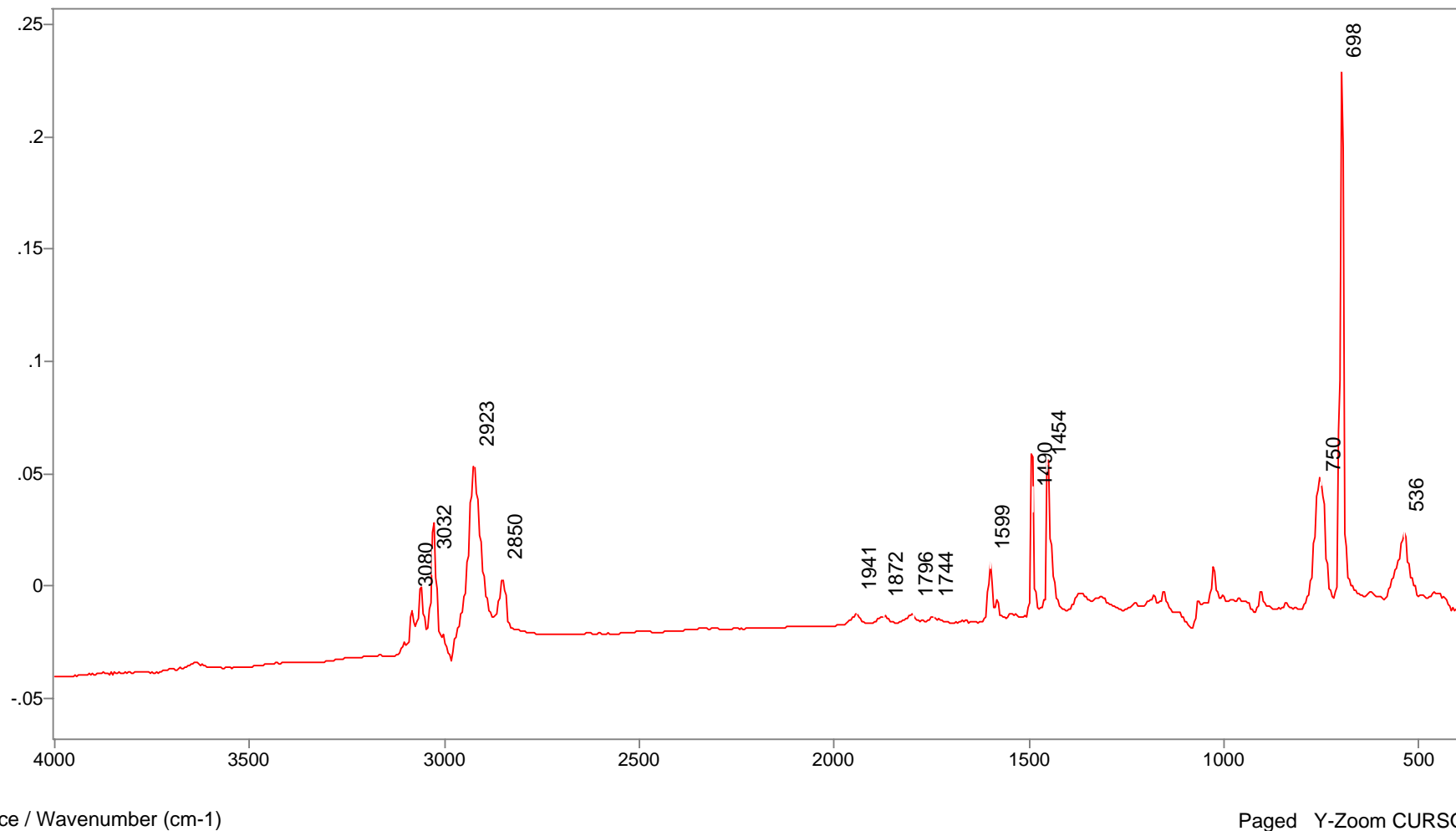
2000 – 1600 bande deboli di vibrazione di combinazione

1600 – 1500 stretching C=C: due o tre bande rappresentanti

una preziosa possibilità di identificazione

1225 – 950 bande dell'impronta digitale

900 – 680 bending non planare



Paged Y-Zoom CURSOR

Polystyrene

1650 - 1800 cm^{-1} : zona caratteristica del gruppo carbonile

Anidridi: 2 bande in genere separate di $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ (1850-1800; 1790-1740)

