

## SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

La spettroscopia Infrarossa usa radiazione elettromagnetica IR per 'sondare' la struttura delle molecole

### **Che informazioni da'**

La spettroscopia IR è molto utile nel fornire informazioni sulla presenza o l'assenza di specifici gruppi funzionali.

Inoltre, la spettroscopia IR può fornire una 'impronta digitale' che può essere utilizzata quando si confrontano due campioni. Se due campioni puri mostrano lo stesso spettro IR si può sostenere che sono lo stesso composto.

### **Che informazioni non da'**

La spettroscopia IR non fornisce informazioni dettagliate o prove di formula o struttura molecolare. Al più, fornisce informazioni **sui frammenti molecolari**, in particolare sui **gruppi funzionali**.

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Un po' di lessico

In spettroscopia Infrarossa si usano radiazioni con lunghezza d'onda comprese nell'intervallo  $2.5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$  o, che è lo stesso,  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  (regione del MEDIO INFRAROSSO)

**ATTENZIONE** in spettroscopia IR piuttosto che di lunghezza d'onda si parla di **numeri d'onda** (una funzione della lunghezza d'onda) numero d'onda =  $1/\text{lunghezza d'onda}$

## La scala dei numeri d'onda

I numeri d'onda si esprimono in  $\text{cm}^{-1}$  e sono indicati con la lettera  $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Dove } \lambda \text{ e' espresso in centimetri}$$

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

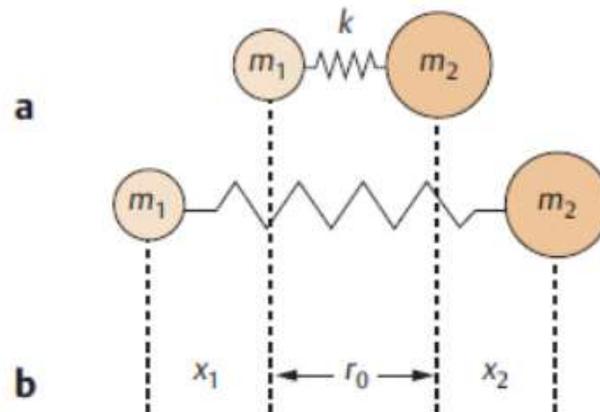
## Principio del metodo

La radiazione infrarossa con numeri d'onda compresi tra  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  ha energia sufficiente per eccitare le vibrazioni molecolari, cioè oscillazioni degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio. Per questa ragione la spettroscopia infrarossa viene anche detta **spettroscopia vibrazionale**.

Questa eccitazione comporta un assorbimento della radiazione la cui intensità viene attenuata. La misura **dell'assorbimento della radiazione infrarossa in funzione del numero d'onda** costituisce il principio secondo il quale viene ottenuto uno spettro infrarosso.

## Vibrazioni molecolari

Per gli scopi della spettroscopia infrarossa una molecola può essere ricondotta, in prima approssimazione, ad un modello meccanico, costituito da un sistema di masse (gli atomi) e molle (i legami) caratterizzati da una propria **costante di forza (k)**



## SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

### Oscillatore armonico classico ed oscillatore armonico quantistico

Per un oscillatore armonico classico costituito da due masse unite da una molla di costante elastica  $k$  esiste una frequenza di oscillazione fondamentale che è data dalla relazione

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{dove} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{legge di hooke}$$

Se invece consideriamo una molecola (oscillatore molecolare) trattato classicamente in cui  $k$  indica la **costante di forza del legame**, allora si può scrivere la legge di hooke come

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dove  $c$  è la velocità della luce

**ATTENZIONE:** Questa la potete considerare come la relazione alla base della spettroscopia IR (ovviamente da un punto di vista molto semplificato)

## SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

### Oscillatore armonico classico ed oscillatore armonico quantistico

Una molecola però non è un oggetto classico ma quantistico. Tuttavia vale ancora la relazione:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ma, la quantizzazione impone che l'oscillazione avvenga a multipli interi della frequenza fondamentale

