



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## Spettroscopia Raman nel dominio delle frequenze ed in trasformata di Fourier

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali  
Corso di Laurea in Fisica

Candidato  
Matteo Cacioppo  
Matricola 1719916

Relatore  
Prof. Tullio Scopigno

Correlatore  
Dr. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2021/2022

---

**Spettroscopia Raman nel dominio delle frequenze ed in trasformata di Fourier**  
Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2022 Matteo Cacioppo. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X e la classe Saphthesis.

Email dell'autore: [cacioppo.1719916@studenti.uniroma1.it](mailto:cacioppo.1719916@studenti.uniroma1.it)

# Introduzione

L'effetto Raman è un processo di scattering anelastico che può essere osservato irradiando una o più molecole con radiazione elettromagnetica. I fotoni incidenti sul campione che vanno incontro a questo particolare tipo di diffusione eccitano la molecola da uno stato iniziale (generalmente un ground state elettronico), a uno stato virtuale intermedio, il quale decade rapidamente sul livello elettronico di partenza, ma su un quanto rotovibrazionale diverso da quello iniziale: vengono quindi emessi fotoni ad una energia diversa rispetto a quella di partenza per un valore pari all'energia ceduta/acquisita dalla materia.

La natura del fenomeno lo rende evidentemente adatto alla spettroscopia, la conoscenza dell'energia della radiazione incidente e di quella diffusa fornisce infatti informazioni sui livelli rotovibrazionali del campione in esame e quindi sulla sua natura.

Tipicamente la spettroscopia Raman spontanea utilizza sorgenti di luce laser monocromatiche e ne misura variazioni spettrali tramite un prisma od un reticolo di diffrazione che scompongono la radiazione nelle sue componenti e le indirizzano su di un detector o un array di detector.

La spettroscopia Raman in trasformata di Fourier utilizza una tecnica spettroscopica con interferometro, per ottenere lo spettro prodotto dallo scattering Raman, sfruttando radiazione infrarossa incidente per ridurre i problemi legati alla fluorescenza del campione e l'elevata velocità di elaborazione del segnale per ottenere uno spettro migliore e poter effettuare misurazioni in tempi minori.

Nel primo capitolo di questa tesi viene presentato l'effetto Raman dovuto sia ai moti vibrazionali che rotazionali e viene fornita una sua spiegazione classica basata sul fenomeno dei battimenti.

Nel secondo capitolo si affronta la spettroscopia Raman effettuata tramite una detection spettrale convenzionale: vengono quindi discussi dei tipi di spettrometri utilizzati dai primi anni a oggi, della sorgente utilizzata, delle ottiche usate per collezionare la radiazione e dei problemi che queste possono comportare, dei tipi di rilevatori utilizzabili in un esperimento Raman, dei pro e dei contro che questi introducono e del tipo di rumore che fanno insorgere in uno spettro. Viene inoltre trattato l'argomento delle tecniche di campionamento e di lavorazione del campione e quali benefici queste possono portare. Infine vengono introdotti brevemente i classici spettrometri dispersivi a prisma e a reticolo di diffrazione.

Nel terzo capitolo è discussa la spettroscopia Raman in trasformata di Fourier : dopo aver introdotto l'interferometro di Michelson ed i principi che ne regolano il funzionamento -ovvero l'utilizzo di un beam splitter simmetrico ed uno specchio mobile posto su uno dei bracci dell'interferometro al fine di introdurre uno sfasamento e quindi un pattern di interferenza- ne viene discusso il potere risolutivo spettrale. parlando del funzionamento schematico di uno spettrometro con interferometro, si illustra il funzionamento di un interferometro di Michelson e l'interferenza della radiazione al suo interno, si parla poi della produzione di un interferogramma, di

come questo si ottenga muovendo lo specchio mobile dell'interferometro e di come la differenza di cammino ottico finita che si impone per motivi pratici comporti una risoluzione spettrale finita. In particolar modo, è chiarito come l'utilizzo di un cammino ottico finito per lo specchio mobile e la possibilità di campionare interferogrammi per un numero finito di punti comportino effetti di troncamento e apodizzazione spettrali, discutendo cosa comportino questi fenomeni. Si affrontano le tecniche di campionamento del segnale e i problemi, come l'aliasing, che un numero finito di dati campionati rendono necessari considerare; vengono introdotti i circuiti di conversione analogico-digitale e l'errore di quantization naturalmente associato. Si tratta infine l'argomento della trasformata di Fourier discreta per ottenere lo spettro dall'interferogramma e i vantaggi che la spettroscopia FT introduce nell'analisi di uno spettro Raman.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>ii</b>
<b>1 Effetto Raman</b>	<b>1</b>
1.1 Effetto Raman spontaneo . . . . .	1
<b>2 Spettroscopia Raman</b>	<b>6</b>
2.1 Spettrometri Raman . . . . .	7
2.1.1 Scelta della sorgente . . . . .	7
2.1.2 Apparato spettrale . . . . .	8
2.1.3 Rilevatori . . . . .	8
2.1.4 Ottiche . . . . .	9
2.1.5 Tecniche di campionamento . . . . .	10
2.2 Spettrometri Raman dispersivi . . . . .	12
<b>3 Spettroscopia Raman in trasformata di Fourier</b>	<b>14</b>
3.1 Interferometro di Michelson . . . . .	14
3.2 L'interferogramma . . . . .	15
3.2.1 Differenza di cammino ottico e troncamento . . . . .	17
3.2.2 Apodizzazione . . . . .	18
3.3 Campionamento . . . . .	19
3.3.1 ADC e Quantization Noise . . . . .	19
3.4 Trasformata di Fourier discreta . . . . .	20
3.5 Esempio di uno spettro misurato tramite spettroscopia FT . . . . .	21
3.6 Vantaggi della spettroscopia FT . . . . .	23
<b>4 Conclusioni</b>	<b>25</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>26</b>

# Capitolo 1

## Effetto Raman

L'effetto Raman è il fenomeno di scattering della radiazione elettromagnetica da parte della materia causato dall'interazione con i gradi di libertà rotovibrazionali di quest'ultima, che fornisce informazioni sulla composizione del campione tramite lo studio dello spettro della luce diffusa. A differenza dello scattering Rayleigh, l'effetto Raman è un processo anelastico e si verifica molto più raramente, solitamente un solo fotone ogni  $10^8$  o  $10^{10}$  di quelli incidenti subisce scattering Raman [6], per questo motivo tipicamente occorre una radiazione elettromagnetica di elevata intensità.

