

Strumentazione per la spettroscopia di assorbimento molecolare



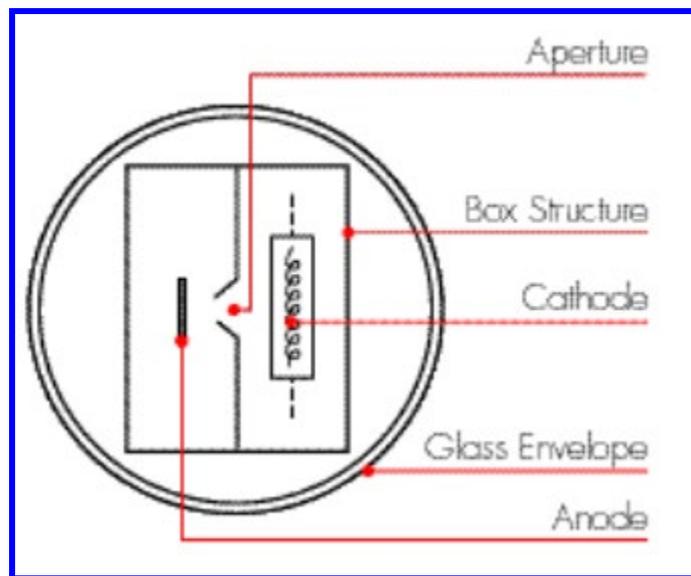
Sorgenti

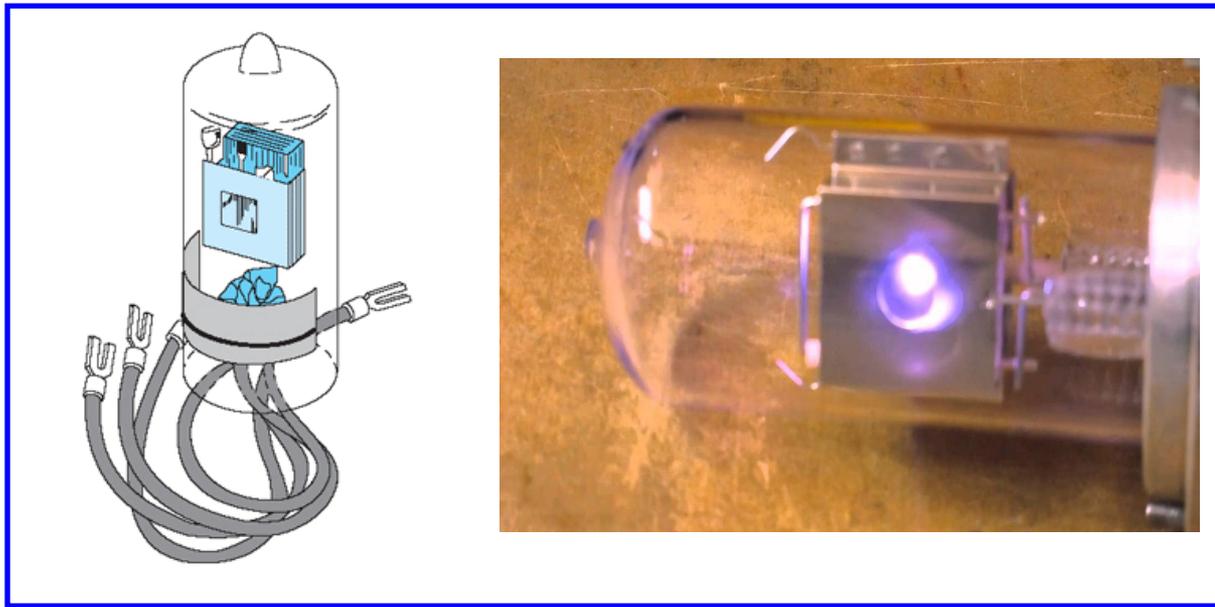
In spettroscopia di assorbimento molecolare si adoperano di solito **sorgenti dette continue**, ossia aventi uno spettro di emissione a banda:

✓ lampade ad (arco di) idrogeno o deuterio (radiazione UV: $\lambda = 160 - 400 \text{ nm}$)



Tali lampade includono **un catodo riscaldabile e un anodo**. Quando il catodo viene riscaldato, il gas ad esso vicino viene parzialmente ionizzato e gli ioni così ottenuti vengono accelerati da un'elevata differenza di potenziale (fino a 500 V, inizialmente) verso l'anodo. Durante il percorso ionizzano altre molecole di gas, creando le condizioni per l'accensione di un arco elettrico, nel quale **le molecole di D_2 possono eccitarsi e poi emettere radiazione diseccitandosi**.

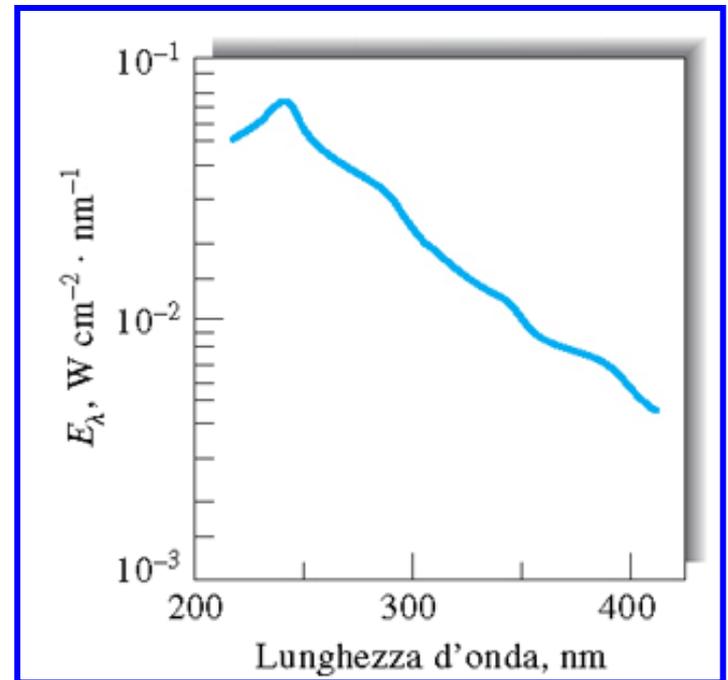




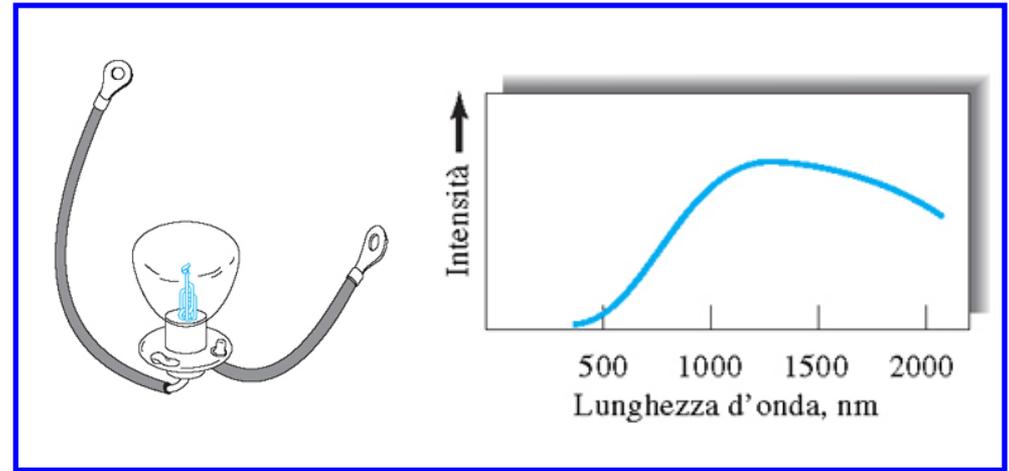
La luce emessa dall'arco viene convogliata attraverso un'apertura degli elettrodi e passa poi attraverso il **bulbo esterno**, solitamente realizzato in quarzo.

La radiazione emessa presenta una banda continua di elevata intensità fino a circa 400 nm.

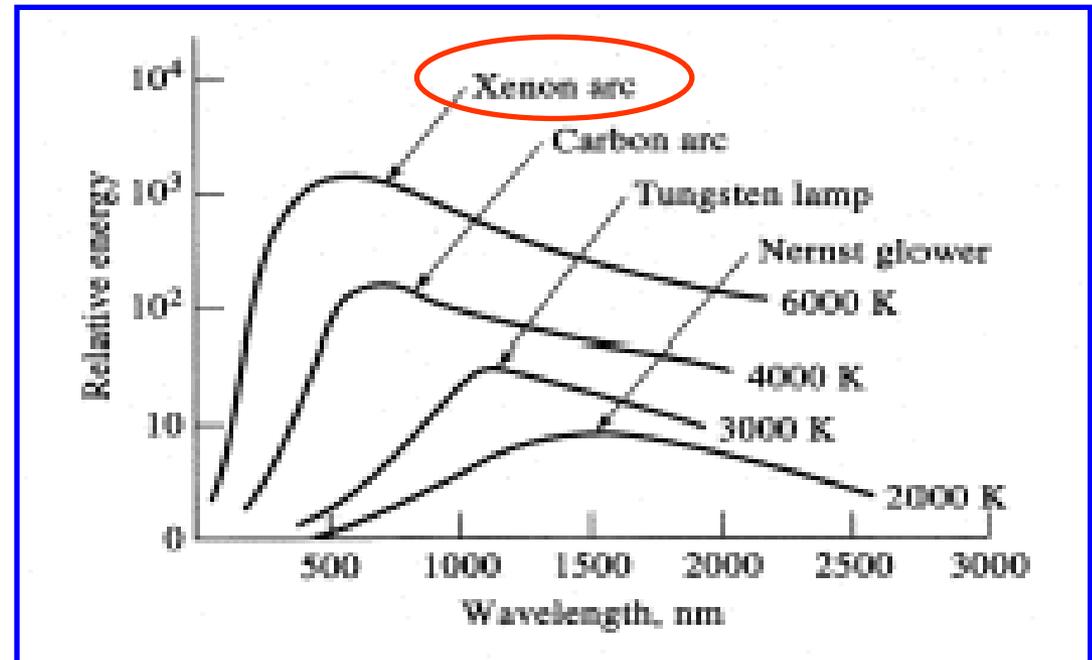
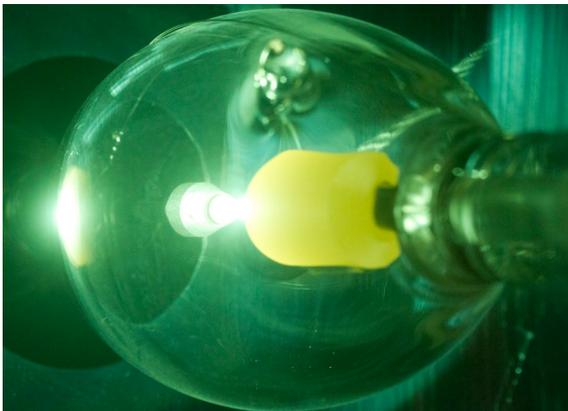
A lunghezze d'onda superiori si osservano anche due righe, emesse dagli atomi di D derivanti dalla dissociazione delle molecole di D_2 .



- ✓ lampade a filamento di tungsteno (radiazione visibile: $\lambda = 300-3000$ nm)



- ✓ lampade ad arco di xenon (radiazione UV-visibile: $\lambda = 200-3000$ nm)



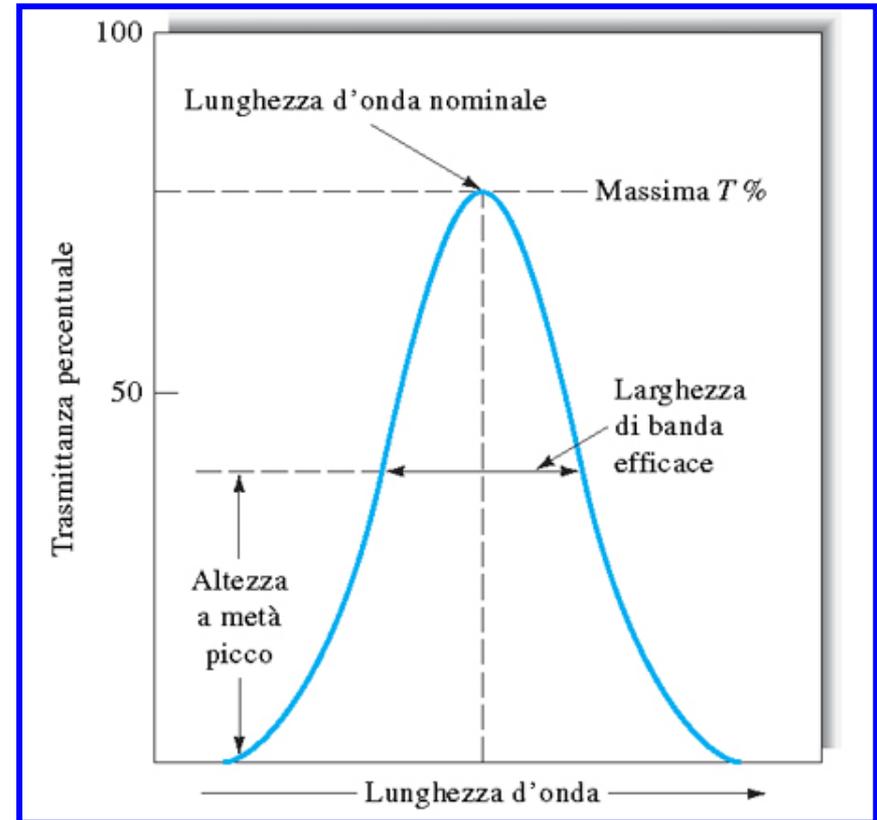
Selettori di lunghezza d'onda

Il selettore di lunghezza d'onda ha lo scopo di estrarre dallo spettro continuo della sorgente una banda il più possibile stretta e intensa, ad un'opportuna lunghezza d'onda.