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

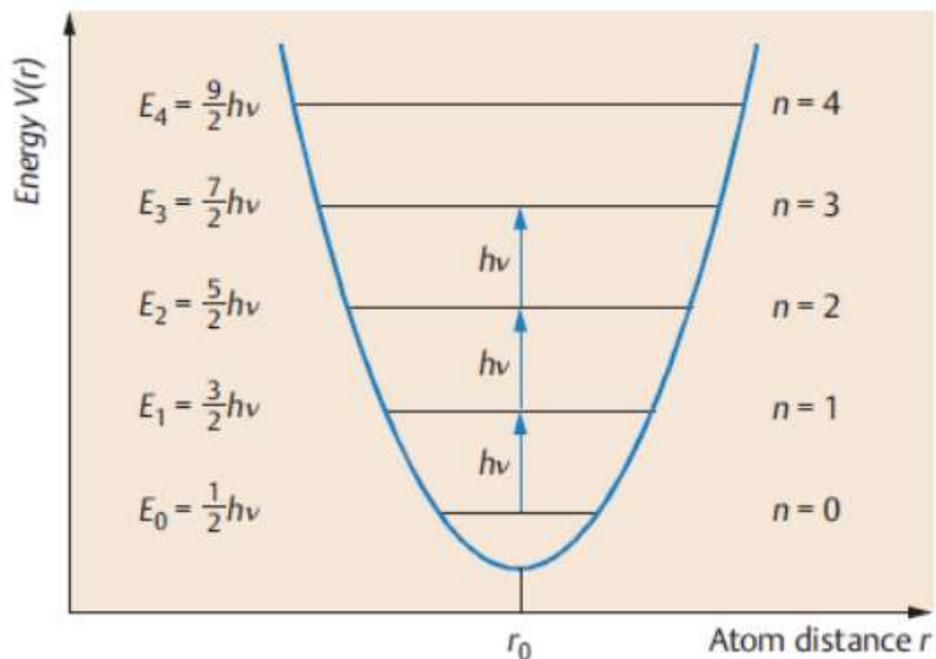
L'energia associata a questa oscillazione può assumere solamente i valori

$$E_v = \left( \frac{1}{2} + v \right) h\nu$$

Dove  $v$  è il numero quantico vibrazionale che può assumere solamente valori 0; 1; 2; 3; etc. Cioè interi unito lo zero.

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Oscillatore armonico classico ed oscillatore armonico quantistico



Nello stato vibrazionale fondamentale  $v = 0$  ma la molecola possiede comunque una energia vibrazionale  $E_0 \neq 0$ .

A seguito dell'assorbimento di un quanto di radiazione infrarossa di frequenza  $\nu$  la molecola subisce una TRANSIZIONE VIBRAZIONALE ad un livello eccitato

### Regole di selezione

Per un oscillatore armonico quantistico sono permesse solo transizioni per cui  $\Delta v = \pm 1$  queste transizioni vengono dette **Fondamentali**.

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Numero e tipo di vibrazioni (**modi normali**)

In generale per una molecola poliatomiche si parla di vibrazioni in termini di **modi normali** che sono vibrazioni indipendenti e distinte le une dalle altre.

Per una molecola lineare con N atomi sono possibili  $3N-5$  modi normali

Per una molecola non lineare con N atomi sono possibili  $3N-6$  modi normali

**ATTENZIONE:** perché una vibrazione sia **IR ATTIVA** cioè dia origine ad una banda in uno spettro IR la vibrazione deve essere accompagnata da una variazione del **momento di dipolo**. L'**intensità della banda** dipende dall'**entità della variazione** del momento di dipolo.

Tra le vibrazioni molecolari è possibile fare una prima distinzione.

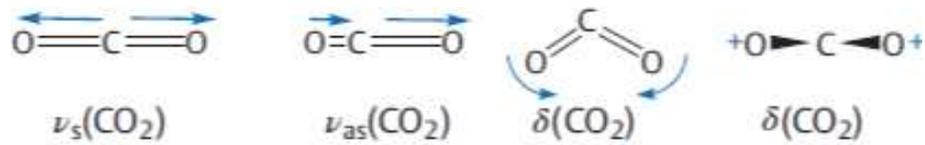
Si parla di **stretching** quando la vibrazione comporta un **allungamento o accorciamento** di un legame.

