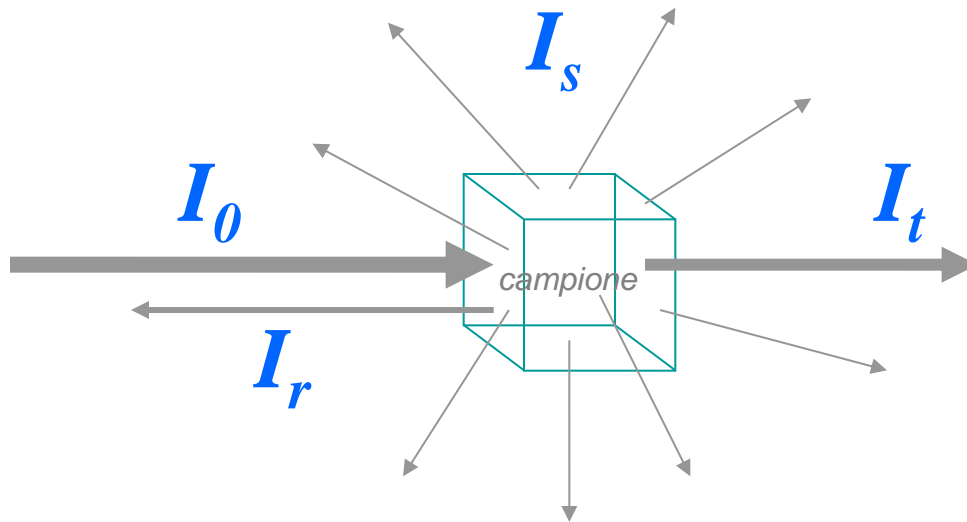


# INTERAZIONE RADIAZIONE - MATERIA



LA RADIAZIONE  $I_0$  CHE INCIDE SU UN CAMPIONE PUO' ESSERE

- TRASMESSA  $I_t$  (rifratta)
- RIFLESSA  $I_r$
- DIFFUSA  $I_s$  (scattering)

se i fenomeni sono **ELASTICI** →

$$I_0 = I_t + I_r + I_s$$

In presenza di fenomeni **ANELASTICI** →

$$I_0 = I_t + I_r + I_s + I_A$$

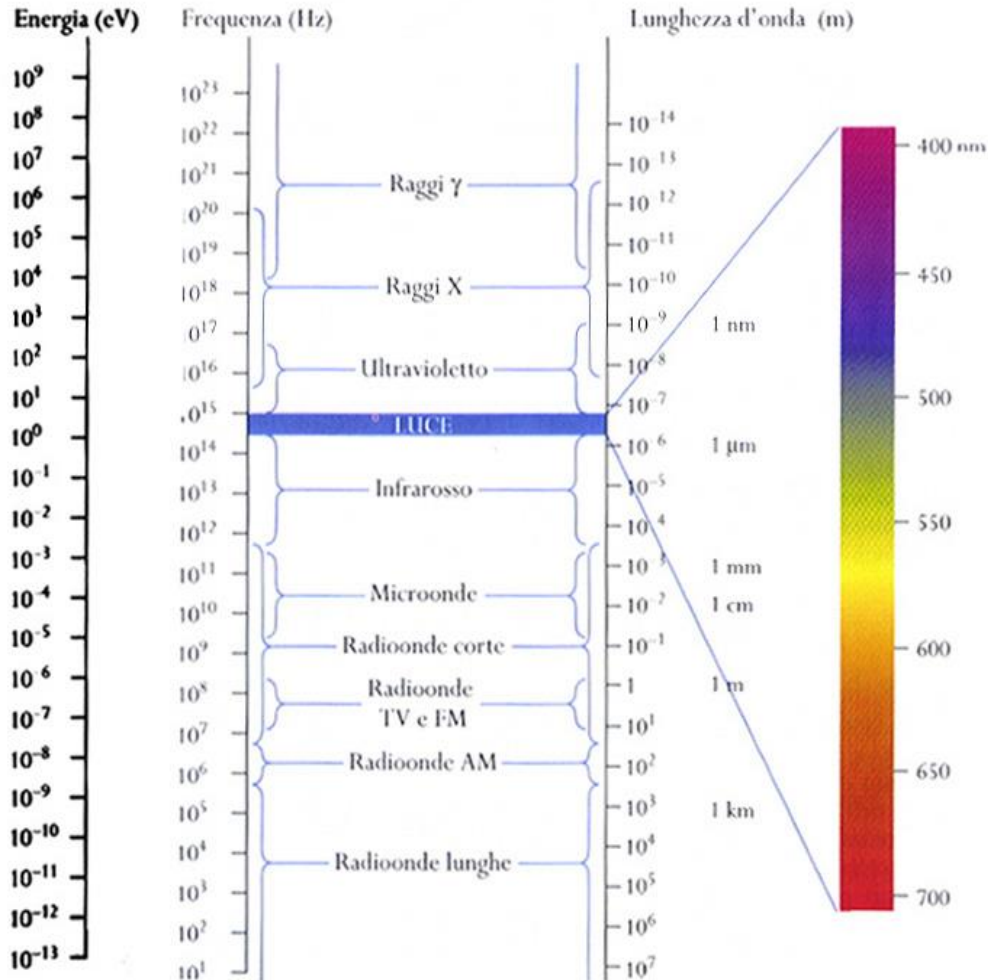
*una parte della radiazione  $I_A$  viene assorbita*

*la somma della radiazione che esce dal campione trasmessa  $I_t$ , riflessa  $I_r$  e diffusa  $I_s$  risulta minore della radiazione incidente  $I_0$*

dividendo per  $I_0$  →  $T + R + S + A = 1$  con  $T = I_t/I_0$ ,  $R = I_r/I_0$ ,  $S = I_s/I_0$ ,  $A = I_A/I_0$

# SPETTRO della radiazione elettromagnetica

LO SPETTRO ELETTRROMAGNETICO



$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma$$

**Comprende una vasta gamma di lunghezze d'onda ed energie**

**La regione visibile ne rappresenta solo una piccola porzione**

**Ogni regione presenta proprie caratteristiche ed effetti, richiedendo per l'utilizzo strumentazioni molto diversificate (sorgenti, analizzatori, detector e componenti in genere)**

# Spettroscopia INFRAROSSA

La radiazione infrarossa si riferisce a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde

$$\sigma = \frac{\text{numero d'onda}}{\lambda} \quad (\text{cm}^{-1})$$

♥ IR vicino (NIR) → 13.000 – 4.000  $\text{cm}^{-1}$

♥ IR medio (MIR) → 4.000 – 200  $\text{cm}^{-1}$

♥ IR lontano (FIR) → 200 – 10  $\text{cm}^{-1}$

Campo spettrale della radiazione IR:

0.7 - 500  $\mu\text{m}$  (14000 - 20  $\text{cm}^{-1}$ )

0.7 - 2.5  $\mu\text{m}$  (14000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ): vicino IR (NIR)

⇒ 2.5 - 20  $\mu\text{m}$  (4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ ): medio IR (MIR)

20 - 500  $\mu\text{m}$  (500 - 20  $\text{cm}^{-1}$ ): lontano IR (FIR)

La zona che comunque interessa maggiormente è quella compresa fra:

4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra una **radiazione elettromagnetica e la materia**

**spettroscopia di vibrazione:** quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (espressa in termini di numeri d'onda, inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda) sia compresa fra 10.000 e 100  $\text{cm}^{-1}$ , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale.









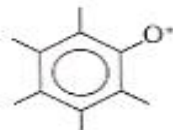
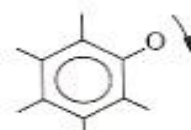
Sono due i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare:

- **VIBRAZIONE DI STRETCHING** (stiramento):  
dovuto a stiramento ritmico lungo l'asse di legame
  
- **VIBRAZIONE DI BENDING** (piegamento):  
dovuto a variazione dell'angolo di legame

Una **vibrazione di stretching** è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica.

Una **vibrazione di bending** è dovuta ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, o ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

- vibrazioni sul piano → scissoring e rocking
- vibrazioni fuori dal piano → wagging e twisting

Symbols		Example
A Valence vibrations		
Stretching st	$\nu$	 (sym.; $\nu_s$ )  (asym.; $\nu_a$ )
Breathing br		
B Deformation (Bending) vibrations a)		
Scissor s Vibration	$(\delta)^b$	 (in plane)
Wagging w		 (out-of-plane)
Rocking r		 (in plane)
Twisting t		 (out-of-plane)
Torsion	$\tau$	
Out-of plane	$\gamma$	
in-plane-bending	$\beta$	

# REGISTRAZIONE DI UNO SPETTRO

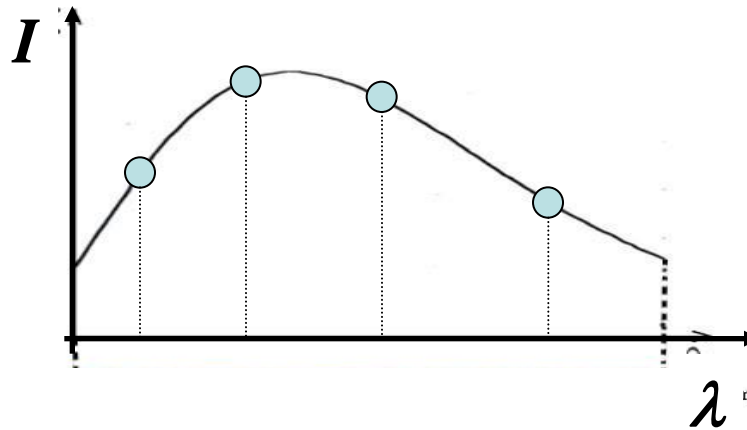
*richiede strumentazioni più o meno complicate a seconda del tipo di misura (regione spettrale, sensibilità, risoluzione, natura del campione, ecc.)*

**OBIETTIVO**  $\longrightarrow$  **GRAFICO di ENERGIA della radiazione vs  $\lambda$  (oppure  $\nu$ )**

*Elementi indispensabili per effettuare la misura:*

- 1) SORGENTE**
- 2) DETECTOR**

*sufficienti solo nel caso di sorgenti monocromatiche*



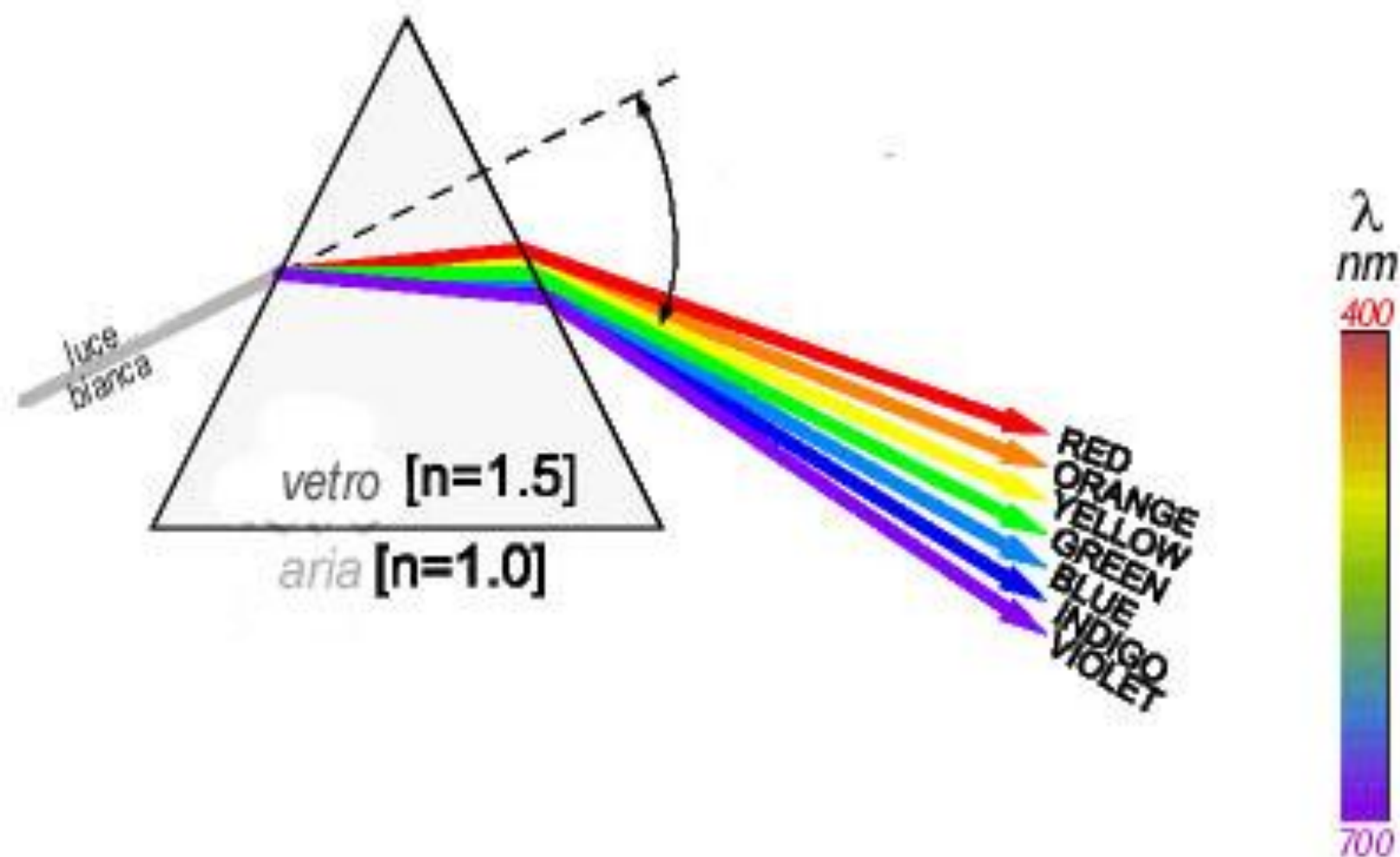
*Nel caso di sorgenti **POLICROMATICHE** occorre risolvere le singole lunghezze d'onda  $\rightarrow$  comporta complicazioni strumentali con perdite di energia ed aumento del **NOISE** (rumore di fondo)*