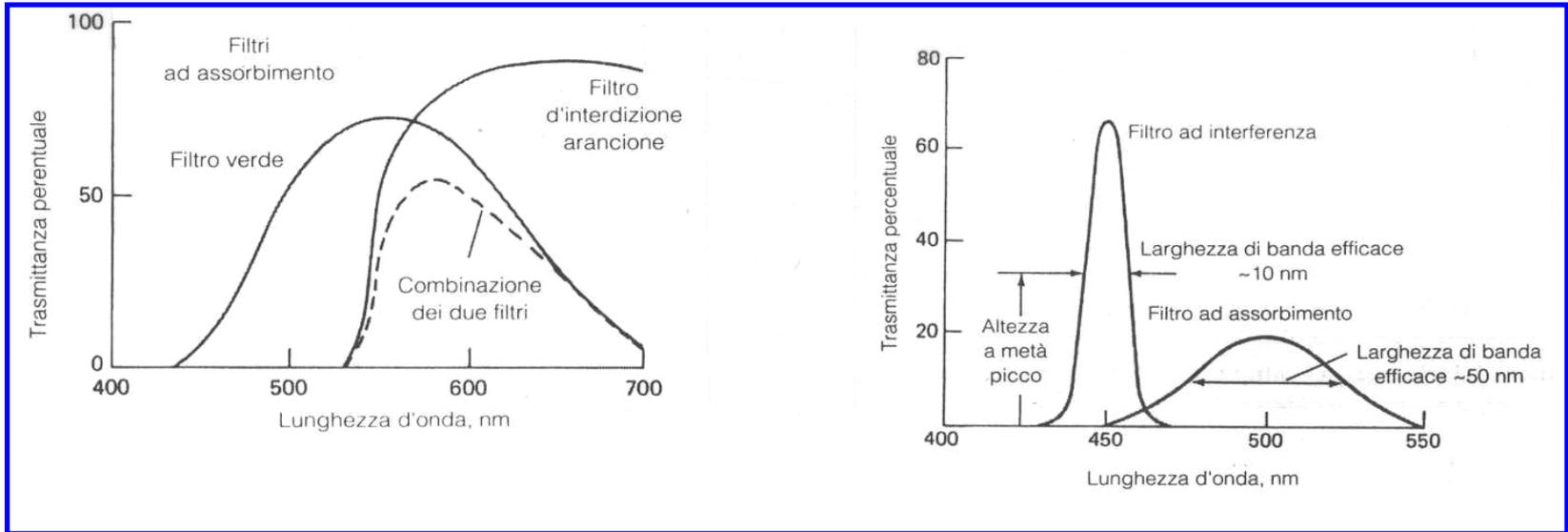
La **larghezza di banda efficace** (misurata di solito a metà del massimo di trasmittanza) determina la bontà del selettore.

I selettori di lunghezza d'onda si dividono in due classi:

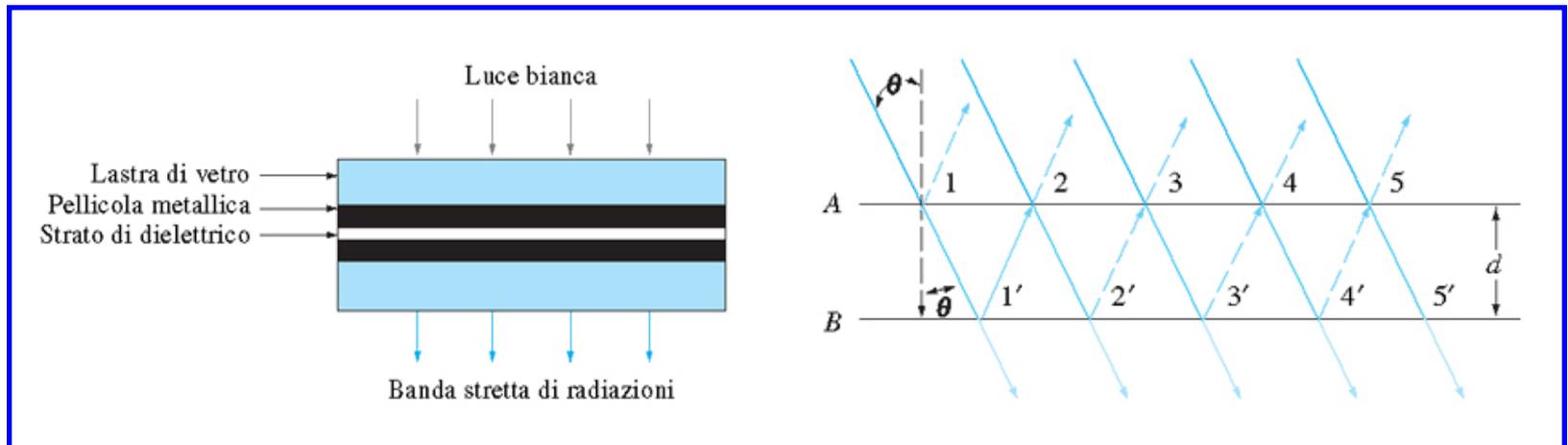
- ❖ **filtri**
- ❖ **monocromatori**

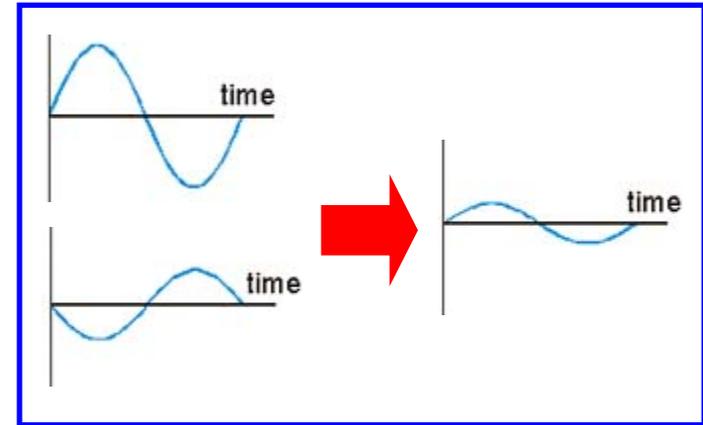
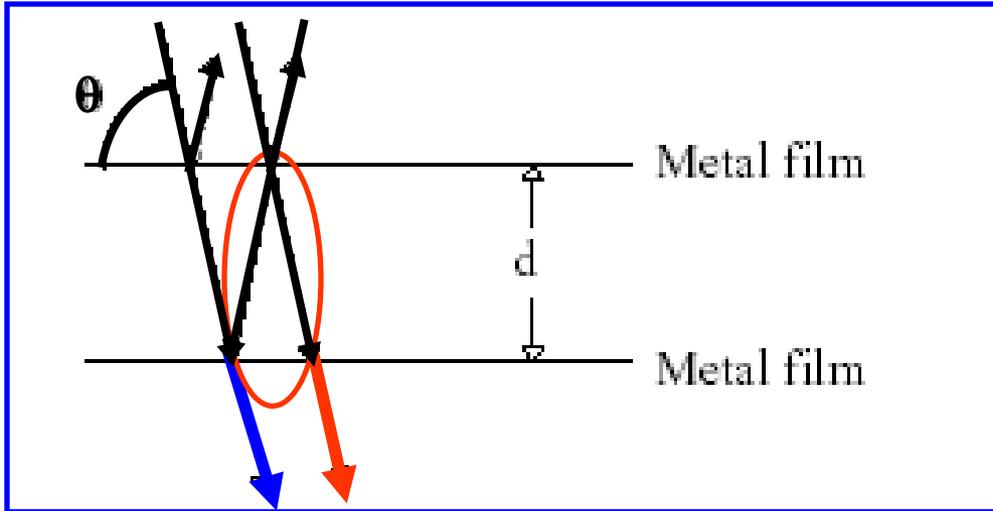


Filtri ad assorbimento



Filtri ad interferenza (Fabry-Perot)



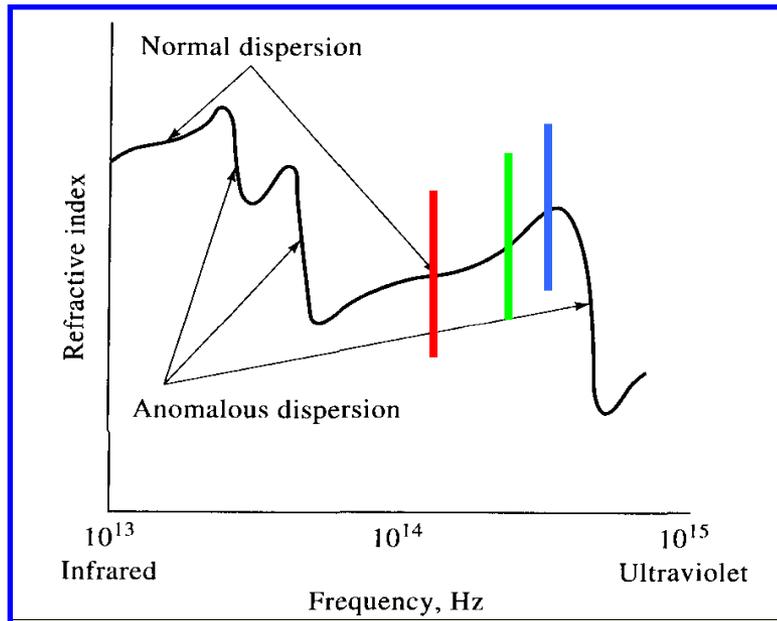


Il raggio disegnato in rosso ha percorso un cammino in più, rispetto al raggio in blu, pari a $2d/\sin \theta$.

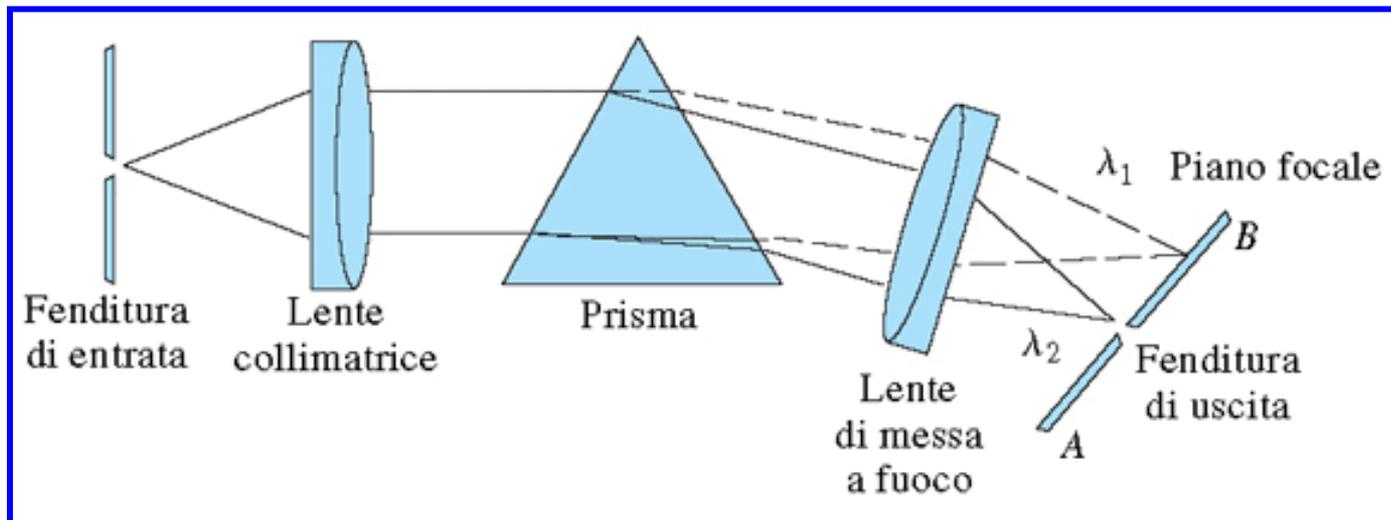
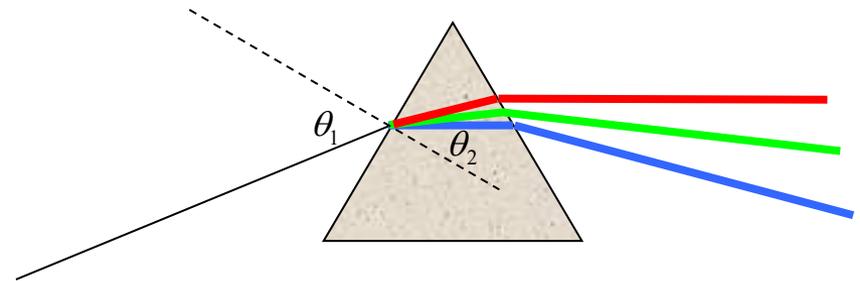
Le onde elettromagnetiche che si propagano lungo i due raggi avranno interferenza perfettamente costruttiva all'uscita del filtro solo se:

$$2d/\sin \theta = n\lambda \quad \text{con } n \text{ intero}$$

Monocromatori a prisma



La variazione dell'indice di rifrazione con λ consente di disperdere nello spazio le diverse componenti di una radiazione policromatica