Si parla di **bending** quando la vibrazione comporta una **variazione dell'angolo** di legame

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Esempi di modi normali

CO<sub>2</sub> 3 atomi, lineare → 4 modi normali



St. simmetrico

St. asimmetrico

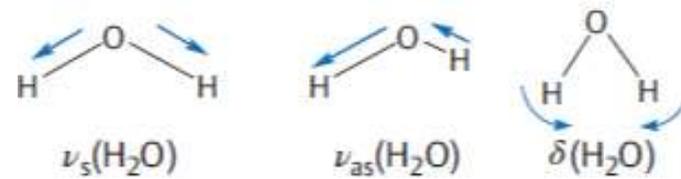
bending

**inattivo**

**attivo**

**attivo (degenere)  
Isoenergetici,  
danno una sola banda**

H<sub>2</sub>O 3 atomi, non lineare → 3 modi normali



St. simmetrico

St. asimmetrico

bending

**attivo**

**attivo**

**attivo**

## SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

ATTENZIONE: In uno spettro IR **NON SI OSSERVANO SOLAMENTE TRANSIZIONI FONDAMENTALI MA ANCHE ALTRE**

### **Overtones**

Tuttavia quella dell'oscillatore armonico è solo una approssimazione, esiste sempre una componente anarmonica (l'oscillatore è cioè ANARMONICO) che rende possibile transizioni per cui  $\Delta v = \pm 2$ :  $\Delta v = \pm 3$  queste transizioni vengono dette **overtones**

### **Bande di combinazione**

Se gli oscillatori non sono indipendenti, si possono ottenere transizioni nuove dovute all'**accoppiamento** di queste oscillazioni

### **Interazione tra vibrazioni molecolari Risonanza di Fermi**

La risonanza di Fermi ha luogo quando due transizioni hanno energie molto simili. In genere una transizione fondamentale e un **overtone** oppure una **banda di combinazione**.

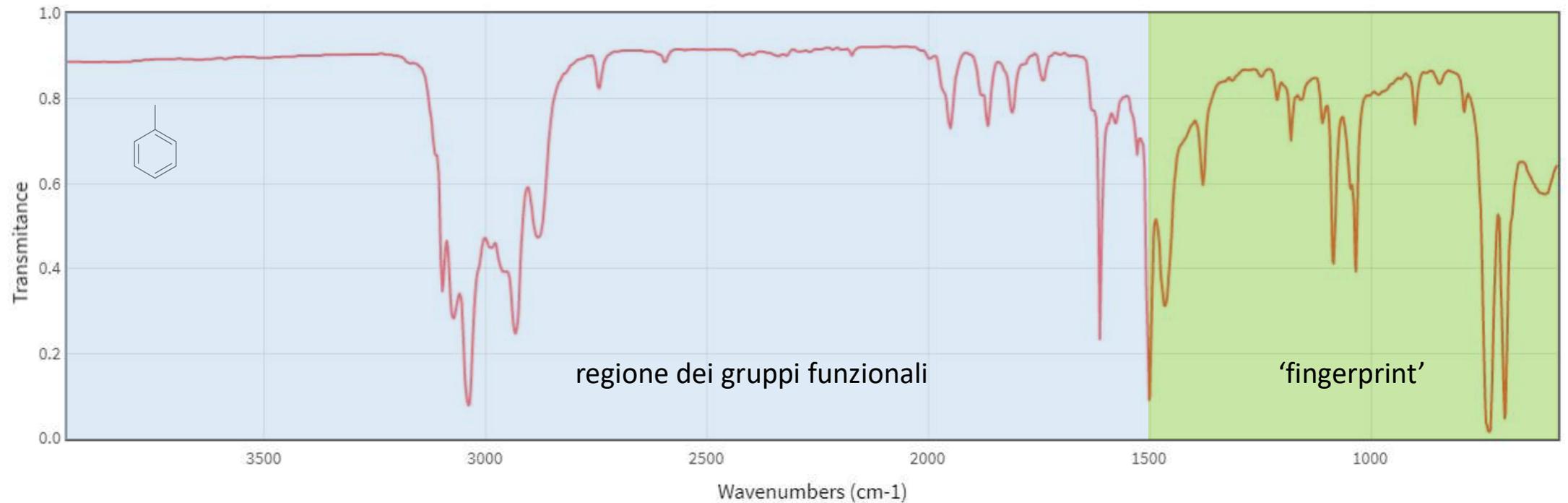
Il risultato è che la posizione delle due bande cambia rispetto all'atteso e la loro intensità è modificata

