

SPETTROFOTOMETRIA

La spettrofotometria è un insieme di tecniche di indagine basata sulla misura di emissione o assorbimento di onde elettromagnetiche da parte di sostanze. Queste tecniche sono variamente classificate. Abbiamo ad esempio:

- spettrofotometria di emissione. Quando è la sostanza in esame ad emettere radiazioni elettromagnetiche sotto l'azione di un'energia termica o di altra natura.
- spettrofotometria di assorbimento. Quando la sostanza in esame assorbe la radiazione opportunamente prodotta.

In entrambi i casi abbiamo altre sotto-classificazioni sulla base dell'energia (frequenza) della radiazione elettromagnetica usata ad esempio:

- Spettrofotometria nel visibile
- " nell'ultravioletto
- " all'infrarosso
- " alle micro-onde

Ognuna di queste tecniche ha uno specifico campo di applicazione: è basata sullo studio dello scambio di energia (interazioni) tra la radiazione elettromagnetica e la materia.

Questo tipo di interazioni sono evidenti ad occhio nudo nel caso di radiazioni che cadono nel campo visibile; ad esempio un fascio di luce bianca visto attraverso una soluzione di solfato di rame appare blu perché le particelle in soluzione interagiscono, assorbendole, con alcune radiazioni, e quindi il fascio di luce sarà mancante di tali radiazioni, con un conseguente effetto colore (in questo caso blu). Concludendo, nel campo delle radiazioni visibili, possiamo affermare che c'è stata interazione con la materia se si nota un cambiamento di colore oppure una semplice diminuzione di intensità del fascio di radiazioni.

Natura delle radiazioni elettromagnetiche

Ad un primo livello, un possibile approccio alle radiazioni elettromagnetiche fa uso di una doppia rappresentazione, si rappresenta cioè la radiazione come un'onda elettromagnetica (natura ondulatoria) e come una serie di pacchetti discreti di energia, i fotoni (natura corpuscolare).

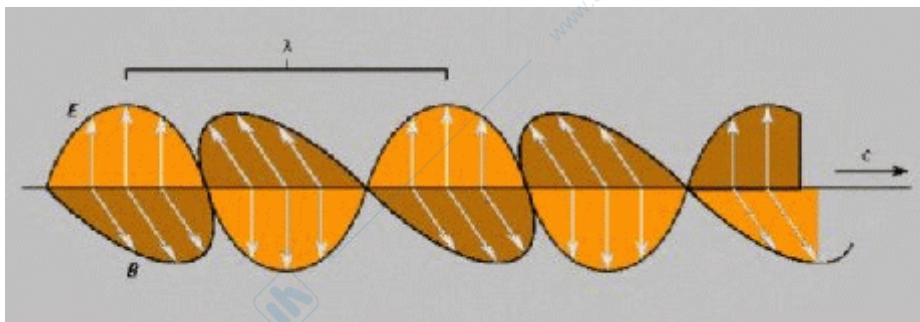
Le due rappresentazioni non sono in contrasto: una si adatta bene al mondo macroscopico (**onda**) e l'altra al mondo atomico e molecolare (**fotoni**).

Onda e corpuscolo non sono tuttavia realtà materiali oggettive, ma sono piuttosto due diversi aspetti di una stessa realtà, la quale nella sua ultima essenza rimane non facilmente intuibile con i nostri schemi di pensiero basati sul mondo macroscopico.

Una corretta descrizione si effettua con formalismi più complessi, basati sulla fisica quantistica (in gran parte al di là degli obiettivi di questo corso): si farà pertanto uso dei più comuni modelli semplificati.

Caratteristiche della radiazione

La radiazione può essere rappresentata come **onda elettromagnetica** costituita da un campo elettrico ed un campo magnetico periodici o come **una serie di pacchetti discreti di energia: i fotoni**.



Rappresentazione grafica della propagazione nel tempo di un'onda elettromagnetica.