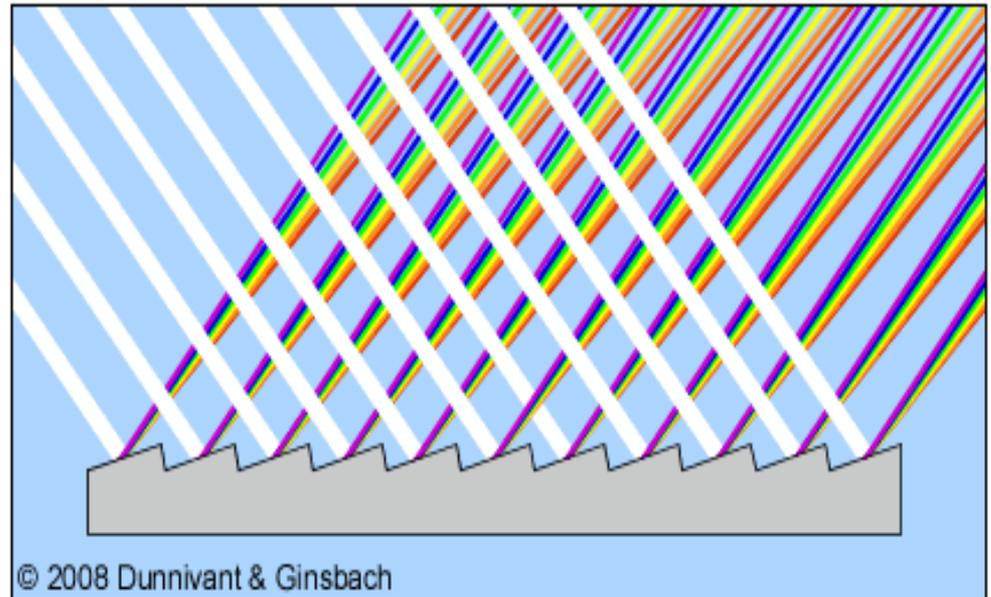


Monocromatori a reticolo

Un monocromatore a reticolo è costituito da un substrato caratterizzato in superficie da una serie di solchi identici paralleli ricoperti da un materiale riflettente (ad es. alluminio), posti ad una distanza dello stesso ordine di grandezza delle lunghezze d'onda della radiazione che occorre monocromatizzare.

Quando il reticolo viene colpito da un fascio collimato di radiazione le facce riflettenti associate ai solchi possono essere assimilate a sorgenti di radiazione diffratta.

Se la radiazione inviata sul reticolo è policromatica (ad es. luce bianca) le sue componenti verranno diffratte con un angolo diverso in base alla lunghezza d'onda:

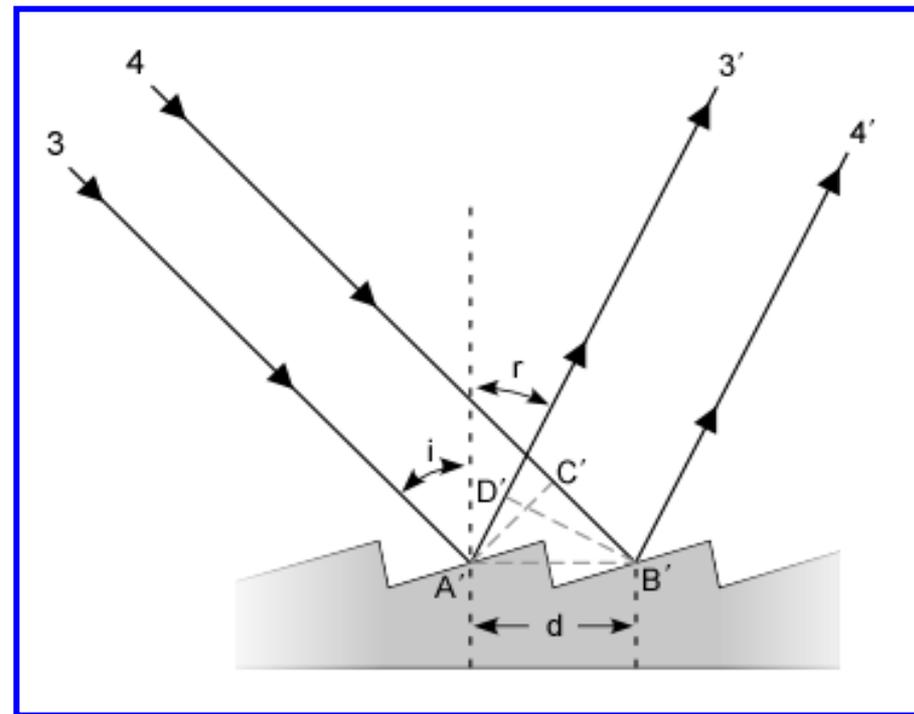
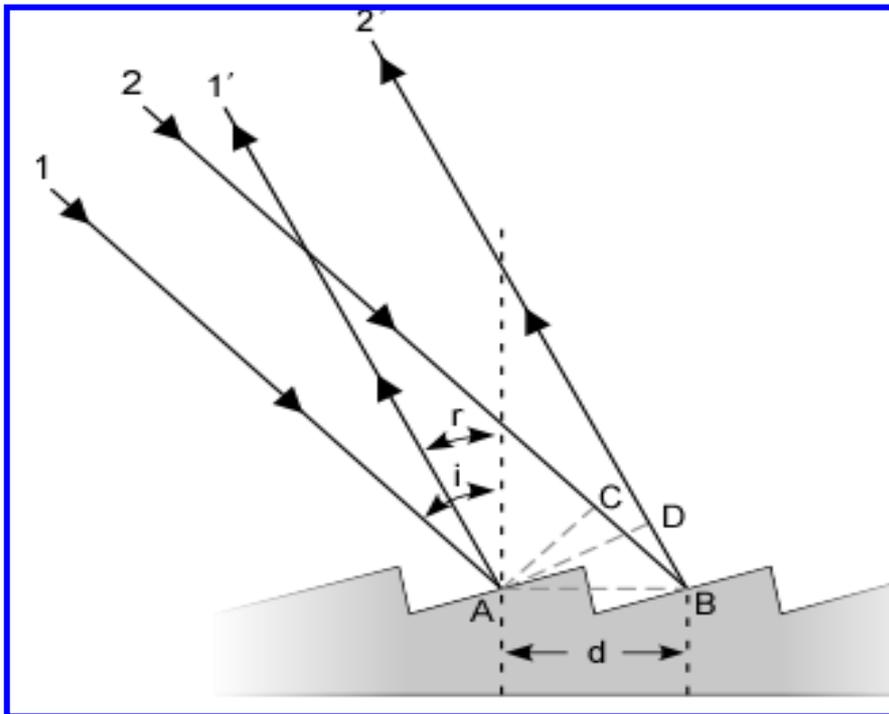


Nello specifico si definiscono:

i \Rightarrow l'angolo formato dalla radiazione incidente con la normale alla base del reticolo

r \Rightarrow l'angolo formato con la normale da una generica componente diffratta

Si possono riscontrare due situazioni a seconda della posizione della componente diffratta rispetto alla normale (a sinistra o a destra):



L'interferenza fra le componenti diffratte da facce successive del reticolo determina la separazione fra le diverse lunghezze d'onda da parte del monocromatore.

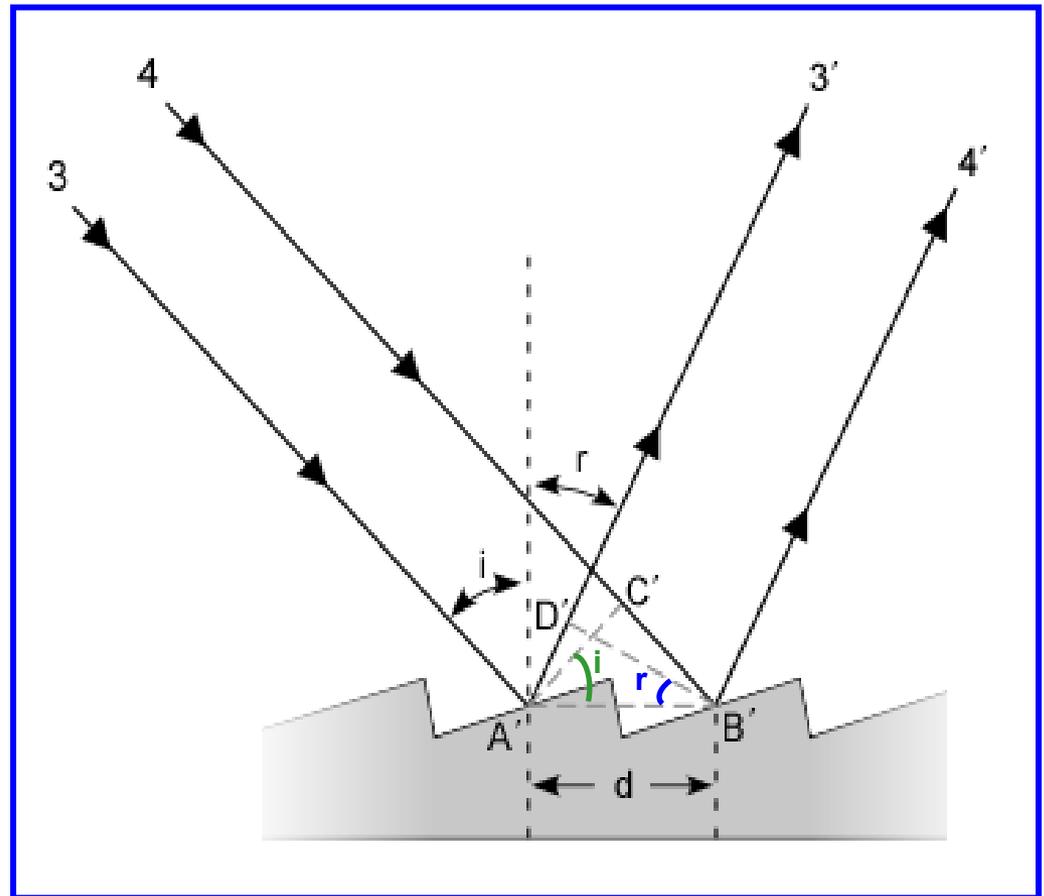
In particolare, occorre considerare la differenza di cammino fra i raggi ad esse corrispondenti (ad esempio 3-3' e 4-4' in figura):

Per le componenti poste a destra della normale si ha:

$$B'C' - A'D' = d(\sin i - \sin r)$$

Per le componenti poste a sinistra:

$$BC + BD = d(\sin i + \sin r)$$



La condizione di interferenza perfettamente costruttiva fra i raggi diffratti da una serie di facce successive del reticolo è espressa dalla relazione:

$$m\lambda = d(\sin i \pm \sin r)$$

dove:

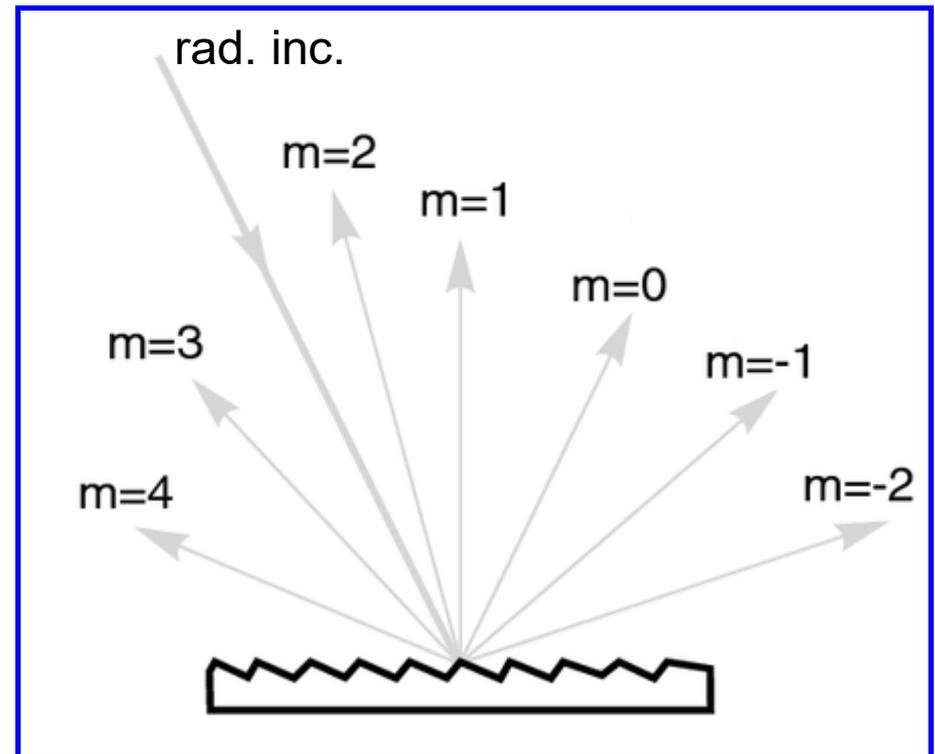
λ è la lunghezza d'onda di una particolare componente della radiazione incidente

