

SPETTROFOTOMETRIA IN IR

1. Il campo dell' IR

Anche per il campo IR valgono la maggior parte delle considerazioni e delle leggi sull'assorbimento (Lambert-Beer, ecc.) già esposte per il campo UV-VIS. Nel campo IR, tuttavia, l'assorbimento è determinato da un diverso fenomeno fisico di interazione luce-materia e cioè dalle **vibrazioni molecolari**. Nel campo IR l'energia delle radiazioni è inferiore e quindi non sono più in grado di provocare transizioni elettroniche tra orbitali molecolari come in UV-VIS ma solo vibrazioni delle molecole.

Ciò implica che lo schema delle apparecchiature è molto simile a quelli già visti (doppio raggio, ecc.) ma varieranno i materiali ed alcuni componenti specifici.

Le radiazioni IR vengono caratterizzate mediante:

- mediante la lunghezza d'onda λ (come d'altra parte nell'UV-VIS), che di solito viene qui espressa in μm (10^{-6} m)

- mediante la frequenza, che qui viene espressa dal numero d'onda $\bar{\nu}$, pari a $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (misurato in cm^{-1}): rappresenta il numero di oscillazioni complete (periodi) dell'onda elettromagnetica che si verificano nella distanza di 1 cm; valgono le seguenti relazioni:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{da cui} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{ed infine} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Lo **spettro IR** ha una notevole estensione (da circa 700 nm a circa 10^6 nm cioè 1 mm, alle soglie delle microonde); viene quindi di solito suddiviso in più zone, tra cui:

- vicino IR (NIR = Near Infra Red): si estende da circa 700 nm a circa 2500 nm (cioè 2,5 μm), ovvero da 14.000 a 4.000 cm^{-1} : questa zona dello spettro IR presenta forti analogie con la zona UV-VIS, tanto è vero che molti spettrofotometri UV-VIS sono in grado di coprirlo. I materiali utilizzati sono ancora il vetro o il quarzo ed i rivelatori ancora i fototubi;
- medio IR (MIR = Medium Infra Red): è la zona più importante per l'analisi in IR; si estende da 2,5 μm a circa 25 μm , ovvero da 4.000 a 400 cm^{-1} ; in questa zona gli assorbimenti sono dovuti a vibrazioni molecolari ed è la zona di cui si parla normalmente quando si fa riferimento all'IR;
- lontano IR (FIR = Far Infra Red): si estende da 25 μm a circa 1 mm, al confine delle microonde, ovvero da 400 a 10 cm^{-1} ; in questa zona si sovrappongono assorbimenti dovuti a vibrazioni e rotazioni molecolari e quindi viene esplorata solo in ricerche specifiche, mentre non trova di solito applicazioni di tipo analitico.

2. Le vibrazioni molecolari

Gli assorbimenti negli spettri IR sono dovuti a vibrazioni molecolari, cioè l'energia delle radiazioni IR è in grado di provocare transizioni elettroniche tra i **livelli vibrazionali** molecolari. Per comprendere la complessità di uno spettro IR, molto più ricco di bande rispetto ad uno spettro UV-VIS, è necessario utilizzare i **gradi di libertà molecolare**.

Si consideri una molecola n-atomica nello spazio tridimensionale: la posizione di ogni atomo sarà completamente definita da 3 coordinate (X,Y,Z) riferite ad un sistema di assi cartesiani ortogonali: in totale vi saranno quindi 3n coordinate di posizione. Se definiamo come gradi di libertà molecolare la totalità dei movimenti che una molecola può compiere, in una molecola n-atomica vi saranno 3n gradi di libertà.

I **movimenti possibili**, cioè i gradi di libertà molecolari, possono essere:

- vibrazioni dei legami a cui sono associati i gradi di libertà vibrazionali (glv)
- rotazione della molecola, che comporta 3 gradi di libertà (ciascuno relativo ai piani XY, XZ ed YZ su cui la molecola può ruotare) detti gradi di libertà rotazionali (glr)
- traslazione della molecola, che comporta altri 3 gradi di libertà (coincidenti con i 3 assi cartesiani) detti gradi di libertà traslazionali (glt)

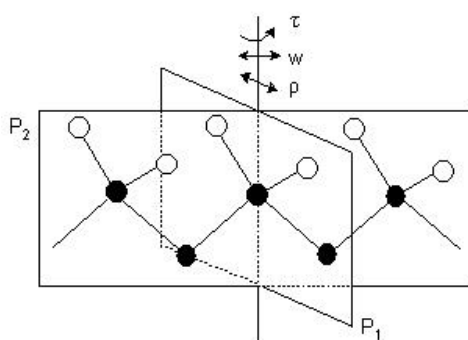
Se 3n sono i gradi di libertà totali, in una molecola n-atomica i gradi di libertà vibrazionali saranno (3n-6) in linea di massima. Ogni grado di libertà corrisponde ad una vibrazione e quindi ad un assorbimento e perciò produrrà in teoria una banda di assorbimento nello spettro IR.

Si considerino i seguenti esempi:

- molecola biatomica come H-Cl: n = 2 e vi sono solo 2 gradi di libertà rotazionali (glr), in quanto non ha effetto la rotazione attorno al legame, e quindi si ha:
 $glv = (3 \cdot n - 5) = (3 \cdot 2 - 5) = 1$ cioè lo spettro IR di HCl presenterà 1 sola banda di assorbimento, dovuta alla vibrazione del legame H-Cl
- molecola lineare triatomica come O=C=O: n = 3 e, come prima, vi sono solo 2 glr; si ha perciò:
 $glv = (3 \cdot n - 5) = (3 \cdot 3 - 5) = 4$ cioè lo spettro IR della CO₂ presenterà 4 bande diverse di assorbimento, ognuna associata ad un tipo di vibrazione molecolare
- molecola triatomica non lineare come H₂O: n = 3 ed in questo caso vi sono 3 glr, perciò:
 $glv = (3 \cdot n - 6) = (3 \cdot 3 - 6) = 3$
con la conseguente presenza di 3 bande di assorbimento nel spettro IR.

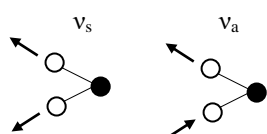
Poiché ogni tipo di vibrazione (associato ad 1 glv) provoca assorbimento nell'IR e quindi una banda nel relativo spettro, è opportuna una classificazione delle vibrazioni molecolari. Si consideri un sistema triatomico, come per

esempio un gruppo $-\text{CH}_2-$ inserito in una catena idrocarburica di riferimento; si considerino le possibili vibrazioni in questo sistema:



si suppone che tutto il resto della molecola in cui è inserito il gruppo metilenico sia pressoché rigido, cioè non interferisca con le proprie vibrazioni con quelle del gruppo studiato (in realtà esiste sempre un certo accoppiamento vibrazionale tra le varie parti di una molecola, che si comportano come risonatori armonici interferenti).

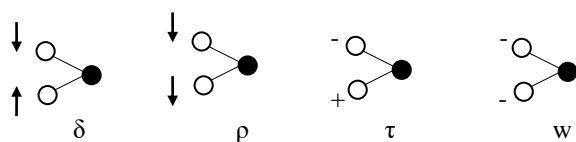
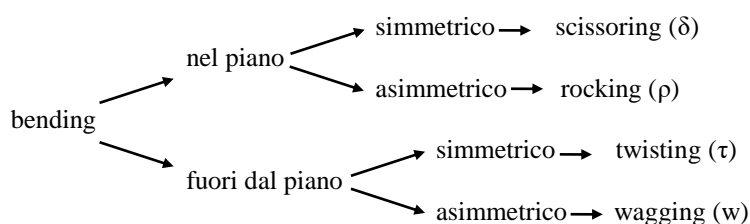
In tale struttura si evidenziano 2 piani di riferimento, P_1 e P_2 , rispetto ai quali si possono distinguere le seguenti vibrazioni: stretching e bending.



