

Nella **spettroscopia IR a dispersione** il fascio di radiazione IR in arrivo dal corpo da analizzare (sia in trasmissione, che in riflessione o in emissione) viene scomposto nelle sue varie frequenze (o lunghezze d'onda) da un elemento disperdente che devia il fascio incidente ad angoli diversi a seconda della frequenza, ottenendo tanti fasci secondari. Di tutti questi fasci secondari è quindi possibile misurare l'intensità tramite un fotometro (quindi lo strumento dovrebbe essere chiamato più correttamente "spettrofotometro" invece di "spettrometro").

L'elemento disperdente può essere un prisma (in cui le varie frequenze vengono separate per rifrazione) ma comunemente è un reticolo di diffrazione o *diffraction grating* (dove la separazione delle varie frequenze avviene appunto per diffrazione). I reticoli di diffrazione possono operare sia in riflessione che in trasmissione. Lo schema di funzionamento di uno spettrofotometro a reticolo di diffrazione in riflessione è mostrato in Fig. 1.

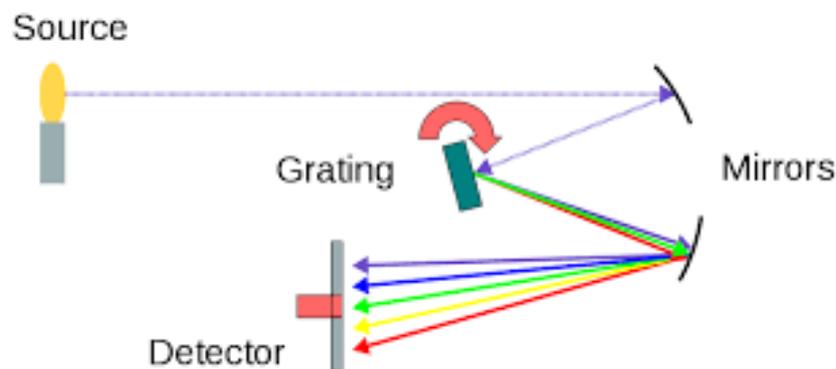


Figura 1 – Schema di spettrofotometro a reticolo di diffrazione (in riflessione). Siccome il rivelatore è fisso, si ruota il reticolo in modo da far sì che il rivelatore venga investito da fasci secondari via via diversi.

Il principale inconveniente di questo strumento consiste nello sparpagliamento del fascio incidente in tanti fasci secondari che hanno energia molto minore di quella trasportata dal fascio primario. Il principale vantaggio è la compattezza dello strumento e la semplicità del processo di misura di uno spettro.

La **spettroscopia IR a trasformata di Fourier**, o in forma abbreviata FT-IR, viene realizzata invece sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR in arrivo dal corpo analizzato (sia in trasmissione, che in riflessione o in emissione). Lo schema in Fig. 2 mostra che tale scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi avanti e indietro introduce una differenza di cammino ottico tra il raggio in arrivo dallo specchio mobile e quello in arrivo dallo specchio fisso. Si origina così una interferenza costruttiva o distruttiva tra i due raggi, con conseguente variazione del segnale ricevuto dal rivelatore in funzione della differenza di cammino ottico (o del tempo). In questo modo si ottiene un *interferogramma* che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio dello spazio (o del tempo). Applicando la trasformata di Fourier a tale segnale (ad esempio tramite un calcolatore) si ottiene così lo spettro infrarosso del corpo analizzato, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza.

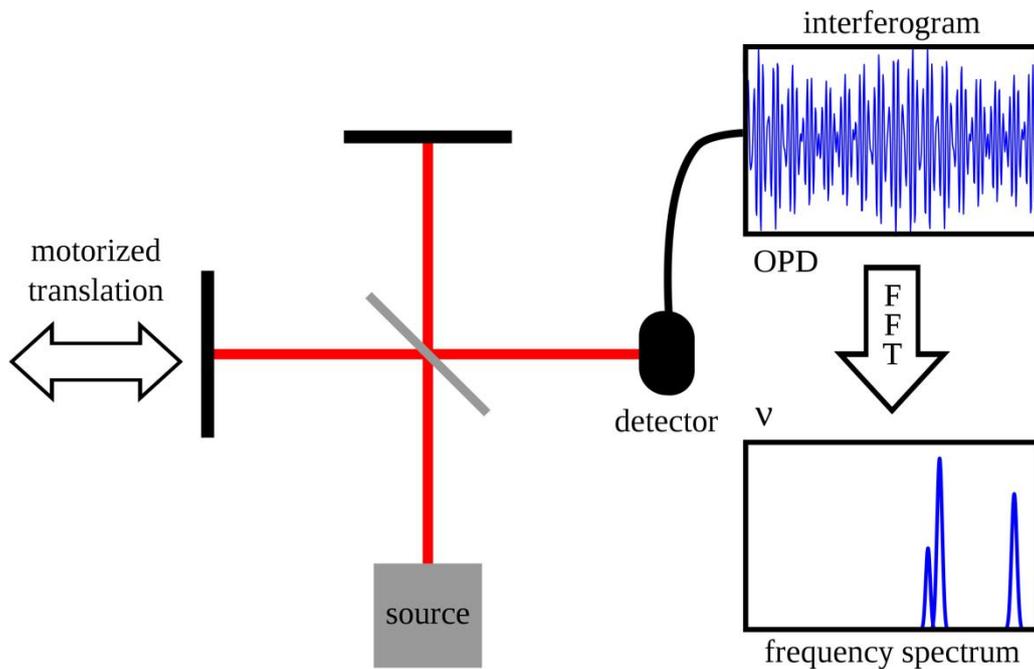


Figura 2 – Schema di uno spettrometro FT-IR. Si noti che in questo tipo di strumenti è presente anche un laser He-Ne che emette luce rossa (632,8 nm) e serve a misurare la posizione esatta dello specchio ed è utilizzato anche per il campionamento del segnale.

