

# APPUNTI DI METODI FISICI IN CHIMICA ORGANICA

C. Santi

LAUREA SPECILISTICA IN  
CHIMICA E TECNOLOGIA DEL FARMACO

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PERUGIA

<http://metodi.chimfarm.unipg.it>

# Principi di Spettroscopia

## 1 INTRODUZIONE

---

Lo scopo del corso di metodi fisici in chimica organica è quello di fornire allo studente le conoscenze di base per poter facilmente identificare e caratterizzare una sostanza organica, utilizzando le metodologie spettroscopiche più diffuse sia nei laboratori universitari che nell'industria farmaceutica. Seppure le finalità del corso rimangano prettamente applicative non ci si può esimere dalla comprensione dei fenomeni fisici che sono alla base delle tecniche e delle metodologie utilizzate, anche se l'approccio a questi argomenti verrà comunque effettuato su un piano principalmente fenomenologico, riducendo al minimo i principi della meccanica quantistica.

Le metodiche che verranno prese in considerazione in questo corso, ad eccezione della spettrometria di massa, sono di natura essenzialmente **SPETTROSCOPICA**, vale a dire basate sulla interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia con conseguente assorbimento della radiazione da parte di quest'ultima.

Tutte queste tecniche sono accomunate dal principio della **QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA**, principio che costituisce la primaria differenza tra i sistemi del mondo macroscopico, che assorbono energia in modo continuo, e quelli atomici che invece acquistano e cedono energia solo in porzioni discrete e definite dette **QUANTI**.

Se l'energia molecolare variasse con continuità, noi non saremmo in grado di ricavare nessuna informazione dall'interazione della materia con una radiazione elettromagnetica. Per nostra fortuna le molecole possiedono livelli di energia: rotazionale, vibrazionale, elettronica e di spin discreti e quantizzati, caratteristici di ciascuna struttura molecolare. Poiché atomi e molecole possono assorbire o liberare energia compiendo salti tra qualsiasi dei livelli appena introdotti, ne deriva che ogni specie molecolare dà luogo a **spettri caratteristici**.

Le transizioni tra i vari livelli energetici vengono promosse fornendo alla molecola energia, sottoforma di radiazioni elettromagnetiche. Ciò che determina l'energia di una radiazione è la sua frequenza, e come è noto le due grandezze sono correlate dalla **legge di Plank**:

$$\Delta E = h\nu$$

dove  $h$  è una costante universale ed il suo valore è di  $6.62 \times 10^{-34} \text{ J s}$  molecola<sup>-1</sup> ( $6.62 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$ ). Un esperimento di spettroscopia, in pratica, si realizza facendo passare attraverso un campione una radiazione il più possibile monocromatica e facendo variare la sua frequenza in un range prestabilito. Quando l'energia associata ad una determinata frequenza corrisponde al  $\Delta E$  di un salto energetico, si avrà l'assorbimento di un quanto o di  $n$  quanti di energia e nello **spettro** completo delle frequenze analizzate ci sarà un **assorbimento** in corrispondenza di quella frequenza.

## 2. LE RADIAZIONI ELETTROMAGNETICHE

---

Una radiazione elettromagnetica può essere considerata come un'onda armonica che si propaga in modo rettilineo nello spazio alla velocità della luce:  $3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ . La radiazione è caratterizzata dall'oscillazione, in accordo di fase, di un campo elettrico ed un campo magnetico, oscillazione che avviene su piani ortogonali. (Fig.1)

I parametri che definiscono un'onda sono:

$\lambda$  = **lunghezza d'onda** distanza in cm tra due punti consecutivi in concordanza di fase  
 $\bar{\nu} = 1/\lambda$  = **Numero d'onde** contenute nell'unità di lunghezza (inverso della  $\lambda$ )  
 $T$  = **periodo** = tempo necessario a compiere una lunghezza d'onda  
 $\nu = 1/T$  = numero di onde che passa nell'unità di tempo = **frequenza**  
 $c$  = velocità di propagazione = **velocità della luce**.

