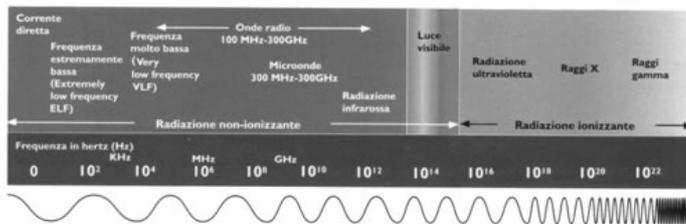


Spettroscopia

Misura e studio dell'andamento dell'intensità della radiazione elettromagnetica/corpuscolare in funzione della frequenza (energia/lunghezza d'onda) della radiazione stessa

Quale tipo di informazione ricaviamo a partire da un'analisi di questo tipo ?

La radiazione ci permette di attivare delle reazioni che richiedono un'energia confrontabile con quella trasportata dalla radiazione stessa.



$$E = h f$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

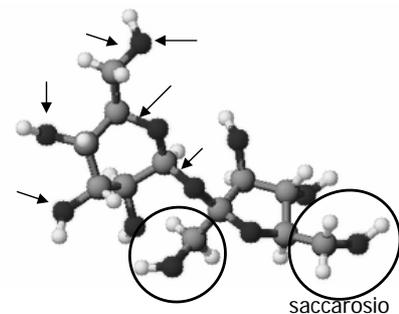
radiazione	f (Hz)	energia (eV)	fenomeno	λ
X	$10^{18} \div 10^{20}$	$10^3 \div 10^5$	livelli interni atomici	nm \div Å
UV - visibile	$10^{14} \div 10^{16}$	0.1 \div 10	legami chimici	300 \div 800 nm
infrarosso	$10^{11} \div 10^{13}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	vibrazioni	$10^3 \div 10^6$ nm

$$E_{\text{termica}} \sim k_B T$$

$$\text{se } T = 300 \text{ K}$$

$$E_{\text{termica}} \approx 0.026 \text{ eV}$$

radiazione	f (Hz)	energia (eV)	fenomeno
X	$10^{18} \div 10^{20}$	$10^3 \div 10^5$	livelli interni atomici
UV - visibile	$10^{14} \div 10^{16}$	0.1 \div 10	legami chimici
infrarosso	$10^{11} \div 10^{13}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	vibrazioni



X

Otengo informazioni relative ai livelli energetici più profondi di un singolo atomo, ovvero quei livelli che corrispondono agli orbitali atomici che si trovano più vicino al nucleo e che sono quindi meno influenzati dall'intorno chimico dell'atomo stesso. In generale, quindi, si stima quali siano le specie atomiche presenti nella sostanza studiata, NON le loro interazioni.

UV - visibile

Otengo informazioni relative ai livelli energetici più superficiali di un singolo atomo, o di una molecola, ovvero quei livelli che corrispondono agli orbitali atomici che si trovano più lontani dal nucleo e che sono quindi più influenzati dall'intorno chimico dell'atomo stesso. In generale, quindi, si capisce quali siano i tipi di legami presenti nella sostanza studiata.

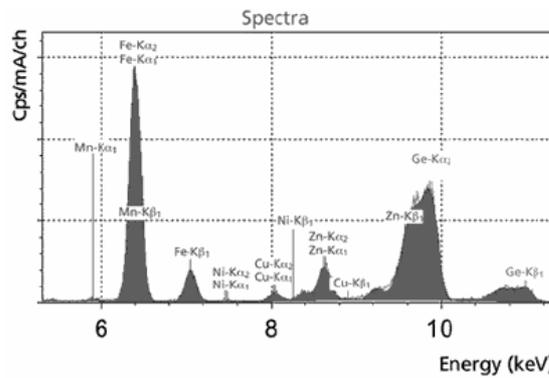
infrarosso

Otengo informazioni relative agli stati vibrazionali/rotazionali di porzioni di una molecola o di una molecola nel suo insieme. Si ottengono quindi informazioni relativamente ai gruppi funzionali presenti all'interno di una data sostanza.