Ogni radiazione, o onda elettromagnetica, è caratterizzata dai parametri:

Frequenza:	ν (si legge ni)	<ul style="list-style-type: none"> è il numero di vibrazioni nell'unità di tempo si misura in s^{-1}, chiamati Hertz (Hz)
Periodo:	T	<ul style="list-style-type: none"> è il tempo occorrente per compiere una oscillazione completa (o per percorrere uno spazio pari alla lunghezza d'onda) il periodo è l'inverso della frequenza ($T=1/\nu$) e si misura in secondi
Lunghezza d'onda:	λ (si legge lambda)	<ul style="list-style-type: none"> è la distanza tra due punti adiacenti in fase (ad esempio tra due massimi consecutivi) si misura in m, μm, nm, \AA [$1\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$, $1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$, $1\text{\AA}=10^{-10}\text{ m}$]
Velocità di propagazione:	c	<ul style="list-style-type: none"> dipende dal mezzo in cui si propaga la radiazione nel vuoto è di circa 300 000 km/s: $C = 3,00 \times 10^8\text{ m/s}$

La frequenza è una grandezza costante per ogni radiazione e nel campo del visibile caratterizza il colore della luce.

Frequenza e lunghezza d'onda sono **INVERSAMENTE PROPORZIONALI**: $\lambda = \frac{c}{\nu}$

Una radiazione elettromagnetica consiste in “pacchetti” discreti di energia, chiamati **FOTONI**, la cui energia dipende dalla frequenza, secondo l'equazione:

$$E = h \nu$$






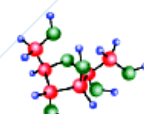


dove h indica la costante di Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

L'energia di un fotone viene a volte espressa anche in elettron-volt ($1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Quindi: **ENERGIA E FREQUENZA SONO DIRETTAMENTE PROPORZIONALI**

Questa relazione ci indica l'energia associata a ciascun fotone per ogni fascio di frequenza ν , perciò *un fascio di luce è più o meno intenso a seconda che porti più o meno fotoni nell'unità di tempo*, ma l'energia di ciascun fotone (il quanto di energia), è sempre la stessa per una determinata frequenza della radiazione .

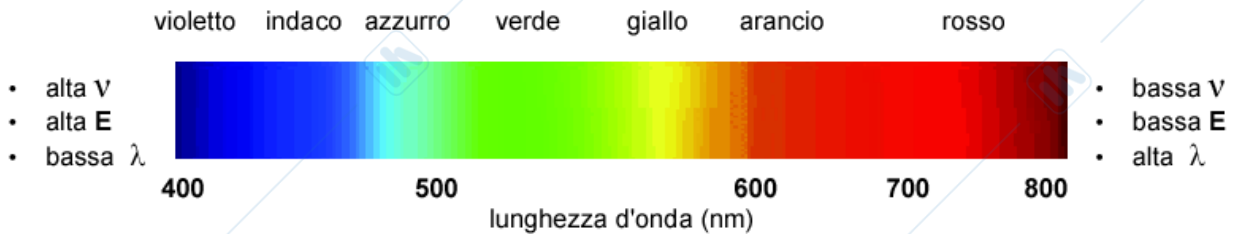
Esistono quindi vari tipi di radiazione elettromagnetica, che differiscono per la loro lunghezza d'onda (e di conseguenza per la loro frequenza ed energia); sono riassunti nello spettro delle radiazioni elettromagnetiche:

Tipi di radiazione						
onde radio	micro-onde	raggi IR	luce visibile	raggi UV	raggi X	raggi gamma
10^7	10^{10}	10^{12}	10^{14}	10^{15}	10^{17}	10^{20}
ordini di grandezza (in Hz) delle FREQUENZE						
bassa ν bassa E alta λ						alta ν alta E bassa λ
ordini di grandezza (in cm) delle LUNGHEZZE D'ONDA						
10^3	1	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-11}
						

	lunghezza d'onda(m)	frequenza (Hz)	energia(J)
onde radio	$> 1 \times 10^{-1}$	$< 3 \times 10^9$	$< 2 \times 10^{-24}$
microonde	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{-24} - 2 \times 10^{-22}$
infrarosso	$8 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{11} - 4 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{-22} - 3 \times 10^{-19}$
visibile	$4 \times 10^{-7} - 8 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{14} - 8 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{-19} - 5 \times 10^{-19}$
ultravioletto	$1 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{-19} - 2 \times 10^{-17}$
raggi X	$1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{-17} - 2 \times 10^{-14}$
raggi γ	$< 1 \times 10^{-11}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 2 \times 10^{-14}$

La luce visibile

Come appena visto, la radiazione visibile rappresenta solo una piccola parte dello spettro elettromagnetico:



Alle diverse radiazioni visibili, che differiscono per la loro lunghezza d'onda (e di conseguenza per la loro frequenza ed energia) corrispondono i diversi colori.