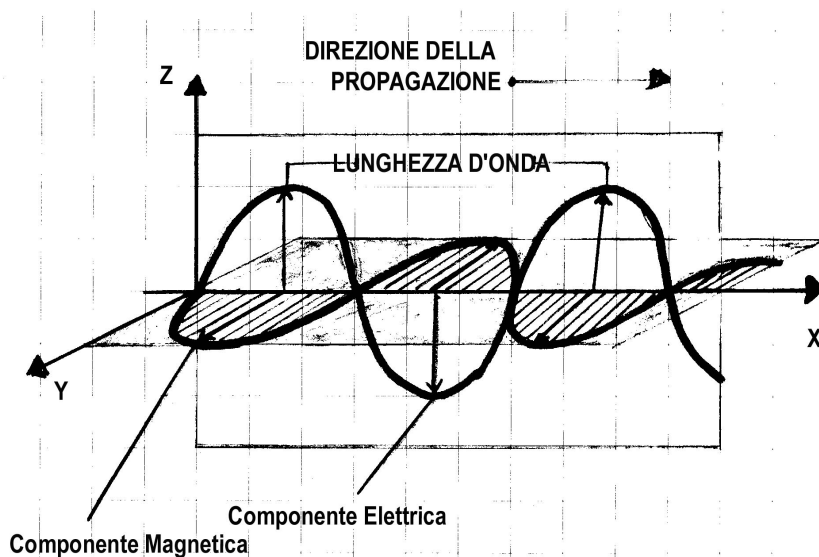


Figura 1

**UNITA' Di MISURA:**

<b>Lunghezza d'onda</b>	Å angstrom mμ millimicron μ micron cm, m	$10^{-8}$ cm $10^{-7}$ cm $10^{-4}$ cm
<b>Numero d'onda</b>	$\text{cm}^{-1}$	
<b>Frequenza</b>	Hz, hertz (cicli/sec) MHz	$\text{sec}^{-1}$ $10^6$ Hz

Dall' equazione di Plank si può calcolare il valore dell'energia associata a ciascuna lunghezza d'onda. Al fine di valutare l'interazione di tali grandezze con sistemi chimici è più comodo esprimere tale energia in Kcal/mol. Possiamo effettuare tale conversione attraverso la seguente equazione:

$$E = hc/\lambda = 28600/\lambda \text{ kcal/mole (se } \lambda \text{ viene espresso in m}\mu\text{)}$$

### 3. LO SPETTRO ELETTROMAGNETICO

Per spettro elettromagnetico si intende l'insieme di tutte le possibili onde elettromagnetiche. La luce visibile è solo una piccola parte dell'intero spettro; più precisamente quella che va da 400 a 800 nm circa, tra tutte le radiazioni è l'unica percepibile dall'occhio umano. Nel range del visibile si passa attraverso tutte le frequenze cromatiche dell'arcobaleno, ed ad ogni colore corrisponde una diversa lunghezza d'onda e quindi una diversa frequenza di oscillazione.

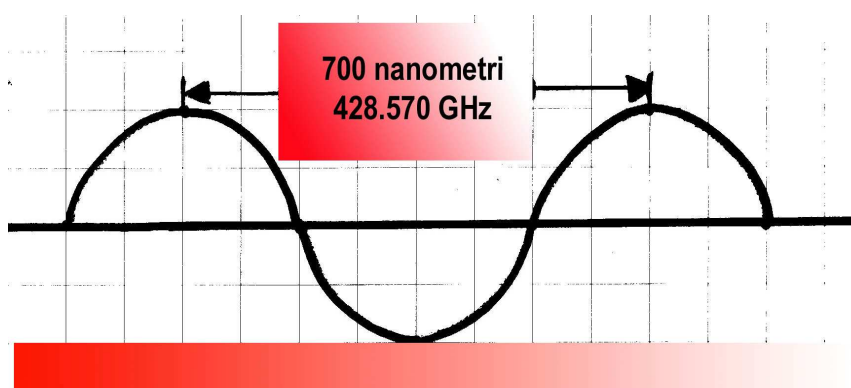
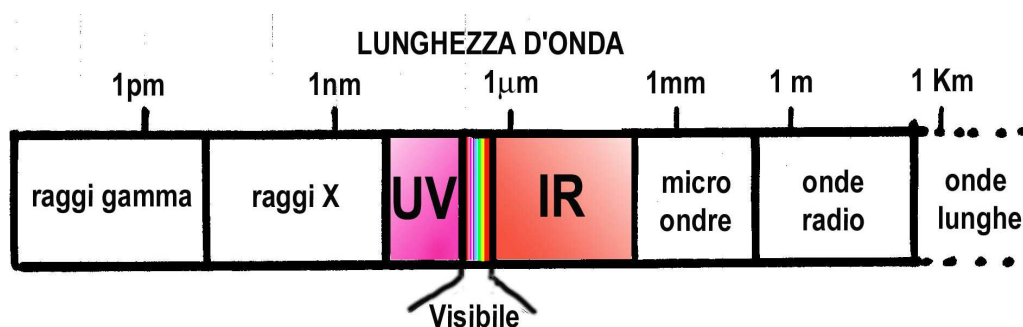


Figura 2

Per esempio Nella Figura 2 è rappresentata l'onda elettromagnetica corrispondente al colore rosso. La sua frequenza è di 428 570 GHz (gigahertz), che corrisponde a 428.570 miliardi di cicli al secondo. Se si osserva quindi una luce rossa si ricevono quindi oltre 400.000.000.000.000 onde al secondo. La lunghezza d'onda di questa luce è di 700 nanometri il che significa che un' onda misura 7/10.000.000 ovvero 7 decimilionesimi di metro



L'occhio umano è un buon rivelatore per questo tipo di frequenze, per questo motivo siamo in grado di percepire e distinguere i colori ma siamo completamente "cechi" per quanto riguarda il resto dello spettro elettromagnetico.