Esteri 1750-1735 cm^{-1}

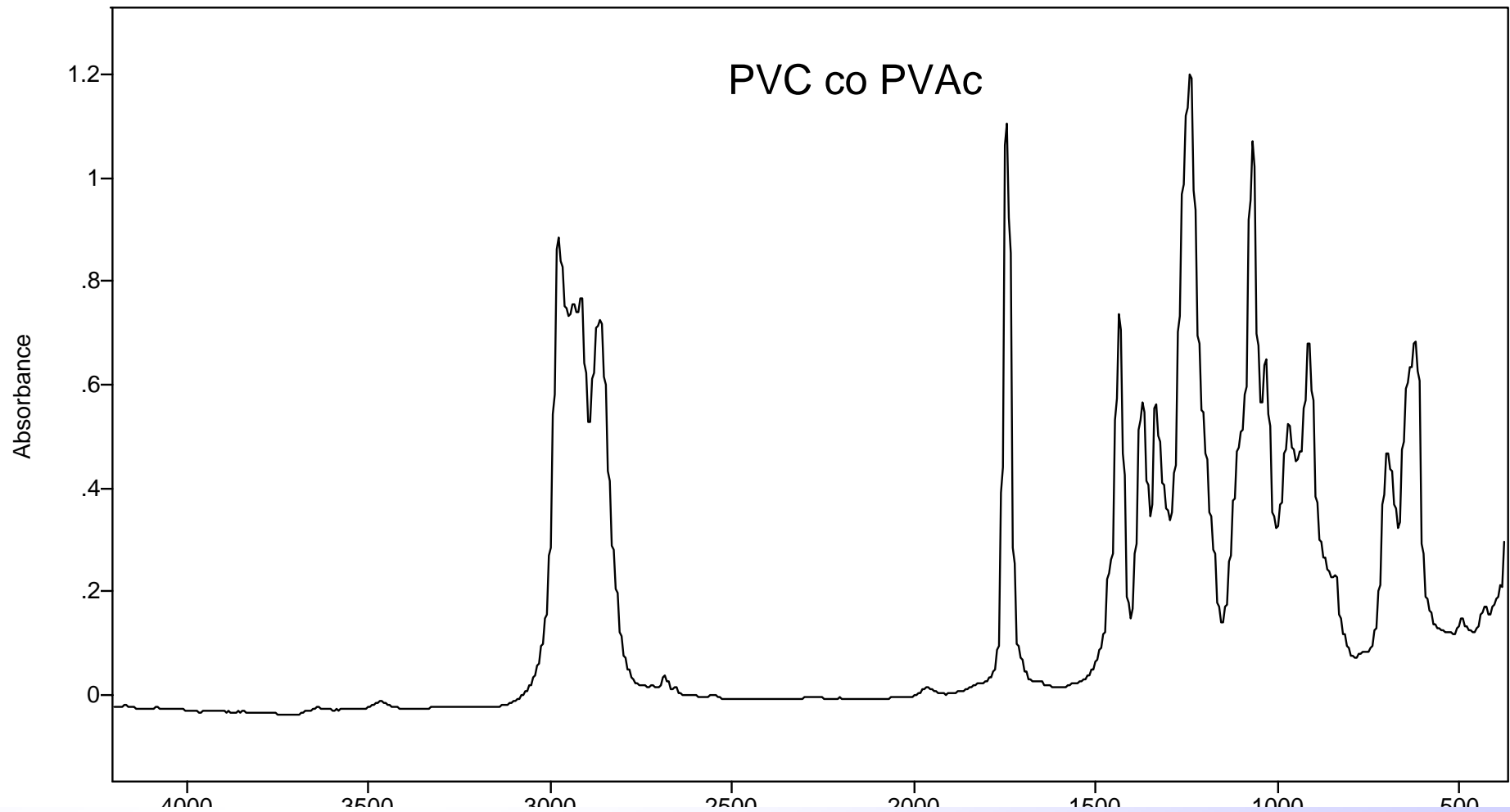
Chetoni $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$