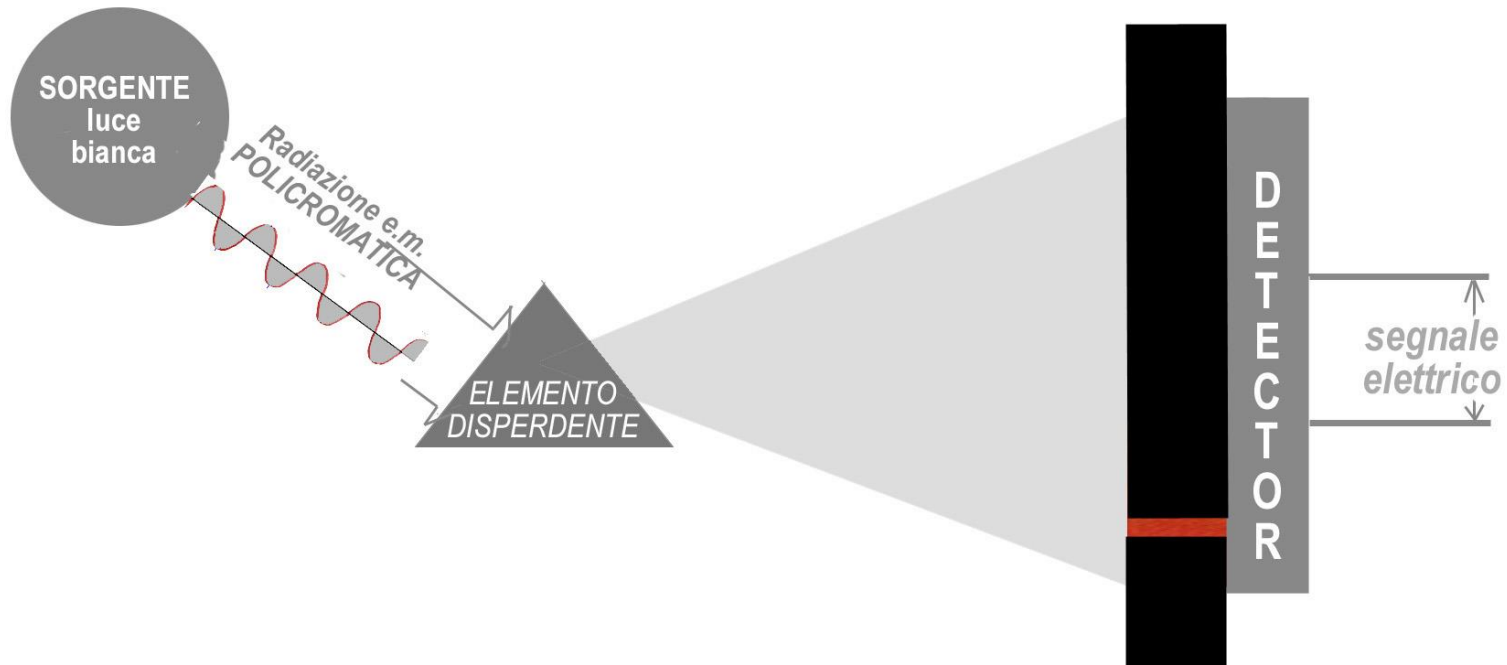
*Per misure nel campo delle spettroscopie IR due metodi sono diffusamente adottati:*

- A) MONOCROMATORE** (dispersivo)
- B) INTERFEROMETRO** (a trasformata di Fourier)

I primi sono più economici; i secondi offrono prestazioni superiori ma hanno costi più elevati.

# RIFRAZIONE ATTRAVERSO UN PRISMA





# SPETTROMETRO DISPERSIVO

*per selezionare le diverse frequenze occorre utilizzare una*

## FENDITURA

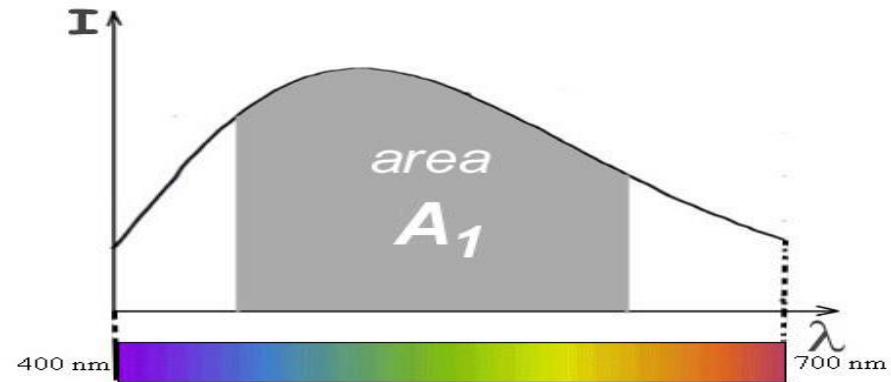
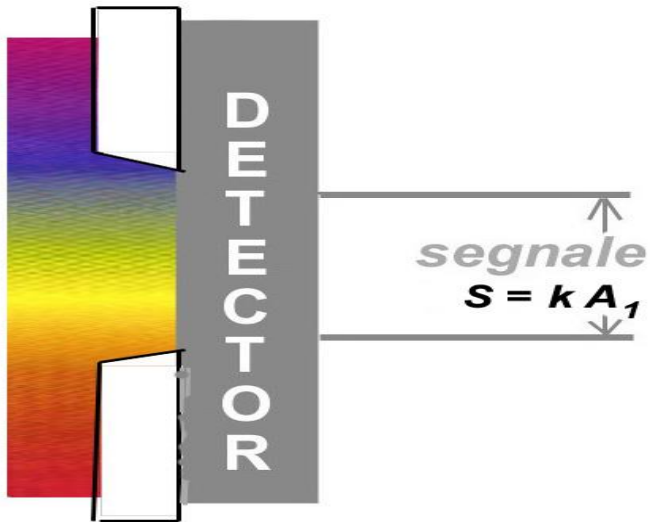
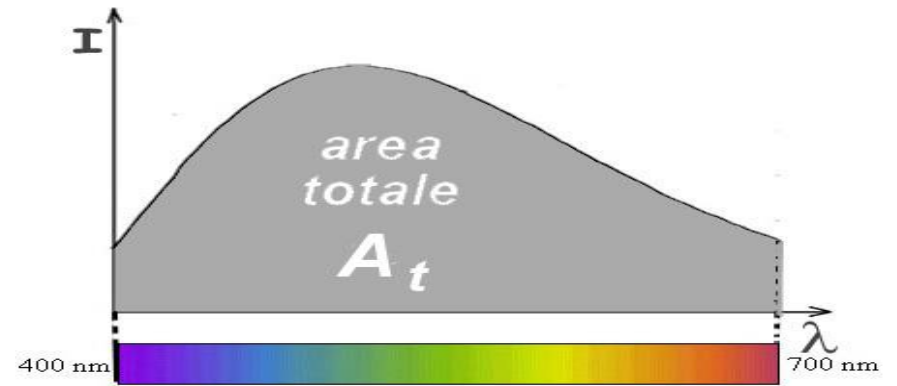
*La larghezza della fenditura determina la* **RISOLUZIONE**

*Restringendo la fenditura viene fortemente ridotta la potenza del  
SEGNALE che raggiunge il detector.*

*Poiché il NOISE (rumore di fondo) non varia →*

*buone risoluzioni comportano un RAPPORTO S/N piuttosto basso*

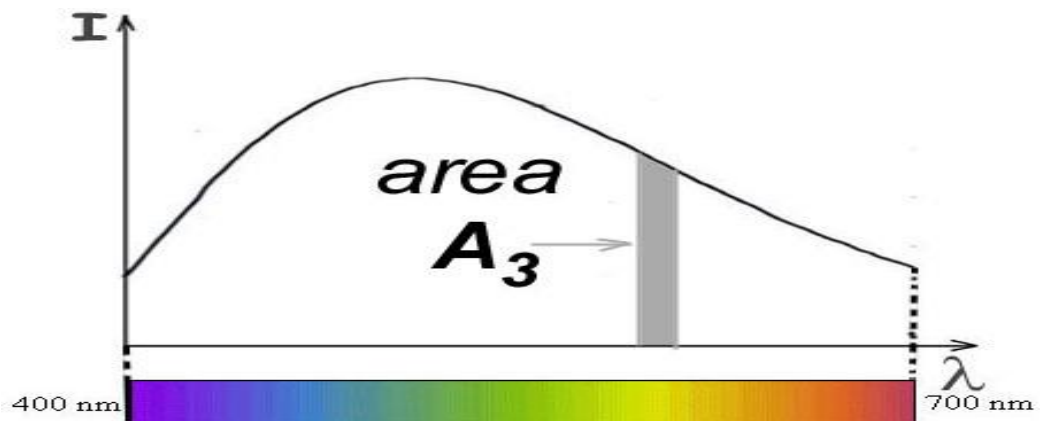
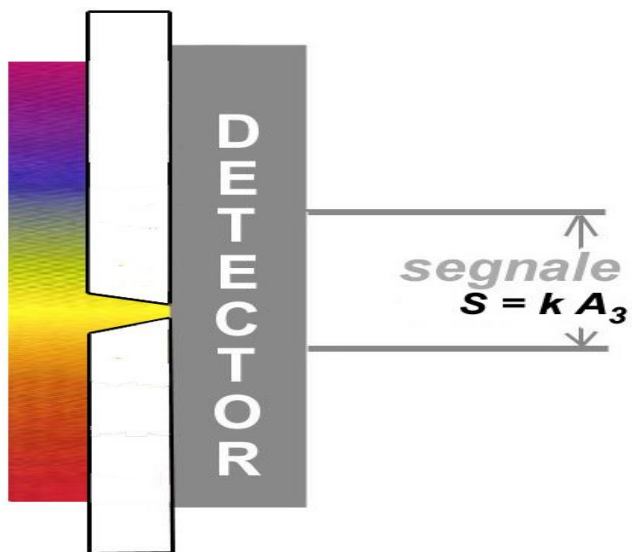
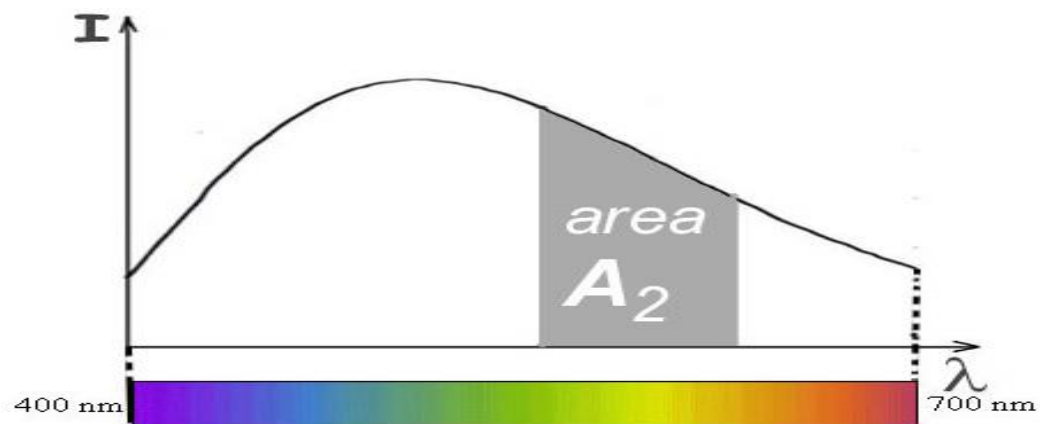
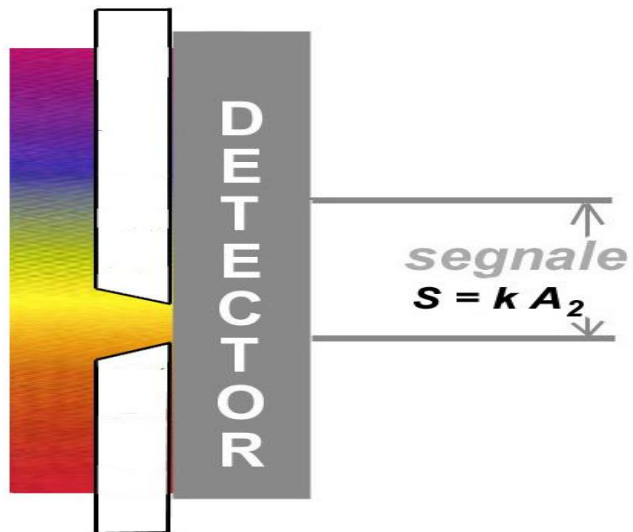




Per migliorare la risoluzione



ridurre l'apertura della fenditura



Stringere la fenditura migliora la risoluzione  
ma riduce fortemente il segnale

# SPETTROFOTOMETRIA A DISPERSIONE

Strumenti che lavorano in configurazione a doppio raggio: un dispositivo (chopper) ripartisce la radiazione continua emessa dalla sorgente in due fasci di uguale intensità.

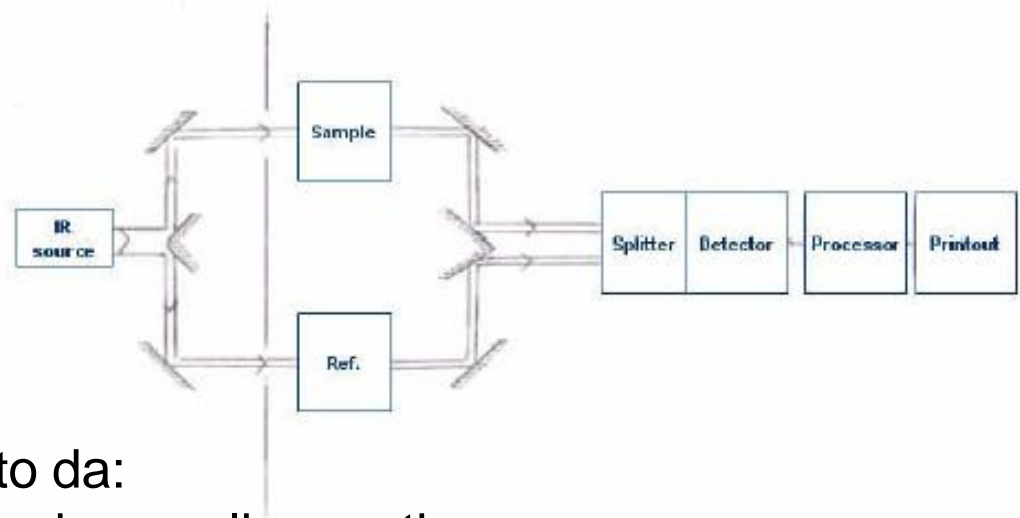
Uno dei fasci viene fatto passare attraverso il campione, l'altro serve come riferimento ed attraversa di solito l'aria e, nel caso di soluzioni, una cella contenente il solvente puro.

Il monocromatore (prisma o reticolo) scompone la radiazione risultante nelle sue componenti spettrali. Queste possono quindi essere analizzate, secondo le varie lunghezze d'onda, dal rilevatore, nel quale è registrata istante per istante la radiazione monocromatica (scansione).

Dopo amplificazione i segnali sono espressi sotto forma di spettro e in genere la registrazione di uno spettro richiede mediamente circa 10 minuti.

In questo strumento il monocromatore si trova a valle del comparto celle in quanto le radiazioni IR hanno energia basse, ed è quindi necessario sfruttarle al massimo per ottenere uno spettro.