Il monitoraggio nell'ambiente

sostanza	X	UV-visibile	infrarosso
particolato fine (superficie)	✓	✓	
PM1, PM2.5, PM10	✓	✓	
amianto	✓		✓
Pb, Cr, Cd (in H ₂ O)	✓		
SO ₂ , NO		✓	
CO			✓

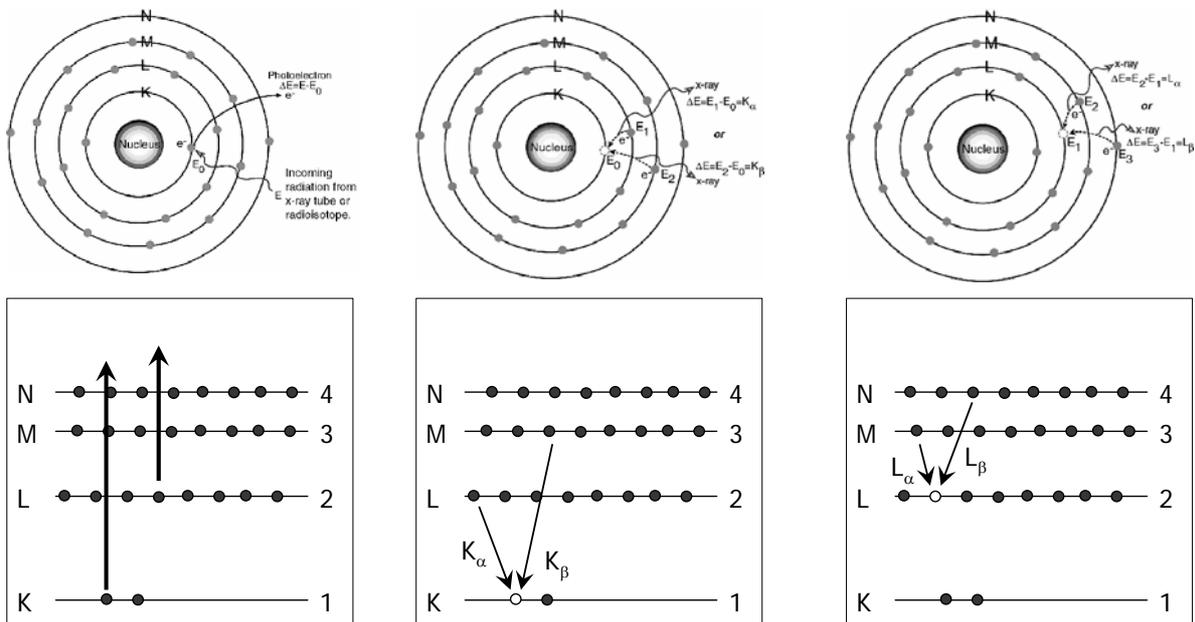
è interessante distinguere la presenza di determinate strutture o elementi chimici



limite di rivelabilità ~ μg/m³

Fluorescenza X

La **fluorescenza a raggi X** è una tecnica fisica di microanalisi non distruttiva che si presta alla determinazione qualitativa e quantitativa degli elementi contenuti in una sostanza; essa viene indotta irraggiando tale sostanza con della radiazione di tipo ionizzante (X, β, ...)



Fluorescenza X

Gli spettri di emissione X degli atomi è che essi variano con grande regolarità in funzione del numero atomico, come ben mostrato da Moseley → identifico i vari elementi chimici

