

Lo schema a blocchi di uno spettrofotometro

è il seguente:



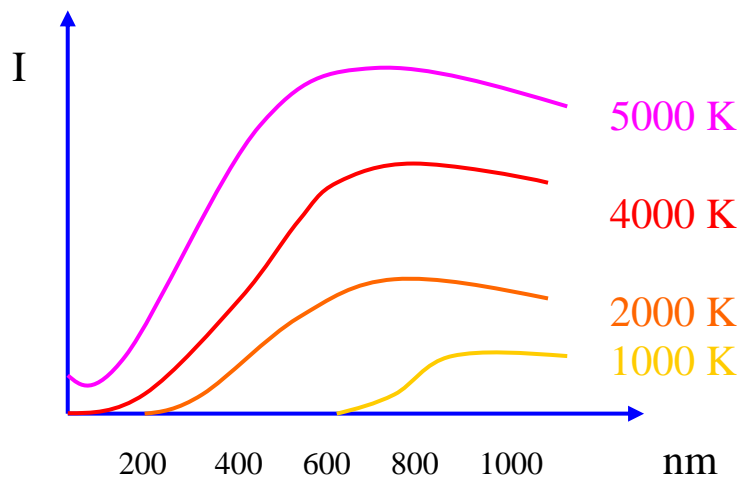
LA SORGENTE delle radiazioni elettromagnetiche è scelta in funzione dell'intervallo spettrale che si vuole studiare.

Nella regione del VIS una sorgente di largo impiego è quella costituita da una lampada a filamento di tungsteno (o wolframio). La radiazione emessa è il risultato dell'alta temperatura a cui è sottoposto il materiale del filamento solido. Queste sorgenti forniscono una radiazione continua da circa 320 ÷ 3000 nm, la maggior parte della quale, sfortunatamente, nel vicino IR.

L'intensità della radiazione emessa e la sua composizione spettrale, sono in stretta relazione con la temperatura del filamento, la quale a sua volta è in relazione alla tensione applicata. Tra V e I sussiste la relazione:

$$I = K V^n$$

Con **n** che varia da 3 a 4 per lampade a tungsteno



Aumentando la temperatura, la λ di intensità massima si sposta verso valori più bassi; alla temperatura usuale di funzionamento di circa 3000 K, solo il 15% dell'energia radiante totale cade nel VIS.

La vita media di una lampada a tungsteno aumenta notevolmente in presenza di I_2 o di Br_2 , a bassa pressione, all'interno della lampada (quarzo – alogeno).

Nella regione dell'UV si utilizzano lampade a deuterio; si tratta di lampade ad arco, in cui il bulbo di quarzo è riempito di gas deuterio il quale, eccitato dalle scariche elettriche, emette uno spettro continuo di radiazioni al di sotto dei 400 nm.

Per particolari impieghi vengono utilizzate come sorgenti lampade a vapori di Hg o di Cd; queste sorgenti emettono spettri a righe.

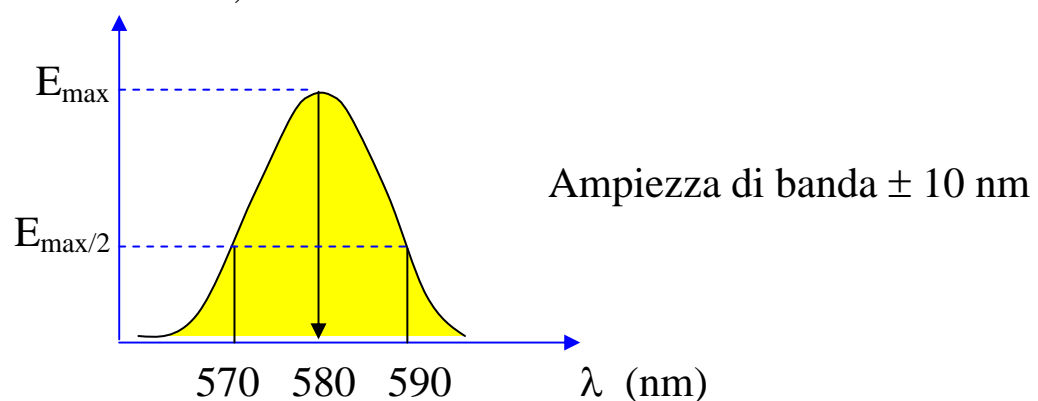
IL SISTEMA DISPERSIVO ha il compito di isolare bande il più possibile monocromatiche (unica lunghezza d'onda); infatti la precisione di una analisi dipende dalla monocromaticità della radiazione che incide sul campione.

I sistemi dispersivi sono essenzialmente di due tipi a seconda del principio su cui basano il loro funzionamento:

- **FILTRI**: assorbono una parte delle radiazioni contenute nella luce bianca e trasmettono un pacchetto più o meno ristretto; sono utilizzati nei colorimetri ed abbracciano il campo del VIS;
- **PRISMI e RETICOLI**: scindono la luce disperdendola nelle sue componenti.