Da notare che se usassimo una radiazione UV non scomposta la sua elevata energia causerebbe la decomposizione del campione.



## **MONOCROMATORE** Formato da:

- fenditura d'ingresso per la radiazione policromatica
- dispositivo di dispersione, che separa le componenti della radiazione policromatica
- dispositivo di focalizzazione (filtro) che preleva dall'insieme delle radiazioni disperse un sottile intervallo di lunghezze d'onda (banda)
- fenditura d'uscita

I movimenti del reticolo e del filtro consentono di far passare dalla fenditura di uscita, in successione, la sequenza ordinata di tutte le bande che nel loro insieme compongono la radiazione policromatica. Tale movimento realizza la cosiddetta scansione delle lunghezze d'onda

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

L'intera operazione viene effettuata in continuo per tutto l'intervallo spettrale!

**Gli STRUMENTI DISPERSIVI** *presentano alcuni svantaggi:*

*complessità del monocromatore → ogni componente (prismi, reticoli, fenditure, ecc.)  
provoca sensibili perdite di SEGNALE*

*Funzionamento → l'intensità di ogni elemento spettrale  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\nu$ ) deve essere misurata separatamente eliminando gran parte del segnale disponibile (tanto più quanto migliore è la risoluzione richiesta)*



## **TEMPI DI MISURA LUNGI e BASSO S/N**

*Il rapporto S/N può essere migliorato effettuando molteplici scansioni e sommando il risultato di tutte le misure.*

*Segnale e rumore seguono statistiche diverse*

**SEGNALE :**  $S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + \dots + S_i + \dots + S_n = n S$

**NOISE :** *fenomeno che dopo n misure media a →*

$$\sqrt{n} \times N$$

$$\frac{S}{N} \rightarrow \frac{nS}{\sqrt{n} N} = \sqrt{n} \frac{S}{N}$$

**quindi dopo n misure il rapporto S/N risulta migliorato di un fattore  $\sqrt{n}$**

# SPETTROFOTOMETRIA IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)

Il principio di base è rappresentato dalla possibilità di cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rilevatore, il che rende superflua la scomposizione 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 al dominio dei tempi***).

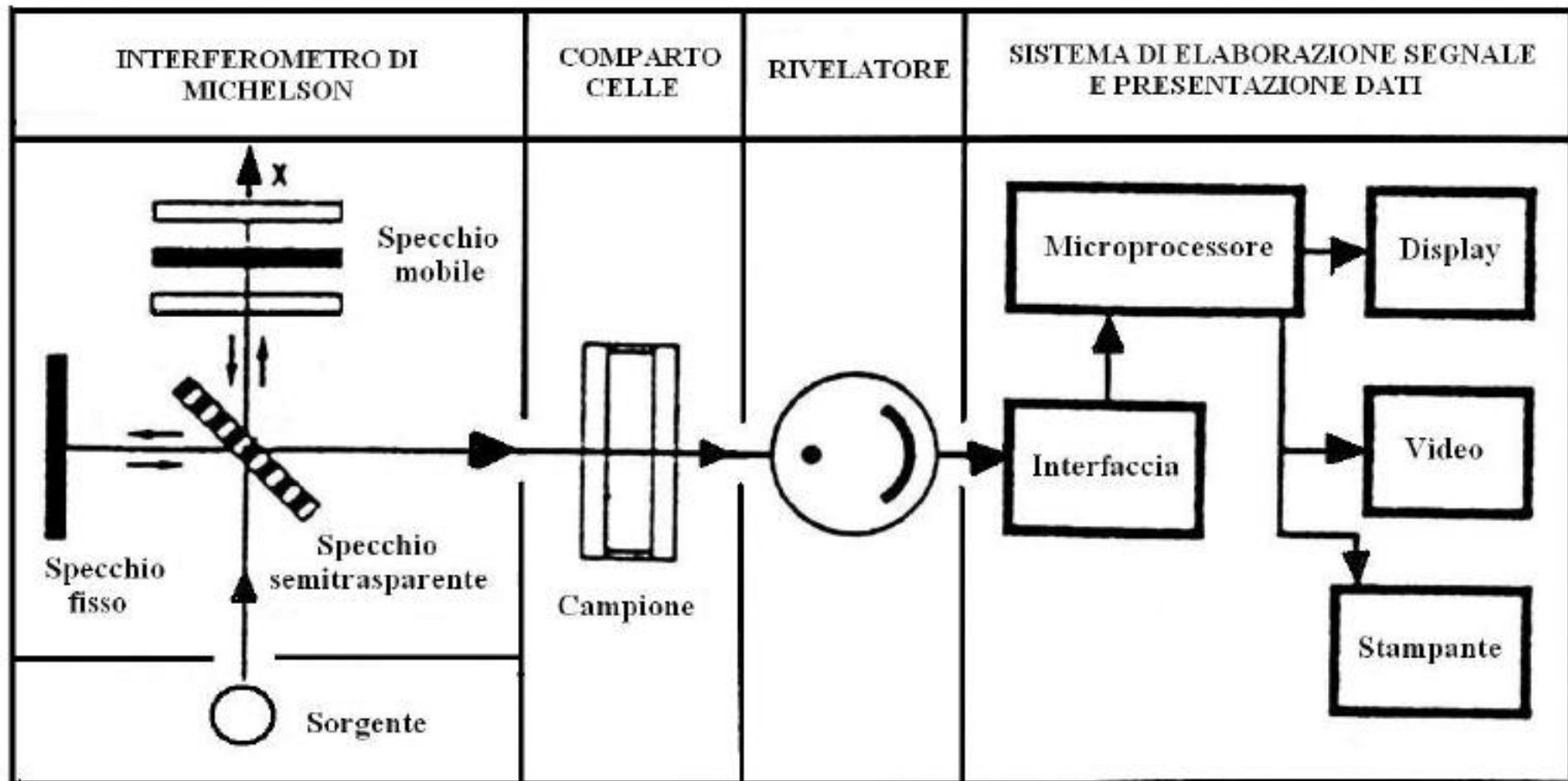
Contrariamente agli spettrofotometri tradizionali, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore, ma viene utilizzato ***l'interferometro di Michelson***, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame.

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

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

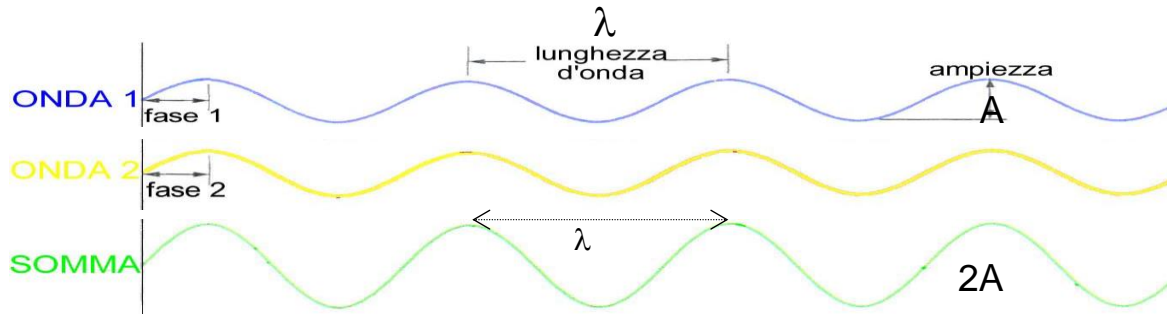
Una sorgente luminosa emette un raggio nel campo IR; tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente (***beamsplitter***) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso ed un 50% allo specchio mobile. I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale 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 sorgente danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (***interferogramma***) che contiene le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa. La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore, una volta che il raggio è arrivato al detector, mostra sullo schermo uno spettro, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda. Un requisito fondamentale dell'FT-IR è quello di ottenere un buon interferogramma, da cui dipende la precisione dello spettro ottenuto: lo specchio mobile deve avere velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento.



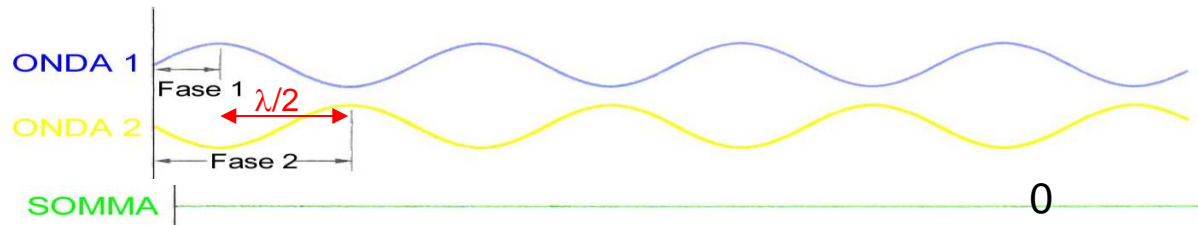


# INTERFERENZA tra onde e.m.



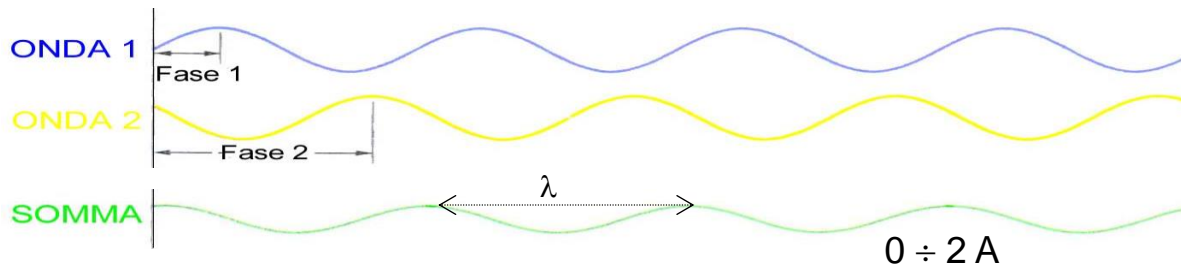
in fase  
 $\Delta f = n \lambda$

**COSTRUTTIVA**



opposizione di fase  
 $\Delta f = n \lambda/2$

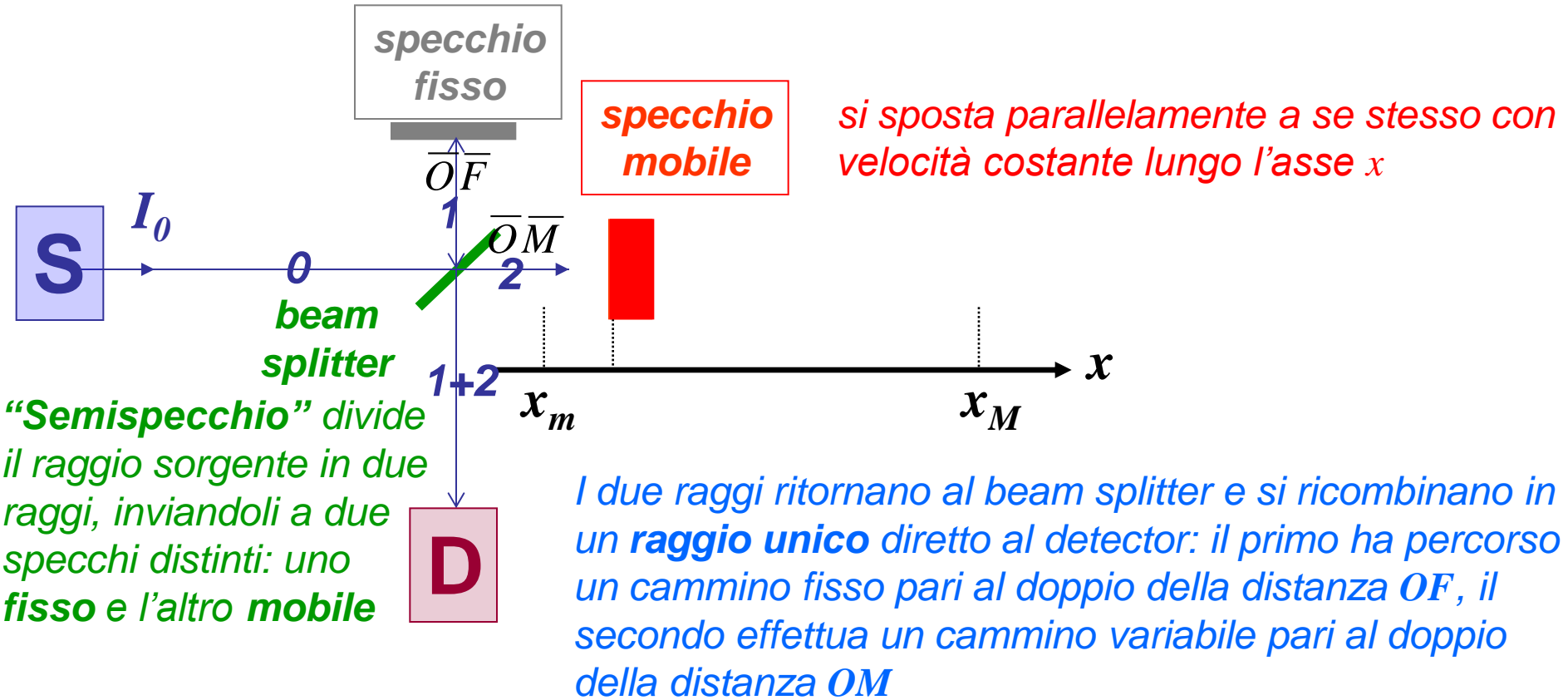
**DISTRUTTIVA**



sfasamento intermedio  
 $\Delta f = a \lambda$

**PARZIALE**

# INTERFEROMETRO (Michelson)



$$\delta = 2 (OM - OF)$$

è la **differenza di CAMMINO OTTICO** dei due raggi che genera fenomeni interferenziali determinati dalla posizione  $x$  dello specchio mobile

**Si registrano gli interferogrammi senza e con campione**

$$I_m(x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} P_0(\sigma)(1 + \cos 2\pi x\sigma)d\sigma$$