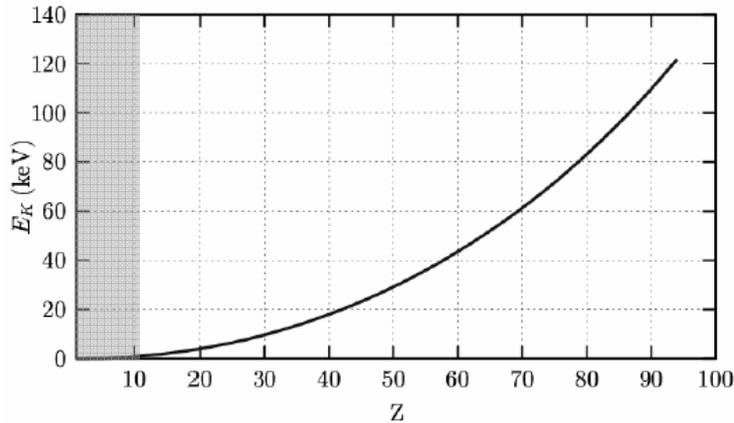
Le principali applicazioni della fluorescenza di raggi X sono nell'ambito dell'analisi qualitativa e quantitativa dei materiali, prevalentemente solidi.

La tecnica è versatile, veloce, precisa e accurata

I risultati non risentono di effetti dovuti al legame chimico (ok/ko)

La tecnica è utilizzata anche per il monitoraggio degli inquinanti atmosferici (prevalentemente metalli)

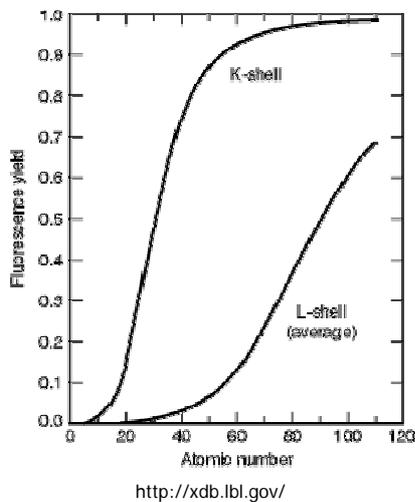
Oltre agli X si possono usare anche elettroni o protoni (sono radiazioni ionizzanti !)



Il materiale di cui è composto l'involucro del rivelatore assorbe le energie più basse, quindi gli elementi più leggeri possono non essere rivelati

Si visualizzano i segnali degli elementi che vanno dal sodio (Z=11) all'uranio (Z=92)

Fluorescenza X

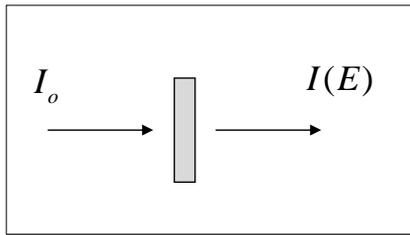


<http://xdb.lbl.gov/>

Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity
54.3	3 Li	K $\alpha_{1,2}$	150
108.5	4 Be	K $\alpha_{1,2}$	150
183.3	5 B	K $\alpha_{1,2}$	151
277	6 C	K $\alpha_{1,2}$	147
348.3	21 Sc	L1	21
392.4	7 N	K $\alpha_{1,2}$	150
395.3	22 Ti	L1	46
395.4	21 Sc	L $\alpha_{1,2}$	111
399.6	21 Sc	L β_1	77
446.5	23 V	L1	28
452.2	22 Ti	L $\alpha_{1,2}$	111
458.4	22 Ti	L β_1	79
500.3	24 Cr	L1	17
511.3	23 V	L $\alpha_{1,2}$	111
519.2	23 V	L β_1	80
524.9	8 O	K $\alpha_{1,2}$	151
556.3	25 Mn	L1	15
572.8	24 Cr	L $\alpha_{1,2}$	111
582.8	24 Cr	L β_1	79
615.2	26 Fe	L1	10
637.4	25 Mn	L $\alpha_{1,2}$	111
648.8	25 Mn	L β_1	77
676.8	9 F	K $\alpha_{1,2}$	148
677.8	27 Co	L1	10
705.0	26 Fe	L $\alpha_{1,2}$	111
718.5	26 Fe	L β_1	66
742.7	28 Ni	L1	9
776.2	27 Co	L $\alpha_{1,2}$	111
791.4	27 Co	L β_1	76
811.1	29 Cu	L1	8
833	57 La	M α_1	100
848.6	10 Ne	K $\alpha_{1,2}$	150