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Tipico spettro infrarosso

Si distinguono due regioni, quella da 4000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  detta regione dei gruppi funzionali, è diagnostica, dà informazioni sulla presenza di determinati gruppi funzionali. **Saremo principalmente interessati a questa**

La regione da 1500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  è detta del 'fingerprint' (impronta digitale) è caratteristica di ogni singolo composto



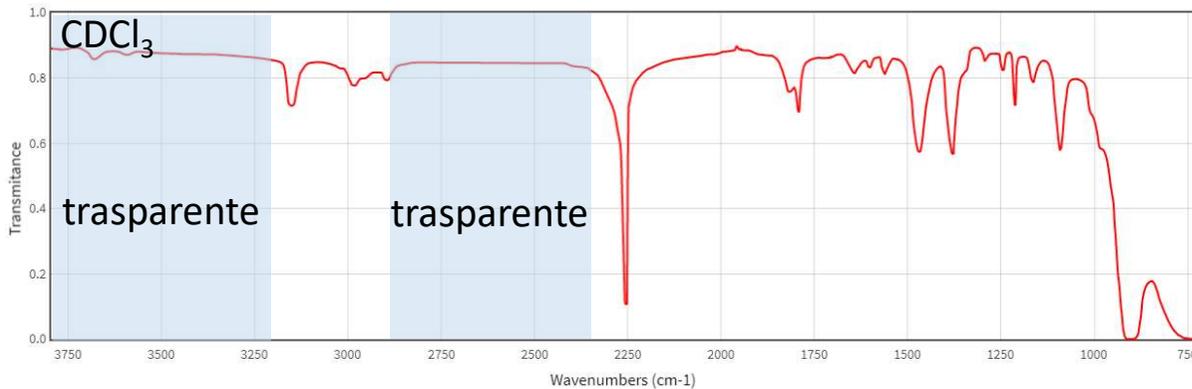
# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Gli spettri IR possono essere registrati su:

- Campioni solidi finemente macinati;
- Film di campioni liquidi (liquido puro o **neat**);
- dispersioni di solidi in matrici fluide;
- Soluzioni.

## ATTENZIONE:

Se si utilizza una matrice o un solvente bisogna stare attenti a non confondere gli assorbimenti della matrice o solvente con quelli del campione



Per spettri IR registrati in soluzione o dispersione si devono usare mezzi che **siano trasparenti** nella regioni di interesse.

Si usano solventi che o non hanno bande nella regione o si usano soluzioni concentrate e/o si riduce il cammino ottico della cella

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Preparazione del campione:

Il campione deve essere frapposto tra due finestre di NaCl che è trasparente all'IR.

**Liquidi:** in genere si deposita una goccia di una soluzione del composto in analisi in un solvente bassobollente. Si attende che il solvente evapori e si registra lo spettro IR.

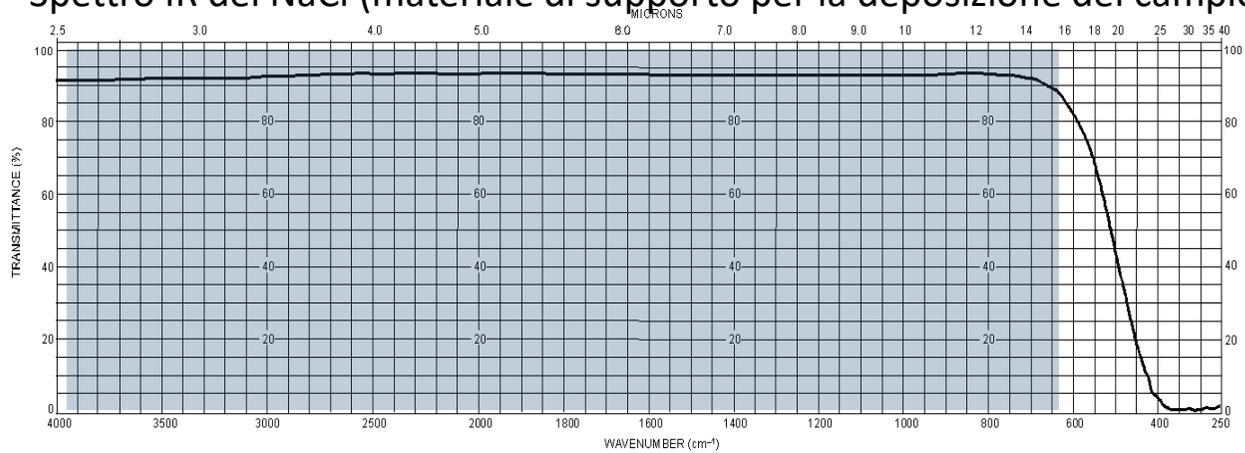
**Solidi:** si prepara una dispersione finemente suddivisa del composto solido in olio minerale (Nujol). La dispersione viene formata in un mortaio di agata.