Rispetto alla piccola porzione del visibile, che occupa una strettissima regione dello spettro, le frequenze più alte appartengono ai **raggi gamma**, **raggi x** ed alla luce **ultravioletta**. Le **radiazioni infrarosse** e le **onde radio** occupano invece le frequenze più basse dello spettro elettromagnetico.


$\lambda$	REGIONE	COLORE
100-350 m $\mu$	ULTRAVIOLETTO	
400 m $\mu$		Estremo Violetto
450 m $\mu$		Violetto
500 m $\mu$		Blu
560 m $\mu$		Verde
600 m $\mu$		Giallo
650 m $\mu$		Arancio
670-800 m $\mu$		Rosso
0.8 m $\mu$ – 15 $\mu$		INFRAROSSO

Figura 3

## 4. LA SPETTROSCOPIA

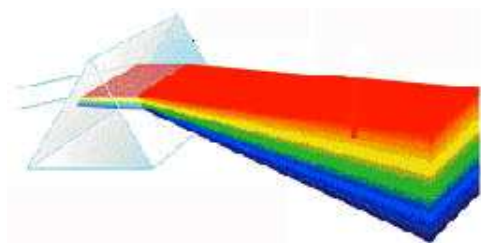
---

La spettroscopia si occupa dell' esame e dell' interpretazione degli spettri delle molecole, allorché la materia viene opportunamente eccitata.

Uno spettro rappresenta un' insieme di radiazioni , emesse o assorbite dagli atomi o dalle molecole , distribuite ed espresse per mezzo delle relative lunghezze d' onda o frequenze.

L' intero spettro elettromagnetico viene in genere suddiviso in zone che contengono quelle radiazioni che promuovono lo stesso tipo di trasformazione nella molecola e che vengono quindi utilizzate allo stesso scopo analitico.

---



**Figura 4:** Esperimento di Newton  
scomposizione della luce bianca

Storicamente questa disciplina ebbe origine allorché Newton mise sperimentalmente in evidenza la composizione della luce bianca nelle componenti monocromatiche per mezzo di un prisma trasparente.

Solamente dopo il 1850 la spettroscopia diventò una branca ufficiale della ricerca scientifica ; ciò avvenne quando *Kirchoff* e *Bunsen* notarono che la frequenza

delle linee spettrali , già osservate e classificate da *Fraunhofer* , poteva caratterizzare la natura chimica degli elementi.

Mediante l' analisi spettroscopica i due ricercatori tedeschi non solo scoprirono nuovi elementi (il rubidio ed il cesio ) ma indicarono la metodologia per studiare la composizione chimica della materia extraterrestre accessibile all' indagine umana , tramite la luce emanata dalle stelle. Il primo importante risultato dedotto dallo studio della luce di corpi celesti è rappresentato dalla scoperta , fatta da *Lochyer* nella radiazione solare , di alcune righe spettrali prodotte da un elemento ancora conosciuto sulla terra. Questo elemento , ritenuto inizialmente presente solo nel Sole , fu pertanto chiamato **Elio** (helios=sole).

---

Esistono fondamentalmente due tipi di spettro:

- **SPETTRO DI EMISSIONE**
- **SPETTRO DI ASSORBIMENTO**

**SPETTRO DI EMISSIONE**

Lo spettro di emissione si ha quando le radiazioni ottiche emesse da una sorgente opportunamente eccitata vengono direttamente disperse nelle componenti monocromatiche mediante uno spettroscopio, chiamato anche spettrometro se fornito di una scala graduata da utilizzare per la lunghezza d'onda della radiazione.

A seconda della materia eccitata si può ottenere:

- Uno spettro continuo se è formato da lunghezze più o meno estese di lunghezze d'onda. Nel campo del visibile si presenta come una successione continua i colori che dal rosso si estendono fino al violetto. Viene emesso soprattutto dalla materia in fase solida o in fase liquida quando si riscalda fortemente.
- Uno spettro di righe se è formato da un sequenza discontinua, più o meno numerosa, di righe brillanti ben separate sopra uno sfondo scuro. Indipendentemente dalla tecnologia di eccitazione, ogni atomo di un elemento portato allo stato aeriforme presenta uno spettro di righe che caratterizza la natura della materia emittente.
- Uno spettro di bande se è formato da una successione assai fitta di righe che si addensano in corrispondenza di alcune lunghezze d'onda. È originato soprattutto di gas e di vapori delle molecole poliatomiche i cui atomi sono chimicamente legati.