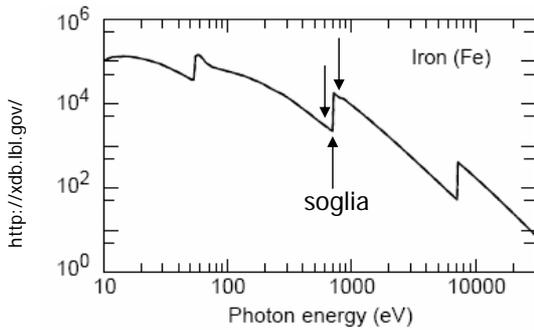
Fluorescenza X

Schematizzazione dell'apparato



Il rapporto tra l'intensità incidente e quella uscente dipende solo dallo spessore di materiale e dal suo coefficiente di assorbimento.

$$I(E, x) = I_0 \exp(-\mu(E) \cdot x)$$



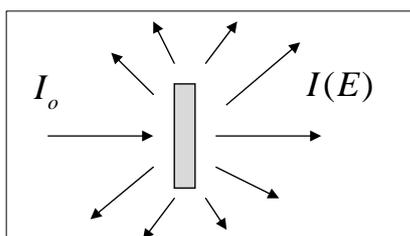
Andamento del coefficiente d'assorbimento in funzione dell'energia (eV)

Per ottenere un dato caratteristico dell'elemento considerato ed indipendente dalla presenza di altre specie atomiche all'interno della sostanza considerata, si possono fare due differenti misure, una ad un'energia leggermente inferiore alla soglia ed una ad un'energia leggermente superiore a quella della soglia.

Se in corrispondenza a questa piccola differenza di energia si riscontra una significativa variazione nell'intensità della radiazione trasmessa dal materiale → abbiamo individuato uno degli elementi chimici presenti nel materiale

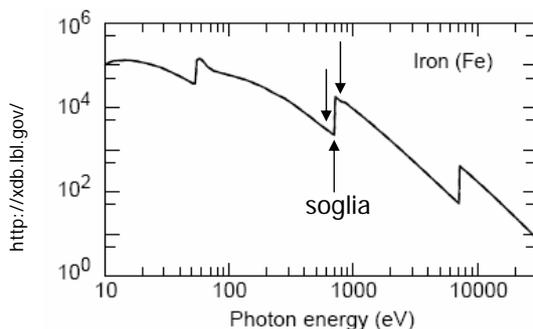
Fluorescenza X

Schematizzazione dell'apparato

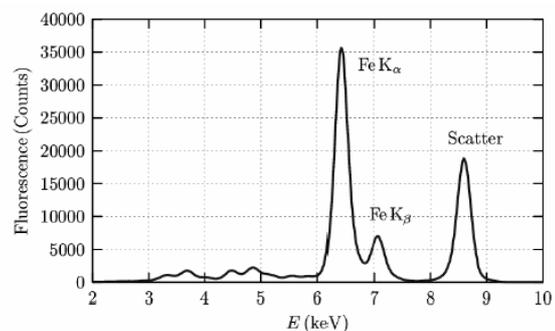


L'intensità assorbita da parte del materiale viene riemessa per fluorescenza; lo spettro di emissione è tipico di un dato elemento chimico

→ otteniamo un'altra indicazione relativamente alla specie chimica cui appartiene l'elemento individuato



Andamento del coefficiente d'assorbimento in funzione dell'energia (eV)



Gianfelice Cinque, Laboratori di Frascati

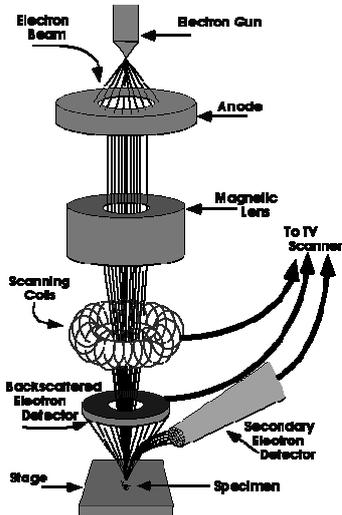
Lo spettro è indicativo delle proprietà di tutta l'area del materiale che viene irraggiato con radiazione X.

