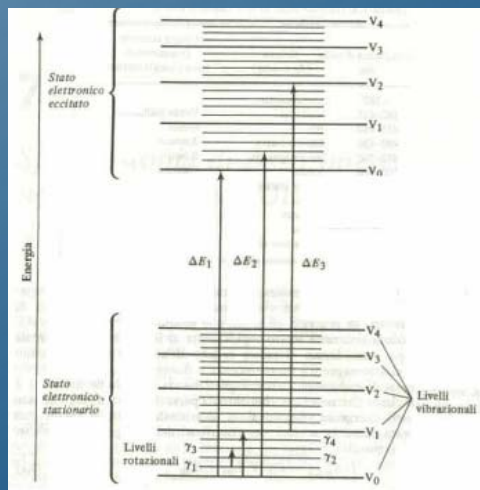


Spettroscopia IR

radiazione	f (Hz)	energia (eV)	fenomeno	λ / dim. tipica
X	$10^{18} \div 10^{20}$	$10^3 \div 10^5$	livelli interni atomici	nm $\div$ Å
UV - visibile	$10^{14} \div 10^{16}$	0.1 $\div$ 10	legami chimici	300 $\div$ 800 nm
infrarosso	$10^{11} \div 10^{13}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	vibrazioni	$10^3 \div 10^6$ nm



A causa delle basse energie coinvolte non si osservano assorbimenti di energia nella banda del visibile o dell'UV, quindi si osservano solo transizioni tra gli stati vibrazionali e rotazionali (presenti attorno allo stato elettronico fondamentale) delle molecole.

Gli stati rotazionali si osservano prevalentemente quando la molecola si trova in fase gassosa, non quando si trova in fase liquida o in solvente.

La differenza di energia tra uno stato vibrazionale ed il successivo è superiore a quella tra due stati rotazionali adiacenti

Spettroscopia IR

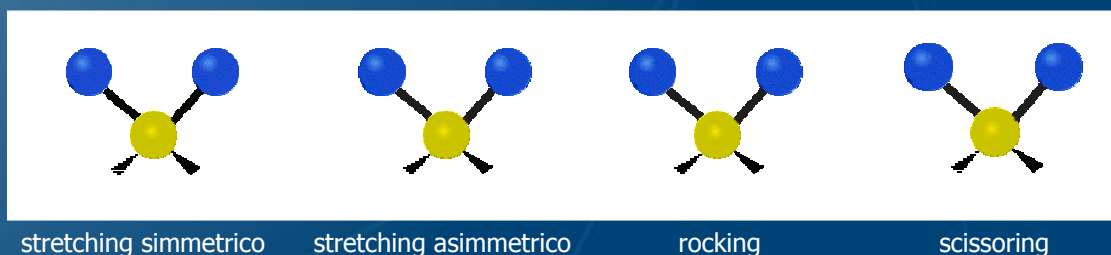
Stati vibrazionali

Schematizzando una molecola biatomica come un sistema formato da due masse collegate da una molla avente una costante elastica k , il sistema tende ad oscillare spontaneamente con una frequenza caratteristica che dipende dalla massa delle molecole e dalla forza del legame.

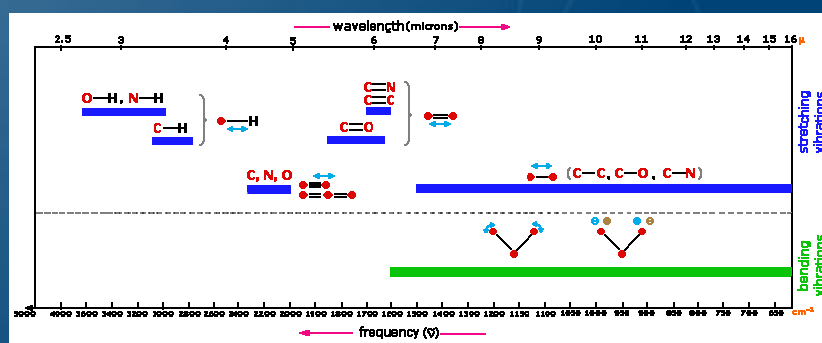
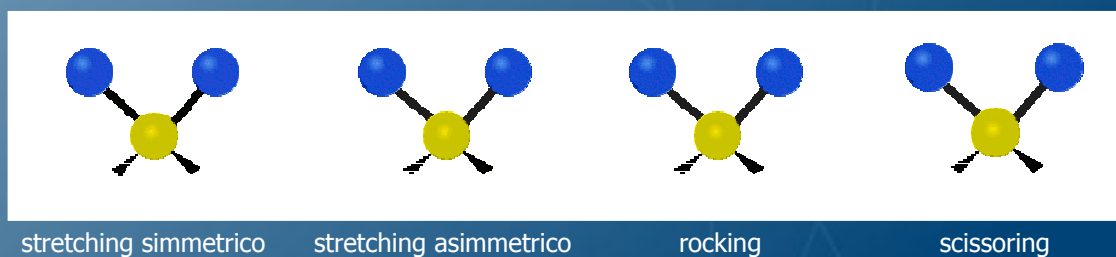