Il fenomeno deve il suo nome al fisico C.V. Raman che, insieme al collega K.S. Krishnan, ha scoperto, negli anni venti del 1900, la radiazione emessa per effetto Raman partendo dall'intuizione che, come nello scattering Compton si verificava una perdita di energia nell'interazione della radiazione elettromagnetica con un elettrone libero, un cambiamento in energia si può verificare anche nell'interazione con i gradi di libertà rotovibrazionali delle molecole; i risultati degli studi furono pubblicati su Nature nell'articolo "*A new type of secondary radiation*" [1].

### 1.1 Effetto Raman spontaneo

Quando una molecola viene investita da una radiazione elettromagnetica monocromatica di frequenza  $\omega_0$ , il campo elettrico oscillante nella direzione dell'asse individuato dal versore  $\hat{k}$  interagisce con la molecola creando un dipolo oscillante il cui momento di dipolo può essere scritto come

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1.1)$$

dove  $\alpha$  rappresenta il tensore polarizzabilità e  $\vec{E}$  il campo elettrico in entrata che, nel caso descritto, è dato da

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega_0 t) \hat{k} \quad (1.2)$$

dove  $E_0$  indica l'ampiezza del campo elettrico.

Nel caso in cui il tensore polarizzabilità  $\alpha$  abbia tutte le componenti indipendenti dalla posizione dei nuclei atomici, lo scattering a cui si va incontro è quello Rayleigh; infatti se  $\alpha$  è costante l'intensità della radiazione emessa dal dipolo oscillante, proporzionale a  $|\ddot{p}|^2$ , dipendendo dalla quarta potenza della frequenza di oscillazione del dipolo, presenterà un unico picco in corrispondenza della frequenza del campo elettrico in entrata.

Per poter osservare l'effetto Raman è quindi necessario che il tensore polarizzabilità presenti almeno una componente non costante [2]. Esaminando i soli moti

vibrazionali di una molecola si capisce cosa può rendere non costante la polarizzabilità di questa:

immaginando di avere una molecola diatomica omonucleare, questa presenterà, secondo una nota relazione,  $3N - 5 = 1$  grado di libertà vibrazionale che sarà simmetrico e avverrà sull'asse dei due nuclei;

l'avvicinamento e l'allontanamento periodico dei due nuclei comporta una diversa forma della nube elettronica, vista dal campo elettrico, e di conseguenza una variazione armonica della polarizzabilità.

Introducendo i moti normali di vibrazione  $Q_k$  si può esprimere matematicamente questa relazione e allo stesso tempo fornire una spiegazione classica dell'effetto Raman tramite il fenomeno dei battimenti.

Sia  $Q_k$  il moto vibrazionale relativo alla frequenza vibrazionale  $\omega_k$ , si può scrivere assumendo un semplice moto armonico:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (1.3)$$

dove  $Q_{k0}$  rappresenta l'ampiezza dell'oscillazione e  $\delta_k$  un fattore di fase.

Si può a questo punto sviluppare ogni componente del tensore polarizzabilità in serie di Taylor centrata intorno alla posizione di equilibrio in funzione dei moti normali di vibrazione. Considerando un solo modo normale di vibrazione  $Q_k$  si ha:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad (1.4)$$

dove  $\alpha_0$  è il valore di  $\alpha$  nella posizione di equilibrio e il pedice 0 indica che la derivata va calcolata nella configurazione di equilibrio. Arrestando lo sviluppo al primo ordine e introducendo la variabile  $\alpha'_k = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$  si può riscrivere il tutto in modo compatto:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad (1.5)$$

Combinando l'equazione (1.4) con la (1.3) si può riscrivere la (1.5) come:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (1.6)$$

Introducendo ora nella (1.1) il campo elettrico espresso come nella (1.2) e la (1.6) si può sviluppare il momento di dipolo indotto nel seguente modo:

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \alpha'_k E_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos(\omega_0 t) \quad (1.7)$$

che può essere riscritto utilizzando la formula di prostaferesi:

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \alpha'_k E_0 Q_{k0} [\cos(\omega_k t + \omega_0 t + \delta_k) + \cos(\omega_0 t - \omega_k t - \delta_k)] \quad (1.8)$$

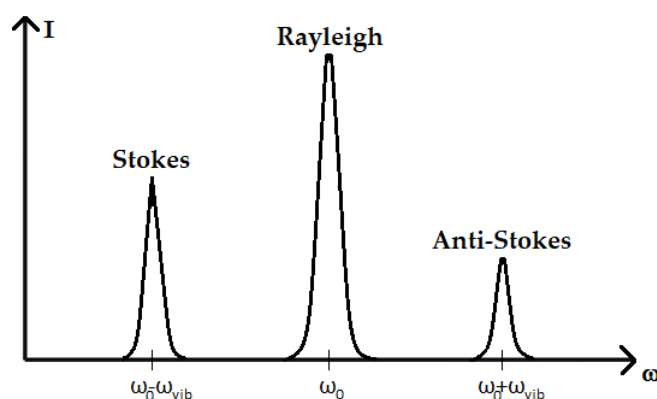
Da questa formula si vede che il momento di dipolo indotto totale è costituito da tre componenti che corrispondono alle tre frequenze diverse  $\omega_0$ ,  $\omega_0 + \omega_k$ ,  $\omega_0 - \omega_k$ :

$$p(t) = p(\omega_0) + p(\omega_0 + \omega_k) + p(\omega_0 - \omega_k) \quad (1.9)$$

la prima delle quali dà luogo alla radiazione di frequenza  $\omega_0$  responsabile dello scattering Rayleigh, e le altre due sono generate dai termini di polarizzabilità  $\alpha'_k$  e danno luogo alle radiazioni di frequenza  $\omega_0 + \omega_k$  e  $\omega_0 - \omega_k$  responsabili dello scattering Raman nelle sue componenti, rispettivamente, anti-Stokes e Stokes; va inoltre notato come il dipolo indotto di frequenza  $\omega_0$  possiede la stessa fase del

campo incidente mentre i dipoli di frequenza  $\omega_0 + \omega_k$  e  $\omega_0 - \omega_k$  presentano una fase  $\delta_k$ .