Fluorescenza X

Fonte di radiazione ionizzante: raggi β

Per generare il fenomeno della fluorescenza, oltre ad utilizzare della radiazione ionizzante di tipo elettromagnetico si possono usare anche delle particelle ionizzanti (ad es. β). Se la sorgente fa parte di un SEM (microscopio a scansione di elettroni), possiamo coniugare l'informazione ottenuta dall'analisi dello spettro di fluorescenza con quella di tipo morfologico.

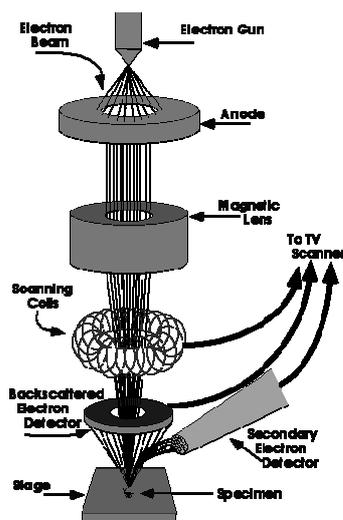
→ centro di microscopia / mammut



<http://mse.iastate.edu/microscopy/>

Fluorescenza X

Fonte di radiazione ionizzante: raggi β



<http://mse.iastate.edu/microscopy/>

Rispetto al caso precedente, la radiazione ionizzante riesce ad essere focalizzata su di un'area molto ristretta → si hanno informazioni puntuali, ad esempio, sugli elementi presenti sulla superficie di una particella di particolato atmosferico

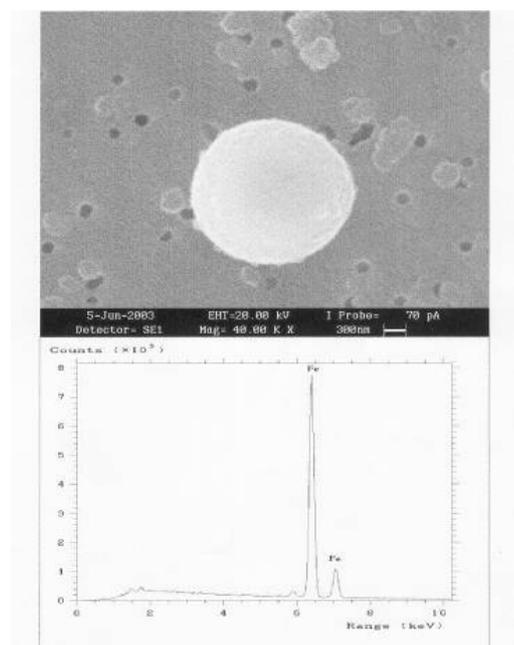
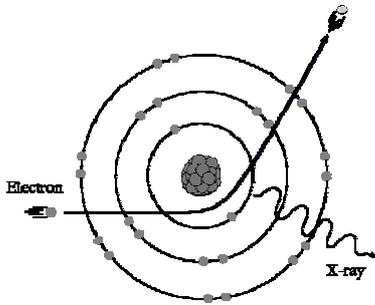


Figura 4

http://web2.uwindsor.ca/courses/physics/high_schools/2006/Medical Imaging/cipphysics.html

I raggi X possono essere generati bombardando un bersaglio con elettroni prodotti e accelerati da appositi circuiti. Il **frenamento** (*Bremstrahlung*) che gli elettroni subiscono attraverso il materiale, avviene con emissione di **fotoni X** di diversa lunghezza d'onda



A causa della forza d'attrazione tra il nucleo di un atomo e l'elettrone, la traiettoria di quest'ultimo subisce una significativa modifica. L'accelerazione indotta sull'elettrone fa sì che quest'ultimo emetta un'onda elettromagnetica (v. CEM).