Figura 5

**SPETTRO DI ASSORBIMENTO**

Questo tipo di spettro si ottiene interponendo sul cammino della radiazione in grado di originare uno spettro continuo una sostanza (in genere un gas o un vapore o un liquido) che assorbe in corrispondenza di alcune lunghezze d'onda alcune componenti che l'attraversano. Si origina così una specie di arcobaleno con una sequenza di linee scure localizzate in corrispondenza delle frequenze di assorbimento.



Figura 6 bis

Affinché una radiazione possa essere assorbita da un campione, non è sufficiente che venga soddisfatta l'equazione di Plank. (energia della radiazione = differenza di energia tra due livelli energetici del campione ma occorre anche che possa aver luogo una qualche interazione tra la radiazione ed i moti elettronici, molecolari o nucleari della molecola analizzata; occorre cioè che vi siano associati dei cambiamenti delle proprietà elettriche o magnetiche in grado di reagire con i piani oscillanti della radiazione. Tutte le transizioni che non provocano tali variazioni non danno luogo a nessun picco nello spettro e vengono dette **transizioni proibite**; le regole che stabiliscono quali transizioni sono permesse e quali invece sono proibite sono definite **regole di selezione**.

I modi di eccitazione per una molecola organica possono essere di 4 tipi:

1. Eccitazione elettronica (**SPETTROSCOPIA ELETTRONICA**)
2. Eccitazione Vibrazionale (**SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE**)
3. Eccitazione rotazionale (**SPETTROSCOPIA ROTAZIONALE**)
4. Inversione dello spin nucleare o elettronico (**SPETTROSCOPIE MAGNETICHE**)

## 5 .LIVELLI ENERGETICI E MOTI MOLECOLARI

### STATI ELETTRONICI

Una molecola può esistere in infiniti stati elettronici, ciascuno dei quali caratterizzato da una certa configurazione elettronica. La configurazione a più basso contenuto di energia è lo **stato elettronico fondamentale,  $S_0$** . Qualsiasi altra configurazione corrisponde ad uno *stato eccitato*. La differenza di energia tra due stati elettronici contigui ( $E_{S=n+1} - E_{S=n}$ ) è dell'ordine di  $10^2$  kcal/mole. Questa differenza è molto grande, per cui le molecole tendono ad occupare esclusivamente lo stato elettronico fondamentale (vedi sotto: "Equazione di Boltzmann"). Tra due stati

elettronici contigui non esistono stati intermedi, quindi la molecola non può assumere valori di energia elettronica intermedi (***l' energia è quantizzata***)

### STATI VIBRAZIONALI

Una molecola di N atomi possiede  $3N-6$  ( $3N-5$  se è lineare) **modi di vibrazione**, ciascuno caratterizzato da una certa frequenza  $\tilde{\nu}$ . L'ampiezza di ciascun modo di vibrazione può assumere infiniti valori (fino ad arrivare alla rottura del legame), quindi *una molecola può esistere in infiniti stati vibrazionali*. La differenza di energia ( $E_{v=1} - E_{v=0}$ ) tra i due stati vibrazionali ad energia più bassa (*stato fondamentale*,  $v = 0$ , e *primo stato eccitato*,  $v = 1$ ), è dell'ordine di 0.1-10 kcal/mole. Questa differenza è ancora abbastanza grande, per cui a temperatura ambiente le molecole tendono ad occupare quasi esclusivamente lo stato fondamentale  $v = 0$ , anche se una piccola quantità di esse (circa 1 su 1000) si trova nel primo stato eccitato,  $v = 1$ . Come detto per gli stati elettronici, tra due stati vibrazionali contigui non esistono stati intermedi (è da notare che la differenza di energia tra due stati vibrazionali adiacenti diminuisce al crescere di  $v$ , e tende a 0 per  $v$  che tende a  $\infty$ ; la differenza  $E_{\infty} - E_0$  è l'energia di dissociazione del legame). ***Per ciascuno degli infiniti stati elettronici esistono infiniti stati vibrazionali. Le molecole tendono ad occupare lo stato vibrazionale fondamentale dello stato elettronico fondamentale.***

### STATI ROTAZIONALI

Una molecola che si trova in un qualsiasi stato vibrazionale associato ad un qualsiasi stato elettronico (stato vibroelettronico) può esistere in infiniti **stati rotazionali**, purché abbia la possibilità di ruotare. Questo avviene solo allo stato gassoso a bassa pressione. Ad alta pressione, o allo stato liquido, o in soluzione, le molecole non ruotano perché la frequenza di collisione è superiore alla frequenza di rotazione. Per questa ragione gli stati rotazionali non sono interessanti per il chimico organico.

### STATI TRASLAZIONALI

In ciascun stato elettronico+vibrazionale+rotazionale le molecole si trovano in infiniti **stati traslazionali**, determinati dalla diversa energia cinetica. La differenza di energia tra due stati traslazionali contigui è molto piccola, prossima a zero. **L'energia traslazionale è una grandezza non quantizzata**. Un parametro per la misura dell'energia cinetica è appunto la temperatura, che come sappiamo è una grandezza continua e non quantizzata.