Si è quindi dimostrato che da un punto di vista classico lo scattering Raman può essere visto come l'effetto del battimento tra il campo elettrico incidente che negli esperimenti Raman, nel caso di spettroscopia effettuata con luce visibile corrispondenti al range di lunghezze d'onda ( $0.4 - 0.7$ )  $\mu m$ , presenta un'alta frequenza compresa tra i 400 THz e gli 800 THz e le vibrazioni molecolari di frequenze tipicamente comprese circa tra 1 THz e i 100 THz; i coseni che compaiono nell'espressione del momento di dipolo sono infatti una somma di onde di frequenza vicina e danno luogo, nel dominio del tempo, al battimento che in trasformata di Fourier fornisce, nel dominio delle frequenze, il classico spettro Raman che è riportato in figura nel caso di una sola vibrazione a frequenza  $\omega_1$  con il contributo centrale dello scattering Rayleigh.



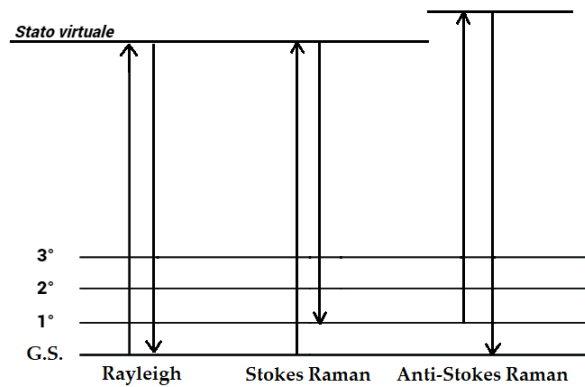
**Figura 1.1.** Grafico illustrativo di un processo di scattering anelastico relativo ad un solo modo di vibrazione nel quale si evidenziano le linee Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Come si vede dall'immagine 1.1 dell'intensità della radiazione in uscita in funzione della frequenza, lo spettro Raman presenta, oltre al contributo centrale dello scattering Rayleigh, due componenti speculari rispetto a quella Rayleigh in corrispondenza delle frequenze  $\omega_0 - \omega_1$  e  $\omega_0 + \omega_1$  che sono chiamate rispettivamente Stokes e anti-Stokes. Quest'ultima è la meno intensa delle due a causa del fatto che è prodotta dal dipolo oscillante quando la molecola passa da uno stato vibrazionale eccitato allo stato vibrazionale fondamentale con conseguente emissione di un fotone che ha energia maggiore di quello incidente, in particolare un eccesso proprio pari ad  $\hbar\omega_1$ . Dalla statistica di Boltzmann per la popolazione dei livelli energetici sappiamo che gli stati eccitati sono meno popolati di quelli fondamentali, da qui la minore intensità delle righe anti-Stokes rispetto a quelle Stokes. Lo schema di queste transizioni è illustrato in figura 1.2 nella quale compare anche lo *stato virtuale* che è uno stato intermedio al quale la molecola passa dopo aver assorbito la radiazione incidente e dal quale ridiscende verso uno dei suoi stati vibrazionali emettendo radiazione di frequenza diversa.

Occorre inoltre osservare che tipicamente la radiazione incidente nello scattering Raman non corrisponde ad alcuna transizione permessa e la molecola, una volta assorbita la radiazione, finisce in uno stato virtuale diverso da qualsiasi stato eccitato esistente e da qui ritorna in uno degli stati vibrazionali.

Ritornando all'equazione 1.8 si può ben vedere come, affinché sopravvivano le componenti del momento di dipolo indotto che danno vita alle linee Stokes e anti-



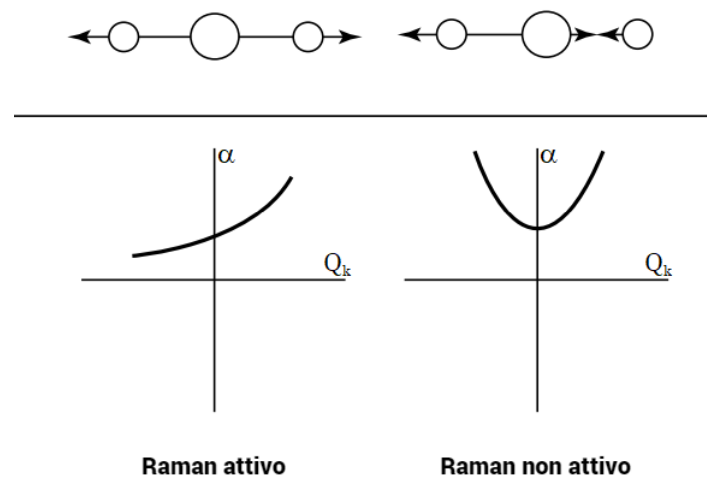


**Figura 1.2.** Stato virtuale e livelli energetici corrispondenti alle linee Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Stokes, deve essere soddisfatta la condizione  $\alpha'_k = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$  ovvero almeno una componente  $\alpha'_k$  deve essere diversa da 0 nel punto di equilibrio. Questa condizione identifica nelle molecole i cosiddetti modi Raman-attivi cioè quei modi di vibrazione che possono interagire con la radiazione elettromagnetica generando scattering Raman [2].

Nell'immagine 1.3 sono riportati due esempi di modi vibrazionali in una molecola triatomica lineare, uno Raman attivo e uno Raman inattivo con il grafico della polarizzabilità in funzione della coordinata normale di vibrazione che mostra la condizione affinché ci possa essere attività Raman.