L'onda EM interagisce con la molecola grazie alla presenza del campo elettrico. Quindi, se una molecola non è polare il campo elettrico non riesce a cederle energia e a modificare il suo stato vibrazionale; di conseguenza non si osserva alcun assorbimento IR.

Se si considerano molecole triatomiche simmetriche, l'assenza di un momento di dipolo netto impedisce l'interazione con la radiazione EM e quindi l'assorbimento nella banda IR



Spettroscopia nell'infrarosso



Spettroscopia IR

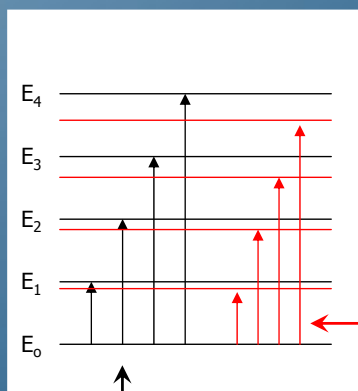


Se la schematizzazione fosse valida, le energie dei livelli vibrazionali sarebbero espresse da questa relazione:

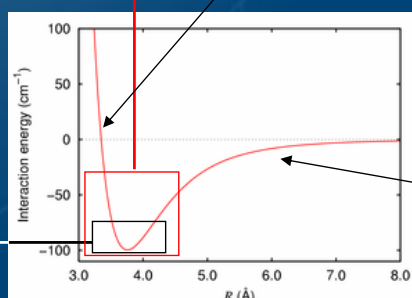
$$E_n = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + n \right) = \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} + n \right)$$

ω ha le dimensioni di una frequenza

$$\Delta E_{n-m} = \hbar \omega (n - m) = \hbar f_{n-m}$$



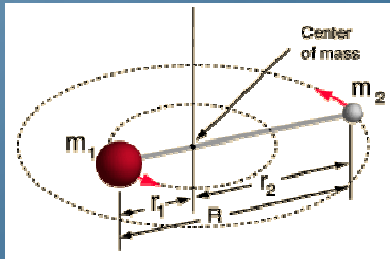
In realtà questa schematizzazione non va sempre bene; in particolare, a partire dal livello con indice 2 si iniziano a riscontrare delle significative differenze rispetto a tale relazione



Spettroscopia IR

Stati rotazionali

Schematizzando una molecola biatomica come un rotore rigido (ovvero come un sistema formato da due masse tenute a distanza costante), tale sistema tende a ruotare con una frequenza caratteristica che dipende dal valore delle masse e dalla distanza relativa.



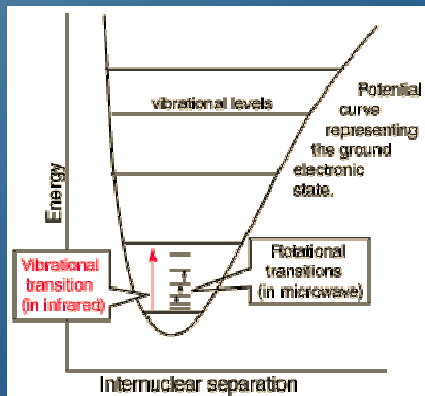
L'energia di ciascun livello vibrazionale è data dalla relazione:

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2d^2} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = J(J+1) B$$

$$\Delta E_{J \rightarrow J+1} = ((J+1)(J+2) - J(J+1)) B = 2(J+1) B$$

$$\Delta E_{J \rightarrow J-1} = (J(J+1) - (J-1)J) B = 2J B$$

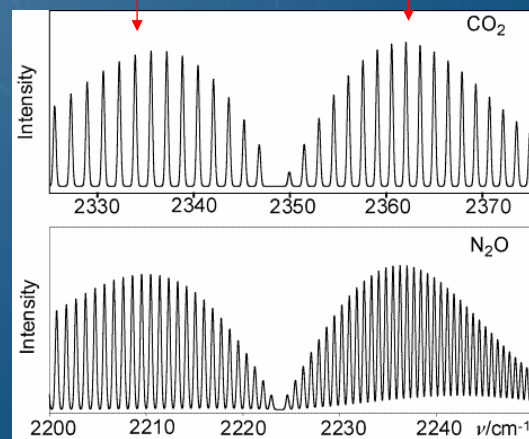
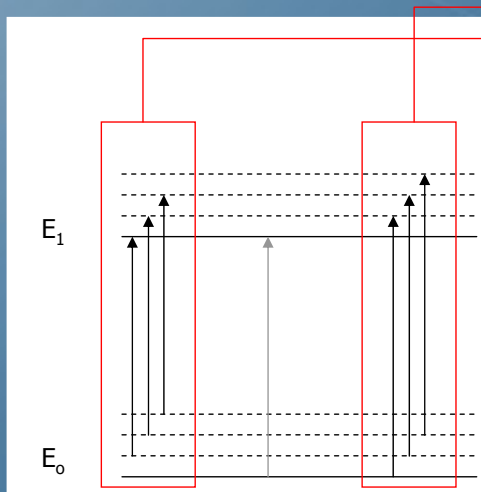
La spaziatura tra i livelli dipende dall'indice del livello preso come riferimento



In generale, lo spettro che si osserva è dato dalla sovrapposizione dei livelli vibrazionali e rotazionali della molecola; si parla quindi di spettro roto-vibrazionale.

$$E_{n,J} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + n \right) + J(J+1) B$$

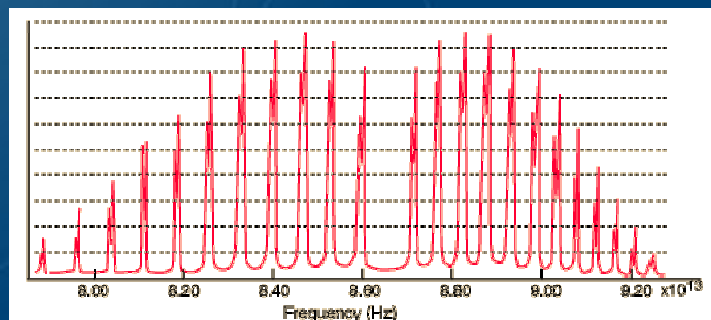
Una molecola, quindi, può non ruotare ma non può fare a meno di vibrare.



http://physchem.ox.ac.uk/~rkt/tutorials/rotation/rot_spectra.html

La separazione tra i vari livelli vibrazionali dipende dalla massa degli atomi facenti parte della molecola, e la stessa cosa vale per la separazione tra i vari livelli rotazionali.

La presenza di isotopi, quindi, può essere rilevata mediante spettroscopia IR.



spettro roto-vibrazionale della molecola HCl

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

La spettroscopia IR nell'ambito del monitoraggio ambientale: il telerilevamento

L'energia termica mediamente disponibile nell'ambiente è sufficiente ad attivare delle transizioni tra i livelli rotovibrazionali delle molecole presenti nell'ambiente stesso. Quando il sistema ritorna nello stato fondamentale viene emessa della radiazione elettromagnetica ad una lunghezza d'onda caratteristica della molecola che l'ha emessa; risulta quindi possibile riconoscere la presenza di determinati composti nell'ambiente a partire da uno spettro IR.

Oltre a questo impiego, sfruttando il fatto che l'energia termica disponibile nell'ambiente risulta proporzionale alla temperatura assoluta dell'ambiente stesso, è possibile ottenere delle informazioni sulle variazioni di temperatura presenti in una certa zona raccogliendo uno spettro IR e confrontando le intensità relative di alcune righe di emissione al variare della posizione di emissione.

$$E = k_B T \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-24} \text{ J / K}$$



La spettroscopia IR nell'ambito del monitoraggio ambientale: il telerilevamento

Sensore MIVIS-CNR (multispectral infrared visible imaging spectrometer)



Immagine RGB



Immagine IR/ le zone rosse indicano la presenza di coperture di amianto

Il rilevamento dell'amianto effettuato mediante telerilevamento è stato poi confermato da misure effettuate al suolo. Tali misure sono state seguite da campionamenti mirati a verificare la presenza di amianto aerodisperso ed a valutare lo stato delle coperture.