Vibrazioni di stiramento o **stretching**: provocano variazioni della distanza interatomica e sono quindi le uniche possibili in sistemi biatomici. Possono essere di tipo simmetrico (v_s) se nel metilene i due H si allontanano contemporaneamente o di tipo asimmetrico (v_a) se si allontanano alternativamente. Ogni tipo di stretching viene associato ad una banda di assorbimento nello spettro IR. La figura è riferita al piano P_1 .

Vibrazioni di deformazione o **bending**: sono possibili solo in sistemi almeno triatomici, come appunto il sistema metilenico preso in considerazione. Sono movimenti relativi alla variazione dell'angolo di legame.

Sono possibili varie situazioni, indicate nello schema seguente, che si differenziano a seconda se il movimento avviene nel piano o fuori dal piano, in modo simmetrico o asimmetrico:



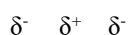
- scissoring (δ): deformazione dell'angolo di legame sul piano dei 3 atomi
- rocking (ρ): ondeggiamento del gruppo triatomico sul suo stesso piano
- twisting (τ): torsione simmetrica del gruppo triatomico al di fuori del proprio piano
- wagging (w): ondeggiamento del gruppo metilenico al di fuori del proprio piano.

Anche in questo caso, ogni tipo di deformazione richiede energie diverse e quindi assorbe in zone diverse dello spettro IR, producendo bande distinte.

Una molecola n-atomica può teoricamente produrre $(3n - 6)$ o $(3n - 5)$ picchi nello spettro IR, a seconda della sua simmetria. Tale valore è il massimo teorico prevedibile: in realtà, a seconda della simmetria molecolare, tale numero può diminuire.

Per capire come ciò accade, occorre considerare che una radiazione IR (come quelle UV e VS), viene assorbita se entra "in risonanza" con la molecola, cioè se la sua frequenza coincide o è un multiplo (armonica superiore) di una frequenza vibrazionale della molecola (anch'esse quantizzate come i livelli elettronici). Tuttavia è necessaria un'altra condizione perché l'assorbimento possa avvenire: **la vibrazione deve variare la polarità della molecola**; se ciò non si verifica la vibrazione avviene ma non produce un picco nello spettro.

Per esempio si considerino i due possibili stretching nella CO_2 , una molecola complessivamente non polare anche se i singoli legami sono polari, a causa della simmetria molecolare:



$\text{O} = \text{C} = \text{O}$ il centro delle cariche positive coincide con quello delle cariche negative: la molecola non è polare

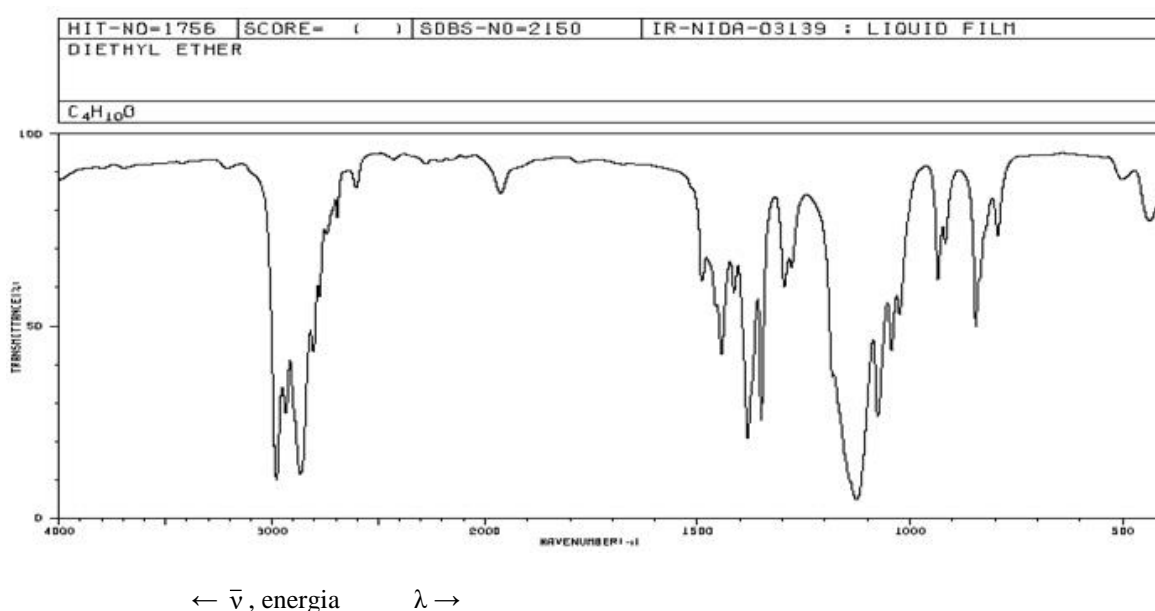
→ →
O = C = O stretching asimmetrico: varia la polarità molecolare quindi produce un picco nello spettro

← →
O = C = O stretching simmetrico: non varia la polarità molecolare quindi non produce un picco nello spettro

Inoltre il numero delle bande può ulteriormente ridursi in molecole altamente simmetriche, in cui due vibrazioni diverse abbiano frequenze così vicine da produrre 2 bande pressoché coincidenti. Ne consegue che, pur rimanendo sempre molto elevato, il numero di picchi di assorbimento presenti in uno spettro IR può essere decisamente inferiore a quello prevedibile in base ai gradi di libertà vibrazionali.

3. Lo spettro IR

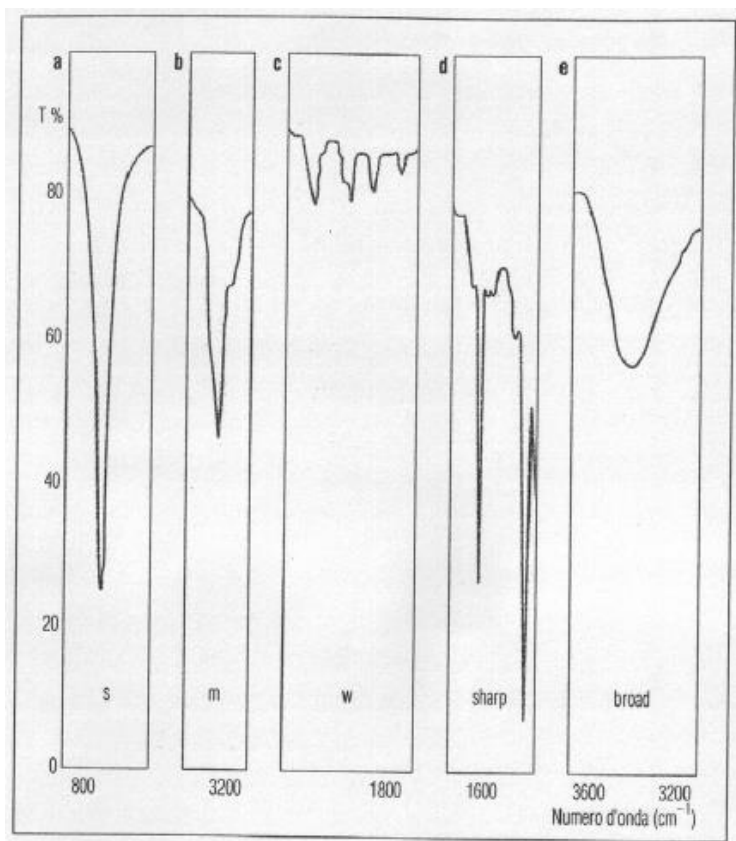
Viene ottenuto mediante un apparecchio a doppio raggio dotato di registratore, simile per concezione e per costruzione a quelli del campo UV-VIS. Si presenta come uno **spettro a bande** di solito molto ricco di bande di assorbimento e si ottiene registrando la T (%) in funzione del numero d'onda (cm^{-1}). Nel caso di spettri registrati in fase solida e fase liquida, lo spettro si presenta per esempio come quello mostrato di seguito, riferito alla sostanza chimica dietil etere (da notare che lo spettro è rovesciato in quanto la linea di fondo, corrispondente ad una trasmittanza pari a 100, è in alto):