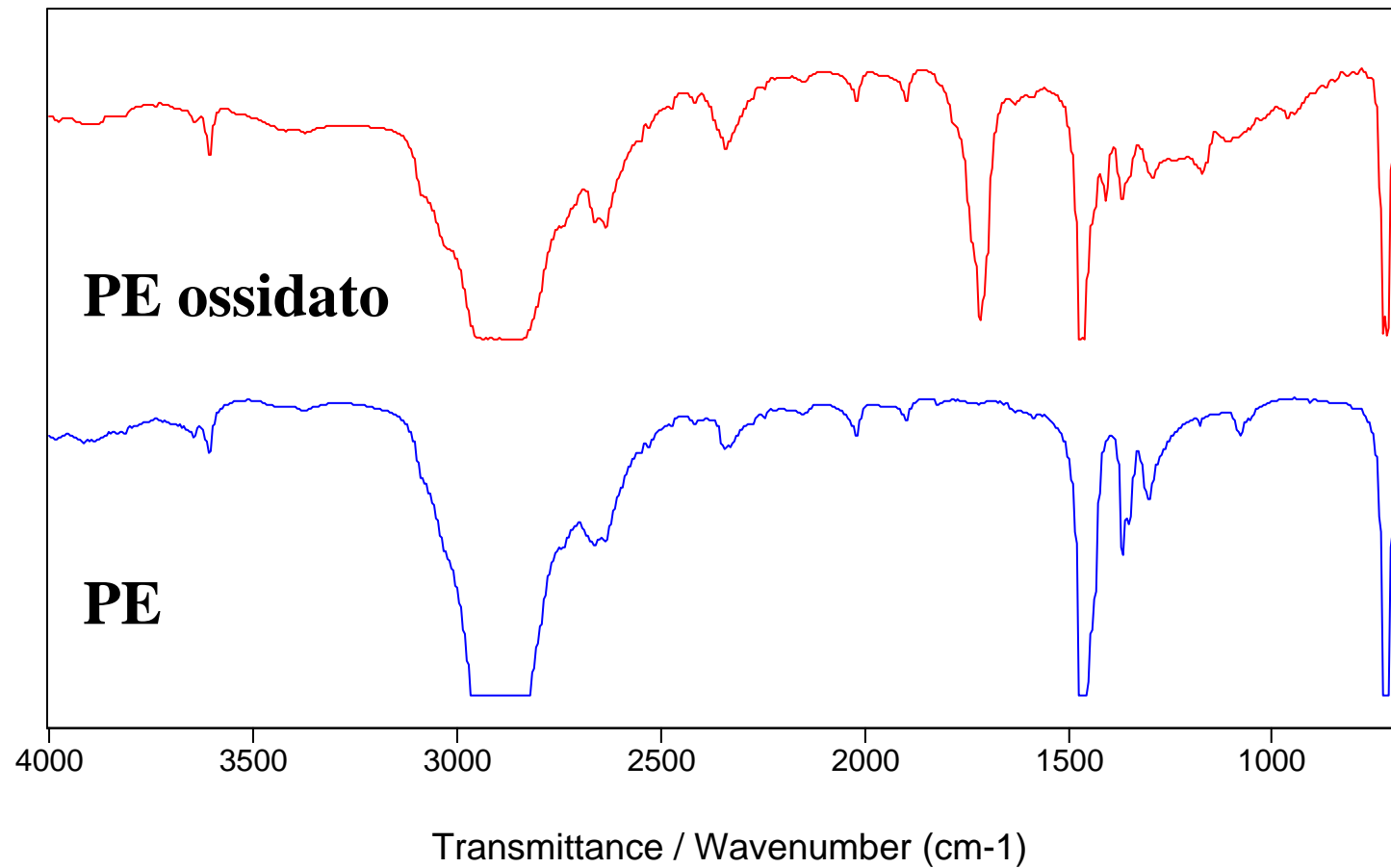
Aldeidi doppia banda tra 2870 e 2965 dovuta allo stretching C – H e C = O attorno a 1740