Da un punto di vista più quantitativo si può dire che l'intensità I del segnale misurato dal rivelatore dipende evidentemente sia dal numero d'onda k' della radiazione incidente ($k' = 1/\lambda$) che dalla differenza di cammino ottico (OPD), che indichiamo con p . In effetti si può provare che (Atkins & De Paula, 2006):

$$I(k', p) = I(k') [1 + \cos (2 \pi k' p)].$$

Facendo quindi la trasformata di Fourier di questa funzione, si ricava:

$$I(k') = 4 \int_0^\infty \left[I(p) - \frac{1}{2} I(p = 0) \right] \cos (2 \pi k' p) dp,$$

che è la cercata funzione che fornisce l'intensità del segnale in funzione del numero d'onda.

Si noti che l'interferogramma di un segnale monocromatico ha un andamento molto semplice in funzione di p , di tipo cosinusoidale (v. Fig. 3).

Tra i principali vantaggi della spettroscopia FT-IR, che garantisce prestazioni in genere più elevate rispetto alla spettroscopia in dispersione, vi è la maggiore disponibilità di energia (in quanto non vi è sparpagliamento del fascio) e ciò si traduce in un rapporto segnale/rumore nettamente migliore rispetto alla classica spettroscopia infrarossa. Inoltre i tempi di analisi risultano sensibilmente ridotti. Altre caratteristiche sono la presenza trascurabile di luce diffusa e il potere risolutivo che resta costante lungo tutto lo spettro IR.

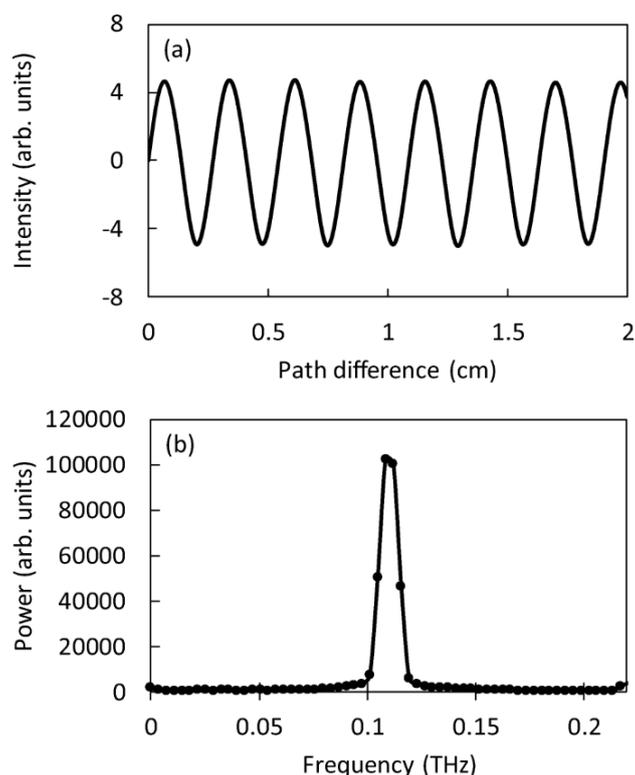


Figura 3 – Interferogramma di un segnale monocromatico

Tipico spettrometro FT-IR è il PFS (*Planetary Fourier Spectrometer*) a bordo della Mars Express. Tale strumento ha una risoluzione spaziale di circa 10 km per pixel ed una risoluzione spettrale fissa di 1.3 cm^{-1} che, alla lunghezza d'onda di $5 \mu\text{m} = 2000 \text{ cm}^{-1}$, dove inizia il Medio IR, corrisponde a $\lambda_m/\Delta\lambda_m \approx 2000$.

Infine la **spettroscopia ad immagine** è una nuova tecnica utilizzata in un tipo di spettrometro che unisce i vantaggi di un normale spettrometro a dispersione con quelli di una camera per immagini. Invece di fare semplicemente lo spettro di un corpo, questo strumento è in grado di acquisire simultaneamente immagini spazialmente coregistrate del corpo stesso nelle varie bande spettrali prodotte dalla suddivisione del fascio incidente ad opera del reticolo di diffrazione. E' così possibile ricavare un cubo di dati (*data cube*) ottenuto dalla sovrapposizione, una sopra l'altra, delle diverse immagini nelle varie bande spettrali. In altre parole, invece di ottenere lo spettro di un corpo, se ne ottengono molti di più: uno spettro per ciascuno dei pixel delle varie immagini monocromatiche ottenute dal corpo.

Tipico spettrometro ad immagine è il CRISM a bordo del *Mars Reconnaissance Orbiter*. Esso ha una risoluzione spaziale variabile tra 20 e 200 m per pixel (a seconda dell'altezza) con 544 bande spettrali tra 362 e 3920 nm, il che comporta un'ampiezza media delle bande di 6.5 nm e quindi un rapporto $\lambda_m/\Delta\lambda_m = (362 + 3920)/(2 \times 6.5) = 330$.

Bibliografia

Atkins P., De Paula J.. 2006. *Physical Chemistry*, 8th ed. Oxford University Press: Oxford, UK.