Di solito sull'asse orizzontale è riportato il numero d'onda (crescente da destra a sinistra) e sull'asse verticale la trasmittanza (crescente dal basso verso l'alto). Viste le equazioni di Plank, la lunghezza d'onda crescerà da sinistra a destra e l'energia da destra a sinistra.

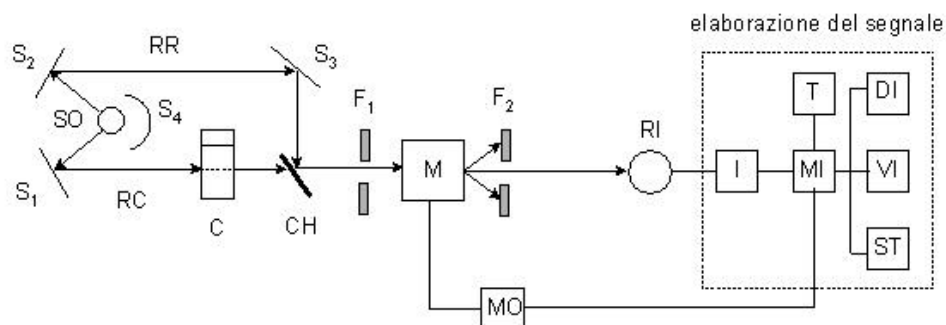
Le bande possono essere caratterizzate mediante 3 parametri diversi:

- in base alla **posizione**: individuata di solito dalla lunghezza d'onda (in μm) o dal numero d'onda $\bar{\nu}$ (in cm^{-1})
- in base all'**intensità**: cioè l'altezza del picco di assorbimento; in base al valore riscontrato si parla di banda forte s (strong), media m (medium), debole w (weak). L'intensità dell'assorbimento dipende dalla variazione di polarità durante la vibrazione: quanto più è grande tale variazione tanto maggiore è l'intensità dell'assorbimento.
- in base alla **forma**: si distinguono i casi della banda stretta (sharp) e larga (broad)



4. Gli spettrofotometri IR a dispersione

Sono gli apparecchi più comuni; sono a doppio raggio e sono simili a quelli per l'UV-VIS. Sono rappresentabili col seguente schema:



S_1, S_2, S_3 = specchi piani
 SO = sorgente
 RR = raggio riferimento
 CH = chopper
 F_2 = fenditura di uscita
 RI = rivelatore
 MI = microprocessore
 VI = video
 MO = motore

S_4 = specchio riflettente concavo
 RC = raggio campione
 C = portacampione
 F_1 = fenditura di ingresso
 M = monocromatore
 I = interfaccia
 DI = display
 ST = stampante

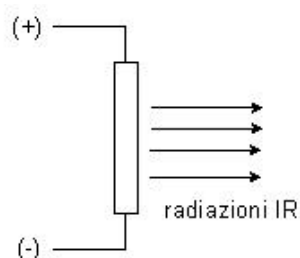
Il funzionamento di questo spettrofotometro, basato sullo **sdoppiamento del raggio nel tempo** mediante un chopper, è analogo all'apparecchio per l'UV-VIS; nel caso di liquidi o solidi puri il riferimento è l'aria mentre per

le soluzioni si utilizza il consueto bianco, interposto lungo il cammino di RR. Da notare che in questo caso, al contrario di uno spettrofotometro per UV-VIS, il monocromatore è posto dopo il campione, perché in IR le energie delle radiazioni sono più basse e quindi si deve evitare un eccessivo assorbimento da parte del monocromatore prima che la radiazione stessa passi sul campione. Il segnale prodotto deriva dal rapporto tra RR ed RC. Sono inoltre presenti i soliti dispositivi per l'elaborazione del segnale e la presentazione dei dati.

4.1. Sorgenti

Sono dispositivi in grado di produrre radiazioni IR; i più importanti sono:

- **Globalar:** è un cilindro di carburo di Si con diametro di circa 6 mm che viene riscaldato elettricamente per effetto Joule fino a 1200-1800°C; non è però molto usato perché assorbe eccessiva potenza (anche più di 200 W); inoltre si consuma progressivamente per ossidazione all'aria



- **filamento di Nernst:** bacchetta di 1-2 mm di diametro, formata da una miscela di ossidi fusi di metalli vari (Zr, Y, Th, Ce, ecc.) riscaldati a 1200-1700°C a seconda del tipo di metallo; ha struttura analoga al Globalar. Non è soggetto all'ossidazione come il precedente ma non conduce l'elettricità a temperatura ambiente e quindi necessita di un riscaldamento preliminare
- **striscia (o avvolgimento) di Ni-Cr:** è utilizzata per lavori di routine; lavora con una emissione piuttosto bassa, trovandosi a circa 1200°C ma costa poco, è molto robusta e consuma poca energia (10-20 W).

Il compartimento della sorgente è anche dotato di un dispositivo di sdoppiamento del raggio (chopper) che ha lo scopo di produrre i due raggi: RC per il campione, RR per il riferimento (cioè il cosiddetto "bianco")

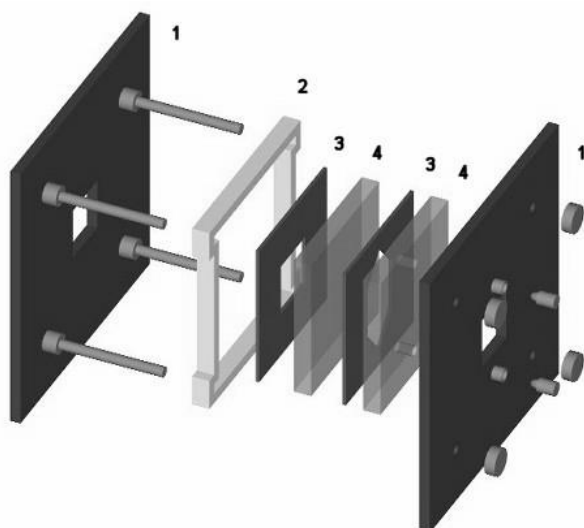
4.2. Dispositivi per l'analisi dei campioni

Il sistema di campionamento (ed ovviamente quello relativo al riferimento) varia a seconda dello stato fisico del campione:

campionamento di solidi:

- alcuni solidi, come per esempio le materie plastiche, vengono già preparati in forma di pellicole sottili da porre direttamente sul cammino del raggio analitico
- altri solidi vengono fusi e quindi distesi in forma di strato sottile su appositi supporti trasparenti all'IR
- molti solidi possono essere sciolti in appositi solventi il più possibile trasparenti all'IR (molecole semplici, non polari, con pochi tipi di legami) che presentano un numero minimo di bande di assorbimento: CS₂, CCl₄, cicloesano, ecc. La soluzione viene esaminata nei portacampioni per liquidi. E' di norma la soluzione migliore perché fornisce i risultati più significativi
- se non è disponibile un solvente adatto, il solido viene finemente macinato e quindi sospeso in un apposito olio minerale (Nujol) costituito da una miscela di paraffine, con solo 3 tipiche bande di assorbimento, che ovviamente non devono coprire quelle del campione; in questo caso si ricorre ad altri mezzi di dispersione. La sospensione viene esaminata nelle celle per i liquidi
- il solido finemente macinato viene mescolato intimamente con KCl o KBr (trasparenti all'IR) e quindi, mediante un'apposita macchina, si produce per compressione (a 3-5 t/cm²) una pastiglia trasparente che si interpone sul percorso del raggio.

campionamento di liquidi: si utilizzano celle costituite da un telaio metallico in cui si inseriscono 2 finestre di alogenuro (KCl o NaCl) trasparenti all'IR; un distanziatore di teflon produce una intercapedine sottile che viene riempita, quando il telaio è serrato, mediante una siringa con pochi microlitri di soluzione o di sospensione. I liquidi molto viscosi possono essere depositati come strato sottile direttamente sulle 2 finestre. Le finestre di alogenuri alcalini non si possono utilizzare con solventi polari, che li scioglierebbero; in questi casi si possono usare finestre di BaF₂ o di AgCl, insolubili



- 1: telaio
- 2: guarnizione
- 3: distanziatori
- 4: finestre di alogenuro

campionamento di gas: si utilizzano celle cilindriche di 5-10 cm, con finestre trasparenti all'IR in alogenuro alle estremità, dotate di rubinetti per l'ingresso e lo scarico del gas. Si riempie la cella di gas alla pressione desiderata e quindi si registra lo spettro facendo passare il raggio attraverso le finestre

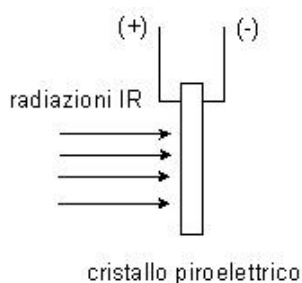
4.3. Monocromatore

E' formato da:

- una fenditura di ingresso che permette l'entrata della radiazione policromatica proveniente alternativamente dal campione e dal riferimento
- un dispositivo collimatore
- un dispositivo di dispersione: una volta si utilizzavano prismi, opportunamente tagliati, di NaCl, KBr, CaF₂, ecc. che hanno però il difetto di essere igroscopici, oltre che di assorbire in qualche regione dello spettro IR. Oggi sono di uso generalizzato i **reticoli**, del tipo in riflessione a gradinata, che sono i più efficienti nel disperdere la radiazione policromatica. Questo dispositivo è collegato ad un motore, che permette di selezionare tutte le lunghezze d'onda dello spettro per rotazione del monocromatore
- fenditura di uscita che preleva le singole radiazioni monocromatiche uscenti sotto forma di sottile pennello (banda), che vengono inviate al rivelatore

4.4. Rivelatore

I vecchi rivelatori (cella di Golay, bolometro, termistori e termocoppie) sono ormai in disuso: oggi si usano **cristalli piroelettrici**, più affidabili e veloci. Sono dei particolari cristalli (solfato di triglicina drogato con n-alanina, tantalato di litio, titanato di bario, ecc.) che manifestano una tensione elettrica quando sono sottoposti ad una differenza di temperatura tra due facce opposte.



Le radiazioni IR provenienti dal monocromatore riscaldano una delle superfici del cristallo: la d.d.p. che si produce genera una corrente elettrica proporzionale all'intensità della radiazione incidente ed in tal modo la luce IR viene convertita in un segnale elettrico, successivamente elaborato

4.5. Sistema di elaborazione del segnale

Comprende un insieme di dispositivi elettronici quali: amplificatore di potenza per aumentare l'intensità del segnale; raddrizzatore per trasformare il segnale pulsante prodotto dal chopper tramite il rivelatore in un segnale continuo, ecc. Ha lo scopo di produrre un segnale elettrico in grado di comandare il sistema di registrazione ed il

sistema di azzeramento (ottico o potenziometrico). In alternativa il segnale viene inviato ad un computer dedicato che lo interpreta mediante un apposito software e produce su di uno schermo l'immagine dello spettro.

4.6. Registratore

Nei vecchi IR, tramite un motore elettrico ed un pennino, in seguito ai comandi inviati dal sistema di elaborazione del segnale, viene registrata su carta la variazione della trasmittanza rispetto alla scansione dello spettro. Ad ogni lunghezza d'onda, viene effettuata la taratura tramite il sistema di azzeramento descritto in precedenza. Negli apparecchi recenti lo spettro viene memorizzato da un PC per le successive elaborazioni.

5. Gli spettrofotometri IR a trasformata di Fourier (FT-IR)

Negli spettrofotometri a dispersione la rotazione del monocromatore, regolata dal microprocessore, produce la scansione delle lunghezze d'onda; per ogni valore di λ viene misurata la trasmittanza ed il risultato viene visualizzato su di un monitor o registrato su carta. Pertanto la registrazione dello spettro avviene in modo sequenziale, una lunghezza d'onda alla volta, e richiede alcuni minuti.

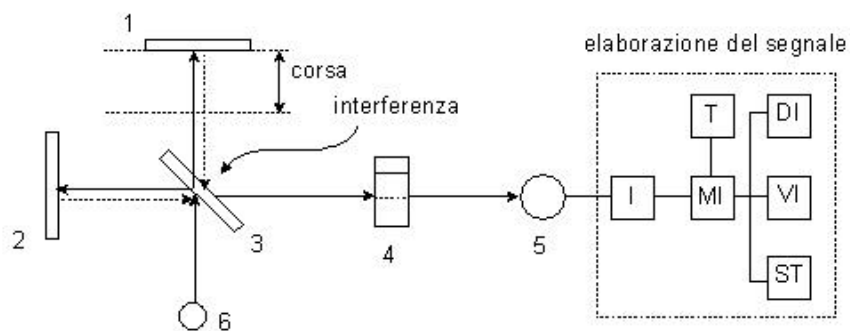
Negli apparecchi FT-IR la registrazione dello spettro avviene in modo simultaneo alle varie λ , per cui la rilevazione dello spettro è istantanea. Questi apparecchi si basano su due componenti fondamentali:

- l'interferometro (un dispositivo meccanico)
- la trasformata di Fourier (un algoritmo matematico, indicato con FT)

5.1. Interferometro di Michelson

Si tratta di un dispositivo costituito da 2 specchi che suddividono un raggio di luce in 2 raggi diversi che, dopo aver percorso cammini ottici diversi, vengono ricombinati e danno luogo a fenomeni di interferenza. Quando la differenza di cammino ottico è pari ad un numero intero di λ allora l'interferenza è costruttiva, negli altri casi è parzialmente o totalmente distruttiva. La figura di interferenza prodotta verrà inviata al campione dove verrà selettivamente assorbita.