La qualità di un sistema dispersivo è definita dal potere risolvete che rappresenta la differenza di λ tra due radiazioni che sono separate di 1 mm sul piano della fenditura in uscita.

Un altro parametro importante è l'ampiezza della banda passante, definita come l'ampiezza effettiva della banda, cioè l'intervallo di λ della banda di radiazioni che emergono con energia pari o superiore al 50% dell'energia della radiazione nominale; si misura in nm.



1) I filtri si classificano in:

- Filtri a **colore** con ampiezza di banda $\pm 30, 60$ nm e trasmittanza del 30% circa.
- Filtri **interferenziali** con ampiezza di banda $\pm 10, 20$ nm e trasmittanza del 70% circa.

2) I **PRISMI** utilizzano come sistema dispersivo il vetro o il quarzo e sono costruiti in modo tale da utilizzare la legge di Snell:

$$\text{sen } \theta_1 \eta_1 = \text{sen } \theta_2 \eta_2$$

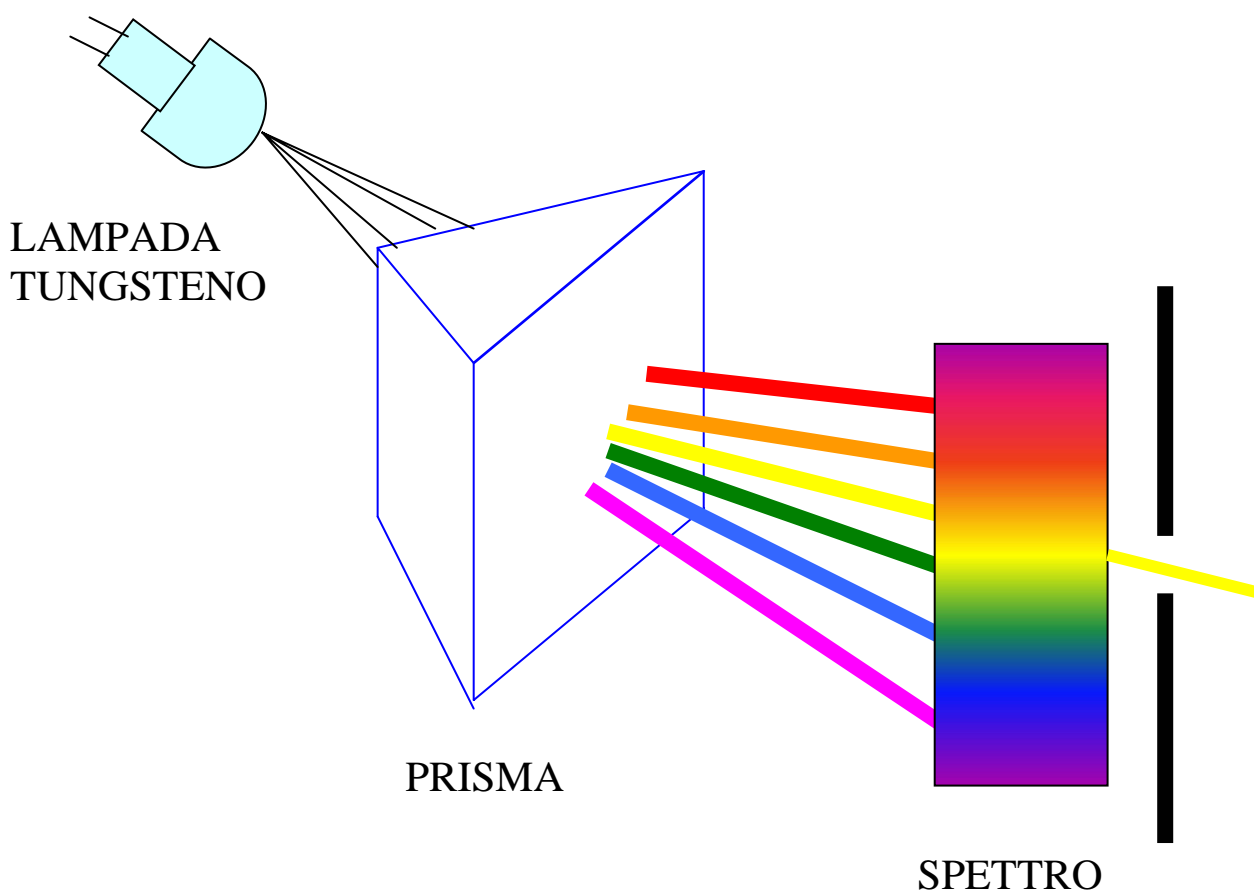
Con:

θ_1 = angolo di incidenza

η_1 = indice di rifrazione del mezzo 1 rispetto al vuoto

θ_2 = angolo di rifrazione

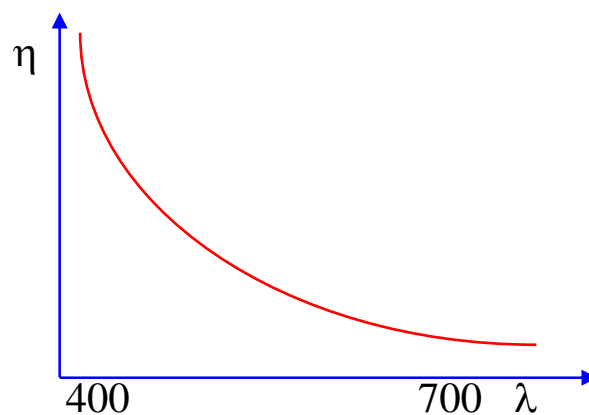
η_2 = indice di rifrazione del mezzo 2 rispetto al vuoto



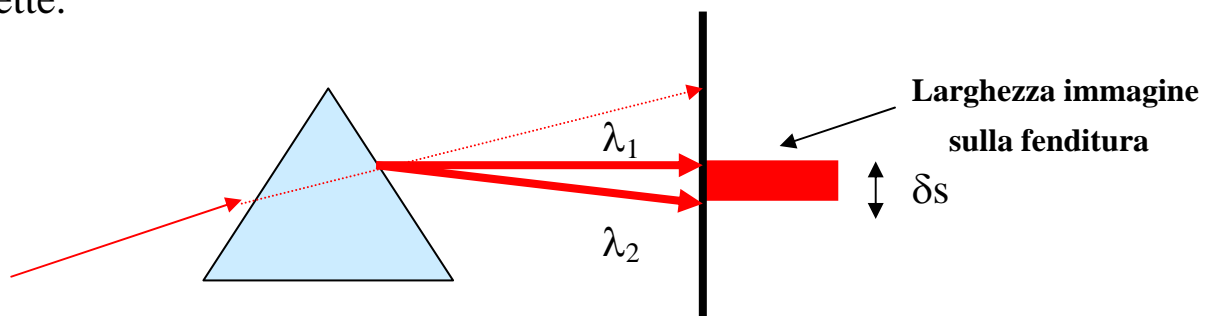
L'ampiezza della banda passante ottenuta con questi monocromatori è dell'ordine di $0,1 \div 10$ nm e dipende da:

- Ampiezza della fenditura
- Potere dispersivo del prisma
- Lunghezza d'onda
- Focale dell'obiettivo

Poiché l'indice di rifrazione è funzione della λ , la deviazione che subisce il raggio è diversa da radiazione a radiazione:



Le radiazioni rosse sono meno disperse e quindi si avrà una maggior concentrazione di energia tale che è possibile operare con fenditure molto strette.

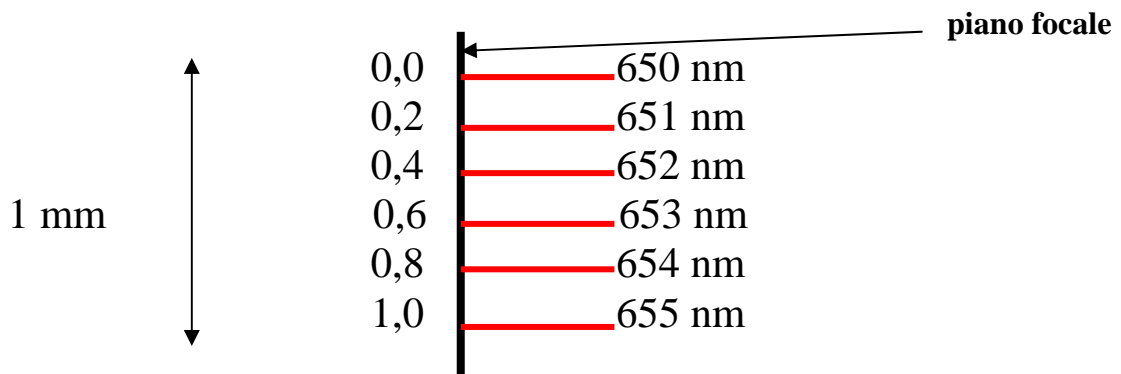


Si definisce DISPERSIONE LINEARE RECIPROCA (DLR) il rapporto:

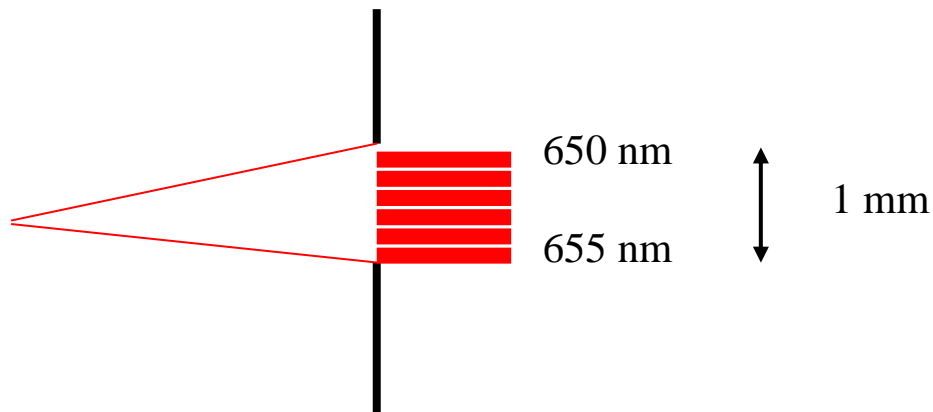
$$\text{DLR} = \delta\lambda / \delta s$$

Le radiazioni rosse presentano una DLR grande e ciò significa che la larghezza dell'immagine sulla fenditura sarà piccola (cioè per ogni mm si avranno bande ampie).