Fino ad ora ci si è concentrati e si è fatta una trattazione dell'effetto Raman relativamente ai soli modi vibrazionali, tuttavia anche i modi rotazionali possono contribuire allo spettro Raman e a rendere una molecola Raman-attiva.



**Figura 1.3.** Variazione della polarizzabilità in funzione della coordinata normale di vibrazione per due modi vibrazionali diversi. Figura tratta da [2].

Analogamente ai modi vibrazionali, la condizione affinché ci sia scattering Raman rotazionale è una variazione della polarizzabilità durante la rotazione della molecola,

un esempio come in figura 1.3 è esplicativo del fenomeno:

una molecola che abbia una polarizzabilità anisotropa come quella in figura, nel ruotare farà sentire a un campo elettrico esterno proveniente da un determinato punto una polarizzabilità che cambia ogni mezzo periodo di rotazione; una molecola che non presenta una simmetria sferica, infatti, nel ruotare mostra una forma diversa della sua nube elettronica rispetto a un osservatore in un punto fisso. A causa di ciò, i cosiddetti rotori sferici, ad esempio la molecola di  $CH_4$ , non presentano mai Raman rotazionale che è invece sempre presente in molecole diatomiche omonucleari.

Matematicamente, analoghi calcoli che sono stati sviluppati per i modi vibrazionali portano in questo caso a poter scrivere il momento di dipolo come:

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \cos((\omega_0 + 2\omega_{rot})t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 \cos((\omega_0 - 2\omega_{rot})t) \quad (1.10)$$

con  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ .

Per quanto detto prima, e come si evince dall'equazione (1.10), nel caso rotazionale lo spettro Raman sarà analogo a quello vibrazionale ma i contributi Stokes e anti-Stokes si troveranno a frequenze  $\omega_0 + 2\omega_{rot}$  e  $\omega_0 - 2\omega_{rot}$ .

Si riporta, senza dimostrazione, la formula dell'intensità dello scattering Raman [6]:

$$I_R \propto \nu^4 \alpha^2 I_L \quad (1.11)$$

dove  $\nu$  è la frequenza della radiazione incidente,  $\alpha$  è la polarizzabilità ed  $I_L$  è l'intensità del laser.

## Capitolo 2

# Spettroscopia Raman

Uno spettro Raman è ottenuto irradiando un campione con una radiazione monocromatica, coerente o no, nel vicino infrarosso (NIR  $0.7\mu m < \lambda < 2.5\mu m$ ), il visibile (VIS  $0.4\mu m < \lambda < 0.7\mu m$ ) o l'ultravioletto (UV  $0.2\mu m < \lambda < 0.4\mu m$ ). Prima della metà degli anni '80 del 1900 la spettroscopia di assorbimento infrarosso, utilizzata per la prima volta nel 1881 da Abney e Festing, era preferita e maggiormente utilizzata rispetto a quella Raman che era fondamentalmente impiegata nel solo ambiente accademico [6]. Il motivo di ciò va ricercato principalmente in due fattori: il primo è che, come precedentemente scritto, la frazione di fotoni che subiscono scattering Raman è estremamente ridotta, mediamente un solo fotone incidente ogni  $10^8$  o  $10^{10}$  [6] subisce effetto Raman. Di conseguenza un esperimento di spettroscopia Raman comportava un modesto impiego di tempo per essere portato a conclusione; il secondo è legato alla bassa intensità del processo di scattering Raman rispetto al background di fluorescenza. L'intensità Raman è proporzionale alla quarta potenza della frequenza della sorgente incidente, di conseguenza nei primi anni di sviluppo degli esperimenti Raman si eccitava il campione con luce visibile e questo portava ad avere effetti di fluorescenza sia da parte del campione che di eventuali impurità. A causa della bassa intensità Raman, la fluorescenza arrivava a coprire completamente le linee spettroscopiche e questo costituiva un enorme problema.

Di contro, nella spettroscopia di assorbimento infrarossa tali fenomeni di eccitazione non venivano osservati. Il più importante stimolo allo sviluppo della spettroscopia Raman è stata l'invenzione del laser nel 1960 da parte di Maiman, questo perché l'intensità del Raman è lineare nell'intensità della radiazione eccitante ed il laser, grazie alla sua alta radianza spettrale, è una sorgente ideale. Circa quindici anni dopo l'uso negli esperimenti di doppi e tripli monocromatori, di array di detector e l'introduzione dei CCD (charge-coupled devices), risolvevano il problema del lungo tempo richiesto per ottenere uno spettro Raman e rappresentavano un ulteriore passo in avanti nello sviluppo della spettroscopia Raman. Un ulteriore sviluppo si ebbe nel 1986 con l'esperimento di Hirschfeld e Chase che dimostrò come l'uso di un laser a cristallo di granato di ittrio e alluminio drogato al neodimio (Nd:YAG) che emette nel vicino infrarosso ad una lunghezza d'onda pari a 1064 nanometri, restituiva uno spettro Raman indisturbato [10].

La spettroscopia Raman si divide in due categorie a seconda di come la radiazione eccitante viene raccolta e analizzata: gli spettrometri dispersivi e gli spettrometri con interferometro basati sulla trasformata di Fourier del segnale. Nei primi la radiazione diffusa viene scomposta nelle sue componenti tramite un reticolo di diffrazione e si ottiene lo spettro rilevando le frequenze tramite un detector; nei secondi la radiazione incidente dopo aver interagito con il campione viene fatta passare in un

interferometro ed analizzata tramite trasformata di Fourier eseguita tramite semplici algoritmi.

La più recente tecnica di spettroscopia, quella in trasformata di Fourier ed oggetto di questa tesi, introduce rispetto alla spettroscopia dispersiva dei vantaggi che verranno trattati in maniera più approfondita in seguito [4]:

- **Vantaggio di Fellgett:** nei classici spettrometri dispersivi, lo spettro è ottenuto analizzando singolarmente ogni lunghezza d'onda dopo che questa ha interagito con il campione, il che richiede un maggiore impiego di tempo nell'ottenere lo spettro completo. Negli spettrometri con interferometro, tutte le lunghezze d'onda sono raccolte contemporaneamente nel detector e ciò risulta in un miglior rapporto segnale-rumore.
- **Vantaggio di Jacquinot:** negli spettrometri FT le aperture circolari impiegate per concentrare la radiazione sono solitamente più grandi delle fessure strette utilizzate negli spettrometri dispersivi, garantendo quindi una maggior intensità della radiazione sul detector e un maggior ratio segnale/rumore.
- **Vantaggio di Connes:** gli spettrometri a interferometro garantiscono una accurata misura delle lunghezze d'onda a differenza degli spettrometri a dispersione che a causa della presenza di elementi meccanici che regolano il movimento dei reticoli di dispersione risultano essere imprecisi.