Le finestre di NaCl sono **igroscopiche** e devono essere maneggiate con guanti asciutti.

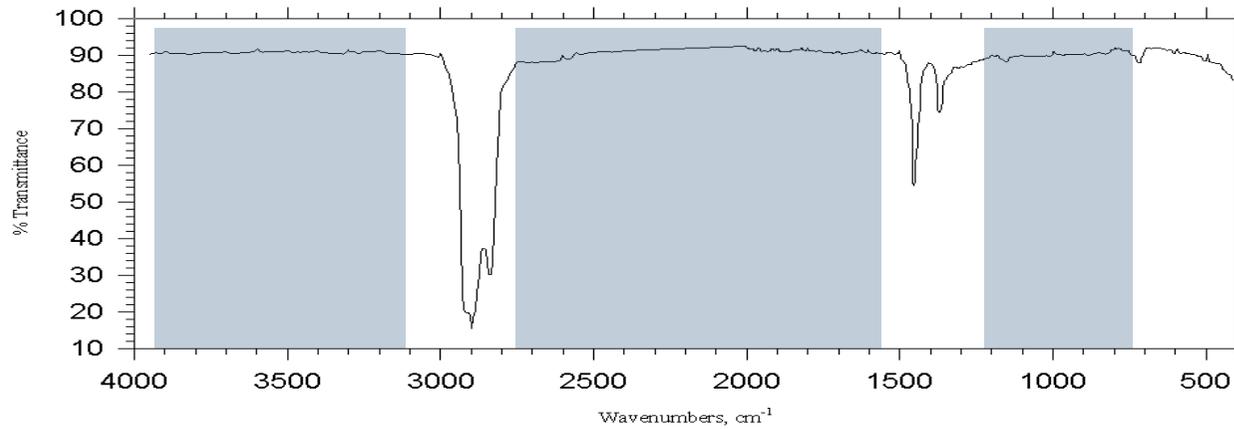


# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Spettro IR del NaCl (materiale di supporto per la deposizione del campione) e regione di trasparenza



Spettro IR del Nujol e regione di trasparenza



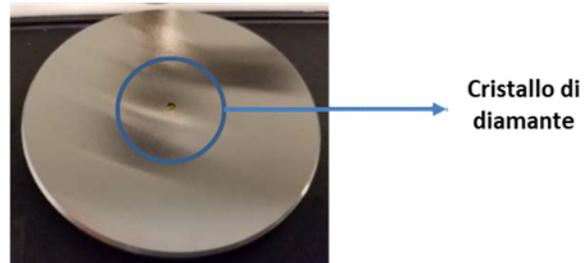
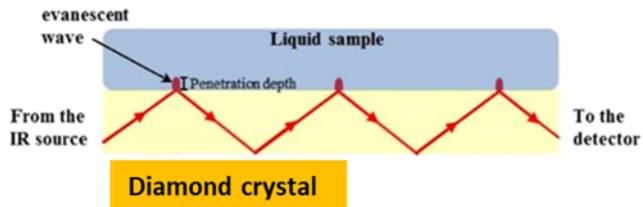
# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Analisi in riflettanza totale attenuata (lo userete in laboratorio)