m è l'ordine di diffrazione

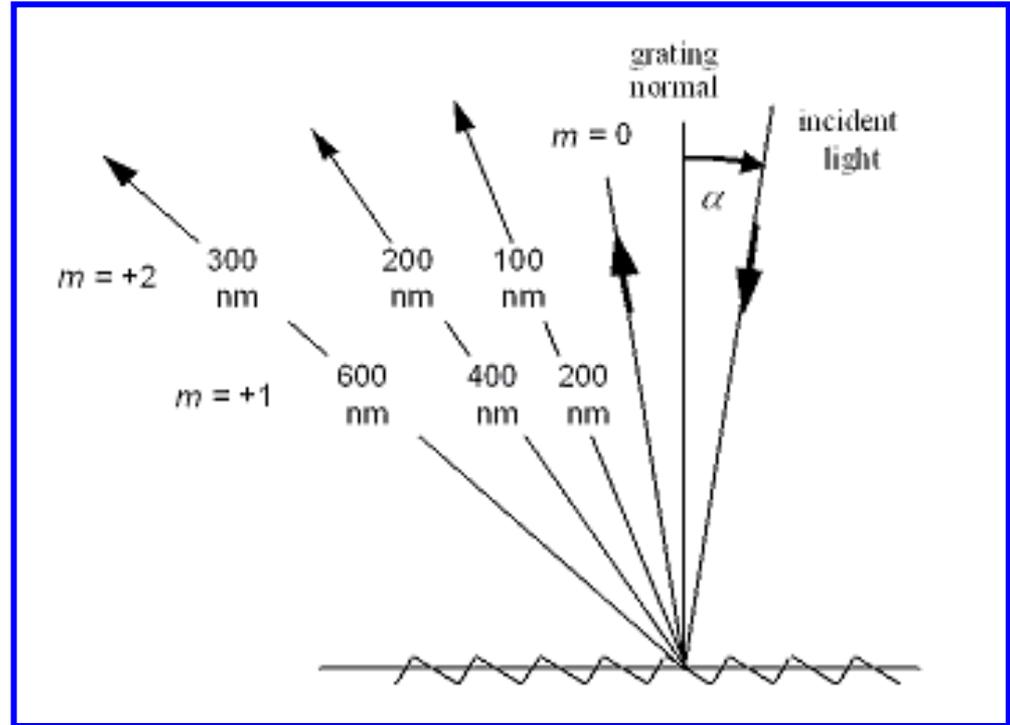
Per $m = 0$ si ha riflessione speculare (ossia la condizione $i = r$).

Si noti che i valori possibili di m non sono infiniti, dovendo valere la condizione:

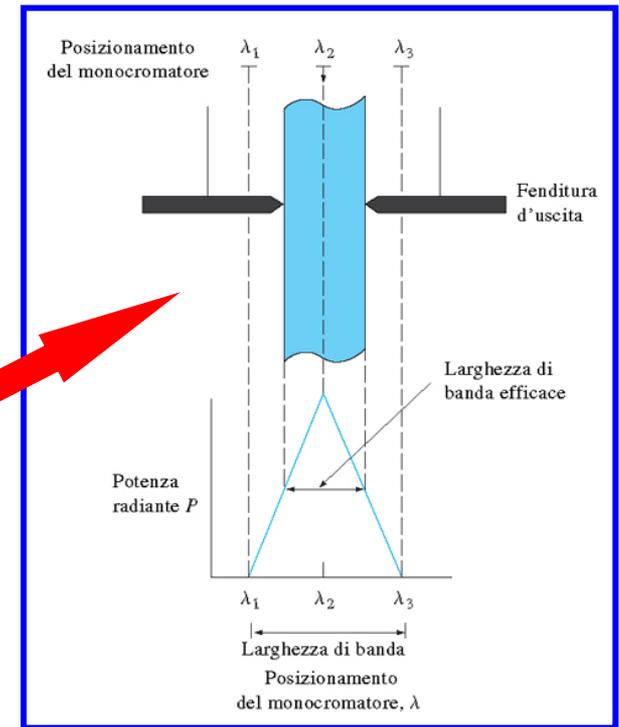
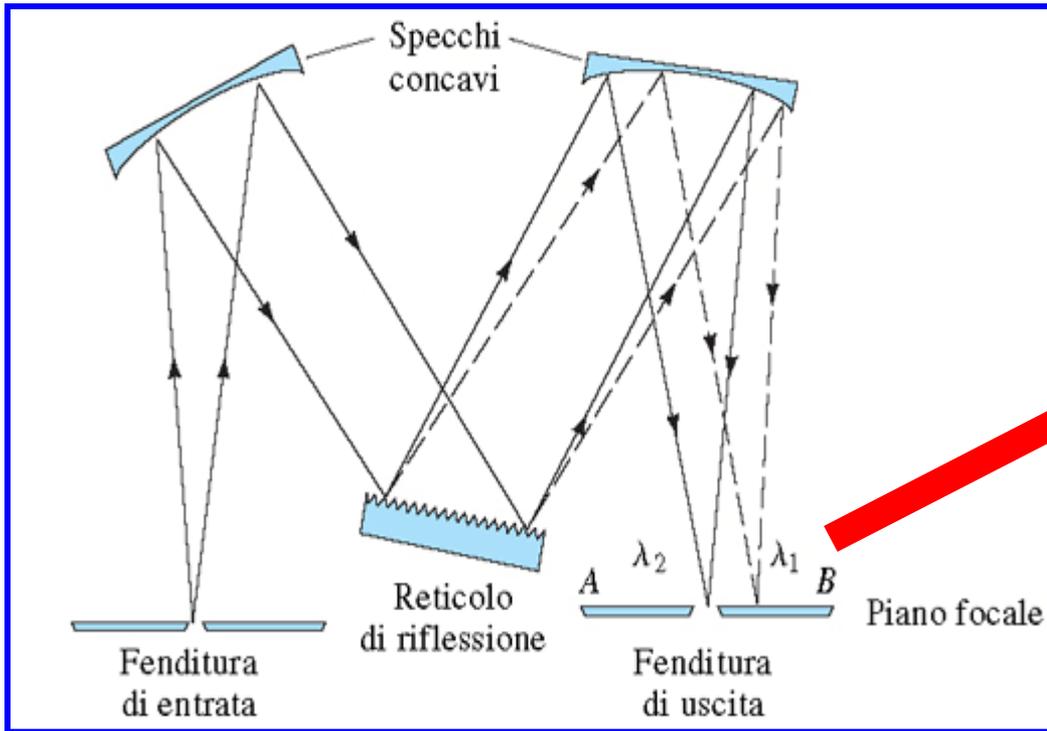
$$m\lambda/d < 2$$



In base all'equazione del monocromatore a reticolo si può prevedere che per una particolare coppia di angoli (i , r) lunghezze d'onda multiple una dell'altra possono contemporaneamente ritrovarsi in condizioni di interferenza perfettamente costruttiva (ad ordini di diffrazione diversi, naturalmente):

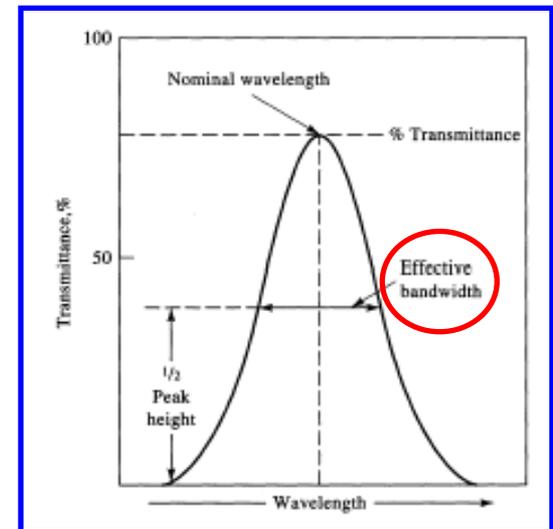


Il problema può essere risolto ponendo, a valle del monocromatore, un filtro in grado di selezionare l'ordine di diffrazione di interesse.



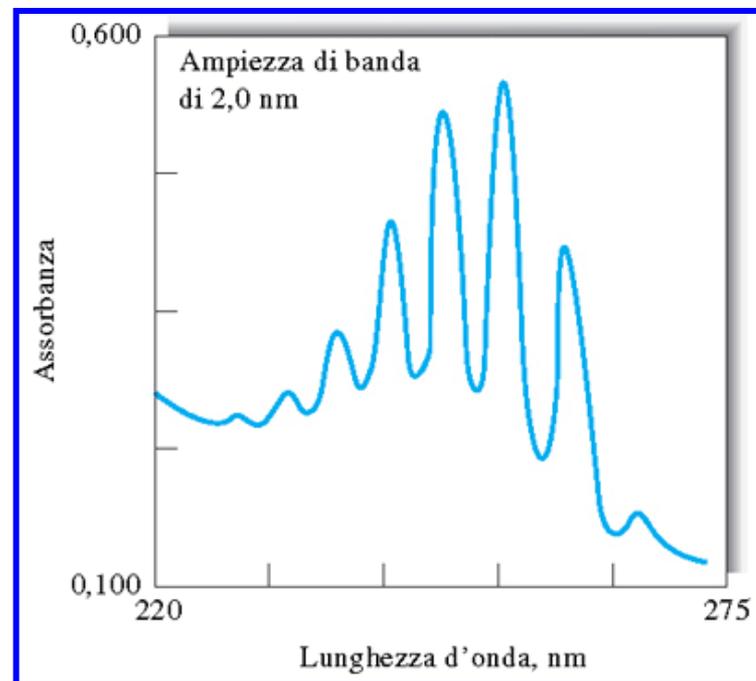
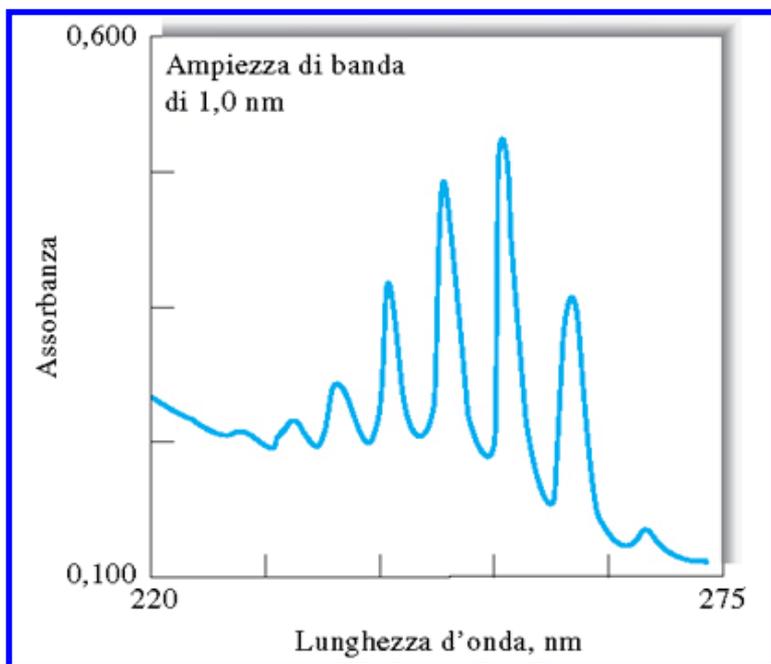
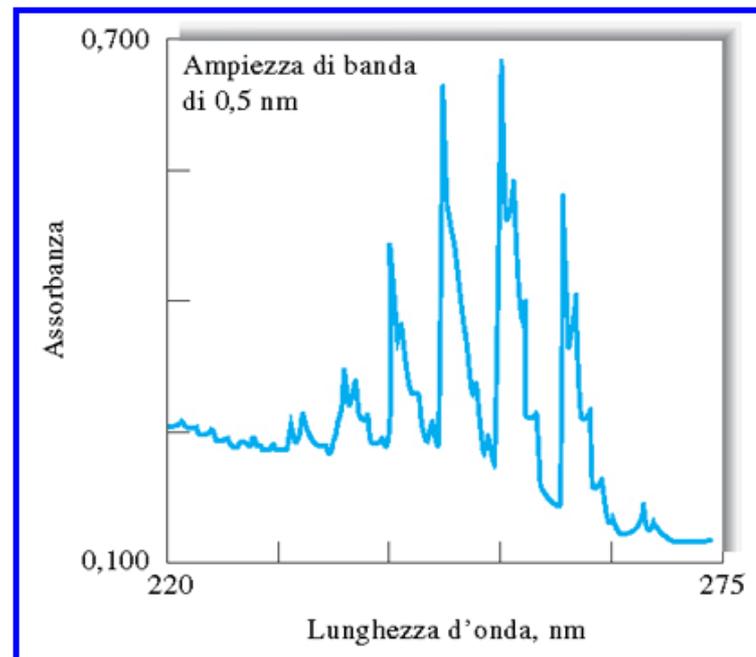
Facendo ruotare il reticolo è possibile far passare volta per volta una diversa lunghezza d'onda attraverso la fenditura di uscita.