Lo schema seguente si riferisce ad un tipico spettrofotometro FT-IR equipaggiato con un **interferometro di Michelson**; esistono anche altri sistemi interferometrici, più complessi:



- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 1: specchio mobile | 2: specchio fisso |
| 3: specchio semitrasparente | 4: campione |
| 5: rivelatore | 6: sorgente |
| I: interfaccia | MI: microprocessore |
| DI: display | VI: video |
| ST: stampante | |

Il raggio proveniente dalla sorgente colpisce uno specchio semitrasparente (un cristallo di KBr rivestito di Ge), in modo che circa il 50% viene trasmesso allo specchio mobile 1 (che corre avanti indietro a velocità costante) e circa il 50% viene riflesso allo specchio fisso 2. I raggi riflessi dai 2 specchi ritornano indietro, intercettano di nuovo lo specchio semitrasparente e qui si ricombinano interferendo tra loro. La luce così prodotta viene inviata attraverso il campione e quindi al rivelatore, dove viene trasformata in segnale elettrico che passa al sistema di elaborazione del segnale.

E' abbastanza complesso comprendere il **tipo di segnale prodotto**. Infatti:

- se i 2 raggi percorrono la stessa distanza, la differenza di cammino ottico, detta ritardo δ (in sigla OPD, Optical Path Difference), è zero e quindi si ha interferenza costruttiva, cioè i due raggi sono in fase. Si verifica certamente quando lo specchio mobile si trova nella posizione iniziale (identica distanza di 1 e 2 dallo specchio semitrasparente 3)
- lo specchio 1 oscilla intorno alla posizione iniziale, accorciando o allungando con velocità costante la distanza dallo specchio 3. Se i cammini dei due raggi differiscono di un numero intero di λ ($\delta = n \cdot \lambda$ con $n = 0, 1, 2, \text{ecc.}$) si ha nuovamente interferenza costruttiva e i due raggi si sommano
- se $\delta = (n + \frac{1}{2}) \cdot \lambda$ allora si ha interferenza totalmente distruttiva e i due raggi si annullano. In tutti gli altri casi si ha interferenza parzialmente distruttiva.

Supponendo che il raggio di luce iniziale sia monocromatico ed immaginando di fare arrivare la luce prodotta dalla interferenza direttamente al rivelatore, senza la presenza del campione, si otterrebbe una figura di interferenza di tipo cosinusoidale, detta **interferogramma**, la cui intensità $I(\delta)$ dipende dal ritardo δ ed in definitiva dalla posizione dello specchio nel tempo.

L'interferogramma ottenuto è correlato alla frequenza della **luce monocromatica** incidente sugli specchi mediante la relazione:

$$I(\delta) = B(\nu) \cdot \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu)$$

dove: $I(\delta)$ è l'intensità della radiazione che giunge al rivelatore in funzione del ritardo ottico, δ è il ritardo ottico, $B(\nu)$ è l'intensità luminosa della sorgente in funzione della frequenza emessa ν .

Pertanto, se lo spettro emesso dalla sorgente è rigorosamente monocromatico, cioè contiene **una sola frequenza** ν_1 (caso a) la sua trasformazione in un interferogramma tramite il dispositivo di Michelson produce una curva con l'andamento di una cosinusoidale simmetrica rispetto al punto $\delta = 0$: dove $\delta = 0$ si ha un massimo (interferenza costruttiva) che si ripete per $\delta = n \cdot \lambda$, cioè quando lo specchio mobile, durante il suo continuo movimento, fa sì che il ritardo corrisponda ad un numero intero di λ ; negli altri casi si ha interferenza distruttiva più o meno completa. La funzione cosinusoidale si ripete con un periodo pari a τ_1 .

Se invece viene emessa la frequenza ν_2 (caso b) l'interferogramma conserva la forma cosinusoidale ma cambia il periodo τ_2 della funzione coseno e quindi l'interferogramma si presenta più stretto o più largo.

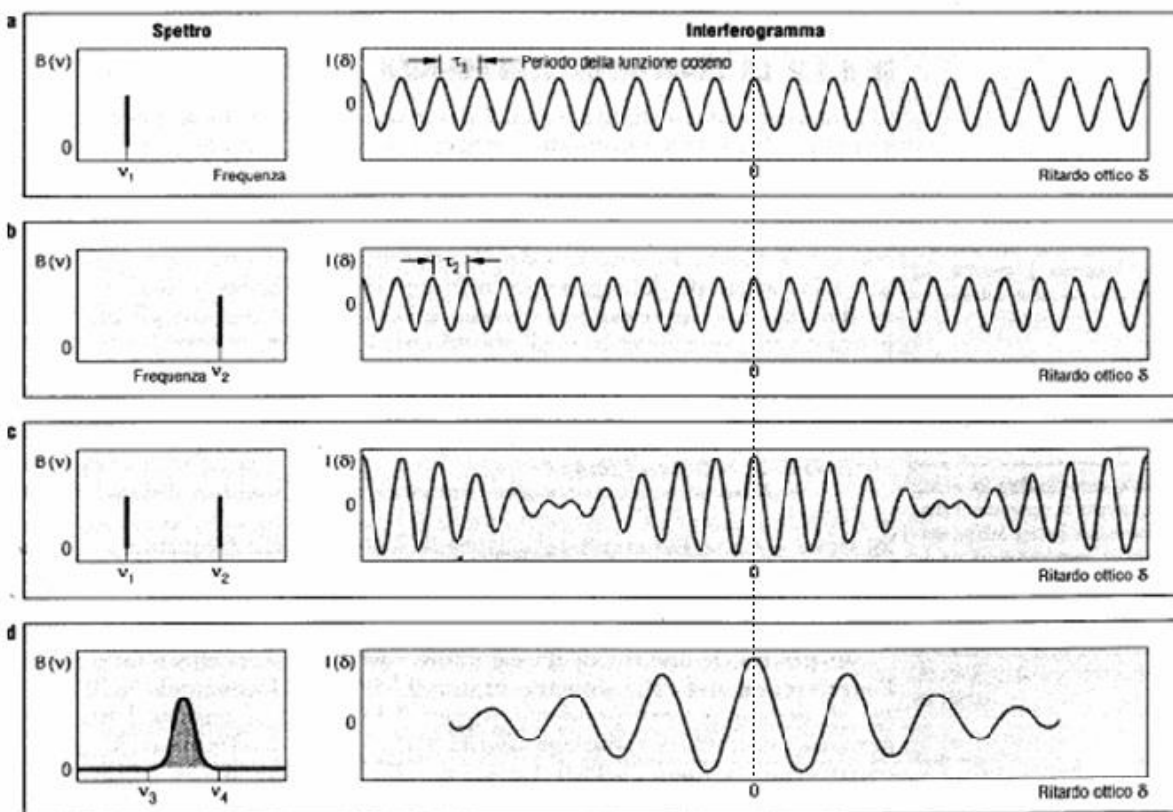
Se lo spettro di emissione della sorgente contiene **due diverse frequenze** ν_1 e ν_2 (caso c) si ottiene un interferogramma più complesso e distorto a causa dell'interazione tra le due diverse radiazioni. Ogni frequenza produce un diverso interferogramma, che differisce dall'altro per la distanza tra i massimi della figura di interferenza. Il segnale che raggiunge il rivelatore è la somma delle due figure di interferenza prodotte da ogni radiazione monocromatica.