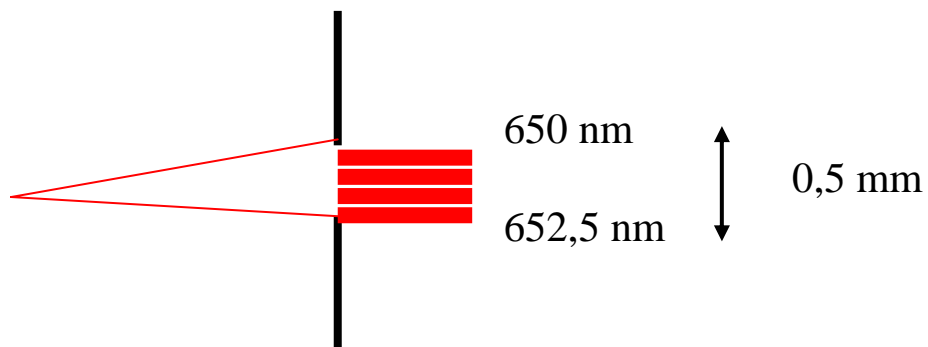
Se DLR è 5 nm/mm significa che in ogni millimetro del piano focale si avranno bande da 5 nm:



Se cioè la fenditura è larga 1 mm, usciranno bande da 5 nm:



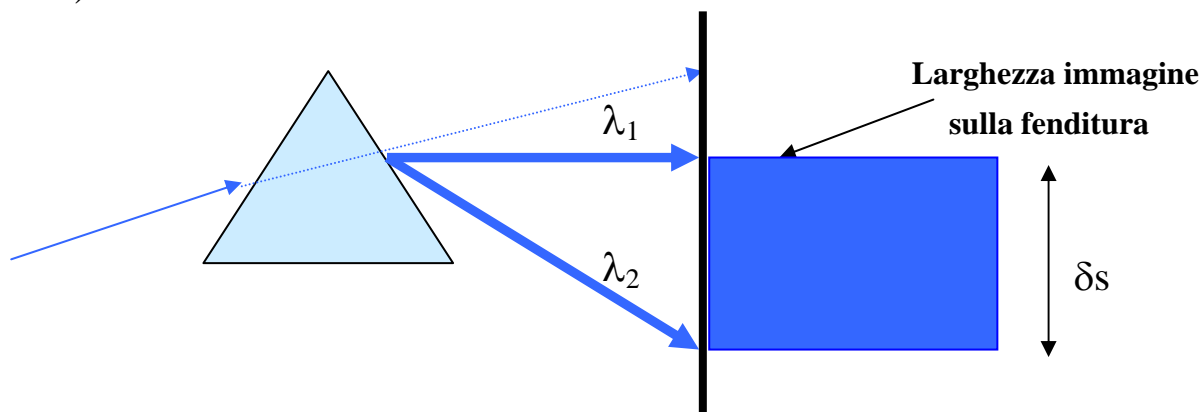
Se si restringe la fenditura a 0,5 mm, usciranno bande da 2,5 nm:



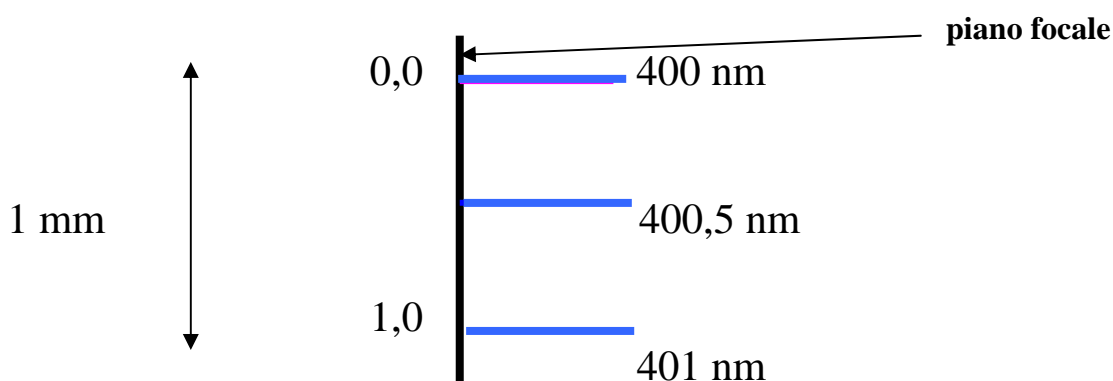
Quindi per avere radiazioni il più possibile monocromatiche si dovrebbe restringere la fenditura fino a larghezze infinitesime; ma restringere la fenditura significa aver minor energia, minor ampiezza di banda, alta risoluzione, maggior rumore di fondo per alta amplificazione.