La luce “bianca” è in realtà un miscuglio di radiazioni di diversa frequenza e quindi corrispondenti a tutti i colori; quando un raggio di luce passa da un mezzo ad un altro è deviato (fenomeno detto “rifrazione”): l'entità della deviazione dipende dalla lunghezza d'onda del raggio incidente.

Una radiazione di un solo colore ottenuta tramite dispersione, caratterizzata da una ben precisa lunghezza d'onda, è detta **MONOCROMATICA**.

Più precisamente, si parla di fascio di luce monocromatica quando esso è costituito da radiazioni di una sola frequenza e lunghezza d'onda.

Si parla invece di fascio di luce **policromatica** quando esso è costituito da radiazioni di frequenza e lunghezza d'onda diverse.

La luce bianca proveniente dal sole è policromatica.

Lo spettro

Si definisce spettro, l'insieme delle frequenze, con le rispettive intensità, presenti nella radiazione emessa o assorbita e relative, quindi, alle varie transizioni permesse. Da un punto di vista operativo uno spettro non è altro che un grafico della intensità della radiazione in funzione della frequenza (o della lunghezza d'onda) della radiazione stessa. Si tratta di uno spettro di emissione se la radiazione è emessa dal sistema dopo che questo è stato opportunamente eccitato, oppure spettro di assorbimento se la radiazione è assorbita. Lo spettro è costituito dall'ordinata disposizione delle radiazioni secondo la loro lunghezza d'onda.

Uno spettro può essere:

- **continuo**
- **discontinuo (a righe o a bande)**

In uno spettro continuo sono presenti le radiazioni di tutte le frequenze; ad esempio la luce 'bianca' emessa da una comune lampadina a incandescenza ha uno spettro continuo (nel visibile):



In uno spettro discontinuo si osserva invece la mancanza di alcune radiazioni, come accade ad esempio nello spettro di emissione del sodio, che presenta uno spettro discontinuo (a righe):

Na



L'assorbimento di energia è un fenomeno che si verifica ogni volta un'onda di qualsiasi natura oppure una radiazione corpuscolare attraversa una data sostanza; l'intensità dell'onda diminuisce in ragione della sostanza attraversata. L'assorbimento dipende dalla sostanza, dalla frequenza dell'onda e dalle condizioni fisiche della sostanza. Interagendo con la materia, la luce viene in parte assorbita, ed un'intensità iniziale I_0 , dopo aver attraversato uno spessore l si sarà ridotta ad un valore :

$$I = I_0 e^{-\gamma l}$$

Dove I è l'intensità della radiazione trasmessa, I_0 è l'intensità della radiazione che ha attraversato la soluzione campione detta "radiazione incidente", γ è il coefficiente di assorbimento del campione, detto anche "coefficiente di estinzione"; esso dipende dalla sostanza attraversata ed ha valori compresi tra 0 e 1; l è lo spessore della celletta portacampione che è uguale a 1 cm.

Per ricavare γ , si esegue il rapporto tra I e I_0 (I/I_0) e si ricava il logaritmo:

$$\ln(I_0/I) = \gamma l$$

da cui, conoscendo l e misurando I e I_0 si potrà ricavare il coefficiente di estinzione γ . Il punto importante è che, per un dato materiale, γ è diverso per le diverse componenti armoniche della luce, ossia è:

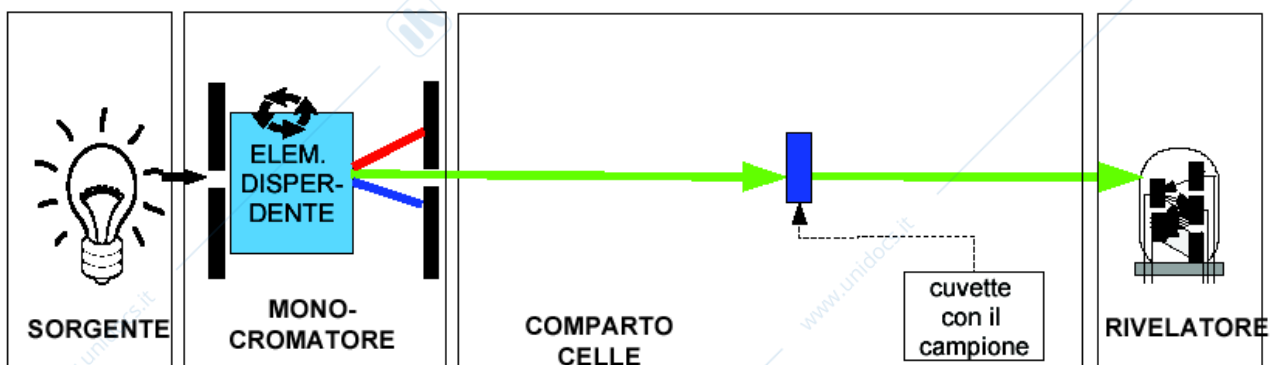
$$\gamma = \gamma(\omega)$$

In altre parole, dato un fascio di luce policromatica (p.es. luce bianca) la composizione spettrale della luce emergente sarà cambiata, poiché le componenti saranno assorbite in maniera diversa.

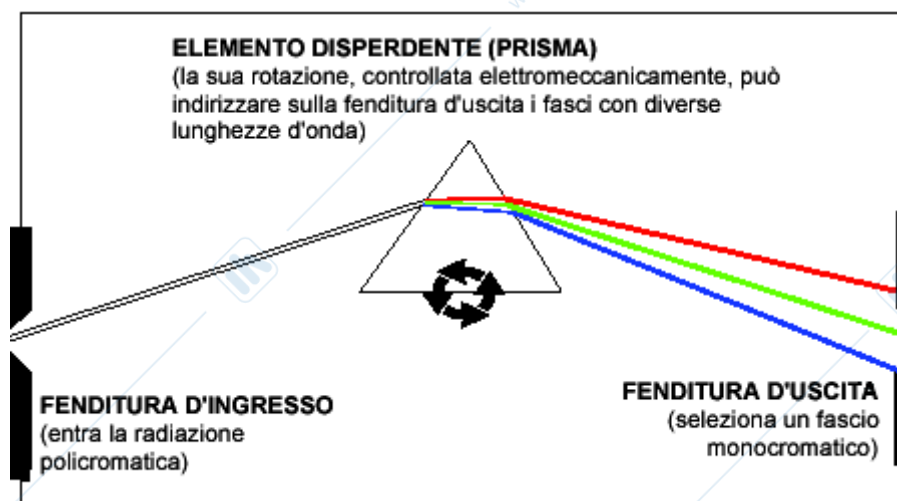
Uno strumento che consente misure di questo tipo è costituito dallo *spettrofotometro*.

Essenzialmente esso è costituito da:

- i) Una sorgente di luce policromatica (p.es. una lampada)
- ii) Un monocromatore, che seleziona una particolare componente armonica, fornendo quindi un fascio di luce monocromatica di assegnata frequenza ω (cioè di data lunghezza d'onda $\lambda = 2\pi c/\omega$).
- iii) Un carrello S che permette di interporre lungo il percorso del fascio una provetta contenente il materiale in esame.
- iv) Un fotomoltiplicatore F che misura l'intensità luminosa.



Fissata una certa lunghezza d'onda per mezzo del monocromatore si misurerà l'intensità I_0 , quando la provetta è fuori del percorso del fascio, e l'intensità $I < I_0$ che si ha quando si è inserita la provetta. I monocromatori basati su elementi disperdenti (prisma o reticolo) sono quelli effettivamente usati negli spettrofotometri di qualità. Sono basati sul far incidere il fascio policromatico su un oggetto (un prisma o un reticolo) in grado di deviare le diverse radiazioni con diversi angoli; la radiazione uscente sarà quella che passa attraverso la fenditura di uscita:



Il rapporto I_0/I permetterà allora di ricavare il valore di γ relativo a quella particolare lunghezza d'onda. Ripetendo il procedimento per i diversi valori di λ si potrà così ricostruire la funzione $\gamma(\lambda)$ e cioè *la banda di assorbimento* del materiale in esame. Quasi sempre il materiale in esame è presente come soluto in una soluzione con cui si è riempita la provetta. In questo caso il valore misurato per la funzione $\gamma(\omega)$ sarebbe la somma dei contributi del soluto, del solvente, e del vetro della provetta. Per evitare tale complicazione, sul carrello S si porranno due provette uguali, l'una riempita col solo solvente, l'altra con la soluzione. In questo caso il rapporto I_0/I sarà da riferire soltanto al soluto.