Effetti di diffrazione fanno sì che la banda in uscita sia in realtà una gaussiana, non un triangolo:

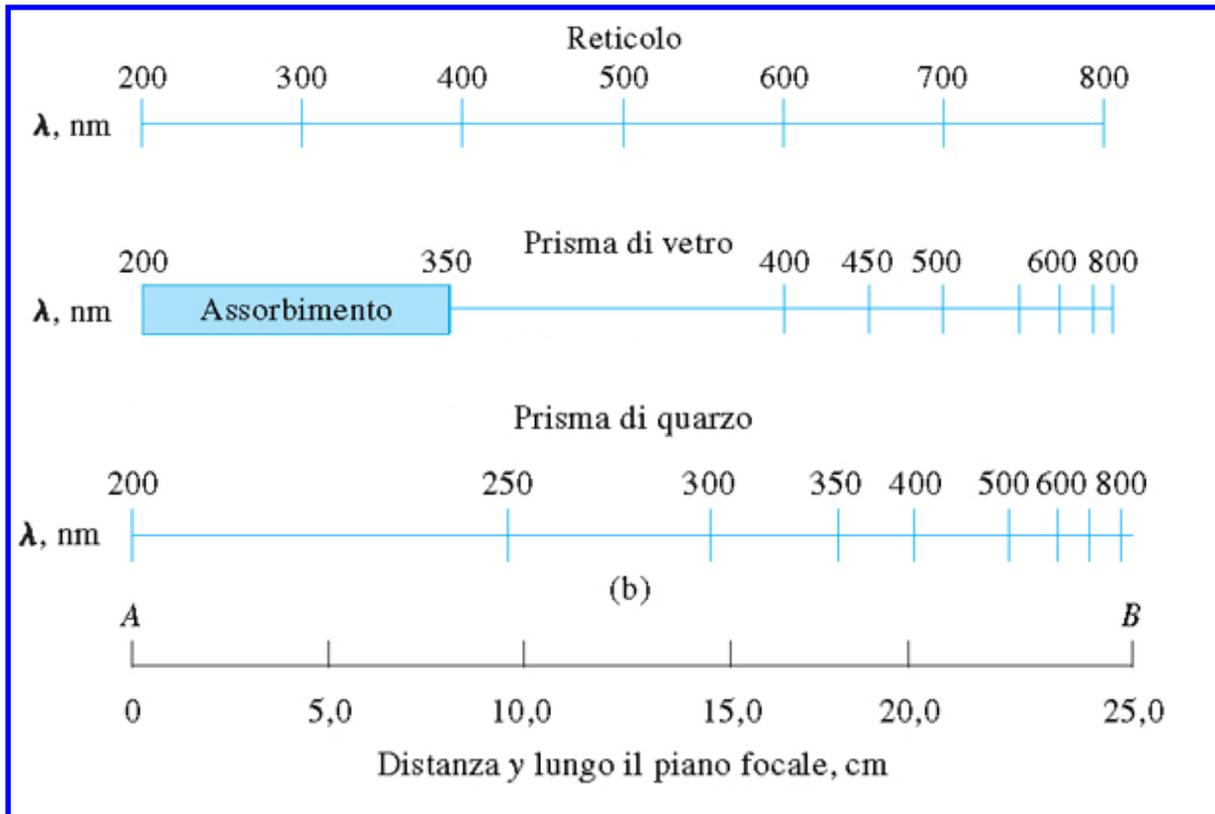


La possibilità di risolvere lunghezze d'onda adiacenti dipenderà anche dall'ampiezza della fenditura di uscita del monocromatore.

A parità di reticolo, una fenditura di ampiezza (e quindi un'ampiezza di banda) inferiore consente una risoluzione spettrale maggiore:



Confronto fra prismi e reticoli



Dispersione lineare:

$$D = dy/d\lambda$$

- ☞ I reticoli forniscono una **dispersione costante delle lunghezze d'onda** sul piano focale del monocromatore.
- ☞ Nei prismi la **dispersione (e quindi la risoluzione)** diminuisce all'aumentare della lunghezza d'onda.

Celle di misura

Per le misure di assorbimento la soluzione contenente il campione o il solvente vengono posti in celle dette **cuvette**:



La geometria delle celle è rigorosamente controllata in modo che **le facce opposte siano perfettamente parallele**.

La radiazione deve inoltre incidere in modo **perfettamente perpendicolare** alla faccia di ingresso.

Le celle sono realizzate:

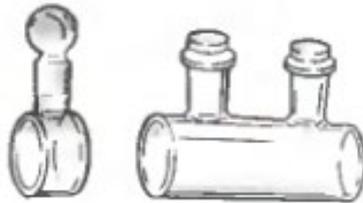
- ❖ in **vetro o in materiali polimerici** per misure nel visibile (400-3000 nm)
- ❖ in **quarzo** per misure UV-visibile (200-3000 nm)

Tipologie di cuvette

Standard
1-cm path



Cylindrical



Micro cells



5-mm
path



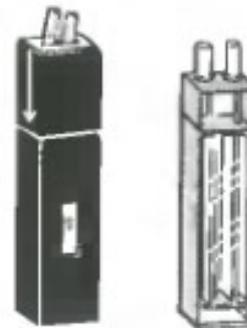
1-mm
path



20-mm path



Flow



Thermal

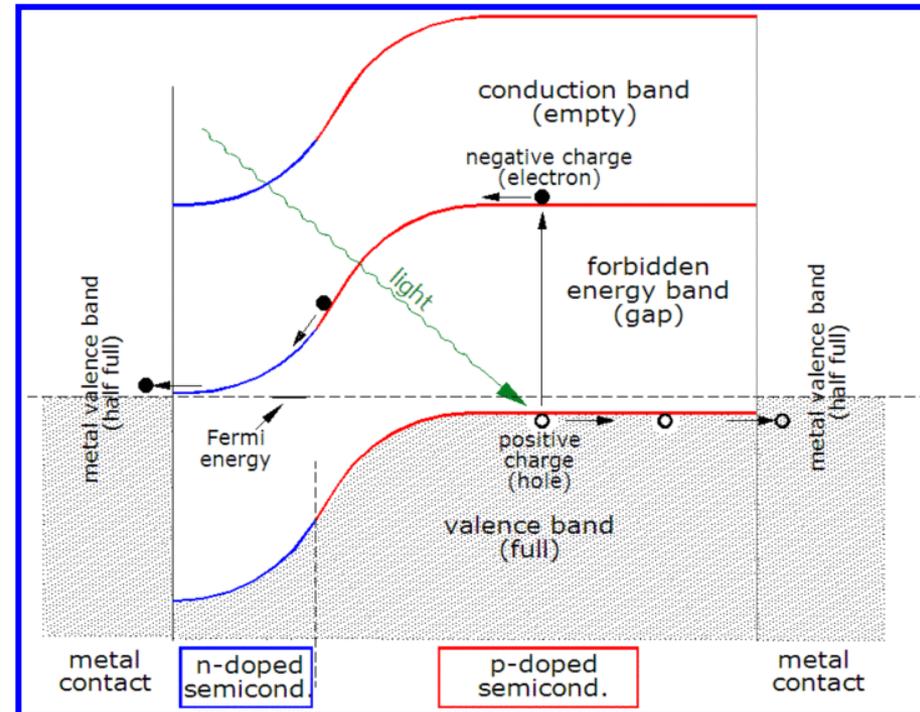
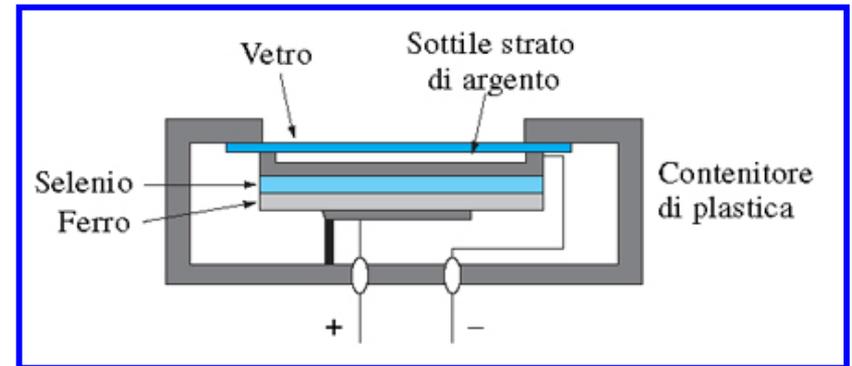


Rivelatori

Celle fotovoltaiche (radiazione visibile, 350-750 nm):

La radiazione attraversa il sottile strato di argento e poi incide sullo strato di semiconduttore (Selenio in figura), promuovendo **elettroni nella sua banda di conduzione** e generando quindi **lacune nella banda di valenza**.

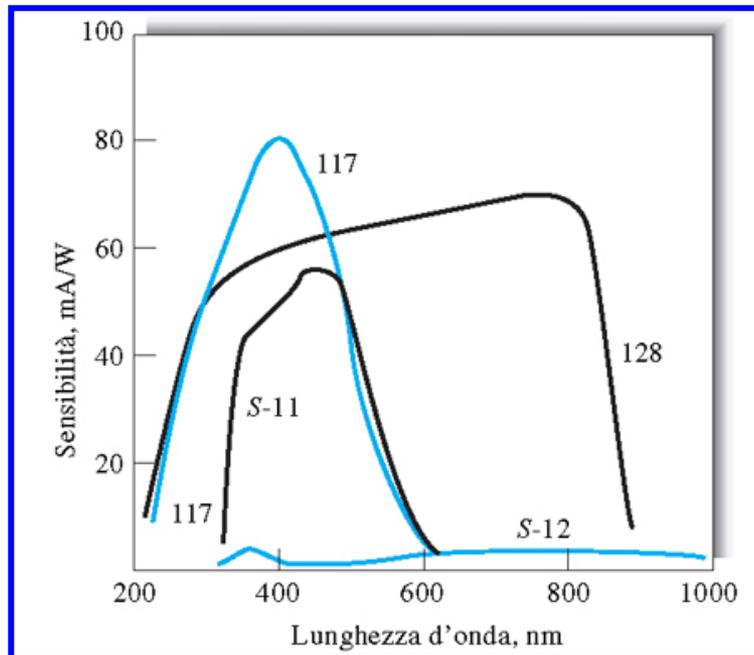
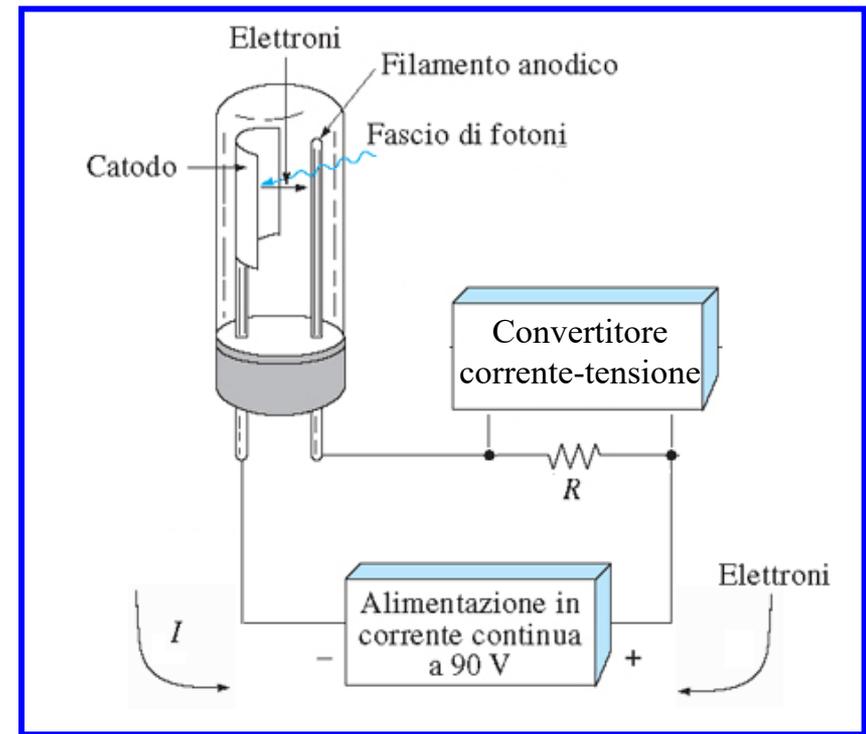
Gli elettroni si spostano nella banda di conduzione fino a raggiungere lo strato di argento. Le lacune "diffondono" verso il supporto di ferro, dove vengono raggiunte dagli elettroni. **Ne deriva una corrente elettrica (10-100 μA) correlata alla potenza della radiazione incidente.**



Fototubi a vuoto

La radiazione incide su un materiale in grado di emettere (foto)elettroni, che riveste un catodo semicilindrico.

I fotoelettroni emessi vengono attratti da un anodo e trasferiti nel circuito esterno, in cui si misura una corrente elettrica.



L'intensità di corrente emessa per unità di potenza della radiazione incidente, ossia la sensibilità del rivelatore cambia, di solito, con la lunghezza d'onda della radiazione incidente e con il materiale ricoprente il catodo.