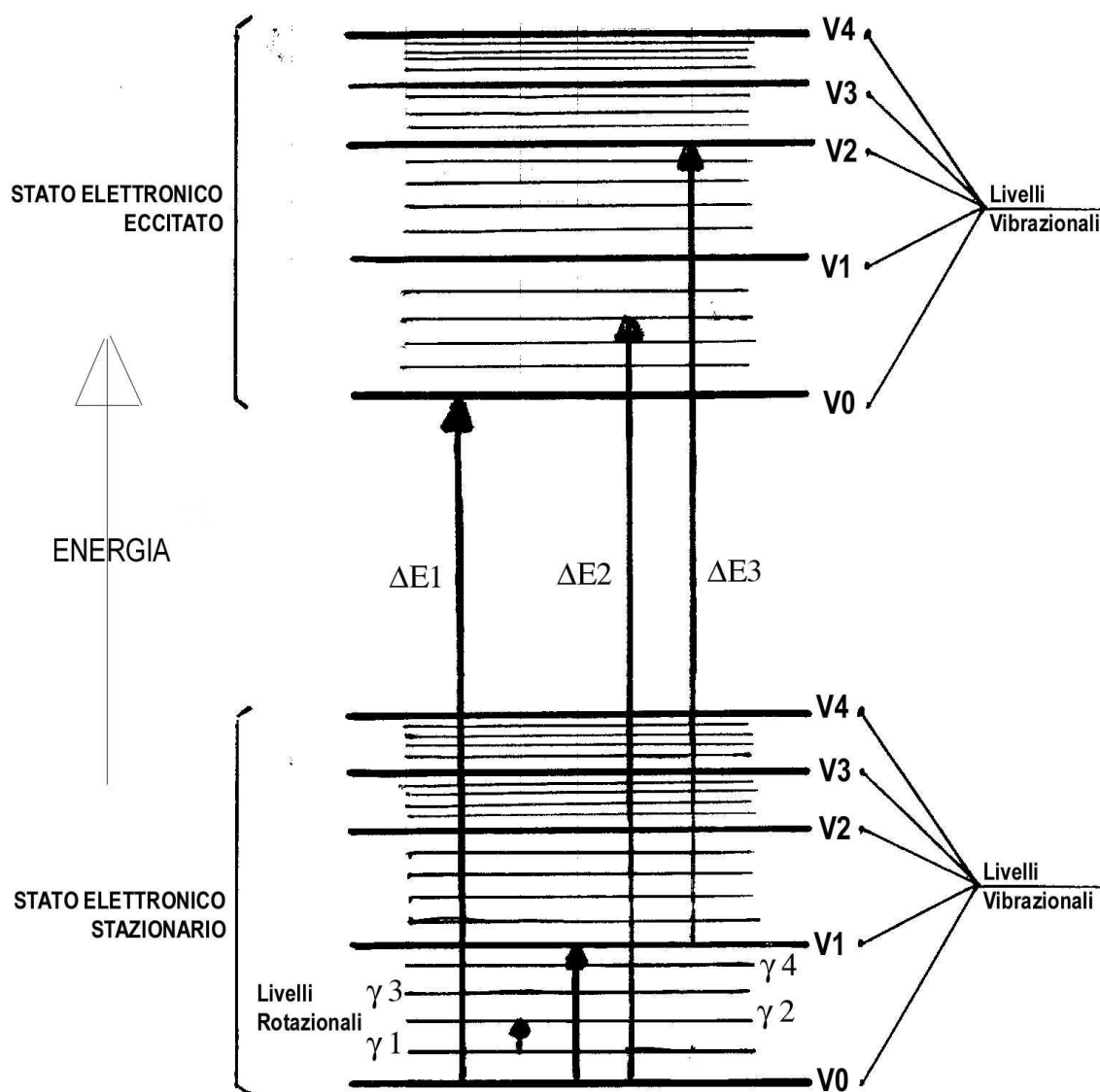


Figura 7

### LEGGE DI DISTRIBUZIONE DI BOLTZMAN

Una molecola tende ad occupare lo stato ad energia più bassa, detto *stato fondamentale* piuttosto che gli stati ad energia più alta detti *stati eccitati*.

Il rapporto tra le molecole che occupano lo stato fondamentale e il primo stato eccitato è dato dalla *legge di distribuzione di Boltzmann*:

$$(N_1/N_0) = \exp(-\Delta E/kT)$$

dove  $N_1$  = numero di molecole che occupano il 1° stato eccitato;  $N_0$  = numero di molecole che occupano lo stato fondamentale;  $\Delta E$  = differenza di energia tra i due stati;  $k$  = costante di Boltzmann;  $T$  = temperatura assoluta. Si vede che aumentando  $T$  aumenta il numero di molecole che occupano lo stato eccitato; aumentando  $\Delta E$  diminuisce il numero di molecole che occupano lo stato eccitato.