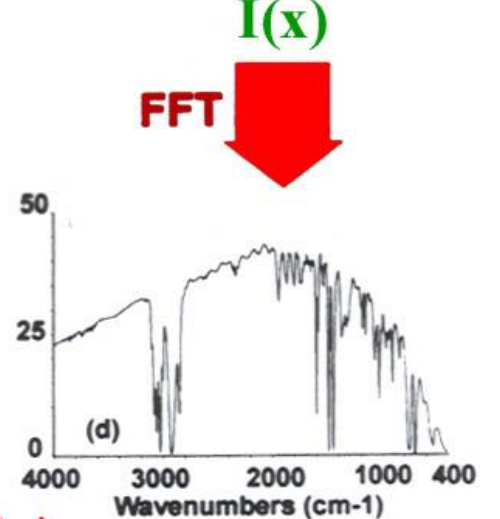
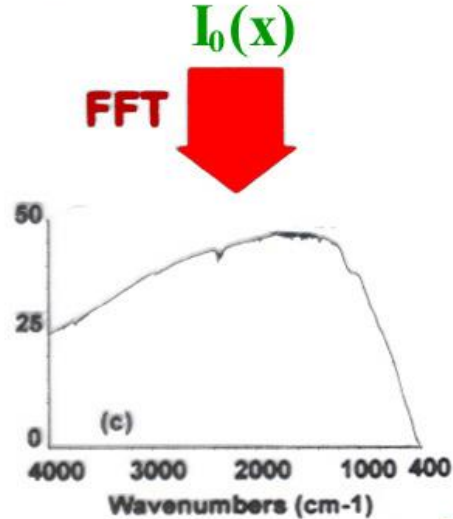
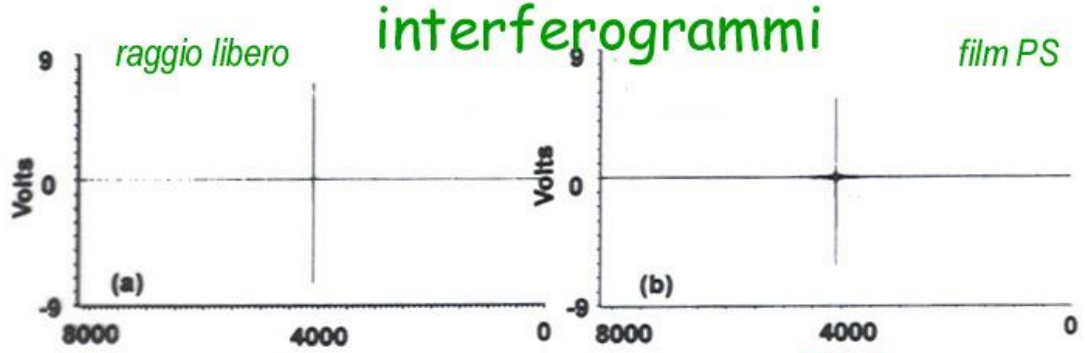


**Si calcolano i rispettivi spettri (trasformata di Fourier)**

$$P_0(\sigma) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} I_m(x)(1 + \cos 2\pi x\sigma)d\sigma$$

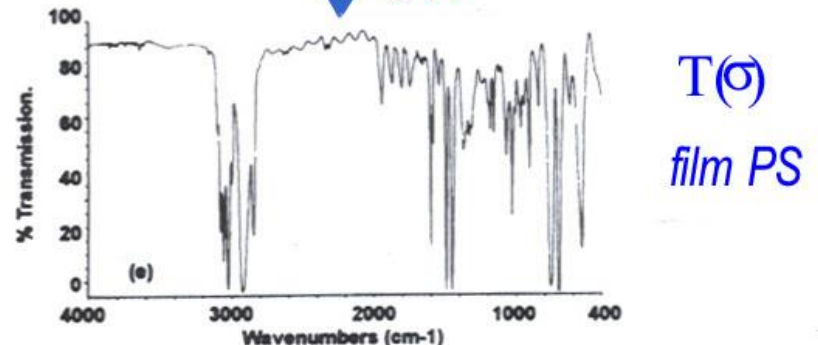


**Si calcola il rapporto dei due spettri per ottenere lo spettro relativo (trasmittanza, riflettanza, ecc.)**



$P_0(\sigma)$       spettri       $P(\sigma)$

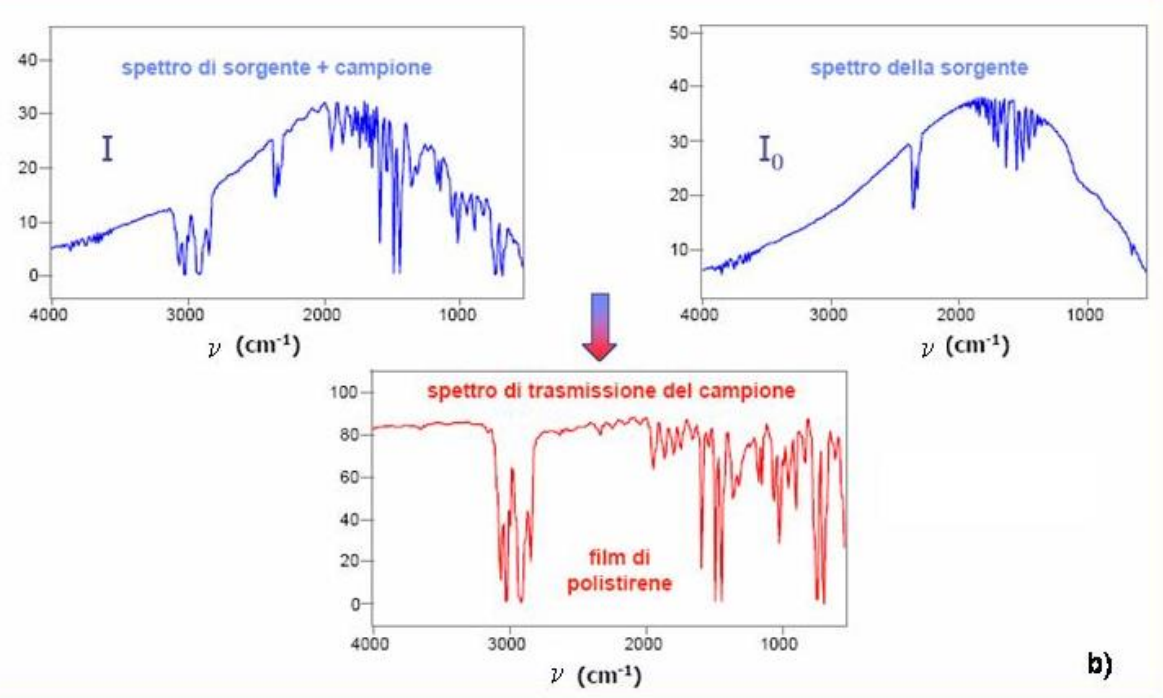
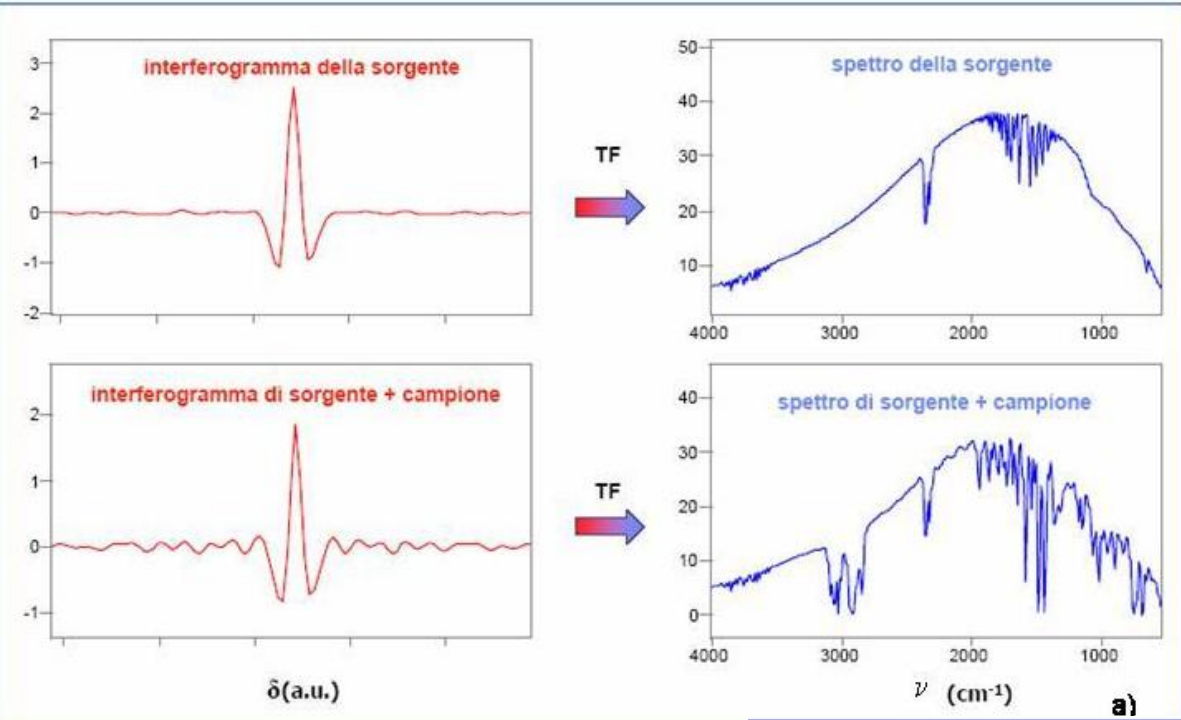
$$\frac{P(\sigma)}{P_0(\sigma)}$$



La spettroscopia FTIR offre alcuni vantaggi:

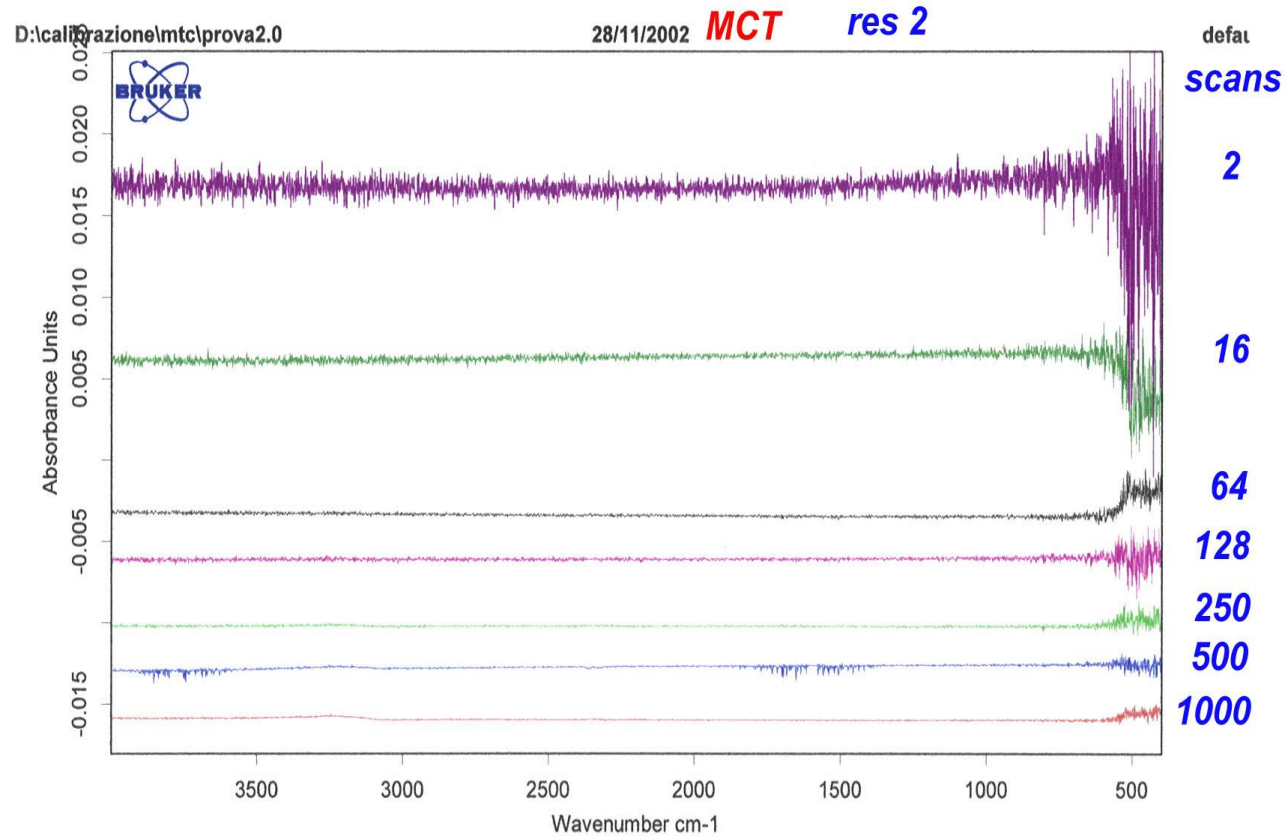
- 1) **Risparmio di tempo:** la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rilevatore, il tempo di misura si riduce a pochi secondi rispetto ai 10 minuti circa degli strumenti tradizionali
- 2) **Miglior rapporto segnale-rumore:** rispetto alla scansione, dove è registrata 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 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

La tecnica FT rende inutile la suddivisione delle radiazioni in un raggio di misura ed in uno di riferimento, operazione che è soggetta a disturbi; campione e riferimento sono supportati su una slitta, che li porta entrambi nel cammino ottico uno dopo l'altro (se si fa riferimento all'aria, si lascia semplicemente vuoto il relativo contenitore). Gli spettri sono raccolti e memorizzati separatamente ed infine lo spettro di riferimento (background) viene sottratto numericamente dello spettro del composto.



b)

# SPETTROMETRO FT - *rapporto SEGNALE / RUMORE*



## VANTAGGI

- fornisce per ciascun composto esaminato una complessa e caratteristica impronta digitale
- avendo a disposizione uno standard del composto, un controllo computerizzato dello strumento IR permette la perfetta sovrapposizione di tali impronte digitali

## LIMITI

- usata raramente nella tecnica quantitativa
- identifica solo impurezze grossolane

# TECNICHE DI CAMPIONAMENTO

*la scelta è strettamente legata alla natura del campione*

***il campione deve essere correttamente posizionato nel raggio***

**-TRASMISSIONE** → *spessore adeguato, natura della superficie, disomogeneità e scattering, copertura completa del raggio*

**Solidi** → *film: cast film, film da fuso;*

**Polveri** → *KBr pellet, macinazione ed omogeneità*

**Liquidi e Gas** → *celle, finestre*

**-RIFLESSIONE INTERNA (ATR)** → *scelta cristallo, (forma, angolo incidenza) →*

*profondità di penetrazione*

*Importanza contatto ottico all'interfaccia*

**-RIFLETTANZA DIFFUSA (DRIFT)** → *dipende da dimensioni particelle, omogeneità ed impacchettamento → polveri: misura diretta o matrice KBr*

**- FOTOACUSTICA**

## **PREPARAZIONE DI UN CAMPIONE**

Per registrare uno spettro IR è necessario collocare il campione lungo il percorso del raggio di analisi, ma i dispositivi per fare ciò sono ovviamente diversi a seconda che i campioni siano solidi, liquidi o gassosi.

### **Preparazione di un campione solido**

**Pastiglie di KBr:** il solido viene macinato e quindi aggiunto al KBr anidro 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.



## Preparazione di un campione liquido

La preparazione del campione dipende dal fatto che ci si debba riferire a liquidi puri o a soluzioni.