Tubi fotomoltiplicatori

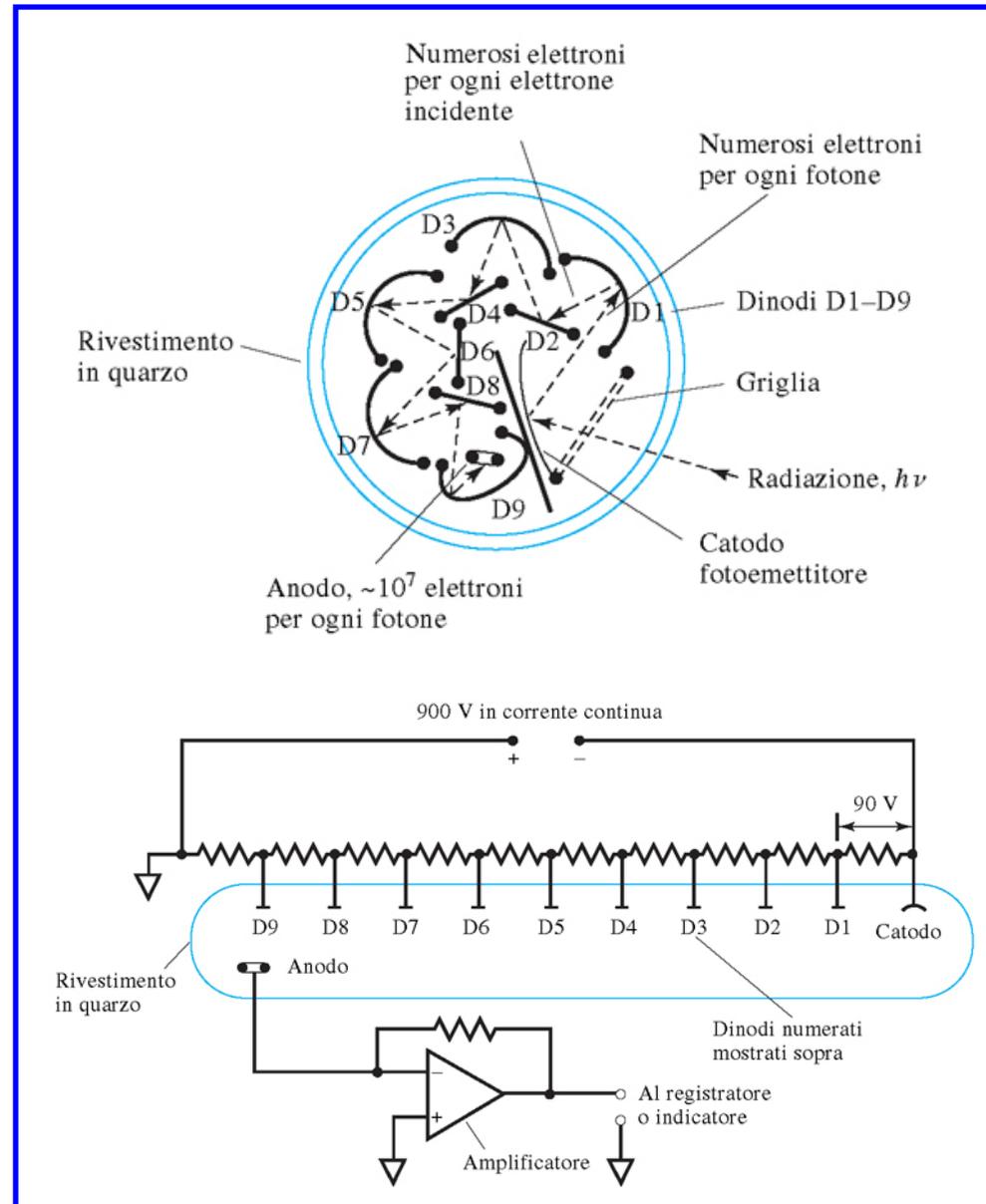
In questo caso avviene una **fotoemissione a cascata**.

Fra il catodo fotoemettitore e l'anodo è collocata una serie di elettrodi detti **dinodi**.

Essi fungono da anodo per il dinodo precedente e da catodo per quello successivo.

Ogni fotone fotoemesso dal catodo ed ogni elettrone emesso da uno dei dinodi **stimola l'emissione di più elettroni** quando colpisce il dinodo successivo.

La cascata può portare all'**emissione di 10^7 elettroni per fotone** incidente inizialmente.

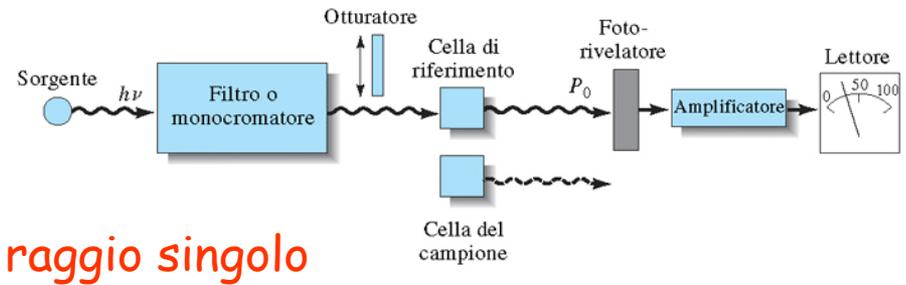


Fotometri e spettrofotometri

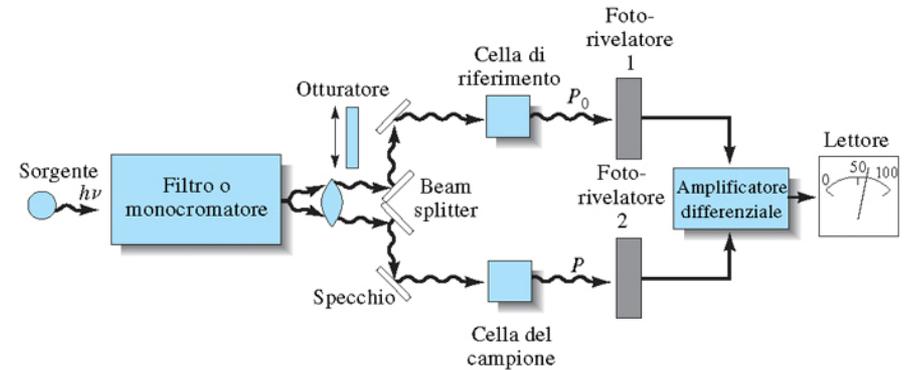
Gli strumenti impiegati per misure di spettroscopia di assorbimento vengono classificati in:

- ✓ **Fotometri** - operano ad una singola lunghezza d'onda, selezionata mediante un **filtro**
- ✓ **Spettrofotometri** - registrano un intero spettro di assorbimento mediante un **monocromatore**

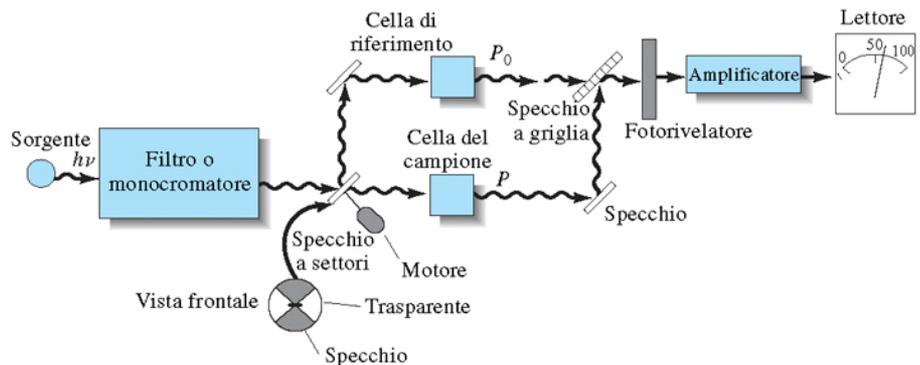
Ciascuno di essi può essere poi a **singolo raggio** o a **doppio raggio**.



raggio singolo



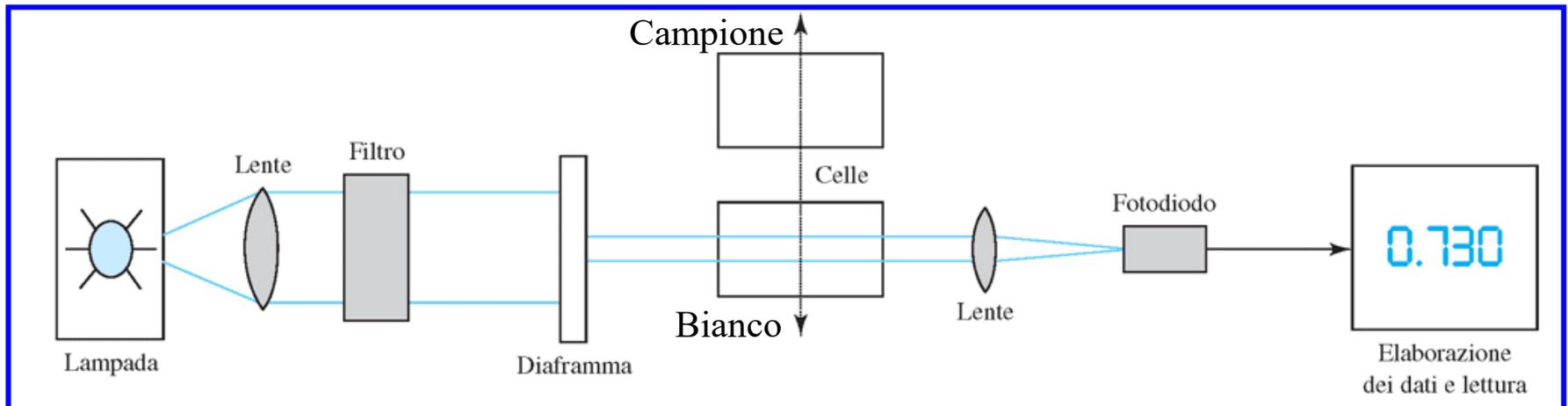
raggio doppio



Esempi di fotometri

Fotometro a singolo raggio

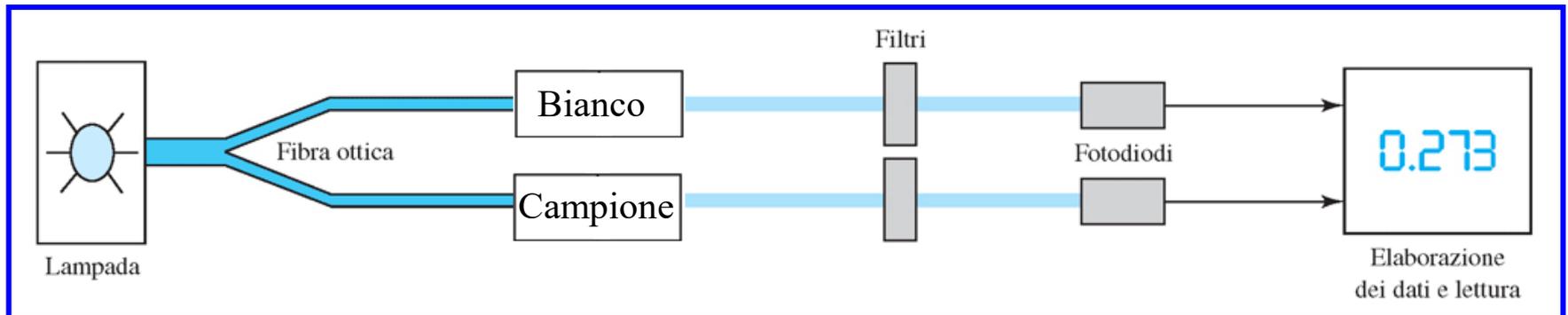
In questo caso è necessario inserire le cuvette del bianco e del campione in tempi successivi. Eventuali fluttuazioni nel tempo nella potenza emessa dalla sorgente e/o nella risposta del rivelatore possono influire negativamente sull'accuratezza della misura di trasmittanza/assorbanza.



Fotometri a doppio raggio

In questo caso la radiazione emessa dalla sorgente viene sdoppiata, in modo da poter essere inviata contemporaneamente sulla cuvetta del bianco e su quella del campione.

Una fibra ottica biforcata può consentire tale sdoppiamento:

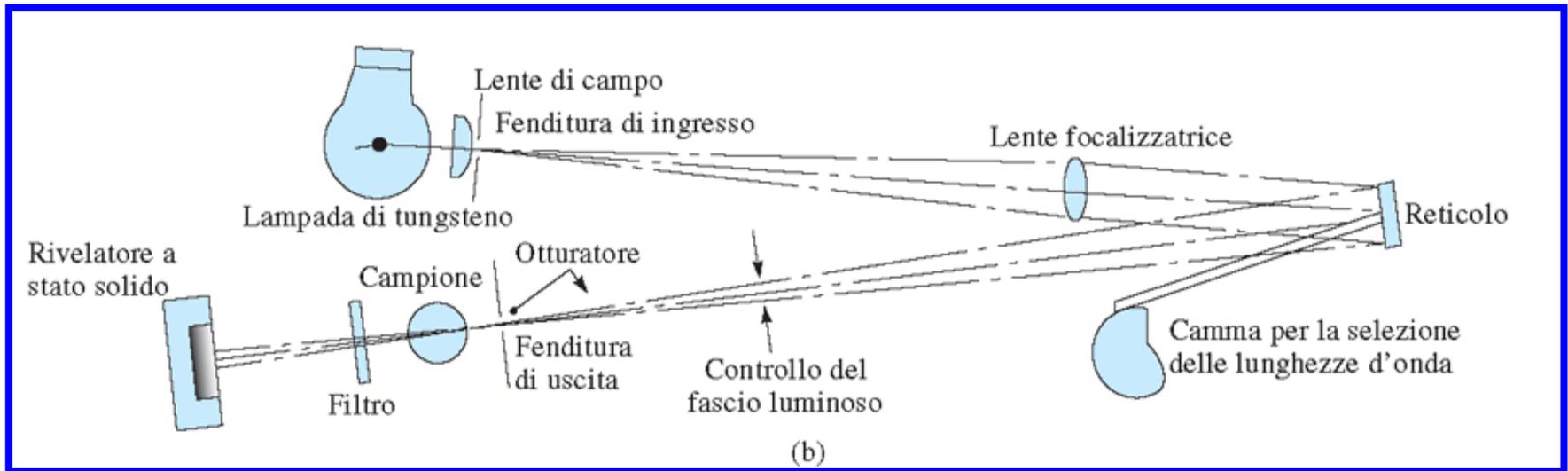


Il problema delle fluttuazioni della potenza della radiazione emessa dalla sorgente è risolto ma viene introdotto **un nuovo problema: la diversità di risposta dei due rivelatori impiegati.**