Tra i livelli elettronici la differenza di energia è talmente grande che a temperatura ambiente tutte le molecole occupano lo stato fondamentale; tra i livelli vibrazionali la differenza è minore, e circa 1 molecola su mille occupa lo stato eccitato.

## 6 .INTERAZIONE MOLECOLA-RADIAZIONE

Una fotone può trasferire la propria energia ad una molecola. Il trasferimento di energia avviene per *quanti*: un fotone non può cedere parte della propria energia alla molecola; o la cede tutta, o niente. D' altra parte, la molecola non può acquistare energia se il nuovo contenuto energetico totale che si troverebbe ad avere non corrisponde a nessun livello possibile (abbiamo detto prima che l' energia della molecola è quantizzata; tra due livelli contigui 1 e 2 non esistono altri possibili livelli, quindi la molecola può avere il contenuto energetico totale che compete al livello 1, o quello che compete al livello 2. Non sono possibili contenuti energetici intermedi).

Da quanto detto si evince che un fotone può trasferire la propria energia alla molecola solo se questa è uguale alla differenza di energia tra due livelli possibili della molecola, solitamente lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. In altri termini, se si irradia una molecola con un fotone di energia  $E = h\nu$  uguale alla differenza tra il livello in cui si trova la molecola e il livello di un suo possibile stato eccitato, la molecola può assorbire il fotone e compiere una *transizione* passando nello stato eccitato.

$$E_{\text{fotone}} = h\nu = E_{\text{stato eccitato}} - E_{\text{stato fondamentale}} = \Delta E$$

Una molecola può compiere *transizioni elettroniche*, cioè passaggi dallo stato elettronico fondamentale al primo stato eccitato<sup>1</sup> o *transizioni vibrazionali*, cioè passaggi dallo stato vibrazionale fondamentale,  $v = 0$ , al primo stato vibrazionale eccitato,  $v = 1$  (più raramente al secondo stato

<sup>1</sup> Più correttamente si tratta di transizioni *vibroelettroniche*, poichè dallo stato vibrazionale fondamentale associato allo stato elettronico fondamentale si può arrivare ad uno qualsiasi degli stati vibrazionali associati al primo stato elettronico eccitato

vibrazionale eccitato,  $v = 2$ ). In questo secondo caso la molecola rimane nello stato elettronico fondamentale.

Per compiere transizioni elettroniche la molecola deve interagire con radiazioni nel campo del visibile-ultravioletto (**spettroscopia UV-Vis**), mentre le transizioni vibrazionali avvengono nella zona dell'infrarosso (**spettroscopia IR**).

Eccitazioni meno energetiche sono invece quelle rotazionali e di transizione di spin promosse rispettivamente dalle microonde ( $\lambda = 1\text{cm}$ ) e dalle radiofrequenze ( $\lambda = \text{metri}$ ).

### PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

La condizione che il fotone abbia l'energia giusta è condizione necessaria, ma non sufficiente, affinché la transizione avvenga. La probabilità che una molecola assorba un fotone è legata a condizioni di simmetria (**regole di selezione**) e alla differenza di popolazione tra i due livelli, fondamentale ed eccitato. Questa probabilità è compresa tra 0 (transizione proibita) e 1. Risulta quindi che su un campione di  $N$  molecole solo  $N'$  molecole, con  $N > N' > 0$ , compiranno la transizione per assorbimento di  $N'$  fotoni. In seguito al processo di assorbimento dei fotoni l'intensità ( $I$ ) della radiazione subirà una diminuzione in maniera proporzionale al numero di molecole presenti ed alla probabilità di transizione. La legge che governa il processo di assorbimento è nota come **Legge di Lambert-Beer**

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon c d$$

$A$  : assorbanza;  $I_0$  = intensità della radiazione prima di interagire con il campione;  $I$  = intensità della radiazione dopo l'interazione;  $T (= I/I_0)$  = trasmittanza;  $\epsilon$  = coefficiente di assorbività molare; è legato alla probabilità di transizione;  $d$  = lunghezza del campione attraversato dalla radiazione;  $c$  = concentrazione molare del campione.

## 7 . LO SPETTRO

---

Immaginiamo di avere a disposizione tanti fasci di fotoni di frequenza  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_v$  di intensità  $I_{01}, I_{02}, I_{03}, \dots, I_{0n}$ . Inviemo questi fasci di fotoni, uno alla volta, su un campione di  $N$  molecole e misuriamo quindi l'intensità del fascio che emerge dal campione,  $I_1, I_2, I_3, \dots, I_v$ .