Questo tipo di esperimento può effettuarsi sia per determinare la concentrazione del soluto (quando già si conosca la *forma* della funzione $\gamma(\omega)$), sia la sua composizione, che come mezzo di indagine che permette di investigare i diversi meccanismi di interazione luce-materia, origine dell'assorbimento differenziato per le varie frequenze.

Esperienza di laboratorio

Si ponga di voler determinare le bande di assorbimento del Permanganato di potassio (KMnO_4) e del Bicromato di sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). I campioni di queste sostanze sono posti rispettivamente nella seconda e terza celletta, ferma restando la posizione del campione di riferimento, rappresentato dall'acqua, nella prima celletta.

Dopo aver aperto la fenditura posta dopo il portacampioni e aver selezionato la lunghezza d'onda, si rileva il valore della intensità. Questa operazione verrà ripetuta per λ tra 400 nm e 600 nm ad intervalli di 10nm., per ciascuno delle tre sostanze, spostando rispettivamente la posizione delle cellette nel carrello. I valori ottenuti saranno riportati in una tabella:

λ	$I_0(\text{H}_2\text{O})$	$I_1(\text{KMnO}_4)$	$I_2(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$
400			

Con questi valori costruire i grafici corrispondenti alle tre sostanze mettendo le intensità (I) in

ordinate e le lunghezze d'onda (λ) in ascisse. Con i valori ottenuti si calcola il γ (coefficiente di estinzione) applicando la formula:

$$I = I_0 e^{-\gamma l}$$

e passando ai logaritmi:

$$\ln(I_0/I) = \gamma l$$

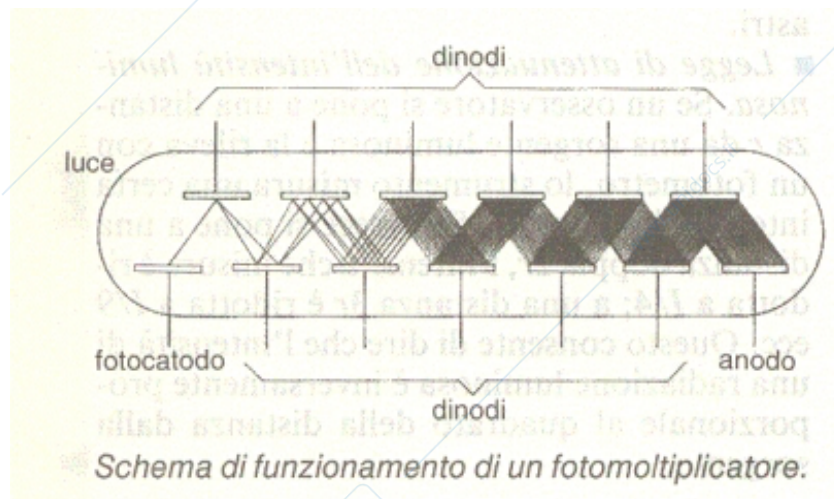
I valori dei vari γ ottenuti saranno riportati in una seconda tabella:

λ	$\gamma_1(\text{KMnO}_4)$	$\gamma_2(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$

Per ottenere gli spettri di assorbimento dei due composti, costruire il grafico riportando sulle ordinate i valori del coefficiente di estinzione e sulle ascisse le lunghezze d'onda.

Il Fotomoltiplicatore

Il fotomoltiplicatore è uno strumento che permette di amplificare notevolmente un debole segnale luminoso, trasformandolo in una corrente elettrica. Esso è costituito da un tubo a vuoto in cui sono contenuti:



- 1) Un "fotocatodo" F, costituito da un metallo in cui si produce l'effetto fotoelettrico, e cioè l'emissione di un elettroni causata dall'assorbimento della energia di un fotone. Ovviamente l'energia posseduta dall'elettrone E_{el} così emesso sarà minore di quella posseduta dal fotone assorbito, S, e pari a

$$E_{el} = E - \phi$$

Dove ϕ è l'energia spesa per "strappare l'elettrone dal metallo (lavoro di estrazione). Peraltro l'elettrone, a differenza del fotone, possiede una carica elettrica, e gli si può quindi fornire energia facendolo accelerare da un opportuno campo elettrico.