Al contrario, per il violetto aumenta la dispersione e di conseguenza la purezza della luce ottenibile e per ottenere lo stesso segnale dal rivelatore è necessario aprire la fenditura.

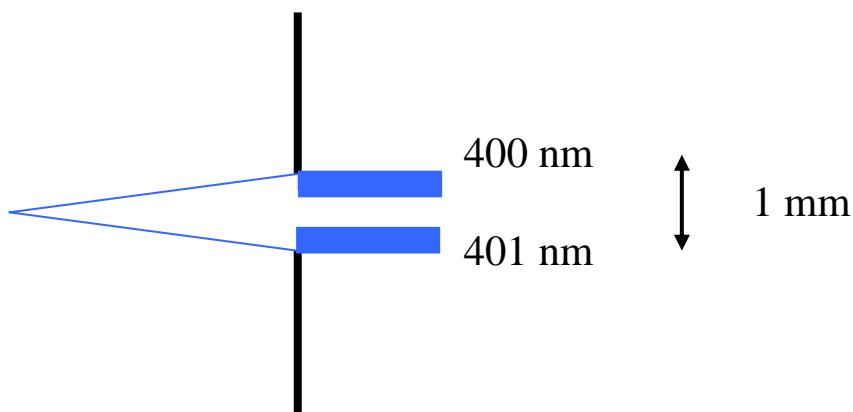
Quindi le radiazioni violette presentano una DLR piccola, una larghezza dell'immagine sulla fenditura grande (cioè per ogni mm si avranno bande piccole).



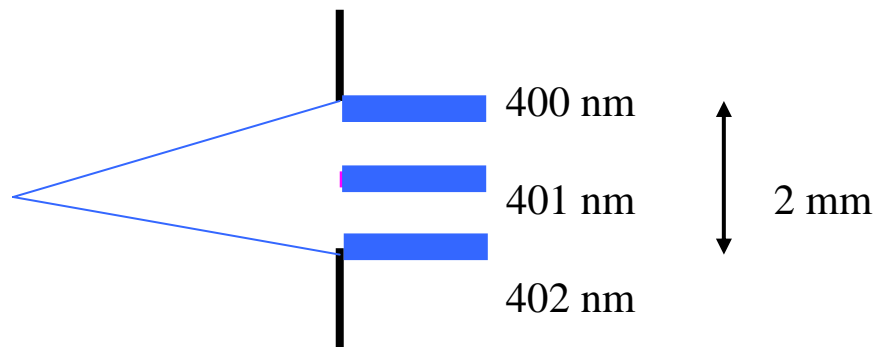
Se $DLR = 1 \text{ nm/mm}$ significa che in ogni millimetro del piano focale si avranno bande da 1 nm:



Se cioè la fenditura è larga 1 mm usciranno bande da 1 nm:



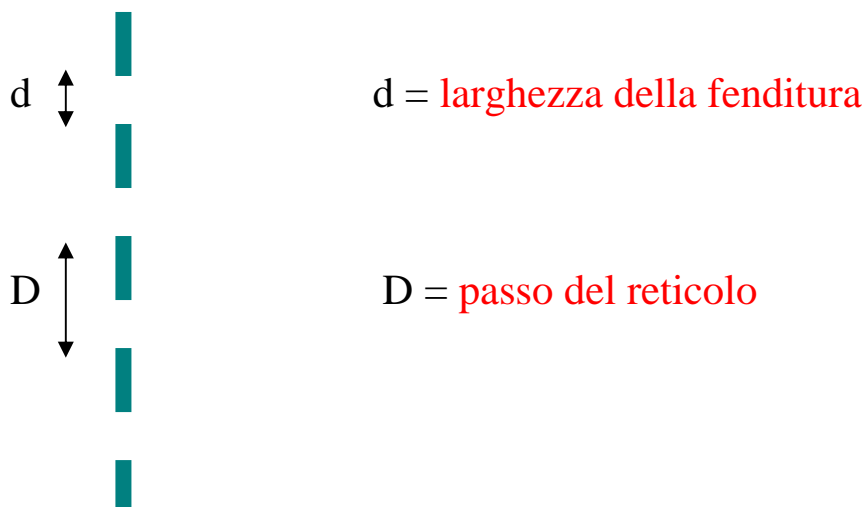
Se si apre la fenditura a 2 mm, usciranno bande da 2 nm:



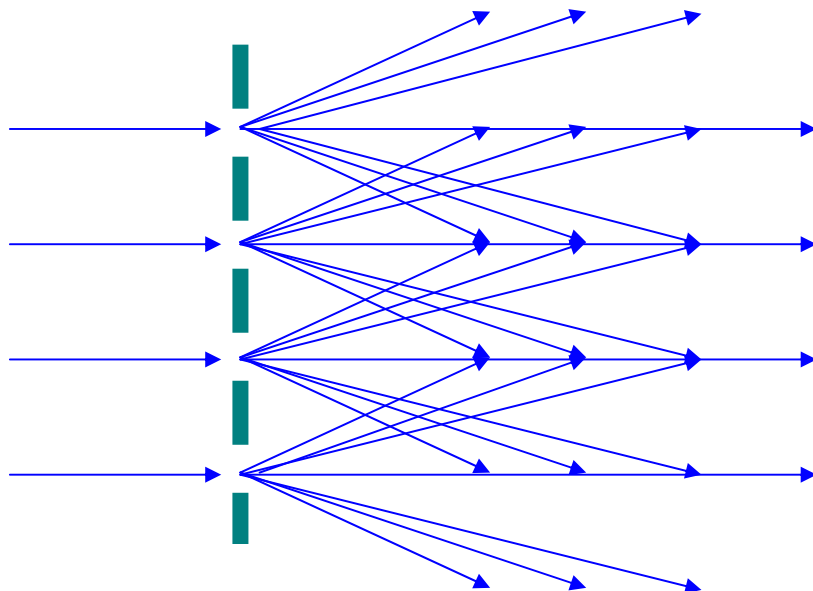
Ribadiamo che aprire la fenditura significa aver maggior energia, maggior ampiezza di banda, bassa risoluzione, minor rumore di fondo per bassa amplificazione.

I **RETICOLI** sono dei dispositivi che sfruttano il fenomeno della diffrazione, per cui si parla di reticoli di diffrazione.

Essi sono costituiti da una serie di fenditure sottilissime (da 600 a 2000 per mm) ed equidistanti incise su uno schermo opaco ed effettuate con una affilata punta di diamante il cui moto è controllato da una macchina di alta precisione.

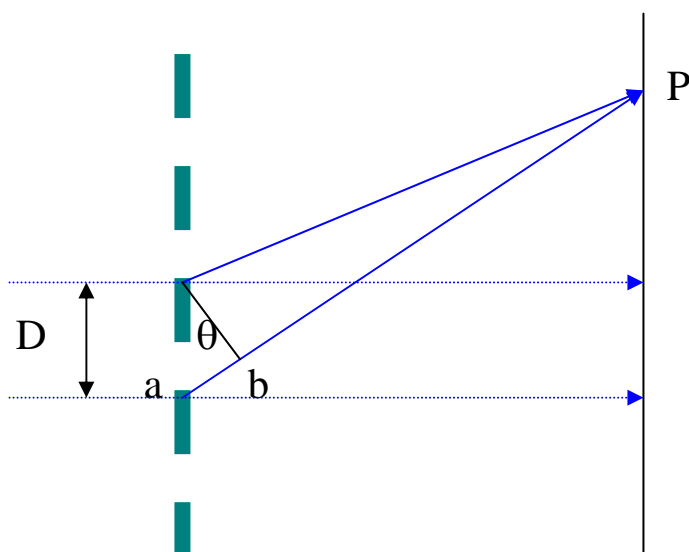


Se la larghezza (d) e la distanza (D) sono dello stesso ordine di grandezza della λ della luce, il reticolo presenta un comportamento caratteristico, dà fenomeno di diffrazione.



Questo fatto può essere spiegato, ammettendo che ogni fenditura si comporti da vera e propria sorgente luminosa, che irradia in tutte le direzioni.

Tuttavia, i raggi provenienti da queste sorgenti secondarie, si elidono parzialmente o totalmente per interferenza nella maggior parte dei casi, mentre sommano i loro effetti solo in alcune direzioni privilegiate, per le quali viene soddisfatta una particolare condizione:



Perché in P si abbia un massimo, in ab devono essere contenute un n° intero di λ :