I casi sono due:

1. la frequenza del fascio di fotoni non corrisponde a nessuna transizione possibile per le molecole in esame: l' intensità di questo fascio non sarà variata poichè nessun fotone è stato assorbito ( $I_0 = I$ );
2. la frequenza del fascio di fotoni corrisponde ad una transizione possibile: un certo numero di fotoni sarà assorbito, in dipendenza dalla probabilità di transizione e dal numero di molecole presenti, e quindi l' intensità sarà variata ( $I < I_0$ )

Ora costruiamo un grafico  $\Delta I = f(\nu)$  che porti in ascisse una grandezza legata alla natura della radiazione (solitamente la lunghezza d' onda  $\lambda$  nella spettroscopia elettronica e il numero d'onda  $n$  nella spettroscopia vibrazionale) e in ordinata una grandezza legata alla variazione di intensità della radiazione (ad esempio, l' assorbanza  $A$  o la trasmittanza  $T = I/I_0$ ) [Figura 7]. Un tale grafico si chiama **spettro**. Gli elementi caratteristici dello spettro sono la *linea base*, costituita dall' insieme dei punti di ordinata zero corrispondenti a tutte le frequenze\*<sup>2</sup> non assorbite, e i *picchi di assorbimento*, ciascuno corrispondente ad una frequenza assorbita. In genere, anzichè picchi si possono avere *bande di assorbimento*, costituite dall' involuppo di picchi vicini e non risolti. Analizzando la *qualità* delle frequenze assorbite e la *quantità* dell'assorbimento è possibile trarre indicazioni sulla struttura della molecola.

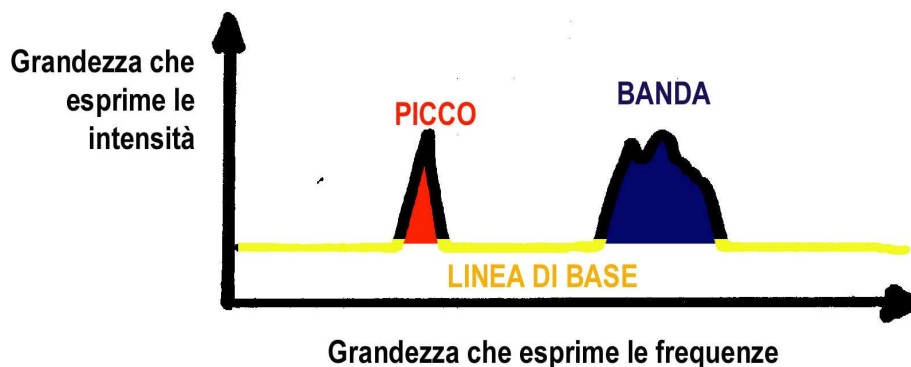


Figura 8

<sup>2</sup> \*Nel gergo comune una radiazione di frequenza  $\nu$  si indica semplicemente con il termine *frequenza  $\nu$* .

## 8 .STRUMENTAZIONE

### Strumenti a scansione

Gli strumenti a scansione possono avere modalità costruttive molto diverse, a seconda del tipo di spettroscopia (IR, UV, etc.) alla quale sono dedicati e all' utilizzo (strumenti di routine, di ricerca, etc.) al quale sono destinati, ma tutti possono essere ricondotti al seguente schema semplificato: (Figura 8)