## 2.1 Spettrometri Raman

### 2.1.1 Scelta della sorgente

Dopo la sua scoperta nel 1960 da parte di Maiman, il laser è stata la sorgente utilizzata per irradiare i campioni a causa dell'alta radianza spettrale. La scelta della radiazione eccitante da utilizzare non è ovvia e negli anni si sono utilizzate radiazioni di diversa frequenza. Ad esempio, dalla formula dell'intensità dello scattering Raman (1.11) si vede come l'intensità di questo sia proporzionale alla quarta potenza della frequenza della radiazione incidente, per ottenere un buono spettro Raman quindi la scelta dell'UV sembrerebbe la migliore.

Tuttavia la radiazione UV utilizzata in uno spettrometro Raman presenta altri problemi. Molti composti assorbono la radiazione UV che è molto energetica e ciò può portare alla degradazione del campione da analizzare. La qualità richiesta per gli elementi ottici che debbono essere impiegati nella spettroscopia UV è molto alta rispetto a quella visibile o infrarossa e, essendo una radiazione invisibile, può comportare problemi di sicurezza.

Infine occorre notare che molti materiali presentano fenomeni di luminescenza se irradiati con radiazione di alta energia, fenomeno che può ampiamente superare in intensità lo scattering Raman e coprirlo. Oggi sono utilizzati molti tipi di laser su uno spettro di emissione che va dall'UV al vicino infrarosso, possono essere a onda continua (cw) o a impulsi, a stato solido come l'Nd:YAG largamente usato come sorgente NIR e a gas come l'He-Ne, usato principalmente negli spettrometri FT per calibrare la strumentazione.

Oggi nei laboratori si utilizzano due tipi di spettrometri [5], i dispersivi che utilizzano radiazione nel visibile e gli FT che utilizzano radiazione nel vicino infrarosso o NIR. Nei dispersivi la strumentazione è formata dalla sorgente visibile, uno spettrometro dispersivo con reticolo di diffrazione e un detector CCD. Negli FT un laser che emette nel NIR, tipicamente un Nd:YAG di lunghezza d'onda

1064 nm, un interferometro tipicamente del tipo Michelson e un programma che elabori la trasformata di Fourier dell'interferogramma. La scelta dell'uno o dell'altro spettrometro dipende principalmente dal tipo di analisi che si vuole ottenere e dal materiale che si vuole analizzare dato che entrambi i tipi di spettroscopia presentano vantaggi e svantaggi.

### 2.1.2 Apparato spettrale

Uno spettrometro Raman deve analizzare, vista la natura del fenomeno, delle deboli linee spettrali shiftate in frequenza rispetto alla radiazione incidente. Data la bassa intensità delle linee Raman, negli spettrometri è necessario usare dei detector molto sensibili, questi ultimi possiedono una "intensità di saturazione" bassa e, non bloccare la radiazione Rayleigh, significherebbe non riuscire a determinare lo spettro Raman.

A causa di ciò, entrambe le tipologie di spettrometro devono adottare degli elementi per ridurre la radiazione Rayleigh: i due elementi utilizzati sono monocromatori e filtri nel range di frequenza strettamente vicino a quella eccitante. Gli spettrometri dispersivi utilizzano uno o più *monocromatori sottrattivi* per raggiungere lo scopo: un monocromatore è un elemento ottico costituito da un reticolo dispersivo e una apertura che separa la luce nelle sue componenti e ne seleziona solo alcune. Per rimuovere la radiazione Rayleigh questa viene separata dalle altre componenti e rimossa dallo spettro, le componenti separate vengono poi riunite da un altro reticolo ottenendo infine la radiazione senza il picco Rayleigh.

Questa tecnica presenta due svantaggi principali: l'impiego di reticoli dispersivi richiede un maggior uso di spazio e, a causa della presenza di svariati elementi ottici, l'intensità della radiazione Raman diminuisce significativamente.

Entrambi i problemi sono superati dall'uso di filtri d'interferenza che assorbono parte dell'intensità della radiazione nell'intorno di una data frequenza. I filtri *notch* sono quelli maggiormente usati per le loro ridotte dimensioni e alta efficienza.

Tuttavia anche questi filtri presentano degli svantaggi: l'uso di monocromatori sottrattivi permette di cambiare la frequenza della sorgente senza dover sostituire alcun elemento ottico semplicemente regolando il reticolo affinché il monocromatore blocchi la radiazione della giusta frequenza; i *filtri Rayleigh* non permettono di "tagliare" la radiazione Rayleigh con la stessa precisione dei monocromatori [5]. Se si vogliono studiare linee Raman molto vicine in frequenza alla radiazione eccitante, ovvero minore di  $10 \text{ cm}^{-1}$ , occorre quindi impiegare dei monocromatori.

### 2.1.3 Rilevatori

Un rivelatore (o detector) è una parte dello spettrometro che trasforma un segnale in entrata in un segnale differente, potenziale o corrente, in uscita. Il segnale è poi convertito direttamente in spettro o analizzato e processato per ottenerlo. Un fattore associato all'efficienza di un detector è il *quantum efficiency* che descrive il numero di eventi prodotti da un fotone incidente.

Il funzionamento dei detector li divide principalmente in due categorie: i detector termici che registrano una variazione di temperatura associata all'assorbimento di fotoni che viene poi tradotta in segnale elettrico e quelli fotoemissivi che producono il segnale elettrico associato tramite effetto fotoelettrico. I rilevatori termici sono stati utilizzati in passato per la spettroscopia nel medio infrarosso, tuttavia presentano degli svantaggi per la spettroscopia FT a causa della lenta risposta che presentano nell'analizzare il segnale. Questi rilevatori hanno risposte medie di svariati millise-

condi che sono eccessive rispetto alle frequenze di campionamento tipiche di uno spettrometro con interferometro [6].