Ammidi $\sim 1710 - 1690 \text{ cm}^{-1}$

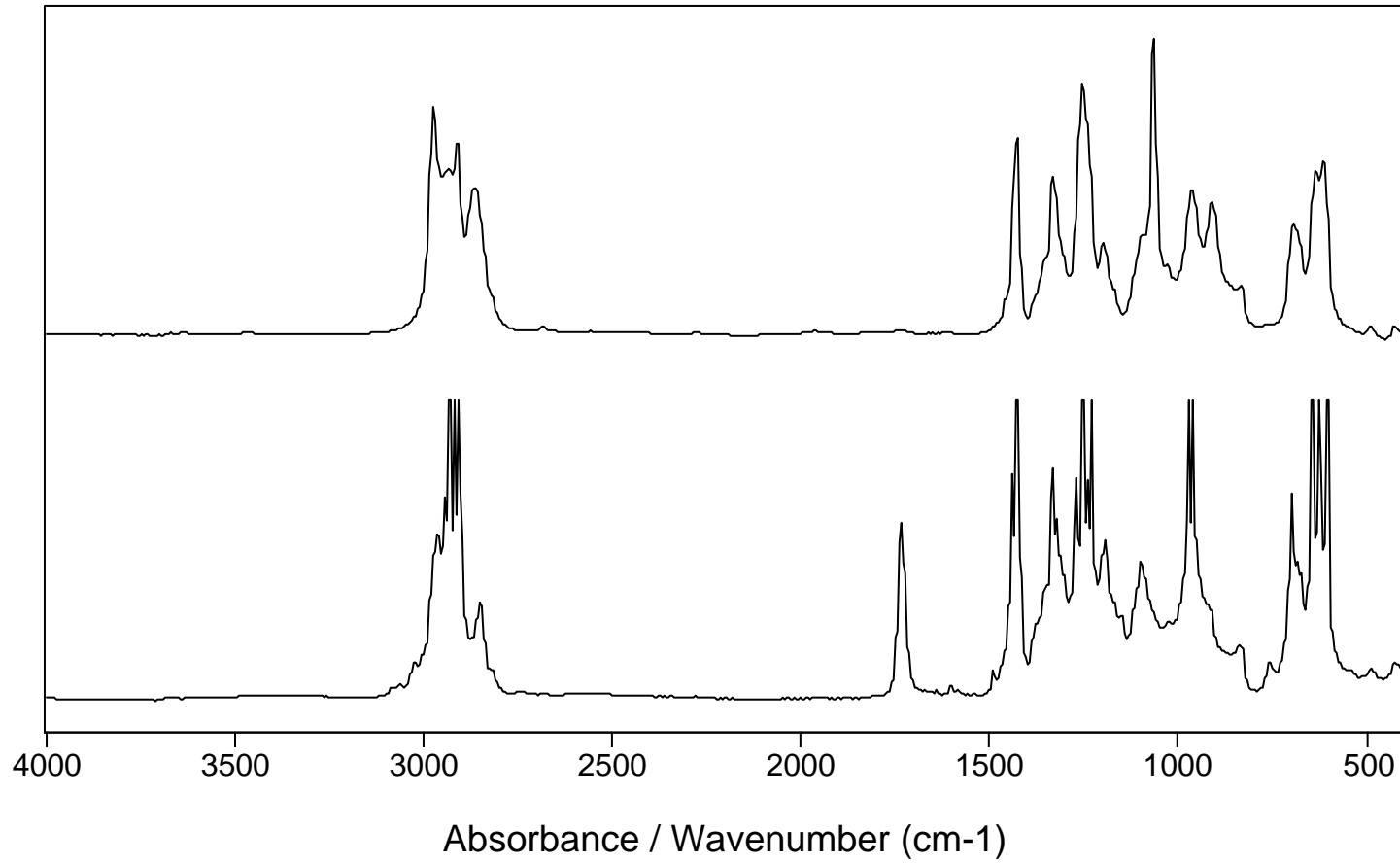
Uretani $\sim 1740 - 1690 \text{ cm}^{-1}$