Esempi di spettrofotometri

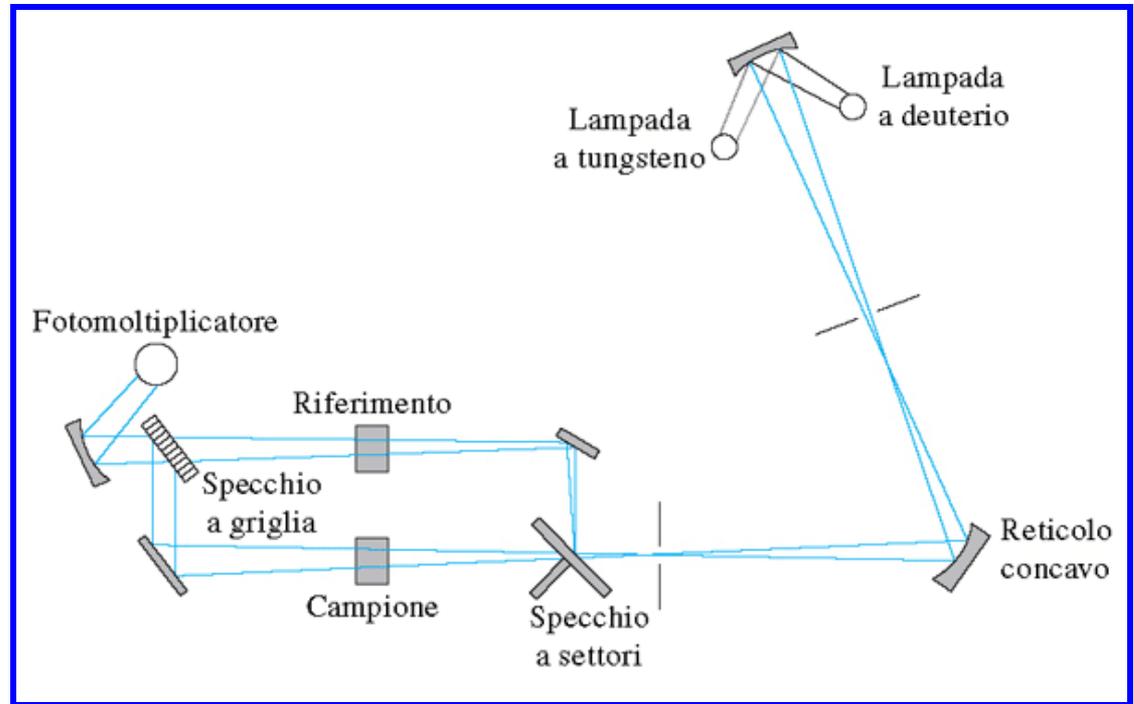
Spettrofotometro a singolo raggio

Anche in questo caso nella cella di misura viene posto prima il bianco, per la misura di I_0 , e poi il campione, per la misura di I :



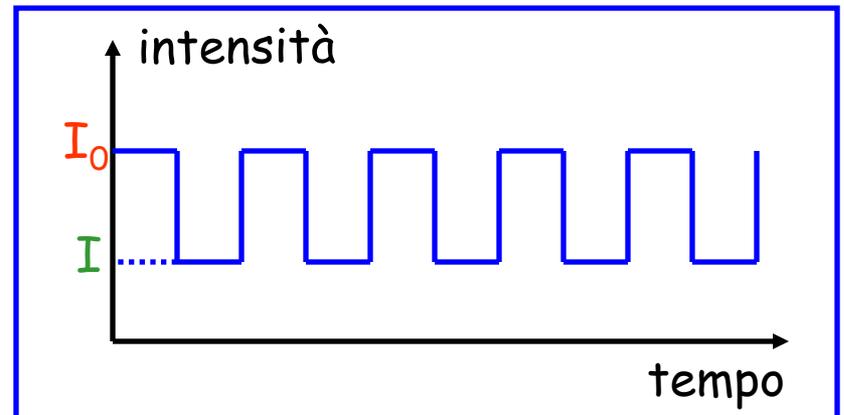
L'occlusore consente di tarare lo 0 % di trasmittanza, interrompendo completamente l'arrivo della radiazione al rivelatore.

Spettrofotometro a doppio raggio

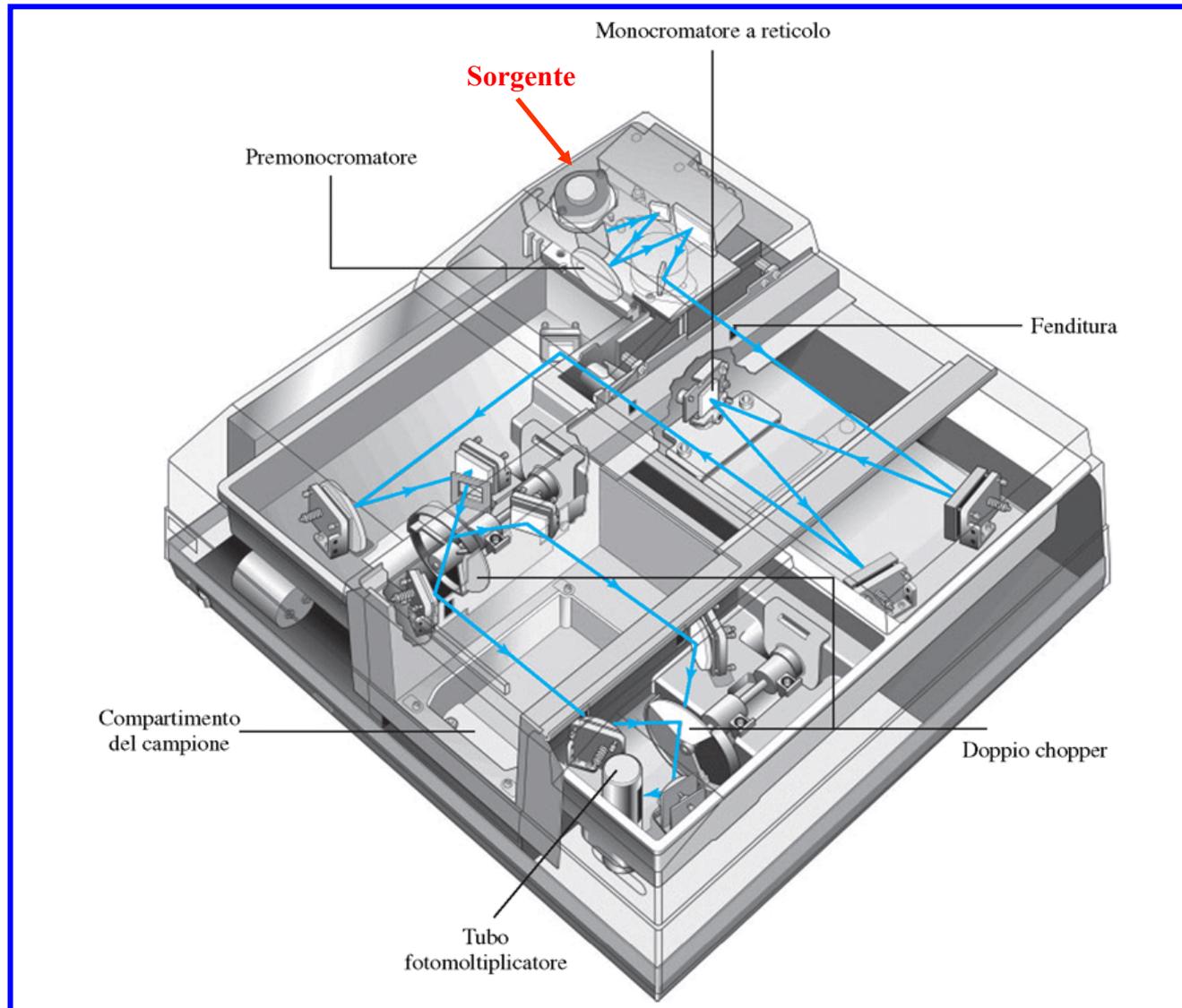


In questo caso il segnale in arrivo al rivelatore ha un andamento periodico nel tempo.

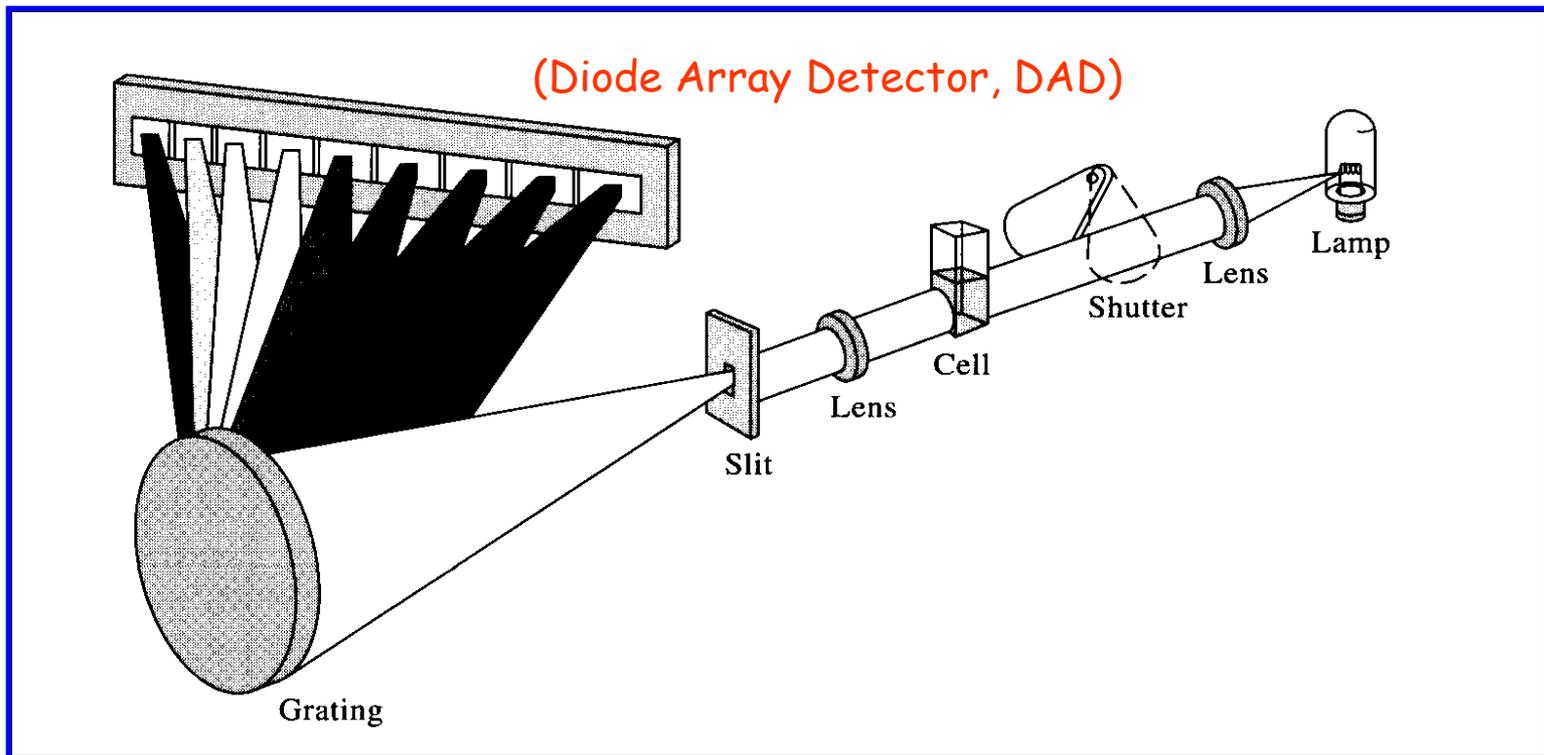
Il periodo è legato alla rotazione dello specchio a settori.