Nel caso di **liquidi puri**, una goccia di liquido si pone fra due lastre piane di NaCl (trasparente tra 4000 e 667  $\text{cm}^{-1}$ ) o KBr.

Nel caso di **soluzioni**, l' $\text{H}_2\text{O}$  non è un solvente adatto poiché potrebbe creare grossi problemi di corretta lettura dello spettro.

Gli alcoli, i chetoni (acetone), i solventi alogenati (cloroformio, diclorometano...) sono tutti solventi che provocano interferenze evidenti: nel caso degli alcoli oltre all'O-H avremo anche bande relative al C-H, nei chetoni abbiamo i C=O.

Il  $\text{C-Cl}_4$  potrebbe essere utilizzato (o al massimo il  $\text{CHCl}_3$ ), tuttavia avremo fra 700 - 800 (fascia relativa ai C-Cl) una forte interferenza determinata dal fatto di avere una maggiore quantità di solvente rispetto alle molecole di soluto.

In questi casi si effettuano due spettri: uno relativo al solvente e uno alla soluzione, poi si interfacciano i due spettri in modo tale che la maggior parte delle bande relative al solvente vengano sottratte allo spettro della soluzione.

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

Le finestre di un alogenuro alcalino (NaCl, KBr) necessitano di essere conservate in essiccatori perché non assorbano umidità.

La finestra o la pastiglia contenente il campione viene alloggiata nella cella smontabile.

# PROPRIETA' OTTICHE dei principali MATERIALI utilizzati nella regione dell'INFRAROSSO

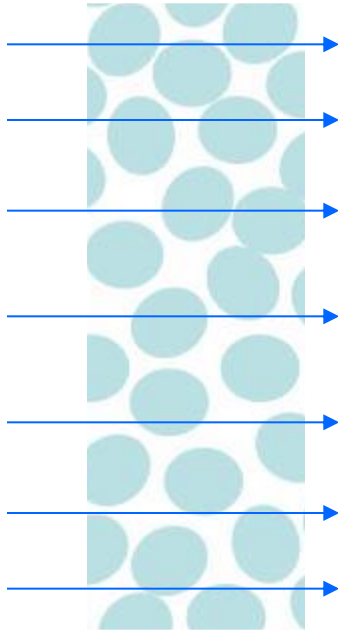
Material	Approx. useful transmission range*	Refractive index†	Max. useful temp °C, in air	Remarks
NaCl	40 000–600	1.49	400	Very common, lowest cost, window material. H <sub>2</sub> O soluble. Easily cleaved.
AgCl	25 000–400	1.98	200	H <sub>2</sub> O insoluble. Darkens on standing in light. Cold flows easily.
KBr	40 000–400	1.53	300	Common, low cost window material. Hygroscopic. Easily cleaved.
CsI	33 000–200	1.74	200	Easily scratched, soft. Very hygroscopic.
BaF <sub>2</sub>	60 000–800	1.42	500	H <sub>2</sub> O insoluble, does not fog. Easily cracked by mechanical shock.
CaF <sub>2</sub>	75 000–900	1.40 @ 2000 cm <sup>-1</sup>	900	H <sub>2</sub> O insoluble. Withstands high pressures.
KRS-5	20 000–250		200	Good ATR material, but cold flows/deforms under pressure. Toxic.
ZnSe	20 000–500	2.41	300	Irtran-4™. Good, common ATR material. Easily cracked.
ZnS	50 000–750	2.2	300	Irtran-2™. Hard. Good thermal properties.
Ge	5500–600	4	270	Good ATR material. Brittle.
Si	8300–1600	3.42	300	Good for far-IR region.
	400–35			
AMTIR‡	11 000–600	2.5	300	Brittle.
Sapphire (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	50 000–1600	1.74	1700	Very hard. Inert.
Diamond, Type II	4500–2500 1600–35	2.4		Very hard. Inert.

\* Cut-off (lowest useful wavenumber) will depend somewhat on window thickness. The values here are what might be expected for a window of a thickness of between about 2 and 5 mm.

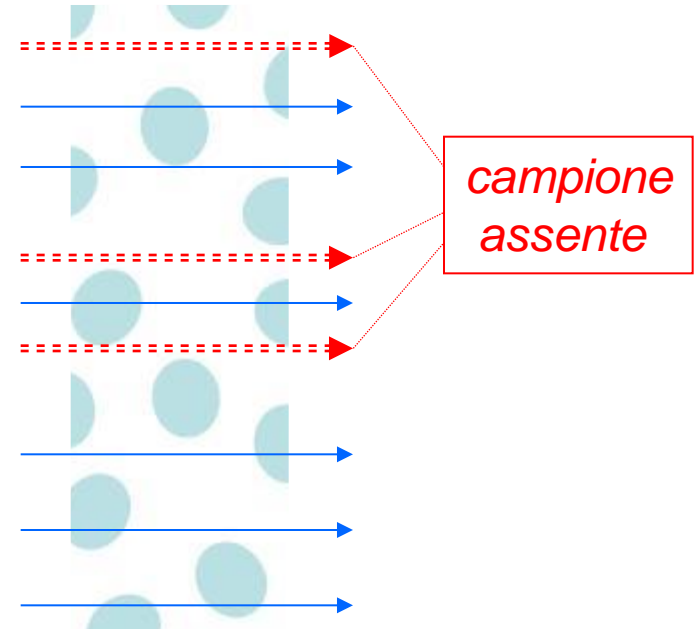
† The values given here are approximate and will vary with wavenumber, for example, the refractive index of KBr at 22°C will vary from about 1.537 at 4000 cm<sup>-1</sup> to about 1.463 at 400 cm<sup>-1</sup>. Except where stated, the values are for ~1000 cm<sup>-1</sup>, at about 25°C.

‡ AMTIR™, Amorphous Material for Transmitting Infrared Radiation, Amorphous Materials Inc., Texas, USA. AMTIRs are chalcogenide glasses based on Group IV, V, and VI elements of differing stoichiometries, e.g. AMTIR-1 is Ge<sub>33</sub>As<sub>12</sub>Se<sub>55</sub>.

## CONCENTRAZIONE delle particelle e qualità degli spettri in TRASMISSIONE

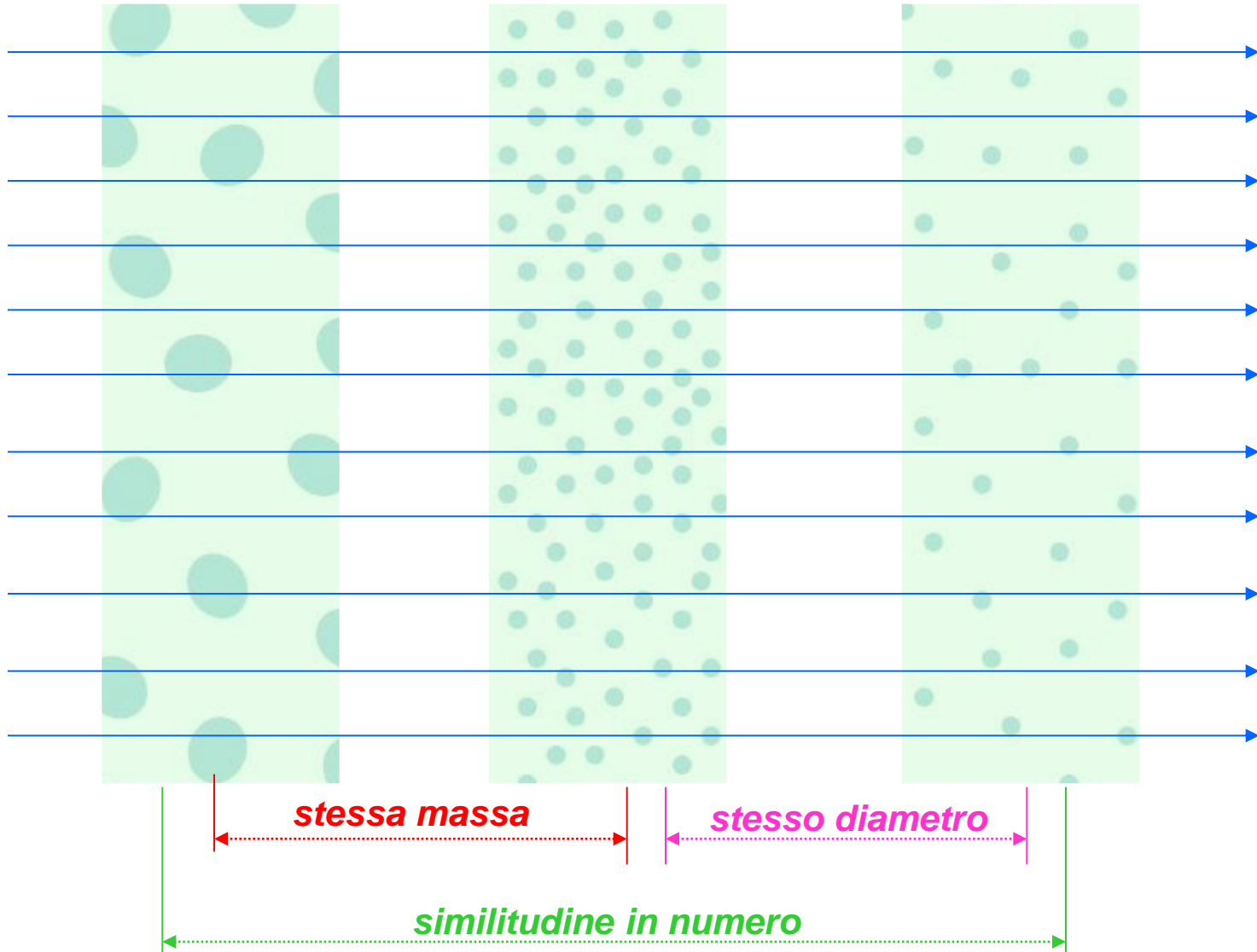


*ogni raggio incontra  
mediamente il campione*

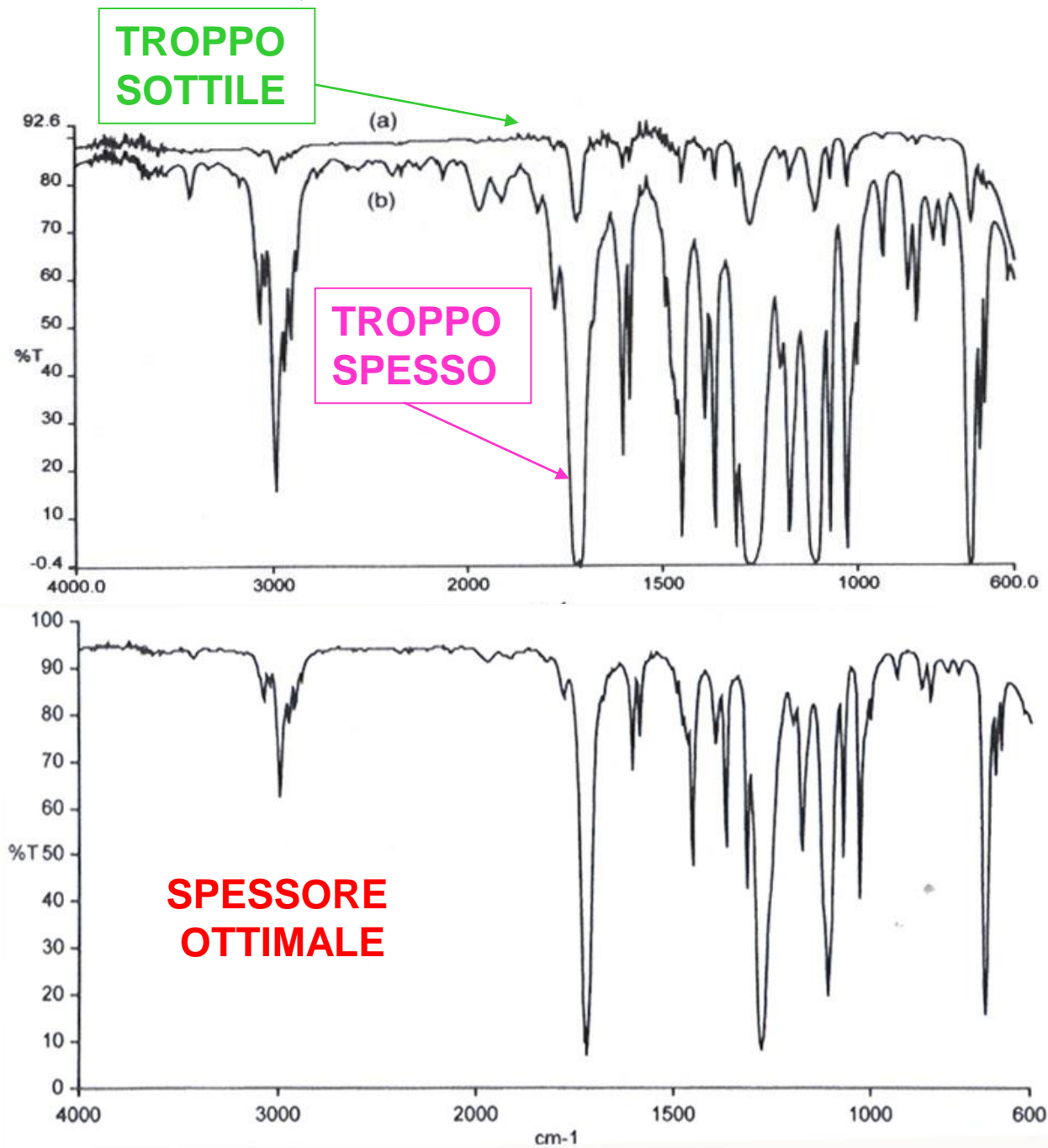
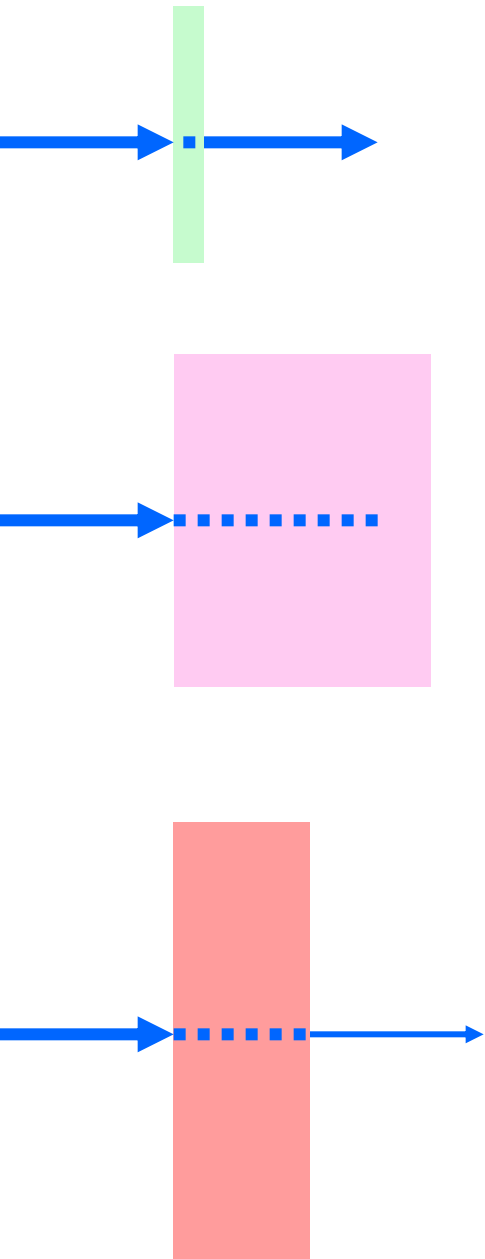