PVC co PVAc

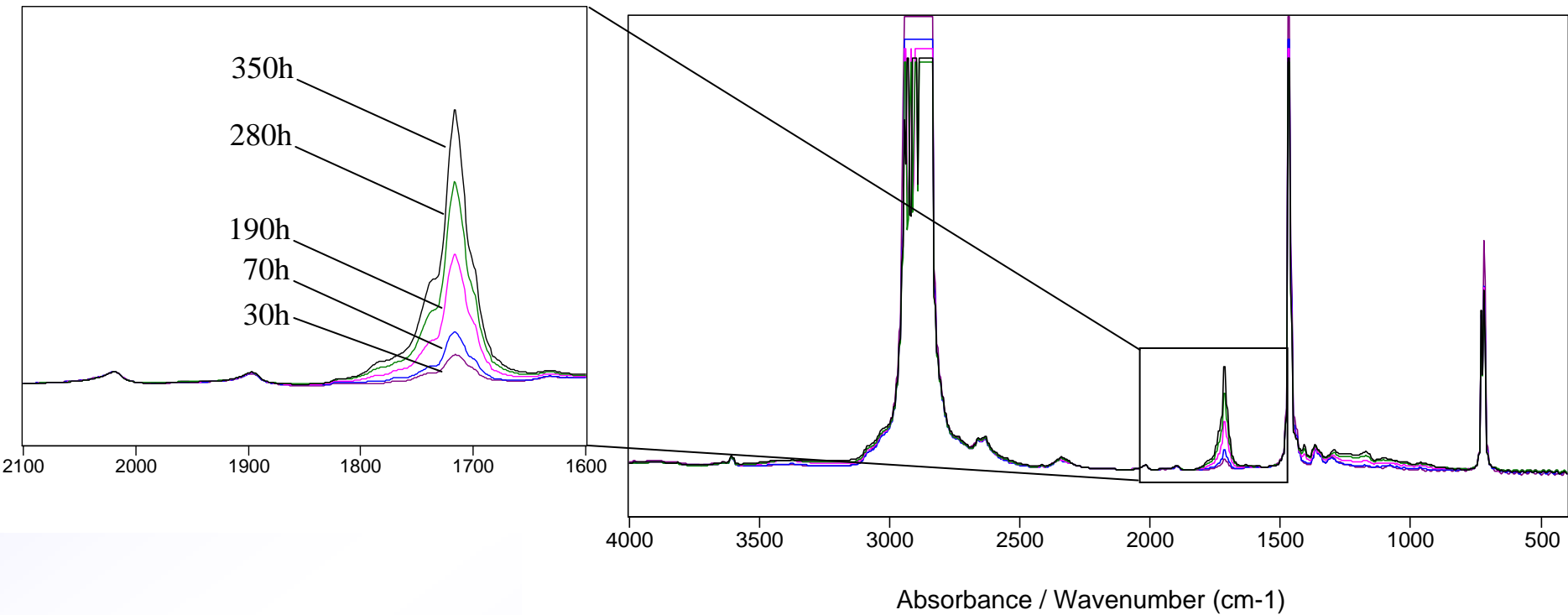




PVC



Degradazione termica di PE (90°C)



Composti alogenati

Hanno in genere bande molto intense a bassi numeri d'onda relative a stretching C-X:

C - F 1400 – 1000 cm^{-1}

C – Cl 760 – 550 cm^{-1}

C – Br 700 – 510 cm^{-1}

C – I 600 – 480 cm^{-1}

Frequenze via via minori passando da alogenuri primari a secondari a terziari

La sostituzione di un gruppo $\text{C}\equiv\text{N}$ sullo stesso carbonio legato all'alogeno provoca uno spostamento dell'assorbimento dello stretching:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 657 cm^{-1} (Br 559, I 499 cm^{-1})

$\text{CN} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 746 cm^{-1} (Br 647, I 597 cm^{-1})

Legame C - F

Lo stretching C- F accoppia fortemente con altri modi vibrazionali, in particolare gli stretching C – C.

La presenza del gruppo C – F si può vedere dalla presenza di bande multiple molto intense nella zona $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

Monofluoro alcani assorbimento intenso attorno a 1100 cm^{-1}

Difluoro alcani (CF_2) assorbono intensamente nella regione $1280 - 1120 \text{ cm}^{-1}$