I fotorilevatori (o per il loro meccanismo di funzionamento quantum detector), presentano una lunghezza d'onda massima  $\lambda_{max}$  sotto la quale i fotoni della radiazione non generano più risposta nel detector a causa del principio che li regola; basandosi infatti sul principio della promozione degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, è richiesta ai fotoni un'energia minima di attivazione. Questi rilevatori presentano un problema quando le lunghezze d'onda dei fotoni in ingresso si avvicinano a  $\lambda_{max}$ , la loro risposta decresce a differenza dei detector termici che la mantengono abbastanza costante [3]. Tra i fotorilevatori vi sono principalmente due categorie: i fotoemissivi che funzionano con radiazione che va dall'ultravioletto al vicino infrarosso e quelli a semiconduttore che funzionano con radiazione nel medio e nel vicino infrarosso.

In generale per tutti i rilevatori i segnali elettrici prodotti come output dipendono unicamente dalla quantità di radiazione assorbita.

Un parametro di controllo della sensibilità di un rilevatore è la detettività indicata con  $D^*$ , maggiore la detettività maggiore la sensibilità del rilevatore. Tra i due tipi di rilevatori sopraelencati quelli termici solitamente possiedono una detettività uniforme su di un'ampia porzione di spettro, quelli fotoemissivi una più grande detettività ma su una ridotta porzione dello spettro.

Esistono svariati modelli di rilevatori per la spettroscopia FT [6], gli MCT a mercurio, cadmio e tellurio per radiazione nel medio infrarosso raffreddati con  $LN_2$  a  $77K$ ; i fotovoltaici raffreddati ad  $LN_2$  tra cui l'InSb e l'InAs; quelli a raffreddamento termoelettrico come il PbSe e il Ge che presentano una buona sensibilità anche a temperature prossime a quella ambiente.

#### 2.1.4 Ottiche

Elemento fondamentale di uno spettrometro Raman sono le ottiche che raccolgono e concentrano la radiazione incidente. Dato che l'intensità dello scattering Raman è isotropica è necessario raccogliere i fotoni da un ampio angolo solido. L'ampiezza dell'angolo solido da cui la radiazione è raccolta può essere espressa dal *f-number* definito come:  $\frac{f}{d}$  dove  $f$  è la lunghezza focale dell'obiettivo e  $d$  il suo diametro. In uno spettrometro Raman si cerca di ottenere un piccolo *f-number*.

Un tipo di ottiche utilizzate nella spettroscopia sono le lenti utilizzate per convergere e far divergere la radiazione. Le prime sono dette lenti positive e le seconde lenti negative. Le lenti non sono ottiche ideali e possono quindi produrre due tipi di aberrazioni:

1. l'**aberrazione cromatica** dovuta al fatto che l'indice di rifrazione del materiale dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente e di conseguenza anche la lunghezza focale della singola lente dipende dalla lunghezza d'onda. Ciò può portare alla convergenza in diversi "punti di fuoco" per le diverse componenti della radiazione. Nel caso di una sorgente di radiazione a banda larga sarà quindi necessario adottare lenti acromatiche.
2. L'**aberrazione sferica** che occorre a causa di una lente sferica che converge raggi paralleli tra loro e all'asse della lente in punti focali differenti. La correzione a questo tipo di aberrazione si ottiene impiegando lenti non-sferiche.

Parallelamente alle lenti, o in loro sostituzione, è possibile utilizzare degli specchi curvi che posseggono il vantaggio di non presentare aberrazione cromatica, negli

specchi la lunghezza focale è infatti indipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Gli specchi sferici tuttavia presentano anch'essi aberrazione sferica che in questo caso si corregge utilizzando specchi non-sferici: paraboloidi o ellissoidi. Entrambi questi tipi di specchi possono essere utilizzati per raccogliere la radiazione e concentrarla.

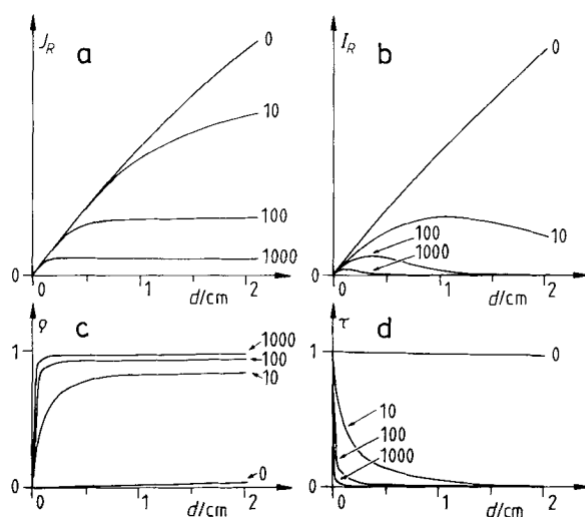
### 2.1.5 Tecniche di campionamento

Il tipo di campione utilizzato in spettroscopia, la sua disposizione nello strumento, la sorgente utilizzata e alcuni accorgimenti sull'impostazione dell'apparato spettrale si rendono necessari al fine di migliorare l'esperimento e ottenere uno spettro ottimizzato.

Negli spettrometri Raman dispersivi viene impiegata radiazione eccitante nel visibile con campioni solitamente trasparenti cosicché l'assorbimento della radiazione incidente da parte del campione è minimo. Per radiazione nel vicino infrarosso, invece, l'assorbimento è maggiore a causa dei moti vibrazionali dei legami  $X - H$  dove  $X$  indica qualsiasi elemento [3].

Da qui in avanti, se non diversamente specificato, nella discussione sulle caratteristiche del campione verranno assunti  $\alpha = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r = 0, 10, 100, 1000 \text{ cm}^{-1}$  a seconda che il campione sia costituito rispettivamente da: liquidi, soluzioni o singoli cristalli; polveri grezze; polveri medie; polveri fini.