Se infine la sorgente emette **luce policromatica** con frequenze comprese tra ν_3 e ν_4 (caso d) si ottiene un interferogramma ancora più complesso poiché ogni frequenza produce un diverso interferogramma, che differisce dagli altri per la distanza tra i massimi della figura di interferenza. Il segnale che raggiunge il rivelatore è la somma di tutte le figure di interferenza prodotte da ogni radiazione monocromatica. Poiché nel caso della sorgente policromatica l'interferogramma che si ottiene è la somma di tutte le figure di interferenza prodotte dalle singole frequenze, l'interferogramma ottenuto è caratterizzato da un massimo centrale, dove $\delta = 0$, e quindi tutte le radiazioni interferiscono costruttivamente; tale massimo è detto "centerburst". Man mano che lo specchio mobile si allontana dalla posizione $\delta = 0$ la differenza di cammino ottico, cioè il ritardo δ aumenta e quindi le frange di interferenza diminuiscono di numero e di intensità. I massimi originati dall'interferenza costruttiva sono sempre meno intensi e si ottiene una figura simile ad una oscillazione meccanica smorzata.

E' importante comunque sottolineare che in qualsiasi caso **la forma dell'interferogramma dipende dal tipo di spettro di emissione**: una singola frequenza produce la cosinusoidale che costituisce l'interferogramma e quindi si può dire che la figura di interferenza contiene tutte le "informazioni" necessarie per ricostruire lo spettro della luce che l'ha prodotta.

Come nel caso della sorgente monocromatica, anche nel caso di sorgente policromatica la forma dell'interferogramma è correlata alla forma dello spettro di emissione, cioè contiene tutte le informazioni relative a quest'ultimo; **ogni spettro policromatico emesso produce un proprio interferogramma**.

Come è possibile ottenere sperimentalmente un interferogramma dallo spettro di emissione della sorgente, è possibile, mediante una opportuna elaborazione matematica, ricostruire lo spettro della sorgente a partire dal suo interferogramma.



5.2. Trasformata di Fourier

Se viene inserito il campione e la figura di interferenza prodotta dallo sorgente policromatica lo attraversa, alcune frequenze verranno assorbite (quelle che sono in grado di provocare gli stretching ed i bending dei legami molecolari); quindi l'interferogramma che arriva al rivelatore viene distorto ma la sua forma conserva tutte le "informazioni" sia dello spettro emesso dalla sorgente sia dello spettro di assorbimento originato nell'attraversamento del campione, e quindi permette l'analisi qualitativa del campione stesso.

Tuttavia gli interferogrammi sono molto difficili da interpretare. Per questo si utilizza la **trasformata di Fourier** (FT - Fourier Transformate): si tratta di un algoritmo, cioè di una sequenza di operazioni matematiche, che permette la conversione di un interferogramma nel corrispondente spettro, tramite la funzione:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2 \cdot \delta \cdot \nu) d\nu$$

dove $B(\nu)$ è l'intensità del segnale in funzione della frequenza ν . In pratica la FT permette di trasformare l'interferogramma, che descrive la variazione di intensità del segnale in funzione del tempo (perché δ dipende dalla velocità con cui oscilla lo specchio mobile) nel corrispondente spettro, che descrive la variazione del segnale in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda. Riassumendo:

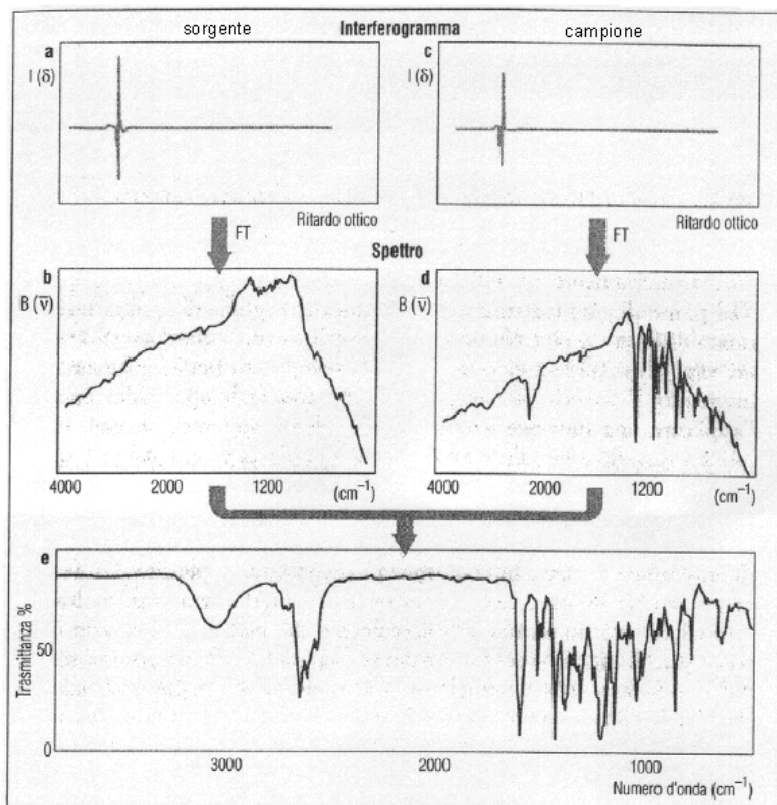
- interferogramma: descrive come varia il segnale in funzione del tempo
- spettro: descrive come varia il segnale in funzione della frequenza della radiazione

La funzione integrale $B(\nu)$ relativa alla FT è complementare alla sua funzione integrale inversa $I(\delta)$ che descrive l'interferogramma della luce policromatica; insieme costituiscono una **coppia di Fourier**.

Per **registrare uno spettro** con un apparecchio FT-IR si procede nel modo seguente:

- si registra prima l'interferogramma della sorgente, quindi l'apparecchio lo converte in spettro di emissione della sorgente tramite la FT e lo memorizza;
- si registra in seguito l'interferogramma del campione, quindi l'apparecchio lo converte in spettro di assorbimento tramite la FT e lo memorizza;
- infine l'apparecchio fa il rapporto tra lo spettro del campione e quello della sorgente, producendo il vero e proprio spettro IR (trasmittanza in funzione del numero d'onda), lo stesso che si sarebbe potuto registrare con un tradizionale apparecchio a dispersione.

Tutto ciò è possibile solo mediante calcolatori piuttosto veloci e potenti, che devono eseguire moltissimi calcoli, sia pure con procedure approssimate, nella esecuzione della FT.



5.3. Spettrofotometri FT-IR

In ultima analisi un apparecchio FT-IR produce come risultato lo spettro IR del campione, esattamente come è in grado di fare un apparecchio a dispersione. Tuttavia gli apparecchi FT-IR hanno quasi del tutto sostituito quelli a dispersione, grazie ai seguenti vantaggi:

- l'acquisizione dei dati è molto rapida poiché un singolo spettro è rilevato in modo quasi istantaneo; in pochi secondi l'apparecchio rileva 10-20 spettri e presenta come risultato la media dei valori, con evidenti vantaggi riguardo all'eliminazione delle fluttuazioni casuali del segnale
- l'energia in arrivo al rivelatore è maggiore e quindi aumentano precisione ed accuratezza degli spettri
- non vi è luce diffusa
- non si verifica alcun effetto di riscaldamento del campione perché la sorgente è lontana

Gli apparecchi FT-IR sono più costosi degli apparecchi tradizionali, perché devono possedere:

- un sistema evoluto di elaborazione del segnale (un vero e proprio PC dedicato ed incorporato)
- un sistema laser che controlla con grande precisione in ogni momento la posizione dello specchio mobile
- un sistema che mantiene il perfetto allineamento dello specchio mobile, evitando vibrazioni o basculamenti, cioè oscillazioni laterali dello specchio mobile