Alcuni spettrofotometri a doppio raggio lavorano anche in **doppia dispersione**, ossia con due monocromatori in serie:



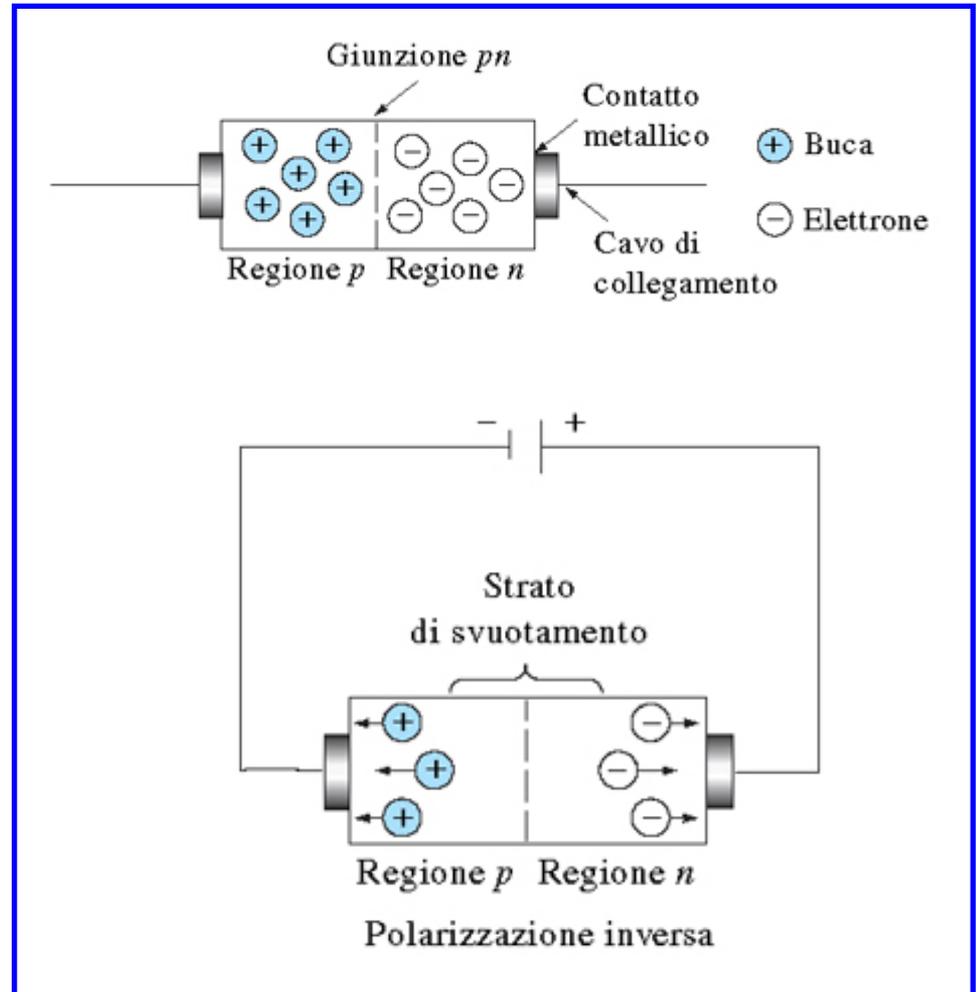
Spettrofotometri multicanale

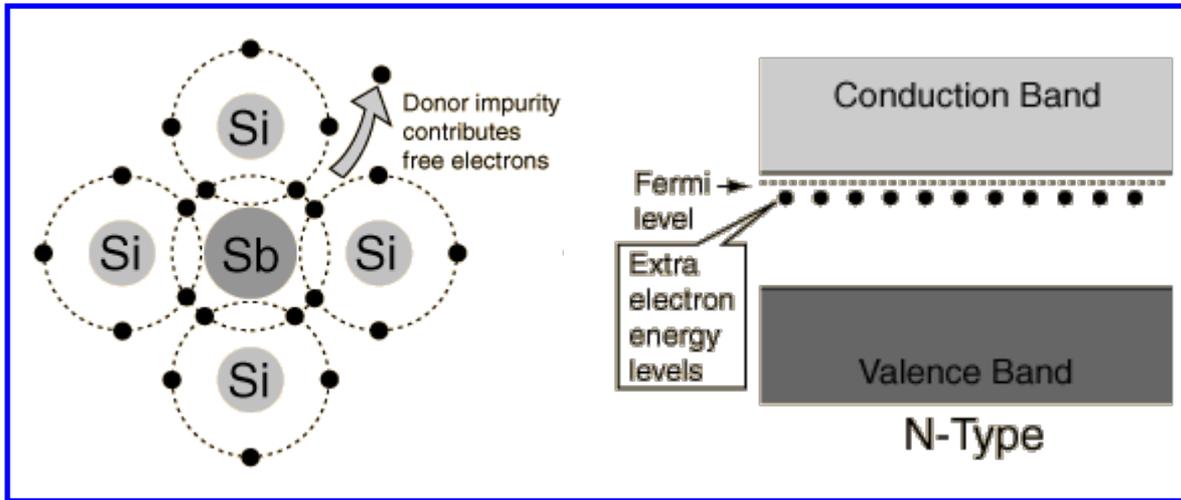


La presenza di un rivelatore (DAD) in grado di misurare **contemporaneamente** le intensità delle radiazioni a diversa λ disperse dal reticolo consente di registrare un intero spettro di assorbimento in tempi brevissimi (frazioni di secondo).

Rivelatore a serie di diodi (DAD)

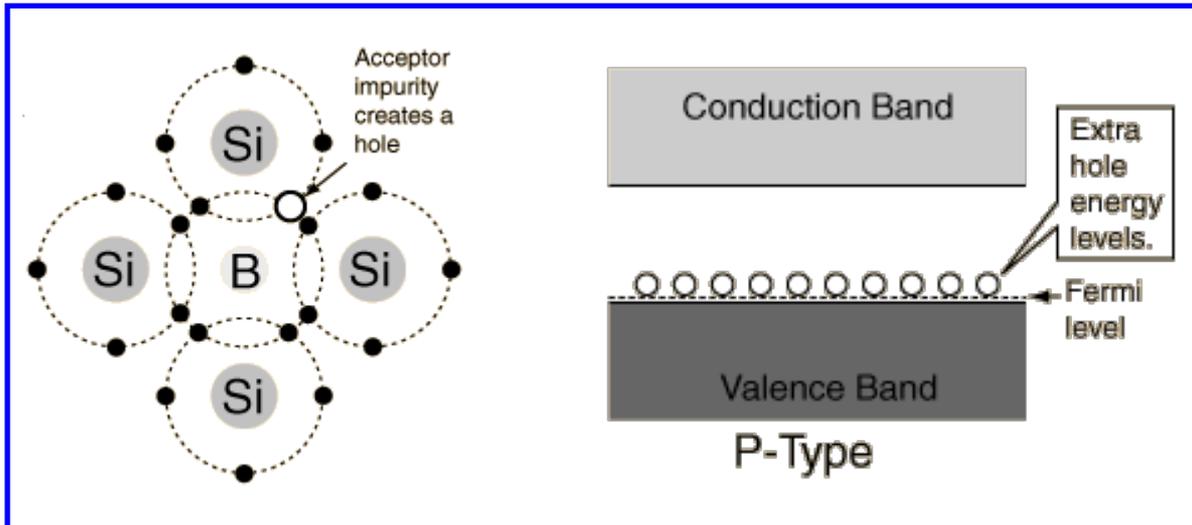
E' costituito da una serie di giunzioni fra un semiconduttore drogato p e uno drogato n fra i quali viene creato uno strato privo di portatori di carica elettrica (lacune/elettroni), detto **strato di svuotamento**.





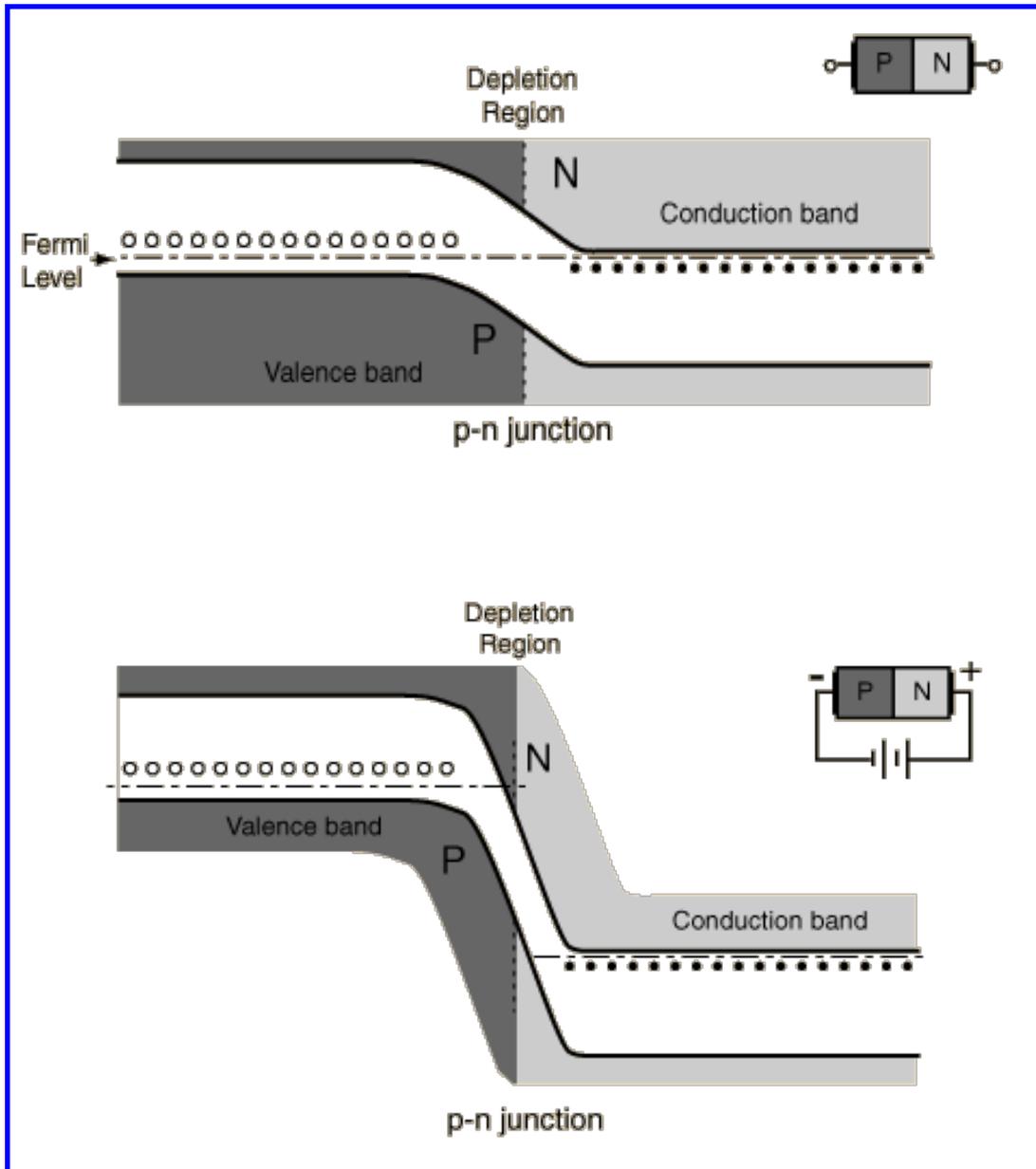
Semiconduttore di tipo n:

l'introduzione di elementi del V gruppo (As, Sb, P) nel reticolo del silicio determina la creazione di livelli energetici poco al di sotto della banda di conduzione



Semiconduttore di tipo p:

l'introduzione di elementi del III gruppo (B, Al, Ga) nel reticolo del silicio determina la creazione di livelli energetici poco al di sopra della banda di valenza

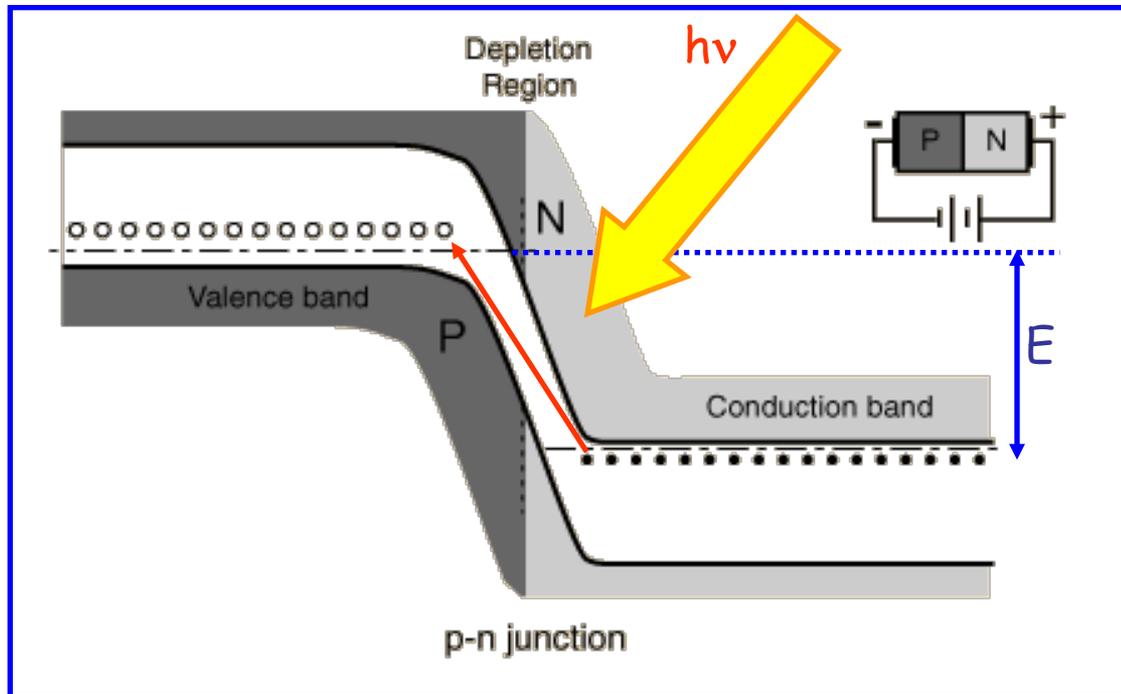


Giunzione p-n all'equilibrio:

Nella regione di confine fra i due diversi semiconduttori gli elettroni e le lacune si neutralizzano a vicenda creando uno strato di svuotamento (depletion region).

Giunzione p-n con polarizzazione inversa:

L'applicazione di un potenziale più basso al semiconduttore p consente di preservare lo strato di svuotamento, allontanando i livelli di Fermi.



Colpendo la giunzione pn mantenuta in condizioni di polarizzazione inversa una radiazione elettromagnetica, che abbia energia ($h\nu$) almeno uguale alla differenza (E) fra i livelli delle lacune nel silicio p e degli elettroni nel silicio n, consente a questi ultimi di passare nel silicio p, **generando una corrente all'interfaccia p-n.**

Tipicamente il DAD viene realizzato con tecniche di microlitografia, deponendo a distanze regolari strisce di silicio drogato p su una base di silicio drogato n.

La risoluzione spettrale aumenta con il numero di giunzioni pn presenti per unità di lunghezza.