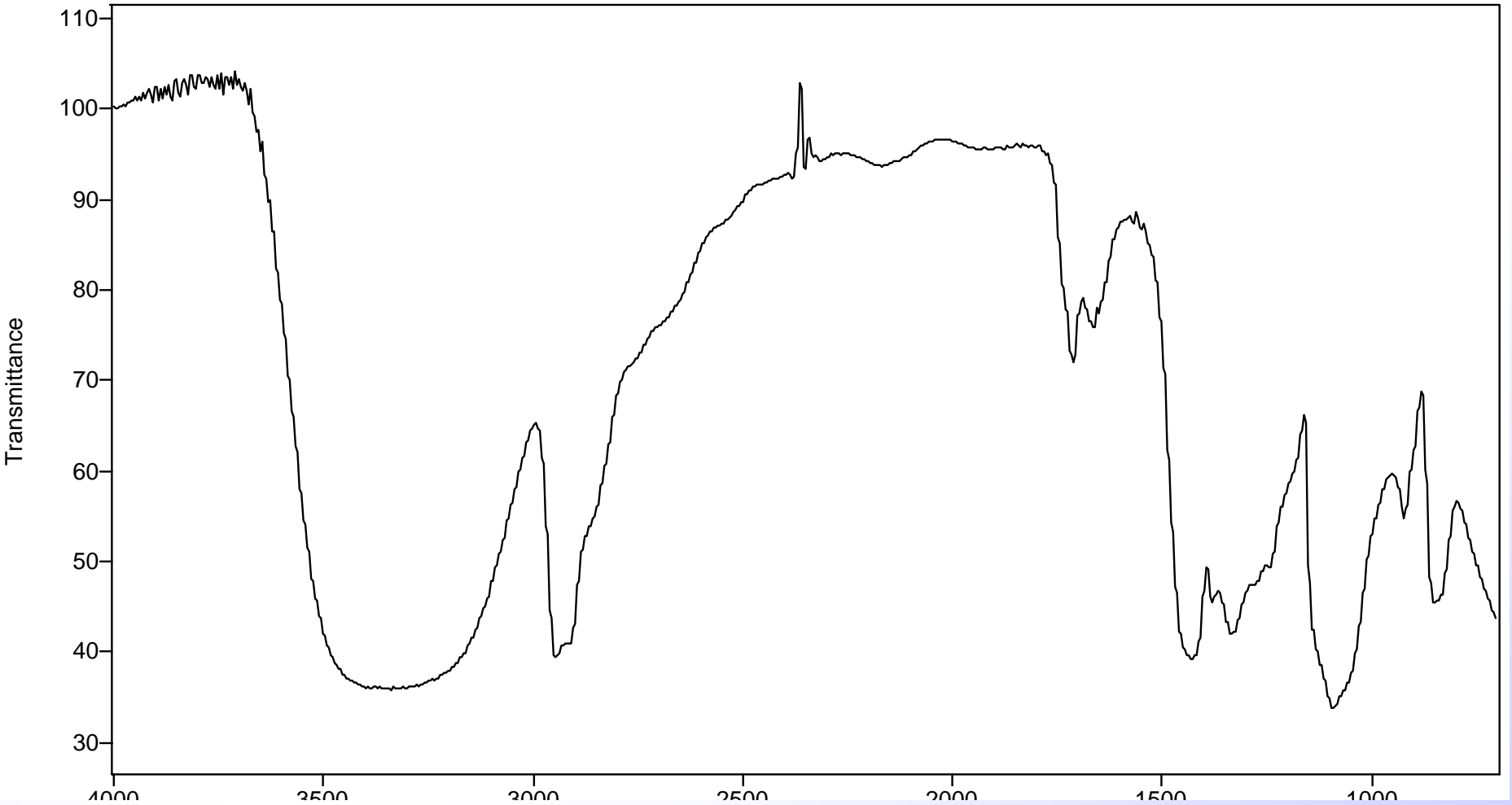
Trifluoro alcani (CF_3) $1350 - 1120 \text{ cm}^{-1}$: vibrazioni

Alcoli e fenoli

Table 4-1.