*campione  
assente*

# CONCENTRAZIONE e DIMENSIONE delle particelle effetti sulla qualità degli spettri in TRASMISSIONE



# SPESSORE del CAMPIONE e qualità spettri in TRASMISSIONE



misure in TRASMISSIONE

Accessori per la preparazione di pastiglie di alogenuro alcalino

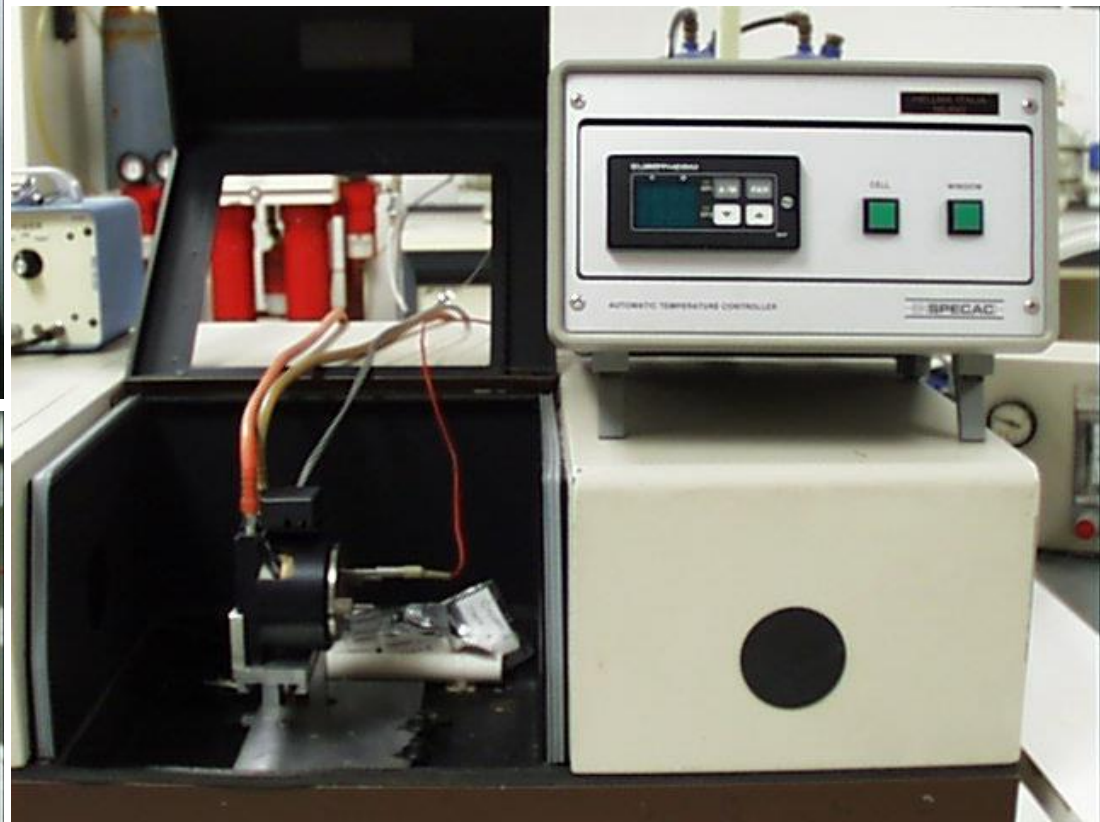
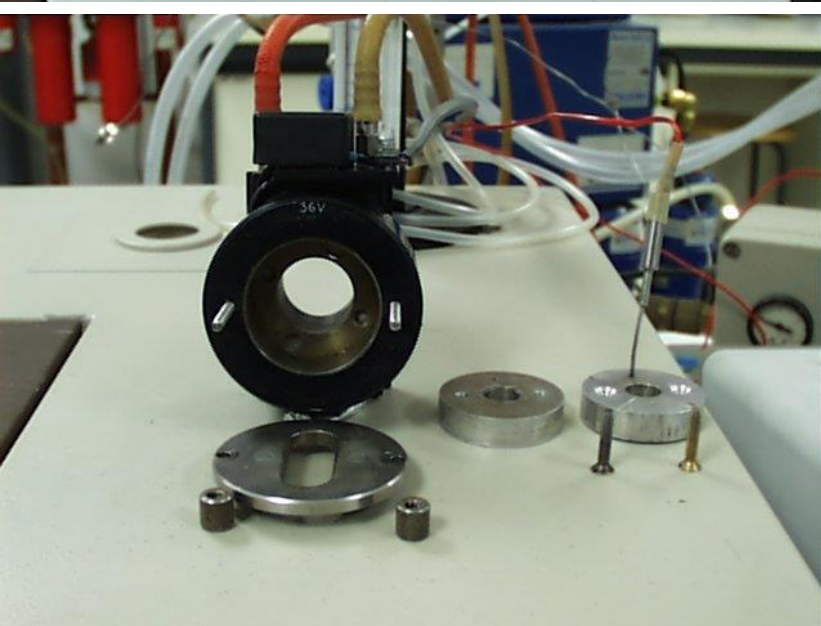
- MORTAIO AGATA
- MULINO A PALLE
- STAMPO
- POMPA da VUOTO
- PRESSA



Stampi

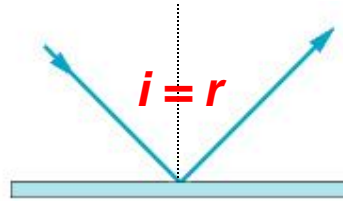


# Cella riscaldabile per misure in TRASMISSIONE



# RIFLESSIONE

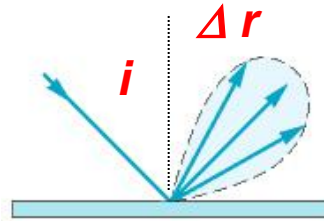
SPECULARE →



segue **legge Fresnel**

**superfici lisce**

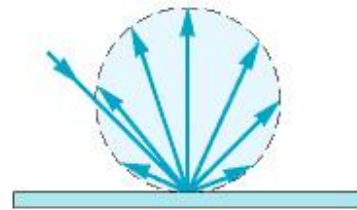
"SPREAD"  
(dispersa) →



**dispersione angolo riflessione**

**superficie irregolare**

DIFFUSA →

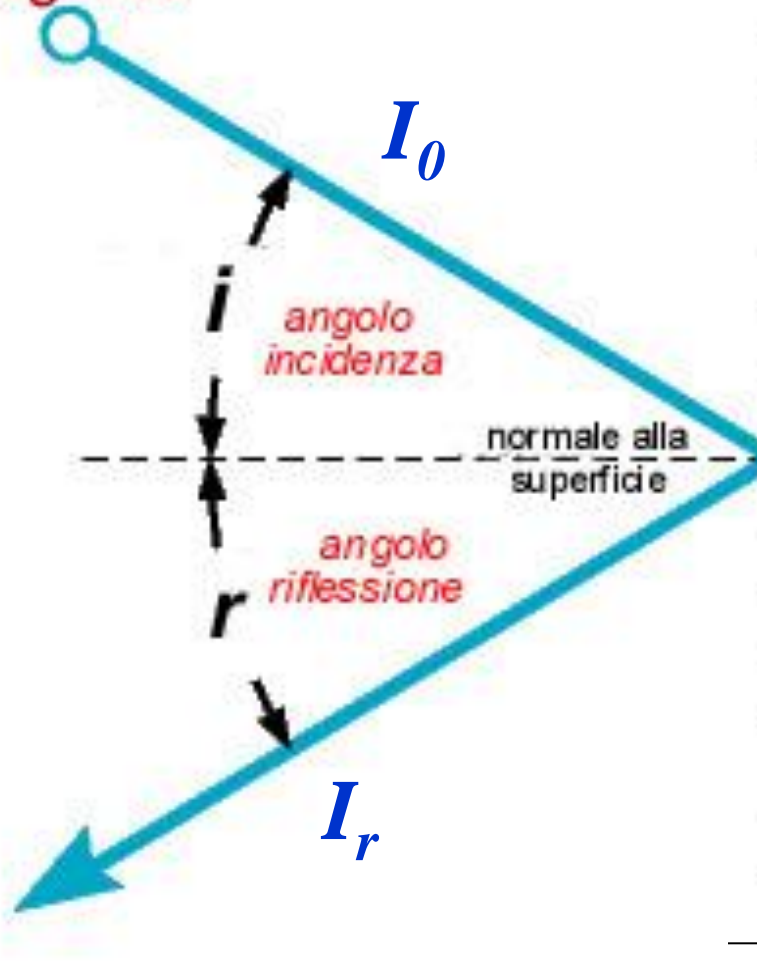


**polveri** *dipende sia da  $\lambda$   
che da dimensioni  
e forma particelle*

***spesso la radiazione riflessa da un materiale e'  
una combinazione dei diversi tipi di riflessione***



sorgente



$I_r$  è prossima ad  $I_0$  per metalli ed inferiore ad  $1/10$  di  $I_0$  per un isolante.

Uno spessore limitato ( $d$ ) del mezzo al di sotto della superficie interagisce con la radiazione

La radiazione riflessa contiene quindi informazioni sulla natura del mezzo (del solo strato interagente)

$d$

Legge  
FRESNEL



$$i = r$$

RIFLESSIONE  
speculare

**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. Vengono impiegati apparecchi il cui funzionamento è basato sul fenomeno della riflessione: **analisi in riflettanza**.

Le tecniche a nostra disposizione sono diverse:

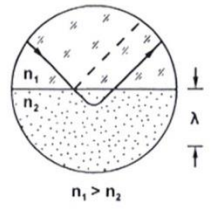
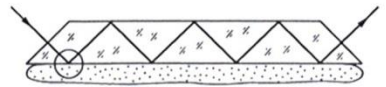
### **ANALISI IN RIFLETTANZA TOTALE ATTENUATA (ATR) o RIFLESSIONE INTERNA MULTIPLA**

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. 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 di intensità del raggio è sufficiente per essere rilevata dallo spettrofotometro, dando ***uno spettro IR in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)***.

L'intensità  $I$  della radiazione uscente dipende dalla natura del campione e dal numero di riflessioni, e queste ultime diminuiscono con l'aumentare dell'angolo di incidenza  $\alpha$ .

# CRISTALLI per RIFLESSIONE INTERNA - ATR



*Cristalli per riflessione singola*

(a)



(b)

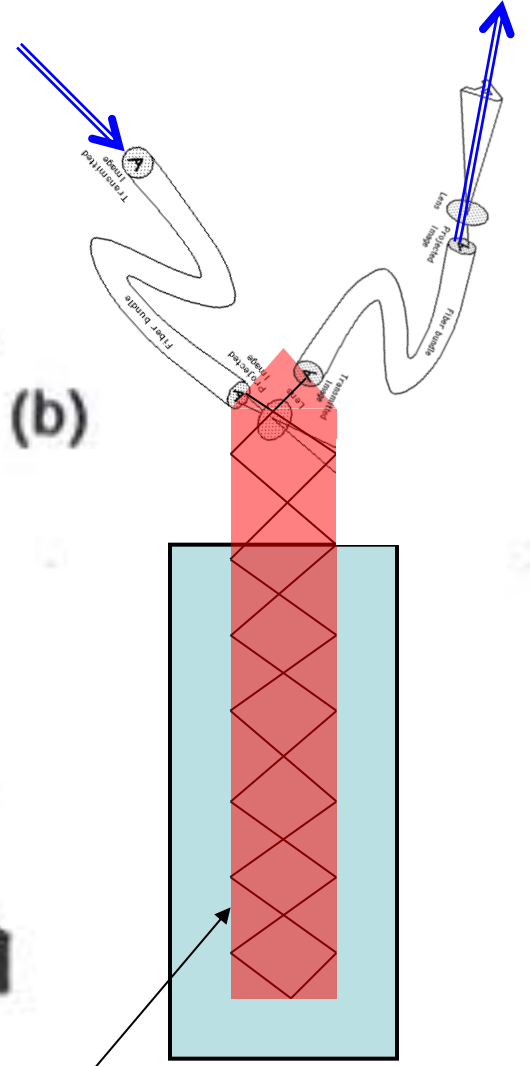
**campione**

(c)