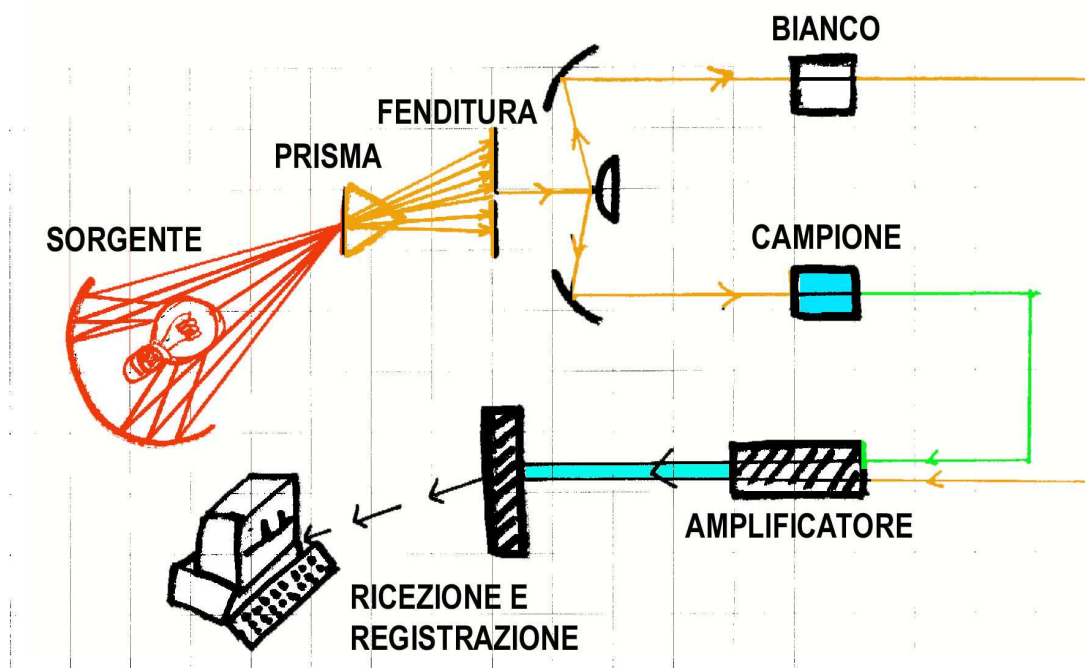


Figura 9

- 1. sorgente di un fascio di radiazione policromatica, contenente tutte le frequenze che ci interessano. Ad esempio, una lampada a incandescenza con filamento di tungsteno per la zona del visibile, a vapori di mercurio per la zona del vicino ultravioletto, a incandescenza con filamento di ossidi di terre rare per la zona dell' infrarosso.
- Una fenditura che seleziona un pennello di questo fascio e lo invia ad un elemento disperdente.
- Un elemento disperdente, che può essere un prisma o un reticolo di diffrazione, che sparpaglia il fascio *policromatico* in tutte le sue

- componenti *monocromatiche* (cioè, divide il fascio in tanti fasci monocromatici, ciascuno contenente solo fotoni della stessa frequenza)
- Una fenditura di uscita che lascia passare un solo fascio monocromatico (in realtà, è impossibile selezionare un raggio monocromatico. Occorrerebbe stringere la fenditura al punto tale che diventano importanti i fenomeni di diffrazione, senza contare che l'intensità si abbassa molto; ci si accontenta di selezionare pennelli di fotoni con frequenze contenute in un range abbastanza ristretto; ad esempio, nella spettroscopia UV-Vis un pennello largo 5-10 nm è un buon compromesso)
  - motore, sincronizzato con il registratore, che muove l'elemento disperdente facendo passare uno alla volta tutti i fasci monocromatici attraverso la fenditura di uscita
  - cella con il campione
  - rivelatore, che misura l'intensità del fascio trasformandola in un segnale elettrico
  - amplificatore, per amplificare opportunamente il segnale in uscita dal rivelatore
  - registratore, che registra il segnale in arrivo dall'amplificatore
- Negli strumenti a singolo raggio lo spettro viene registrato in questo modo: si mette nella cella portacampione il solvente, ma non il campione (*bianco*) e si procede ad una prima *scansione* esplorando tutto il campo di frequenze che ci interessa. Cioè, vengono fatti passare attraverso la cella, uno alla volta, tutti i fasci monocromatici e ne viene misurata e memorizzata l'intensità  $I$ . Poi si mette nella cella la soluzione del campione e si fa una seconda *scansione*. Si misura l'intensità  $I$  di ogni radiazione, che viene confrontata con il valore corrispondente di  $I_0$  e tramutata in assorbanza o trasmittanza. Tutte le operazioni sono automatizzate.

### **STRUMENTI IN TRASFORMATI DI FOURIER**

Si basano sulla probabilità di poter generare una radiazione la cui intensità sia una funzione  $\cos$  rispetto a una coordinata  $x$  spaziale o temporale:  $I_x = B \cos(2\pi\xi/\lambda)$ , dove  $B$  è il valore massimo che può assumere l'intensità

Se il fascio è policromatico l'intensità  $I_x$  è data dalla sommatoria  $I_x = \sum B_{\lambda} \cos(2\pi\xi/\lambda)$  (la sommatoria è estesa a tutte le frequenze che compongono il fascio policromatico).

Una funzione  $I_x = \sum B_{\lambda} \cos(2\pi\xi/\lambda)$  può essere trasformata matematicamente, mediante un algoritmo noto come *trasformata di Fourier*, in una funzione  $I_{\lambda} = f(\lambda)$ , ossia in uno spettro.

La tecnica FT è utilizzabile nella spettroscopia IR, dove si può ottenere una radiazione modulata in funzione dello spazio con l'interferometro di Michelson, e nella spettroscopia NMR, dove è possibile ottenere una radiazione modulata nel tempo.

Lo spettro si ottiene in questo modo: si irradia la soluzione di campione con un fascio policromatico che copra tutta la zona di interesse. Si ottiene la funzione  $I_x = \sum B_\lambda \cos(2\pi\xi/\lambda)$  che è trasformata in spettro della soluzione,  $I_\lambda = f(\lambda)$ . Da questo spettro si sottrae lo spettro  $I_\lambda = f(\lambda)$  del solvente, precedentemente ottenuto e memorizzato.

La differenza è lo spettro  $I_\lambda = f(\lambda)$  del campione in esame.