2) Una serie di elettrodi detti DINODI, ciascuno caratterizzato da un potenziale maggiore del precedente, ottenuto attraverso un partitore di tensione " $R_1, R_2 \dots R_n$. In questo modo l'elettrone emesso dal fotocatodo è accelerato, attratto dal primo dinodo, sul quale urta con una energia sufficiente a provocare l'emissione secondaria di almeno un altro elettrone.

I due elettroni sono ora accelerati dalla differenza di potenziale esistente fra primo e secondo dinodo, sul quale urtano provocando una ulteriore emissione secondaria e così via di seguito in un processo a "valanga".

3) Un elettrodo finale (anodo), il cui potenziale è il più alto di tutti, ($\sim 1000 \div 2000$ volt) che "raccolge" la valanga di elettroni dando luogo ad un passaggio di carica (corrente elettrica rilevabile, che scorre per un breve istante in R).

La carica raccolta all'anodo è pari a:

$$q = Ne$$

dove e è la carica di un elettrone (1.6×10^{-19} Coulomb) e N il loro numero che può valutarsi (al minimo) come:

$$N = 2^n$$

Dove n è il numero dei dinodi in ciascuno dei quali si considera solo raddoppiarsi il numero degli elettroni. Il valore della corrente elettrica da rilevare

$$i = (q/\tau)$$

dipende dal tempo τ di scarica dell'anodo attraverso R.

Considerando un tubo a 14 dinodi si avrebbe si avrebbe:

$$q = 2^{14} \times 1,6 \times 10^{-19} = 2.6 \times 10^{-15} \text{ Coulomb}$$

Un valore indicativo per τ è $\sim 50 \text{ ns} = 50 \times 10^{-9} \text{ sec}$. La corrente media da rilevare sarebbe:

$$i = (q/\tau) = [(2.6 \times 10^{-15}) / (50 \times 10^{-9})] = 5,2 \times 10^{-8} = 52 \text{ nA}$$

Per il suo funzionamento "a valanga" il fotomoltiplicatore è uno strumento delicato che agisce al limite della stabilità: un qualunque elettrone occasionalmente presente è in grado di produrre una scarica "spuria", che non corrisponde all'effettivo arrivo di un fotone. In generale tale strumento è raffreddato ben al di sotto della temperatura ambiente, per ridurre al minimo la presenza di elettroni spuri che potrebbero, sia pure con bassissima probabilità, essere spontaneamente emessi per effetto termoionico.

Inoltre un certo numero di scariche spurie potrà essere eliminato da un “discriminatore” che blocca quegli impulsi di corrente che non superano una data soglia. Gli elettroni spuri, infatti, possono partire a caso da uno qualunque dei dinodi e verranno perciò moltiplicati solo dai dinodi successivi, esibendo un valore di moltiplicazione mediamente più basso di quello che compete al “vero” fotoelettrone emesso dal fotocatodo e accelerato attraverso tutti i dinodi.

Va altresì precisato che non tutti i fotoni in arrivo provocano l’emissione del fotoelettrone iniziatore della valanga. Innanzi tutto si ha una soglia di frequenza ν_0 tale che:

$$h\nu_0 = \varphi$$

Se $\nu < \nu_0$ il fotone non possiede nemmeno l’energia sufficiente a compiere il lavoro d’estrazione.

Anche una frequenza molto più alta del necessario può essere di impedimento al normale funzionamento, dato che un tale fotone può avere energia sufficiente a dar luogo ad altri processi (interni al materiale di cui è costituito il fotocatodo) che non comportano necessariamente l’emissione di un elettrone. Inoltre, come detto prima, il dispositivo è tenuto sotto vuoto, per cui la luce per giungere al fotocatodo dovrà attraversare una finestra “trasparente” che, a sua volta, sarà caratterizzata da una propria “banda passante”, al di fuori della quale non sarà più trasparente (p.es. il vetro non è trasparente per le radiazioni u.v. Nei fototubi per u.v. la finestra dovrà essere fatta di quarzo).