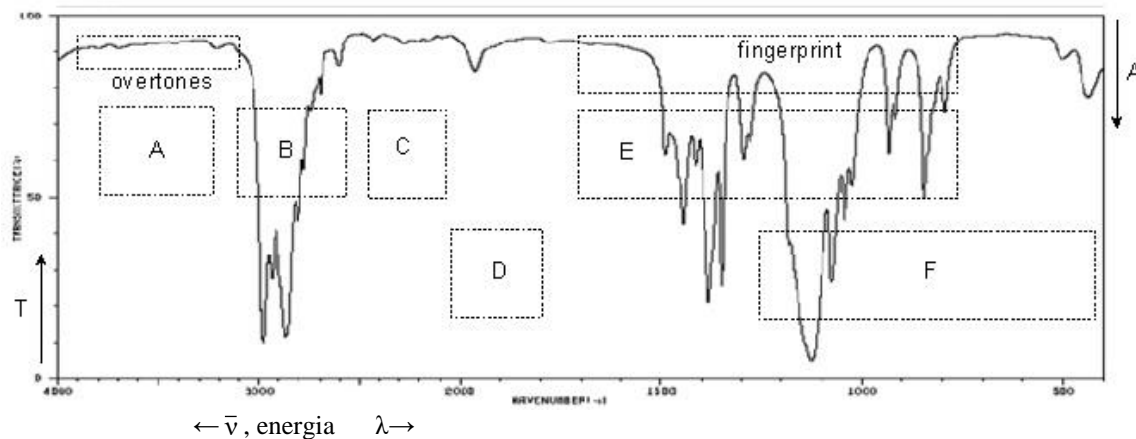
6. Analisi qualitativa in IR

Lo spettro IR, molto ricco di bande, è particolarmente adatto all'analisi qualitativa di sostanze organiche, cioè permette di fare delle ipotesi sulla struttura di un composto; è comunque da sottolineare che spesso queste informazioni non sono conclusive ma devono essere abbinate ad altre fonti di indagine. Inoltre permette di indagare la purezza di una sostanza: ogni molecola ha uno spettro IR che nel suo complesso non è sovrapponibile con nessun altro.

6.1. Identificazione dei gruppi funzionali

Il primo atto di questa indagine è la **ricerca dei gruppi funzionali**: lo stesso gruppo funzionale (per es. il gruppo -O-H alcolico) presenta lo stesso tipo di bande indipendentemente dalla molecola in cui è inserito e la loro

posizione cambia poco a seconda dell'intorno chimico: è chiaro quindi che, dopo una preventiva analisi per la determinazione della formula bruta, l'esame dello spettro IR della sostanza può subito confermare o smentire la presenza di determinati gruppi funzionali. Ogni gruppo funzionale possiede quindi delle frequenze caratteristiche, dette **frequenze di gruppo**. Si utilizzano apposite tabelle numeriche o grafiche dove sono indicati gli assorbimenti caratteristici e di solito è anche specificata la forma e l'intensità dei picchi corrispondenti alle frequenze di gruppo. In questa analisi è comodo suddividere la regione dello spettro IR in varie zone:



- **zona degli overtones:** 4000-1500 cm⁻¹ (2,5-6,6 μm) - bande deboli
in questo largo intervallo sono presenti gli assorbimenti di “sovratono”, cioè le armoniche superiori di frequenze associate a legami che assorbono in modo molto intenso (aromatici, gruppi carbonilici, ecc.); sono bande che hanno un'intensità circa 1/10 di quella fondamentale e si trovano a circa il doppio della frequenza fondamentale
- **zona A:** stretching del legame H-X (X = N, O, C) - 3650-2500 cm⁻¹ (2,74-4 μm)
questo tipo di vibrazione, poiché richiede energie elevate, rivela una costante di forza piuttosto elevata per questo tipo di legame
- **zona B:** stretching dei legami tripli (C,C e C,N) - 2300-2100 cm⁻¹ (4,35-4,76 μm)
è la zona tipica di assorbimento degli alchini (purché non simmetrici!) e dei nitrili
- **zona C:** stretching dei legami doppi (C=C, C=O, C=N, N=O) - 1800-1500 cm⁻¹ (5,5-6,6 μm)
assorbono in questa zona anche gli aromatici, anche se alle frequenze più basse perché non si tratta di veri doppi legami
- **zona D:** bending nel piano dei legami H-X - 1650-1300 cm⁻¹ (6,06-7,7 μm)
ovviamente per il bending è richiesta una energia inferiore agli stretching
- **zona E:** stretching dei legami semplici X-Y diversi dall'idrogeno (sia X che Y possono essere N, O, C) - 1300-700 cm⁻¹ (7,7-14,3 μm). Come si vede, l'energia richiesta per lo stiramento dei legami diminuisce dai tripli ai doppi a quelli semplici
- **zona F:** bending fuori dal piano dei legami H-X - da 100 cm⁻¹ in giù (>10 μm). Si nota che il bending fuori dal piano richiede energia minore di quello nel piano poiché vi è minor interazione col resto della molecola
- **zona dell'impronta digitale (fingerprint)** - 1300-700 cm⁻¹ (7,7-14,3 μm)
in questa zona vi sono insieme di bande dovute alle “vibrazioni dello scheletro molecolare”, tipici quindi di ogni molecola: permette quindi di caratterizzare ulteriormente il tipo di composto presente nel campione.

6.2. Interpretazione di uno spettro IR

Non esiste una “ricetta” vera e propria, valida in tutte le situazioni, anche perché l'approccio al problema dipende dall'esperienza di ciascuno. Verranno quindi fornite alcune **indicazioni di base**, poiché lo spettro IR è una delle tecniche per l'individuazione della sostanza ma spesso non è del tutto sufficiente: permette di restringere il campo delle possibili ipotesi ma non sempre è conclusivo.

- **informazioni preliminari:** di solito è sbagliato esaminare subito le varie bande dello spettro IR perché si corre il rischio di errori notevoli; è bene prima raccogliere il maggior numero possibile di informazioni preliminari, tra cui:

- **natura del campione:** se è una miscela: in questo caso si rilevano tutti i gruppi funzionali; se la miscela è formata da più di 2 sostanze, l'IR non può dare informazioni ulteriori, perché l'intensità delle bande dipende dalle relative concentrazioni; se è di natura biologica è interessante conoscere la provenienza. Se è una sostanza pura è opportuno conoscere il grado di purezza e gli eventuali inquinanti

- *stato fisico*: se il campione è liquido occorre tener presente che a causa della mobilità delle molecole, non vengono registrate le possibili conformazioni singole della molecola e nello spettro compare una media (per es. nel caso di tautomeria cheto-enolica, nello spettro compaiono le bande di entrambi i tautomeri). Se è una soluzione occorre conoscere la situazione IR del solvente, perché anche lavorando con un doppio raggio, alcune bande intense del solvente potrebbero essere egualmente registrate. Se è un solido occorre tener presente che lo spettro IR potrebbe dipendere dalla forma cristallina e quindi dall'eventuale polimorfismo. Se è gassoso lo spettro apparirà molto complesso, a causa della comparsa delle bande vibrorotazionali. Se è colorato, significa che assorbe anche nel VS e quindi si può ipotizzare la presenza di quei cromofori insaturi e coniugati caratteristici di questo assorbimento
- *formula bruta e numero di insaturazioni*: l'analisi elementare permette di stabilire la formula bruta del composto. Da qui si può calcolare il numero di insaturazioni n.i. mediante:

$$n. i. = C + \frac{N}{2} - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + 1$$

dove C, N, H, X (alogeno) indicano il numero di atomi del rispettivo elemento. Per insaturazione si intende ogni legame multiplo o anello presente nella molecola. Consideriamo alcuni esempi:

metanolo: CH_4O n.i. = $(1 - 4/2 + 1) = 0$

benzene: C_6H_6 n.i. = $(6 - 6/2 + 1) = 4$ infatti vi sono 3 legami multipli più l'anello, ecc.