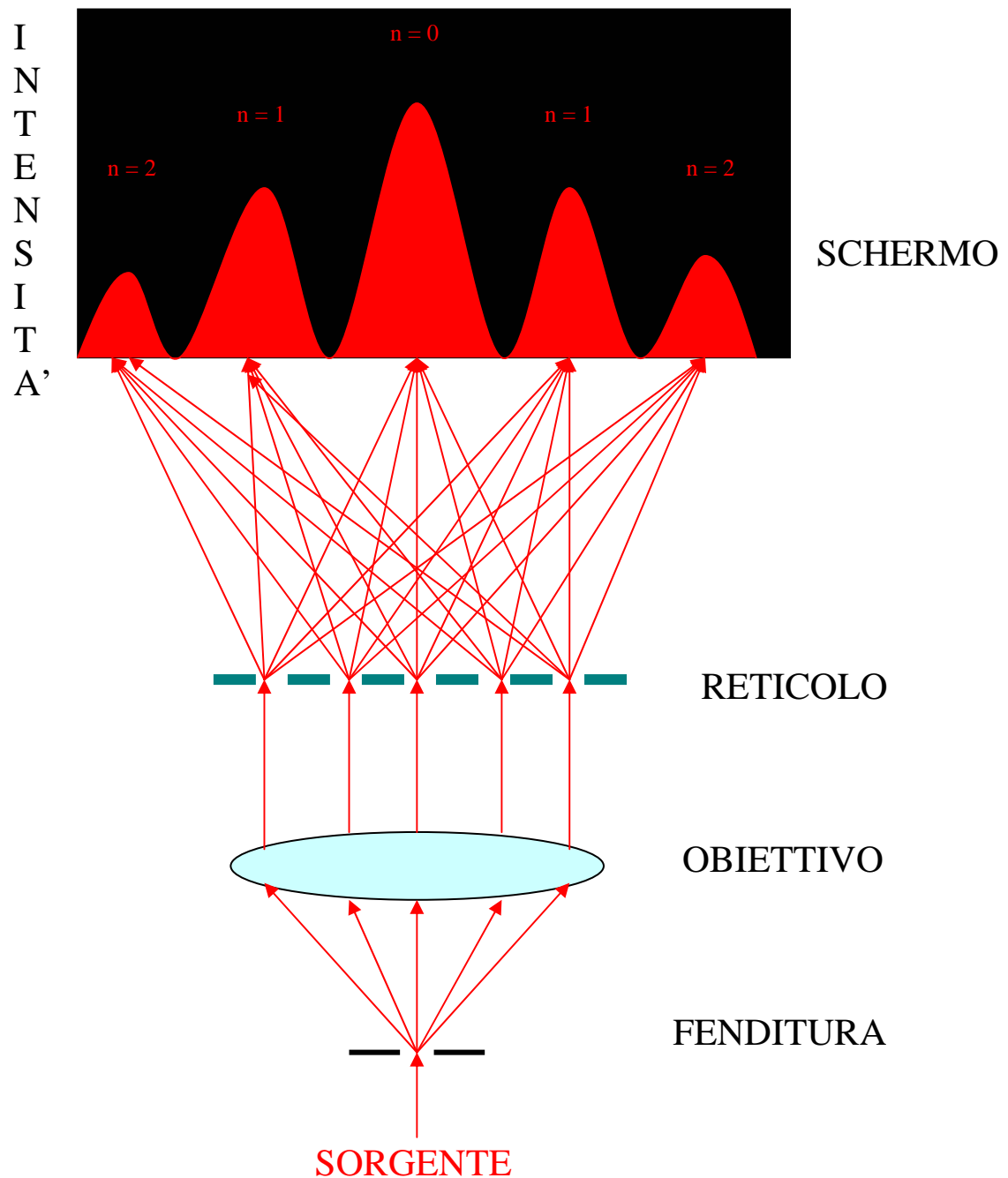
$$ab = n \lambda \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots$$

$$D \sin \theta = n \lambda$$

I raggi che emergono normali alla superficie del reticolo sono tutti in concordanza di fase essendo $\theta = 0$; per essa l'equazione è soddisfatta ponendo $n = 0$ e pertanto in questa direzione si avrà luce.

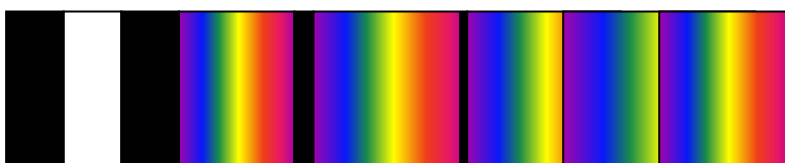
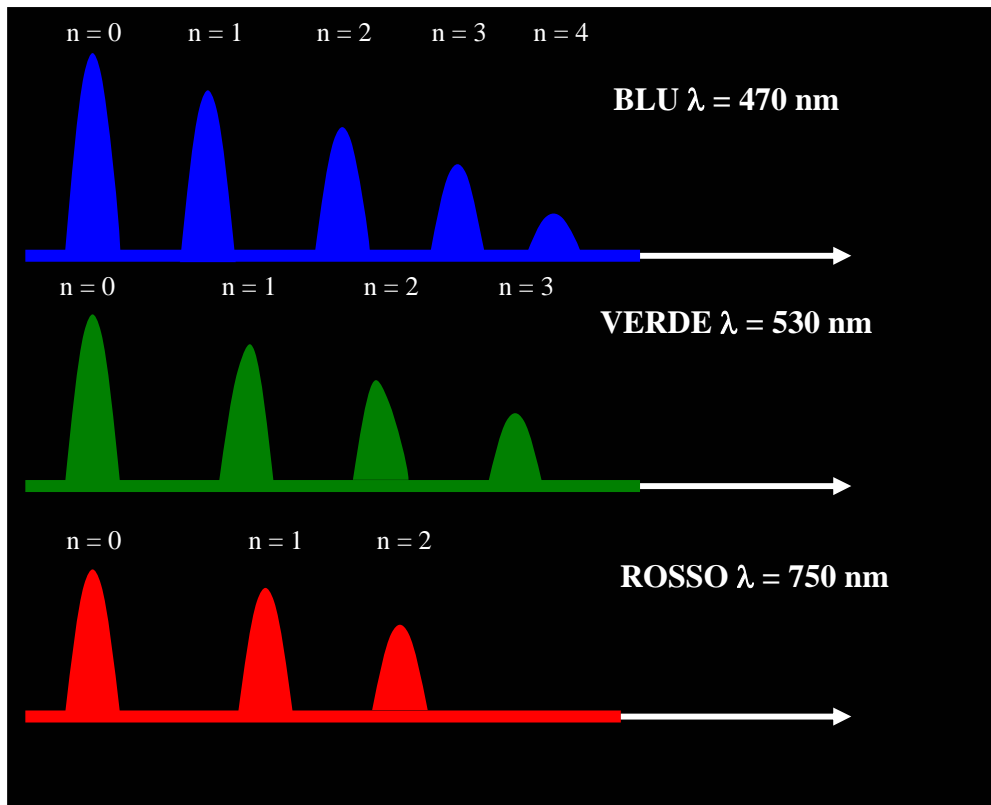
Le altre direzioni di luce sono disposte simmetricamente intorno a questa e corrispondono a quei valori di θ per cui il $\sin \theta$ è multiplo di λ/D . Il loro insieme costituiscono le frange di diffrazione.