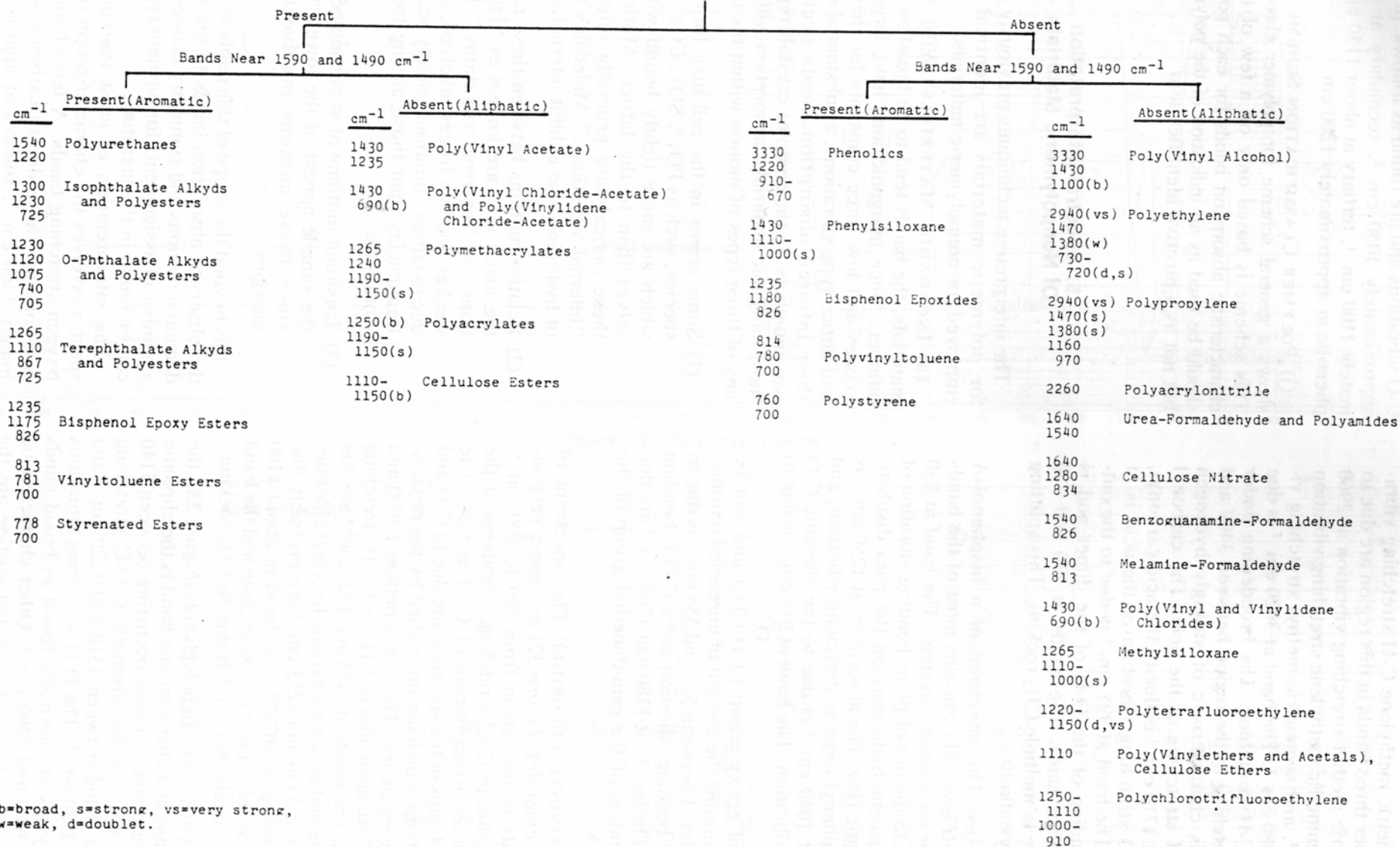
Characteristic Frequencies (cm^{-1}) of Alcohols and Phenols

		IR	R
Free OH Stretch (CCl_4 solution):			
primary alcohols	3644-3635	m ($\Delta\nu = 20-26$)	w
secondary alcohols	3637-3626	m ($\Delta\nu = 20-33$)	w
tertiary alcohols	3625-3614	m ($\Delta\nu = 14-23$)	w
tertiary bicyclic alcohols	3612-3606	m ($\Delta\nu = 14-23$)	w
phenols	3612-3593	m	w
Hydrogen-Bonded OH Stretch:			
Intermolecular:			
dimeric	3600-3450	m	
polymeric	3400-3200	vs, br	w
Intramolecular:			
single bridge	3600-3500	m	
chelation	3200-2500	var. br.	
Out-of-phase C—C—O Stretch:			
primary alcohols	1075-1000	s	m-s
secondary alcohols	1150-1075	s	m-s
tertiary alcohols	1210-1100	s	m-s
phenols	1260-1180	s	
In-phase C—C—O Stretch:			
primary alcohols	900-800	m	vs-m
secondary alcohols	900-800	m	vs-m
	(mostly ca. 820)		
tertiary alcohols	800-750	m	vs, p
	~ 1000	m-s	w-m
Involving C—O—H Bend:			
primary alcohols	1430-1200	w	m-w
secondary	1430-1200	w	m-w
tertiary	1410-1310	w	m-w
phenols	1410-1310	m	
C—C—O Bend:			
primary alcohols	460-430		m-w
secondary alcohols	~ 500		m-w
tertiary alcohols	~ 360		m-w



Polivinilalcool

CARBONYL BAND NEAR 1725 cm^{-1}



b=broad, s=strong, vs=very strong, w=weak, d=doublet.