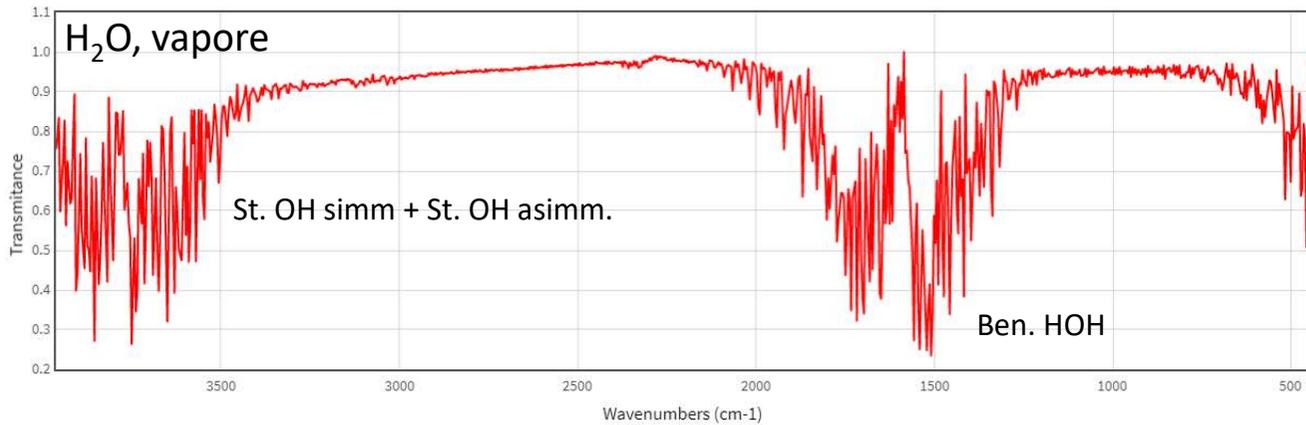
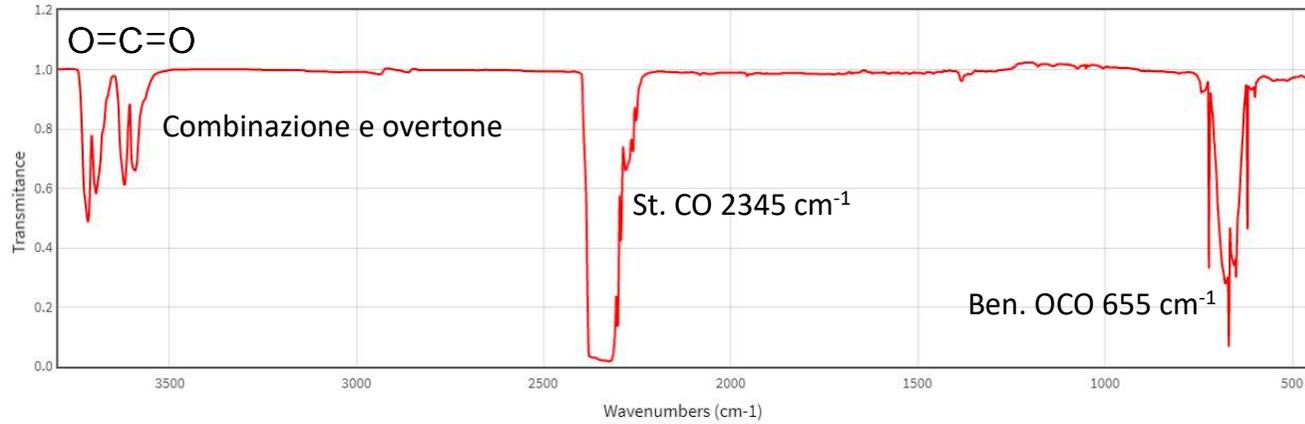


Il fascio in uscita dal cristallo è attenuato a causa dell'assorbimento del campione