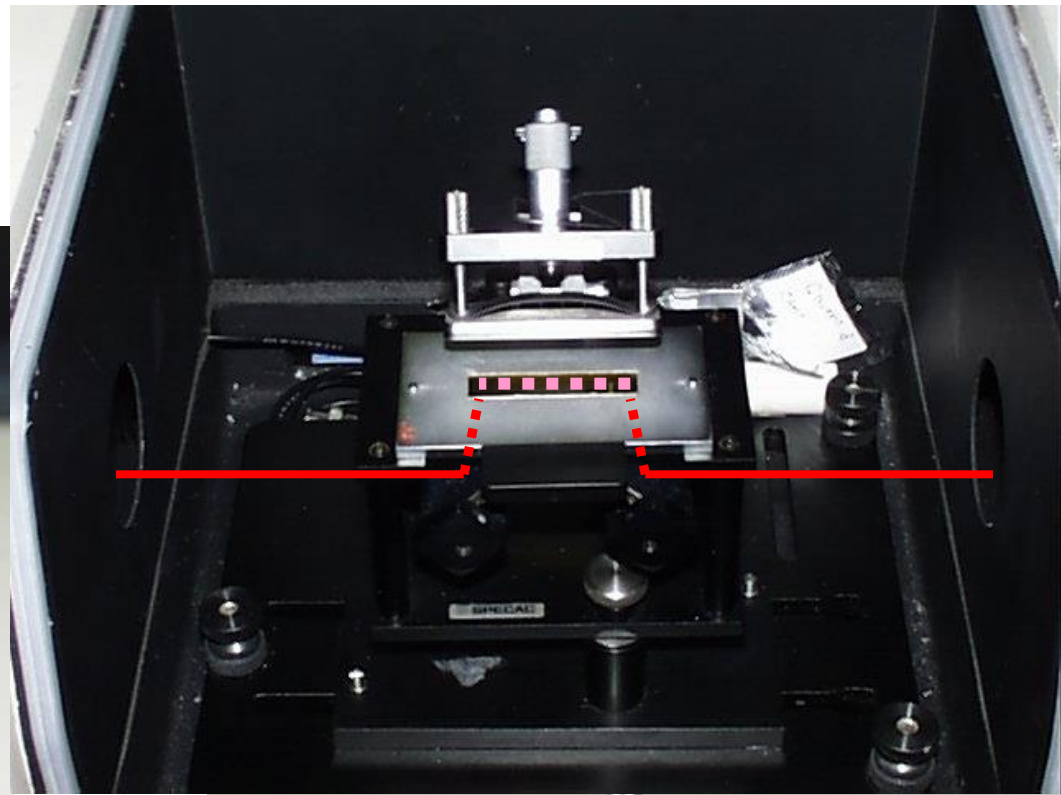
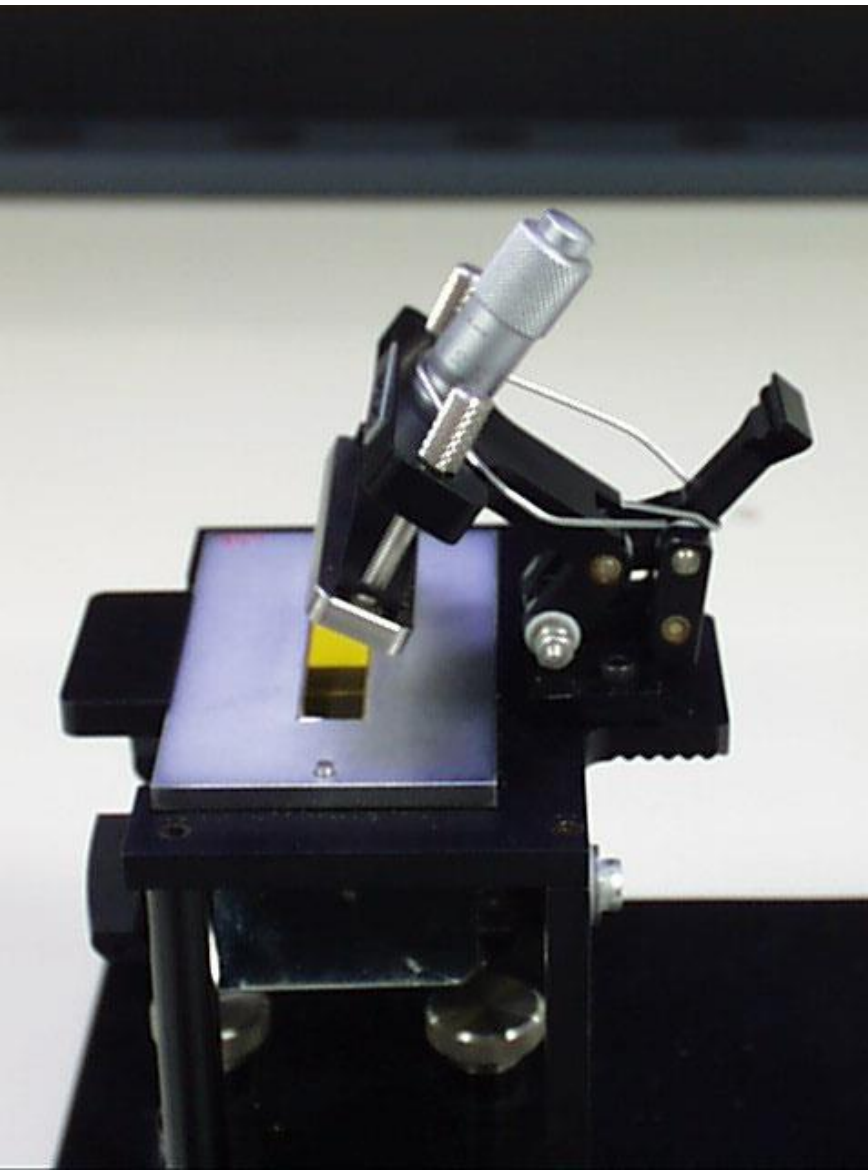
**campione**

*Cristalli per riflessione multipla*



# RIFLESSIONE INTERNA

*Cristallo ZnSe 45°  
per riflessione multipla (solidi)*



# RIFLETTANZA DIFFUSA (DRIFT)

→ **POLVERI** e **FIBRE**: è strettamente legata a dimensioni delle particelle, omogeneità ed impacchettamento

- **misura diretta** usando come riferimento uno specchio

-- **misura** diretta *in matrice di KBr* usando come riferimento polvere di KBr

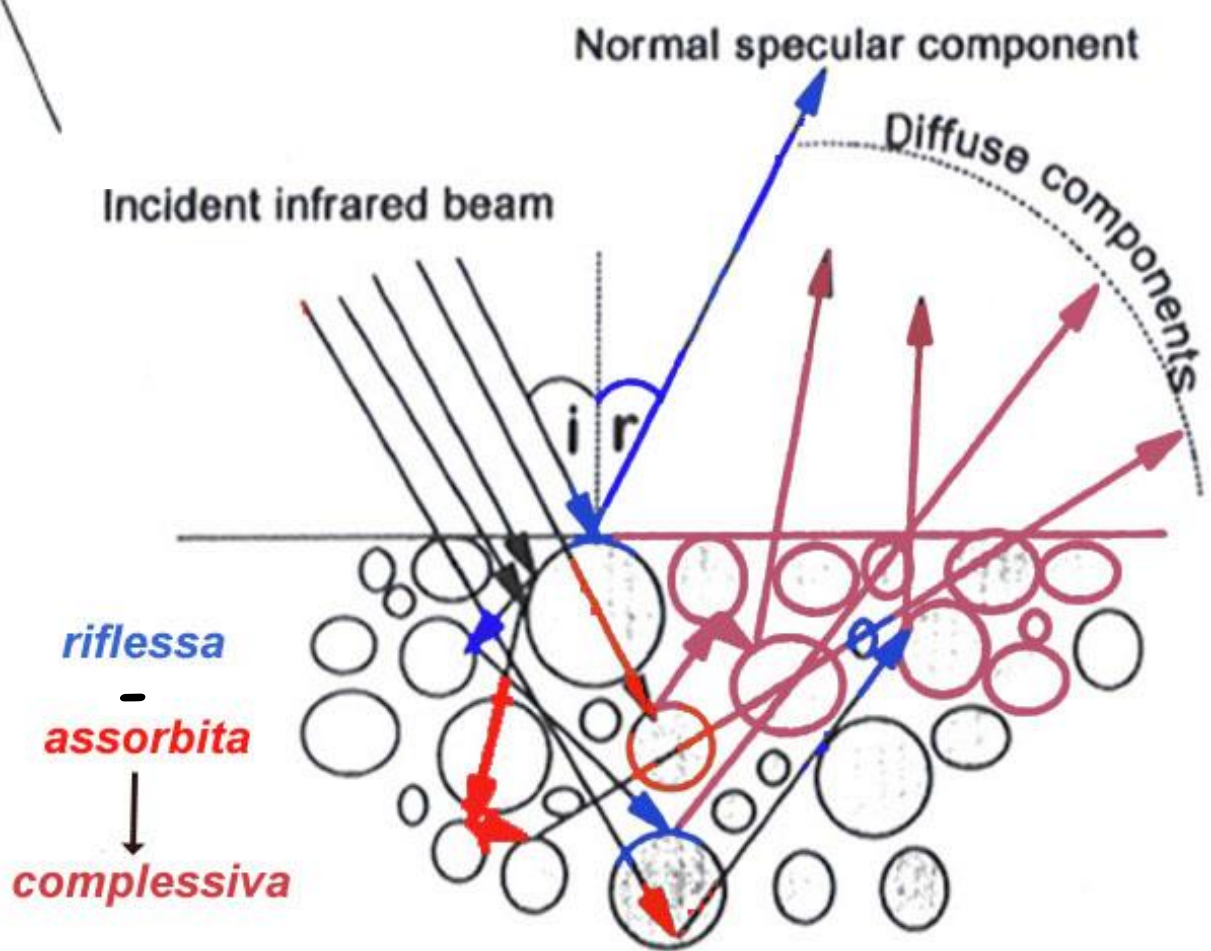
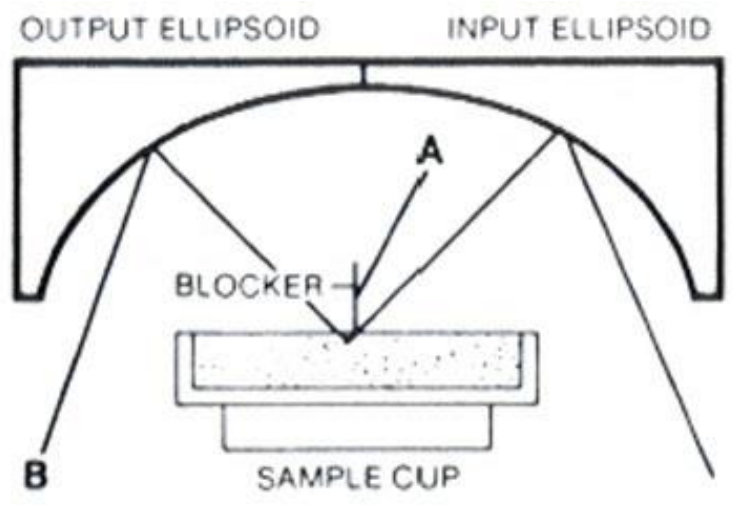
## **ANALISI IN RIFLETTANZA DIFFUSA (DRIFT)**

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 assorbito.

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

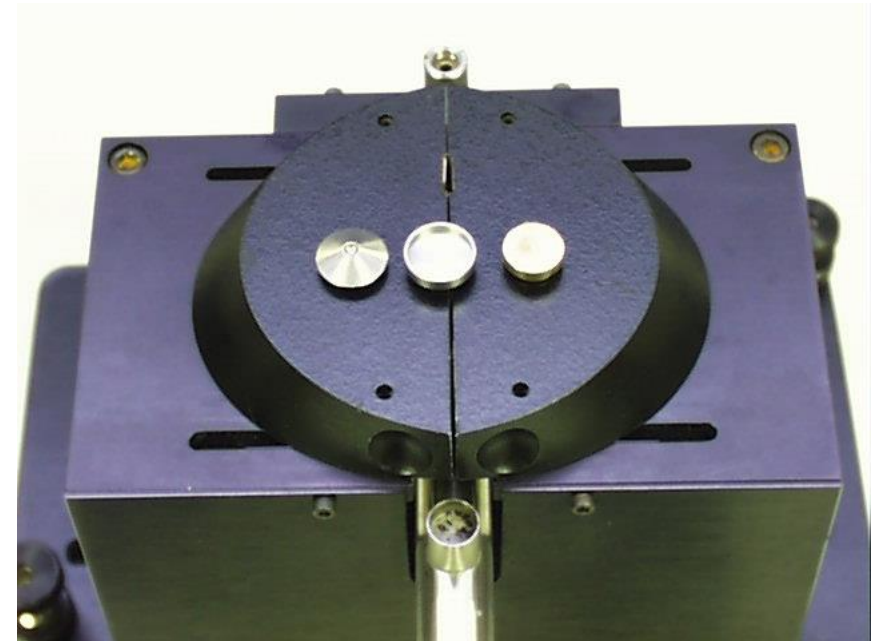
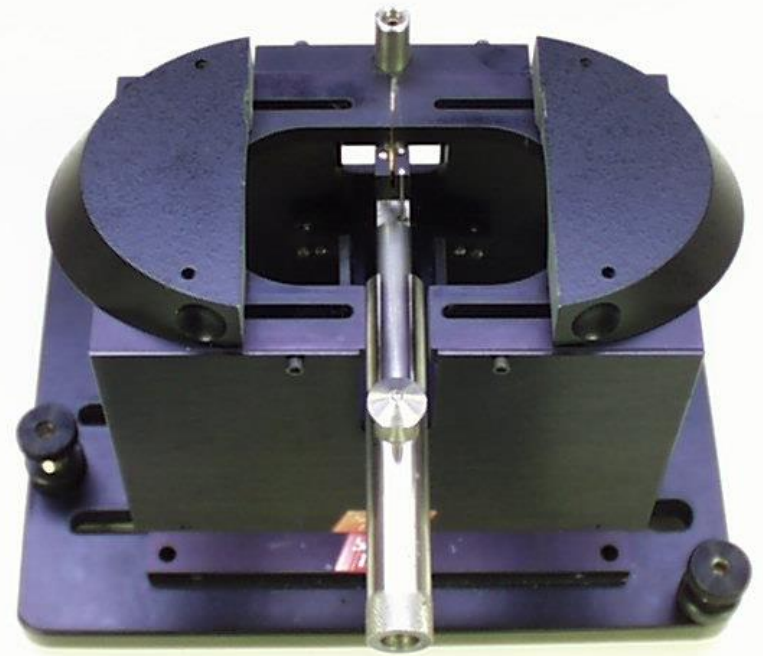
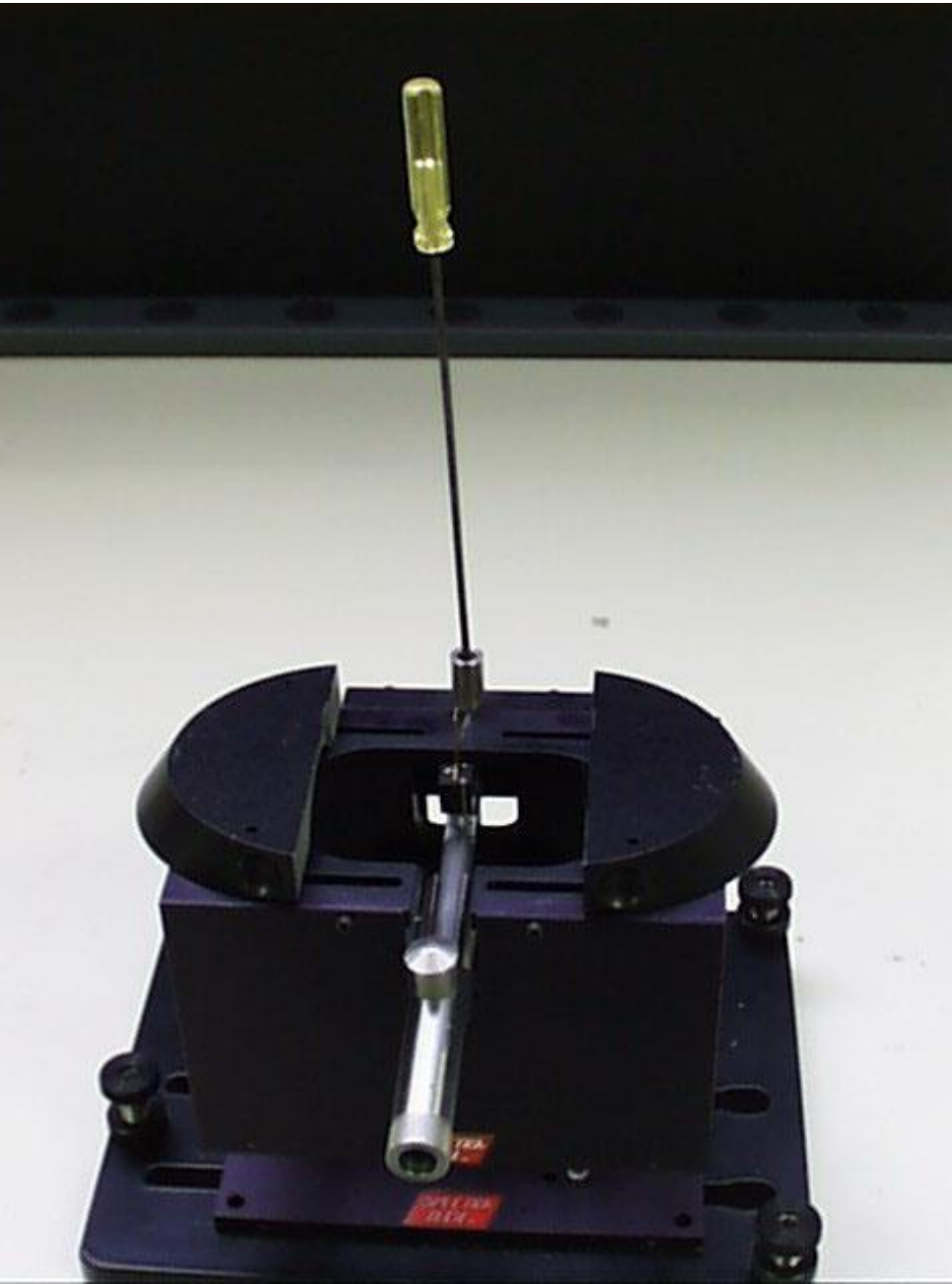
$$(\% R) = (I \text{ rad incidente} / I \text{ rad diffusa e riflessa}) \cdot 100$$