La spettroscopia IR nell'ambito del monitoraggio ambientale: il telerilevamento

Raccolta di mappe termiche



λ range: 8.2 – 8.6 μm

Le variazioni di temperatura nell'area (in cui è presente una discarica) possono essere legate a processi di digestione anaerobica)

Rilevamento di idrocarburi

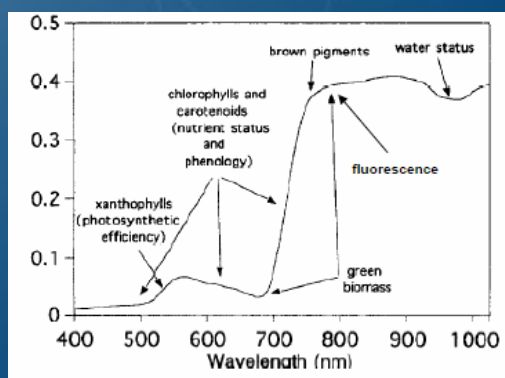
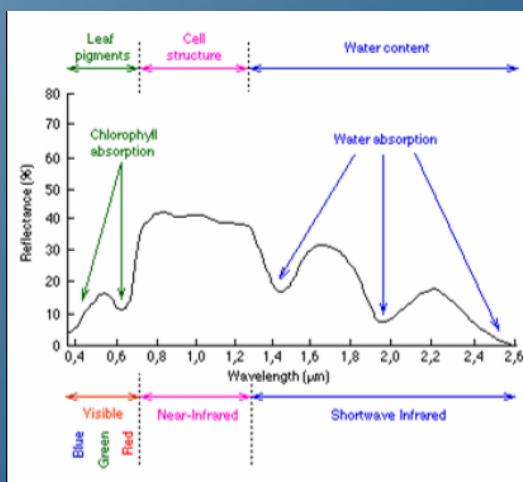


Le tracce di idrocarburi vengono evidenziate rilevando il segnale con λ compreso tra 0.4 e 0.6 μm

Istituto sull'inquinamento atmosferico – Laboratorio aereo ricerche ambientali
Mappatura delle coperture in cemento-amianto mediante telerilevamento

La spettroscopia IR nell'ambito del monitoraggio ambientale: il telerilevamento

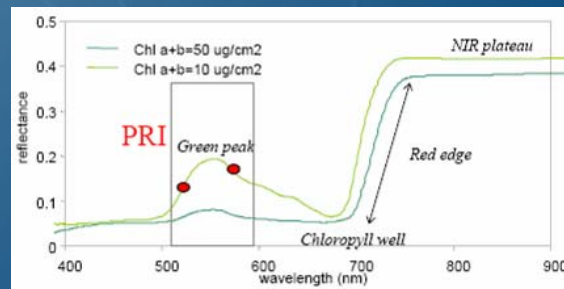
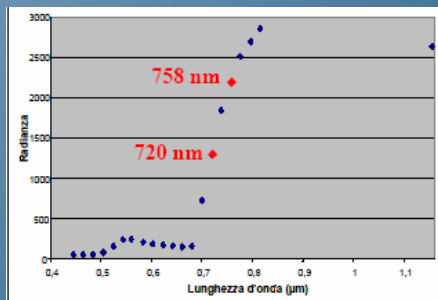
Monitoraggio dello stato della vegetazione



L'analisi della dipendenza della lunghezza d'onda della riflettanza del fogliame permette di ottenere informazioni sulla concentrazione di clorofilla nel fogliame stesso e sull'efficienza del processo di fotosintesi.

Cinzia Panigada / Laboratorio di Rilevamento di Dinamiche Ambientali (UNIMIB)
Monitoraggio della vegetazione mediante osservazioni remote

La spettroscopia IR nell'ambito del monitoraggio ambientale: il telerilevamento



A partire dal rapporto tra l'intensità riflessa in corrispondenza delle due lunghezze d'onda evidenziate (grafico a sx) è possibile ricavare una stima della concentrazione di clorofilla nel fogliame e determinare quale sia lo stato delle piante presenti in una determinata zona (l'analisi viene effettuata pixel per pixel). Dall'analisi della riflettanza nel range del visibile (PRI, physiological reflectance index) si riesce a stimare l'efficienza del processo di fotosintesi.