Questa tecnica può essere usata sia per solidi che per liquidi puri



# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

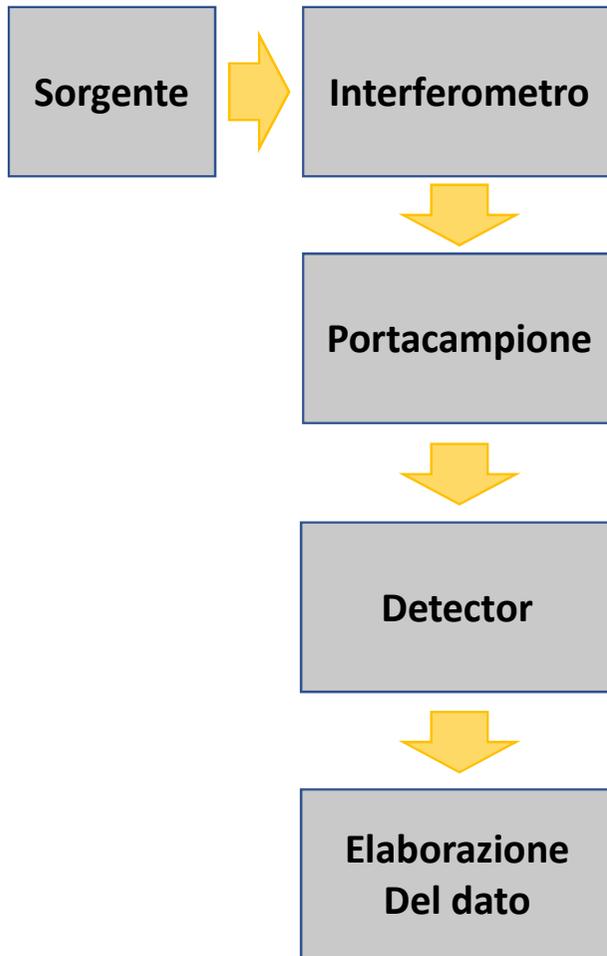


La struttura fine delle bande è dovuta a Transizioni roto-vibrazionali (possibili in fase vapore/gas)

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Spettrofotometri Infrarossi

Schema a blocchi



**Sorgente**

È continua cioè contiene tutte le radiazioni IR di interesse

**Interferometro**

'risolve' (separa) le singole componenti della radiazione continua

**Portacampione**

Consente il posizionamento dell'analita.

Alcuni portacampioni consentono particolari modalità di Analisi (ad esempio accessori ATR)

**Detector**

Misura l'intensità della radiazione trasmessa

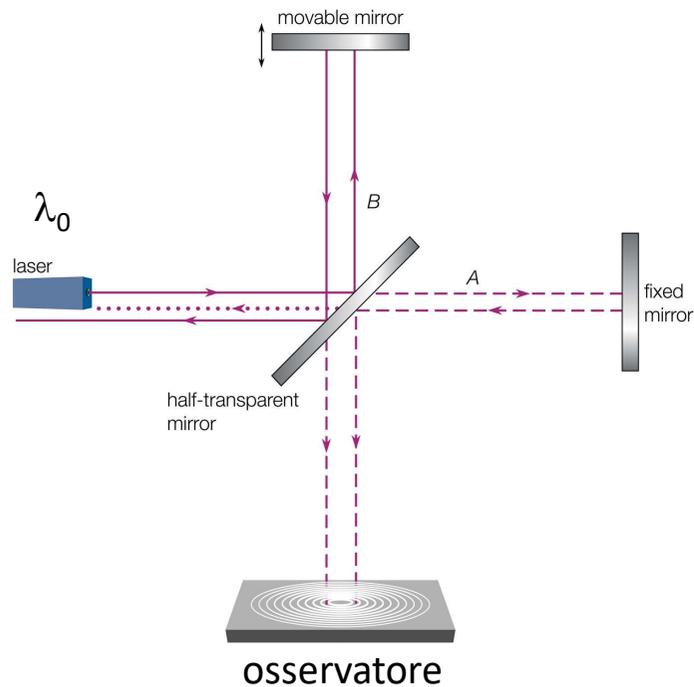
**Elaborazione del dato**

Consente di ottenere lo spettro dell'analita

# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

Interferometro di Michelson è il cuore pulsante di uno spettrofotometro IR

**E' un elemento dispersivo  
(risolve radiazioni di diverso numero d'onda)**



Lo specchio **mobile** induce una differenza di cammino ottico  $\Delta x$  **optical path difference (OPD)** tra i raggi A e B a questo corrisponde una differenza di fase

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x = 2\pi\tilde{\nu}\Delta x$$

Se

$$\Delta\varphi = \pm 2n\pi \quad \text{con} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

abbiamo interferenza costruttiva  
**Intensità massima**

Se

$$\Delta\varphi = \pm(2n + 1)\pi \quad \text{con} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

abbiamo interferenza distruttiva  
**Intensità 0**

**Lo specchio mobile induce una modulazione di intensità della radiazione che è funzione della sua posizione. Questo si chiama INTERFEROGRAMMA**