Questa informazione è utile per fare delle ipotesi sulla struttura della molecola, in abbinamento alle formula bruta.

- *analisi dello spettro*: viene effettuata per l'individuazione dei gruppi funzionali presenti: ogni gruppo funzionale infatti presenta bande a frequenze caratteristiche (frequenze di gruppo), indipendentemente dall'intorno molecolare. Conoscendo l'analisi elementare del composto e quindi la sua formula bruta si possono considerare solo le ipotesi significative.

L'**esame dello spettro** deve essere condotto in modo logico; si suggerisce questo approccio:

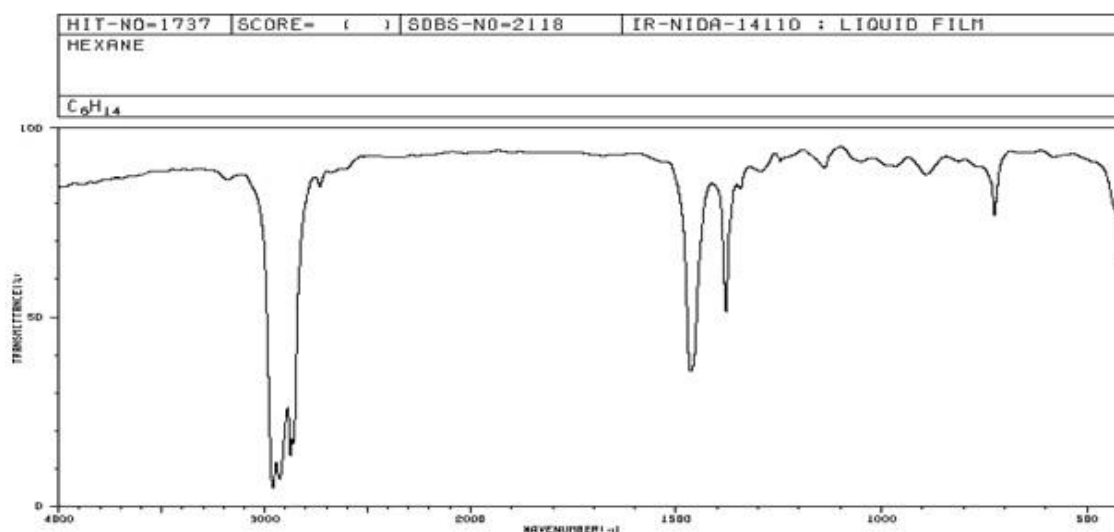
- *esame orientativo per zone*: si cercano sullo spettro le bande più intense caratteristiche dei vari gruppi funzionali, partendo da sinistra a destra e suddividendo lo spettro nelle zone citate in precedenza. E' da rilevare che l'assenza di una banda è un forte indizio dell'assenza del relativo gruppo funzionale. In questa analisi il parametro più importante è la posizione, mentre la forma e l'intensità sono meno importanti perché possono variare in relazione alle condizioni di registrazione dello spettro (velocità della carta, ecc.). L'individuazione delle bande principali nelle varie zone viene fatta mediante tabelle numeriche o grafiche.

- *esame dettagliato dello spettro*: con le informazioni raccolte dall'esame orientativo dello spettro e quelle preliminari, si è ormai abbastanza vicini alla struttura del composto; si cercano a questo punto bande singole o sistemi di bande che diano conferma alle ipotesi, sempre seguendo le indicazioni in letteratura.

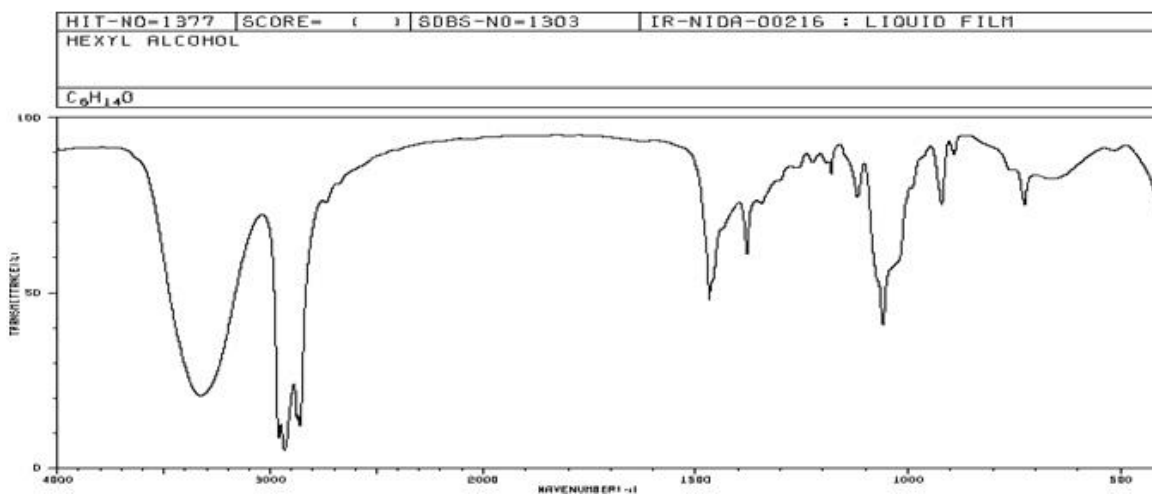
- *conclusioni*: è il momento di assemblare tutte le informazioni, giungendo a 2 o 3 ipotesi strutturali: a questo punto conviene fare lo spettro IR dei composti ipotizzati puri e confrontarli nella loro globalità (specie nella zona dell'impronta digitale) con quello del campione, individuando quello che si sovrappone totalmente; eventuali ulteriori bande potrebbero indicare una impurezza nel campione.

Come **esempio** si riportano due spettri IR di composti chimici simili: il n-esano e l'1-esanolo:

lo spettro del n-esano mostra forti bande di assorbimento a 2900 cm^{-1} che sono il risultato dei movimenti di stiramento (stretching) dei legami C-H. A 1460 cm^{-1} abbiamo il bending del CH_2 e il bending asimmetrico del CH_3 , mentre a 1380 cm^{-1} si ha il bending simmetrico del CH_3 .



Lo spettro infrarosso dell'1-esanolo illustra il caratteristico assorbimento di stretching O-H dell'alcol che forma legami a idrogeno (una banda forte e larga a 3330 cm^{-1}), e mostra inoltre l'assorbimento C-O a 1060 cm^{-1} . A poco meno di 3000 cm^{-1} cade l'assorbimento di stretching del legame C-H. Si noti la presenza delle bande a 1378 e a circa 1470 cm^{-1} già analizzate in precedenza.



7. Applicazioni spettrofotometriche in IR

A titolo esemplificativo vengono citate alcune possibili applicazioni di questa tecnica:

- riconoscimento qualitativo di una sostanza organica e sua caratterizzazione strutturale
- determinazione quantitativa del benzene in una benzina (metodo delle aggiunte)
- ricerca qualitativa degli idrocarburi presenti nelle acque superficiali, preventivamente estratti con CCl₄
- determinazione qualitativa dei detergenti nei detersivi commerciali
- caratterizzazione di polimeri e materie plastiche di ogni genere