Per illustrare la dipendenza della radiazione Raman dalle proprietà del campione in figura 2.1 sono mostrate nei due grafici in alto le intensità della radiazione Raman scatterata nel verso opposto alla radiazione incidente e quella scatterata in avanti per diversi valori di  $r$  in funzione dello spessore del campione per radiazione incidente nel visibile e, nei due grafici in basso, la riflettanza  $\rho = \frac{J_P}{I_0}$  e la trasmittanza  $\tau = \frac{I_P}{I_0}$  sempre in funzione dello spessore del campione. Le funzioni  $J_p$ ,  $I_P$ ,  $J_R$ ,  $I_R$  e  $I_0$  sono, rispettivamente, la radiazione Rayleigh scatterata indietro, la radiazione Rayleigh scatterata avanti, la radiazione Raman scatterata indietro, la radiazione Raman scatterata avanti e la radiazione incidente.



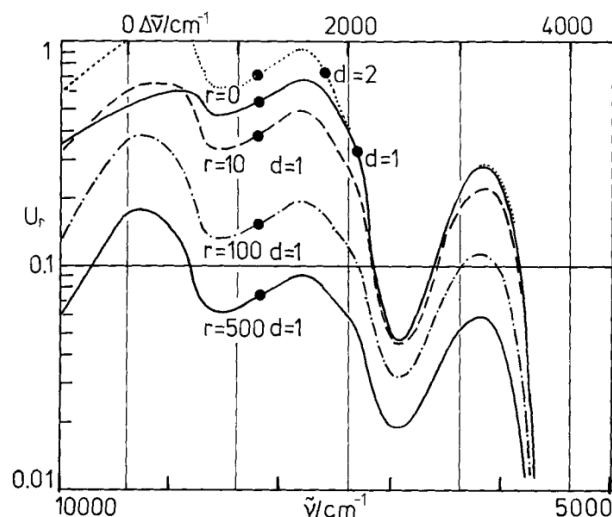
**Figura 2.1.** I due grafici in alto mostrano l'andamento di  $J_R$  e  $I_R$  per vari materiali e in funzione dello spessore del campione. I due grafici in basso mostrano l'andamento della riflettanza e della trasmittanza per vari materiali in funzione dello spessore del campione. Figura tratta da [3].

Le quattro funzioni mostrano come esistano diverse disposizioni del campione e diversi modi di raccolta dei fotoni a seconda del materiale da esaminare. Ad esempio nel caso in cui il campione sia liquido, e quindi  $r = 0$ , l'intensità della radiazione Raman  $J_R$  ed  $I_R$  aumenta con lo spessore del campione e assume valori simili non suggerendo un particolare metodo di raccoglimento della radiazione. Tuttavia, i grafici di  $\rho$  e  $\tau$  mostrano come la radiazione Rayleigh *back-scattered* rappresenti una percentuale molto minore di quella incidente e che quasi tutta la radiazione incidente diventi radiazione Rayleigh emessa in "avanti".

Di conseguenza nel caso di un campione liquido analizzato nel visibile, la soluzione migliore risulta essere quella di adottare un campione con un certo spessore e collezionare la radiazione Raman *back-scattered*.

Un'altra considerazione può essere fatta prendendo come campione un materiale con  $r = 100$ ; in questo caso la radiazione Raman  $I_R$  presenta un picco in corrispondenza di un determinato spessore del campione: per alcuni materiali sarà quindi necessario adottare un certo spessore del campione per massimizzare le linee spettrali.

Nel caso si utilizzi radiazione nel vicino infrarosso la figura 2.2 riporta l'intensità relativa della radiazione Raman in funzione del numero d'onda utilizzando come coefficiente d'assorbimento quello dell'acqua e un coefficiente di scattering Raman pari a  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Le curve rappresentano l'output di un rivelatore al germanio per campioni di varia natura e spessore (1 o 2 cm).

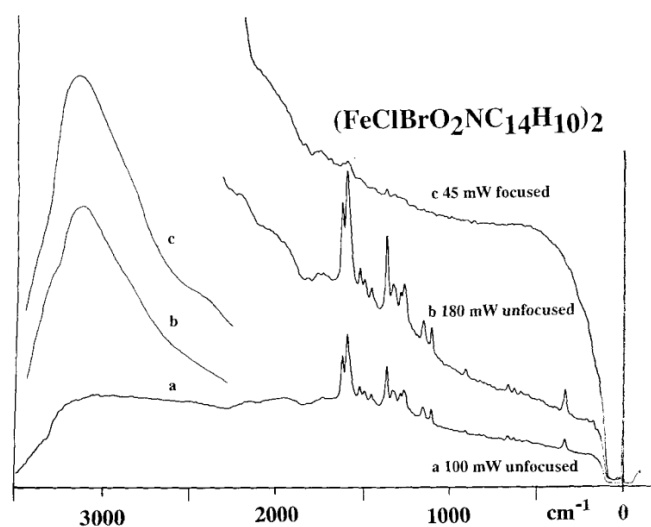


**Figura 2.2.** Il grafico mostra l'intensità relativa Raman per radiazione eccitante nel NIR in funzione del numero d'onda per diversi materiali e diversi spessori del campione. Le due curve in alto ( $r = 0$ ) sono ottenute da un campione liquido, quelle in basso ( $r = 10$ ,  $r = 100$ ,  $r = 500$ ) sono ottenute, rispettivamente, con campioni di polveri grezze, medie e fini. Figura tratta da [3].

Alcuni campioni contenenti idrogeno mostrano intense linee di assorbimento nel vicino infrarosso e possono presentare emissione termica che, a determinate temperature, può generare linee spettrali che superano quelle Raman.