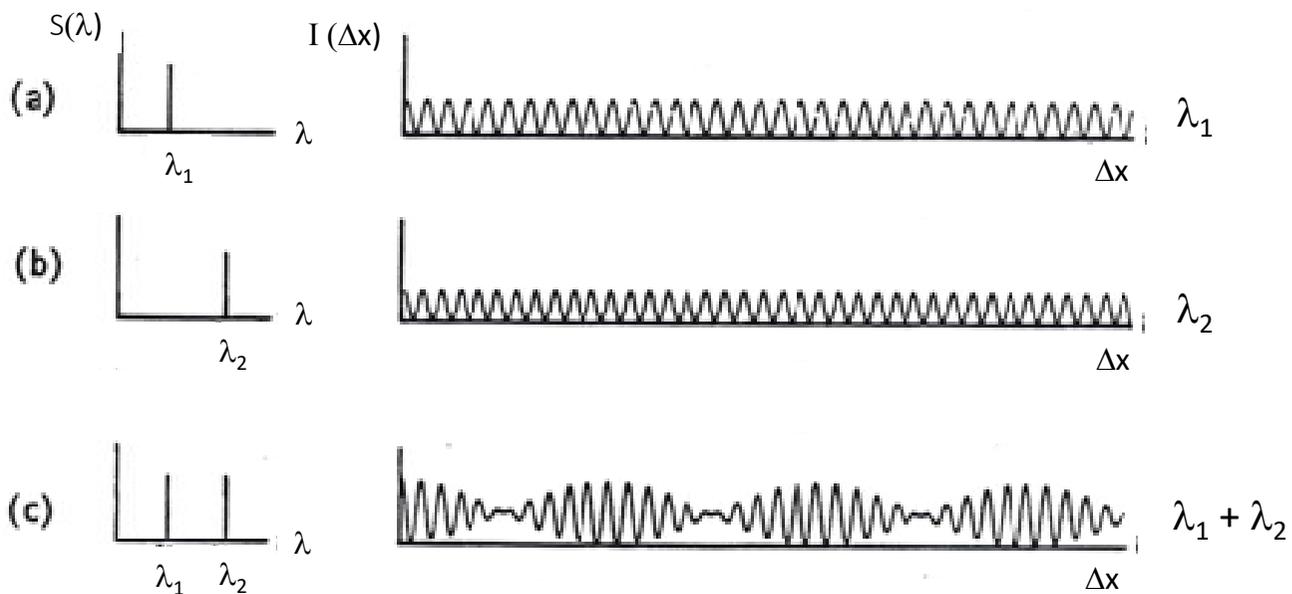
# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

E se abbiamo una sorgente con due lunghezze d'onda monocromatiche?

Vale il principio di sovrapposizione!

Spettro di emissione

Interferogramma



Un singolo fascio con 2 lunghezze d'onda (mescolate)



Interferogramma con 2 segnali risolti

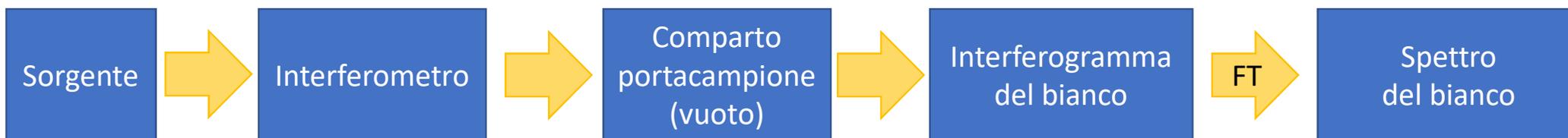
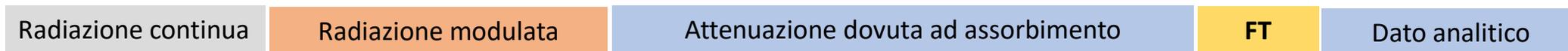
IMPORTANTE

Lo spettro di emissione (della sorgente) ed il suo interferogramma sono la **TRASFORMATA DI FOURIER (FT)** l'uno dell'altro



# SPETTROSCOPIA INFRAROSSA

## Acquisizione di uno spettro IR



Operazione sugli interferogrammi (SOTTRAZIONE)