Se una sorgente di luce monocromatica invia i raggi su un reticolo di diffrazione, sullo schermo si formeranno altre immagini che corrispondono a quelle direzioni θ in cui è soddisfatta l'equazione di cui sopra.



Nell'immagine centrale è concentrata la maggior parte dell'energia emessa dalla fenditura; le altre immagini laterali risultano tanto meno intense quanto più si discostano da quella centrale.

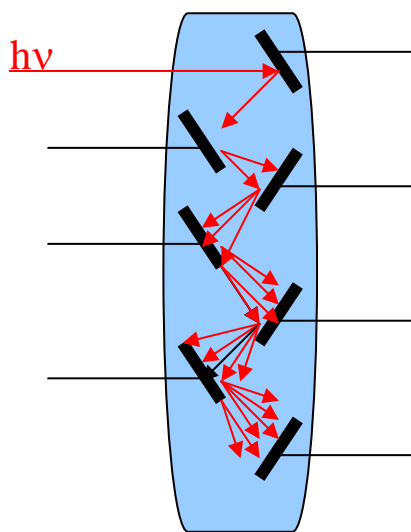
Con luce policromatica le condizioni di rafforzamento dei raggi non coincidono con le varie λ ; fa eccezione la frangia centrale per la quale $\theta = 0$ e pertanto la condizione di massimo è in questo caso indipendente dalla λ .



ORDINE	PRIMO	SECONDO
ZERO	ORDINE	ORDINE
n = 0	n = 1	n = 2

Si nota che i massimi di ordine zero coincidono perfettamente per i tre colori considerati, mentre questa condizione non è verificata per i massimi di ordine superiore che risultano tanto più sfasati quanto maggiore è n. Sullo schermo si noterà una frangia bianca intensa centrale, dovuta alla sovrapposizione di tutte le frange di ordine zero. Lateralmente si avranno due zone scure di eguale intensità; allontanandosi compariranno i massimi

- I fotomoltiplicatori si basano sull'effetto dell'emissione secondaria. Quando un raggio luminoso incide sul catodo di una comune cella a vuoto si ha emissione di elettroni i quali accelerati dal campo elettrico presente, vengono intercettati dall'anodo. La corrente prodotta è debole ed il fenomeno prende il nome di emissione primaria. Gli elettroni che giungono all'anodo accelerati hanno una energia cinetica sufficiente ad espellerne altri: per ogni elettrone incidente si ha emissione di 3 ÷ 5 nuovi elettroni. Questo fenomeno prende il nome di emissione secondaria ed in una comune cella a vuoto non dà luogo ad alcun fenomeno in quanto l'anodo, che è l'unico elettrodo positivo presente, si riprende gli elettroni che aveva emesso. Inserendo invece nella cella un terzo elettrodo ad un potenziale più positivo rispetto all'anodo, gli elettroni espulsi per emissione secondaria, vengono accelerati dal terzo elettrodo, dando luogo ad una corrente che fluisce nel circuito esterno.



Ciascun elettrodo, denominato **dinodo**, verrà collegato in punti diversi di una resistenza in modo tale che ognuno assumerà potenziali via via crescenti; in questo modo ciascun elettrodo si comporterà da **anodo** nei confronti del precedente e da **catodo** nei confronti del successivo.

I fotomoltiplicatori sono molto costosi e per questo destinati agli strumenti di maggior prestazioni, dove si opera con bande passanti molto sottili e perciò povere di energia.