# RIFLETTANZA DIFFUSA (DRIFT)



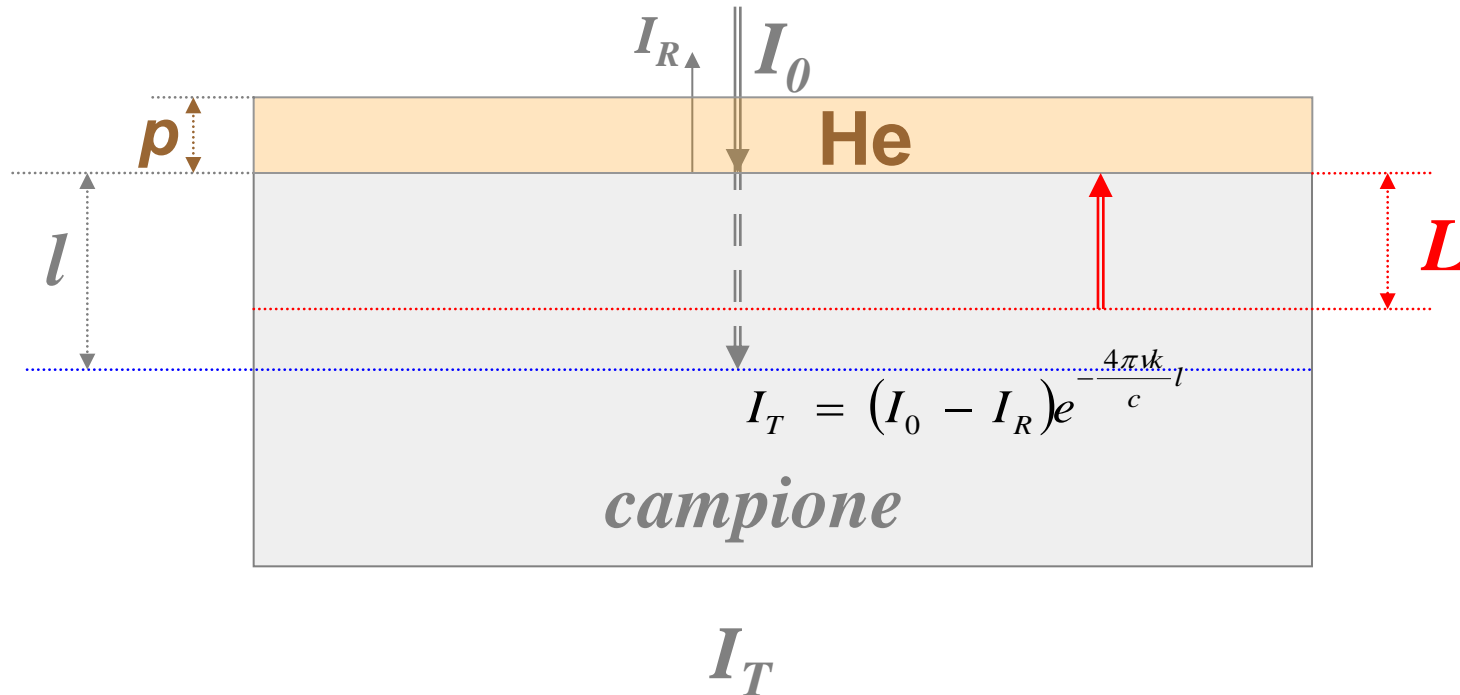


# RIFLETTANZA DIFFUSA



# FTIR-PAS - Spettroscopia FOTOACUSTICA

- la radiazione incidente proviene dall'interferometro → ogni frequenza cade sul campione con una cadenza temporale determinata dalla velocità dello specchio mobile
- la radiazione con frequenza corrispondente a transizioni permesse del campione viene assorbita e degradata in calore
- vengono generate onde termiche che si propagano in tutto il campione con velocità determinata dalle proprietà termiche del mezzo
- l'onda termica raggiunge la superficie del campione dove scambia rapidamente energia con il gas di riempimento (He) che si espande
- uno strato di gas di spessore  $p$  si espande e contrae con legge regolata dalla  $v$  (pistone) generando una **ONDA ACUSTICA** che viene rivelata da un microfono





# FTIR-PAS - Spettroscopia FOTOACUSTICA

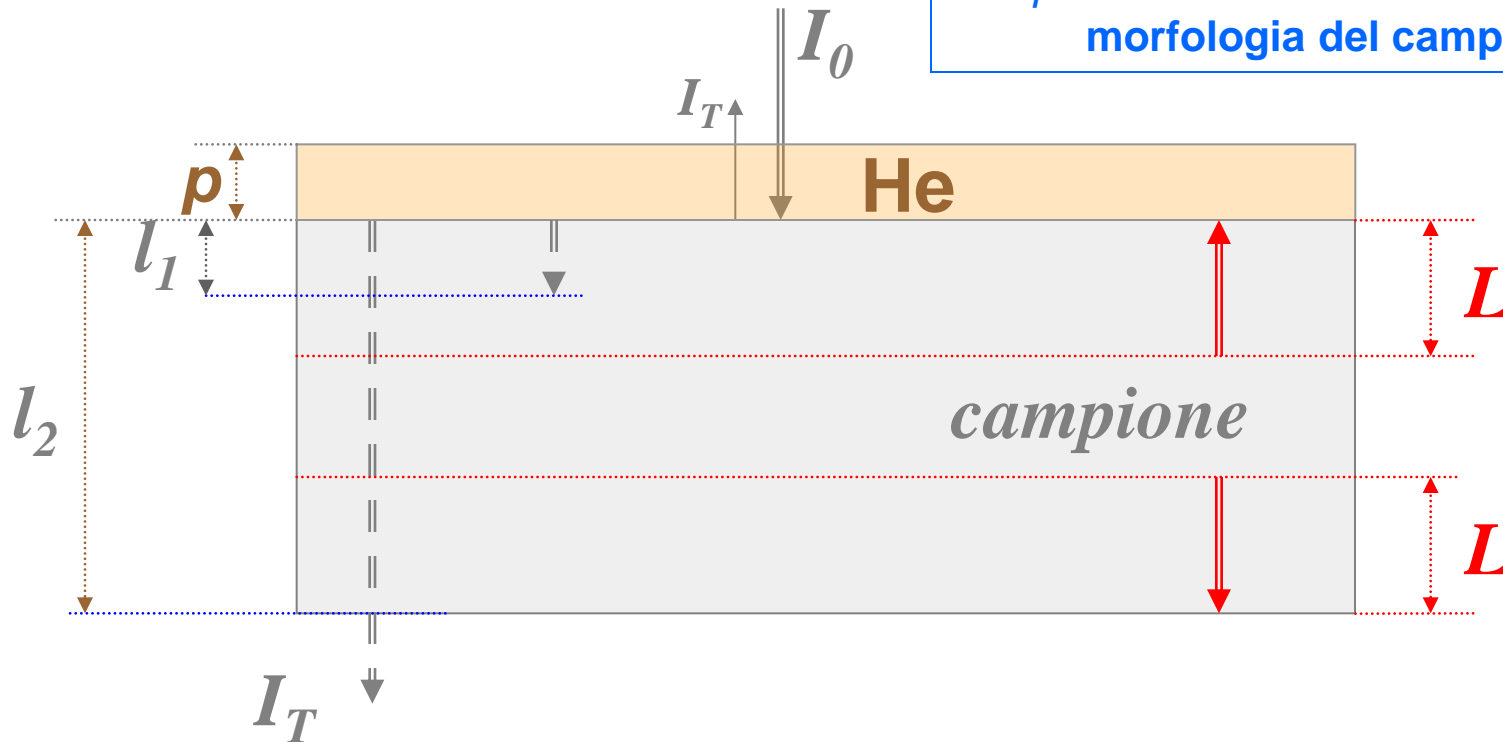
La trattazione quantitativa del fenomeno è piuttosto complicata in quanto dipende sia dalle proprietà ottiche che da quelle termiche del campione

I modelli matematici sono quindi abbastanza complessi e comportano l'introduzione di vari parametri.

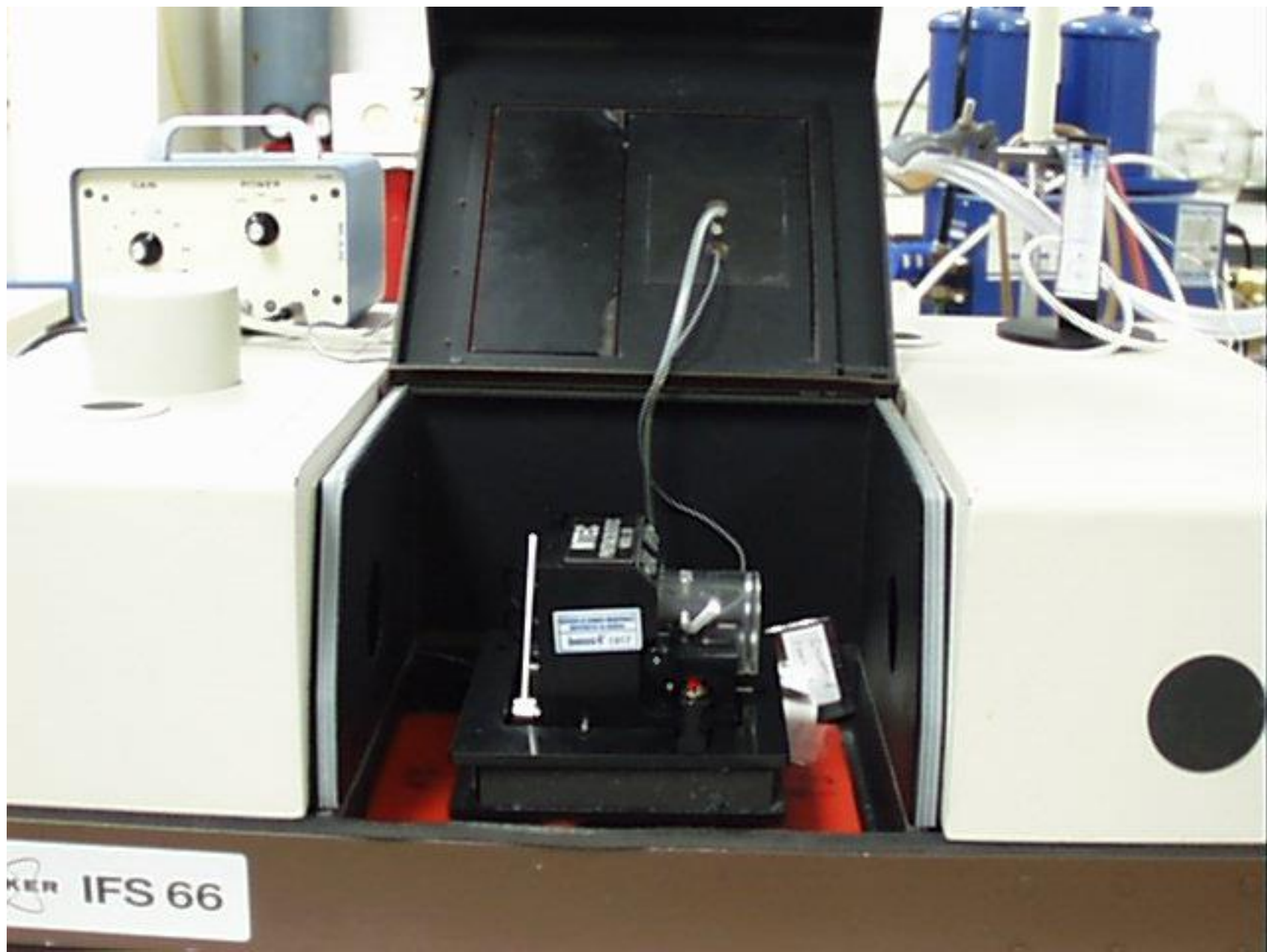
Molto schematicamente si può assumere un modello semplificato che tiene conto di due parametri:

- **Spessore di decadimento ottico**  $\rightarrow l$   $\rightarrow$  (materiali otticamente : opachi o trasparenti)
  - **Spessore di decadimento termico**  $\rightarrow L$   $\rightarrow$  (materiali termicamente : opachi o trasparenti)
- e della loro relazione con lo spessore del campione

Lo spettro è fortemente influenzato dalla morfologia del campione



**FTIR-PAS - Spettroscopia FOTOACUSTICA**  
*CELLA MTEC 200 e spettrometro Bruker IFS 66*



# FTIR-PAS - Spettroscopia FOTOACUSTICA - CELLA MTEC 200