Nell'immagine 2.3 sono riportati gli spettri di emissione di un campione composto da ferro con radiazione incidente prodotta da un laser impostato a diverse potenze e con la radiazione più o meno "concentrata" sul campione: lo spettro *a* corrispondente a un laser con potenza pari a  $100 \text{ mW}$  non concentrata sul campione mostra uno





**Figura 2.3.** Le curve in figura mostrano lo spettro di emissione del campione in funzione del numero d'onda per varie disposizioni del laser illustrando il disturbo dell'emissione termica. Figura tratta da [3].

spettro Raman con linee definite ma deboli; lo spettro *b* corrispondente a un laser con potenza pari a 180 *mW* non concentrata sul campione mostra linee Raman più intense ma con un fondo più presente che esibisce un massimo di emissione intorno ai 3100  $cm^{-1}$ ; lo spettro *c* corrispondente a un laser di minor intensità dei primi due ma concentrato sul campione mostra un fondo che copre quasi completamente le linee Raman e produce un massimo sempre intorno ai 3100  $cm^{-1}$  ma più accentuato.

Questi esempi mostrano come nel vicino infrarosso l'emissione termica di un campione possa completamente coprire uno spettro Raman e che debbano esser presi accorgimenti sia sul campione che sull'apparato spettrale.

A conclusione di questo paragrafo è necessario tenere conto di come uno spettro Raman dipenda anche dal campione utilizzato e da come questo viene disposto all'interno dello spettrometro.

## 2.2 Spettrometri Raman dispersivi

Un setup Raman dispersivo è composto da un prisma o un reticolo di diffrazione, un rivelatore e un laser che emette nel visibile come fonte della radiazione eccitante. Il laser emette radiazione monocromatica che viene fatta incidere sul campione, la luce scatterata viene raccolta con delle ottiche e la radiazione Rayleigh filtrata con dei monocromatori o dei filtri per eliminarla dallo spettro. La radiazione così ottenuta viene inviata su di un prisma o su di un reticolo di diffrazione che ha lo scopo di dividere la radiazione nelle sue componenti.

Nei primi spettrometri dispersivi venivano utilizzati dei prismi per dividere la radiazione nelle sue componenti e un rivelatore in grado di misurare una frequenza per volta; la luce divisa nelle sue componenti veniva quindi fatta passare in un monocromatore e una frequenza per volta veniva selezionata e inviata sul detector e, così facendo per ogni componente, si otteneva lo spettro.

Gli spettrometri più avanzati hanno sostituito il prisma con il reticolo di diffrazione a causa di una estensione molto maggiore su tutto lo spettro.

Un reticolo di diffrazione è un elemento ottico costituito da delle scanalature equidistanziate che separano la luce in base alle lunghezze d'onda di cui è composta tramite diffrazione. Il reticolo ha un'efficienza massima in base all'angolo al quale le scanalature sono costruite. I parametri che definiscono un reticolo sono: la costante della grata  $d$ , ovvero la distanza tra due scanalature vicine; il numero totale di scanalature  $N$ ; la lunghezza delle scanalature.

Il numero totale di scanalature definisce il numero di raggi che interferiscono e che hanno una differenza di lunghezza pari a  $m\lambda$  dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente sul reticolo e  $m$  è l'ordine di diffrazione. Il potere risolutivo teorico di un reticolo di diffrazione è pari a  $R_0 = mN$ . La dispersione angolare è invece pari a  $\frac{d\phi}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos(\phi)}$ .

Si è detto che i prismi hanno lasciato il posto ai reticoli di diffrazione nella spettroscopia dispersiva a causa di una maggiore etendue di quest'ultimi. La etendue di un sistema ottico costituito da due elementi di area  $S_1$  ed  $S_2$  posti a una distanza  $d$ , nell'approssimazione  $S_1, S_2 \ll d^2$ , è pari a [3]:

$$G = \frac{n^2 S_1 S_2}{d^2} \quad (2.1)$$

dove  $n$  è l'indice di rifrazione del materiale tra i due elementi.

Nel caso di spettrometri dispersivi, a reticolo o a prisma, la etendue  $G$  può essere calcolata come [3]:

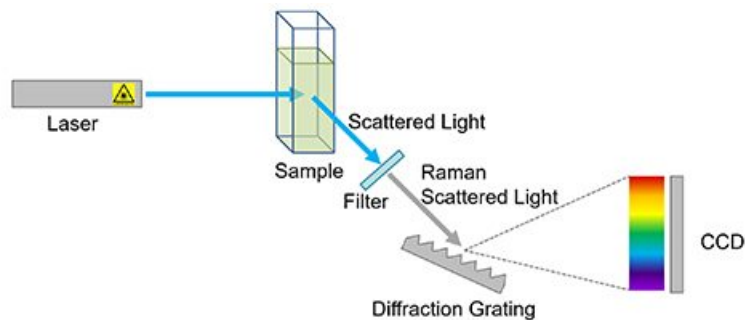
$$G = \frac{shD'H}{f^2} \quad (2.2)$$

dove  $s$  è la larghezza della fessura di ingresso,  $h$  la sua altezza,  $D'$  è la larghezza del raggio sul prisma o sul reticolo ed  $H$  la sua altezza. La etendue può essere riscritta in termini del potere risolutivo come [3]:

$$G = \frac{hHR_0\Delta\lambda}{f} \quad (2.3)$$

e la differenza tra le due etendue sta nel potere risolutivo teorico.

Negli spettrometri dispersivi moderni il singolo detector è stato sostituito dagli array di detector, ovvero un insieme di rilevatori vicini e calibrati ognuno per rilevare una determinata frequenza in modo da non dover selezionare e rivelare la singola lunghezza d'onda. Gli array di detector più recenti sono i CCD (charge-coupled device) con i quali è possibile misurare tutti i canali spettrali all'unisono.



**Figura 2.4.** Schema di funzionamento di uno spettrometro dispersivo con CCD [7].

In figura 2.4 è riportato schematicamente il funzionamento di uno spettrometro dispersivo con CCD.

## Capitolo 3

# Spettroscopia Raman in trasformata di Fourier

Uno spettrometro Raman in trasformata di Fourier, o FT, è un particolare tipo di strumento per la spettroscopia che opera nella porzione dell'infrarosso e il cui principale componente è un interferometro. L'interferometro maggiormente utilizzato è un interferometro di Michelson [6]. La radiazione che deve essere analizzata viene fatta passare all'interno dell'interferometro dove i raggi vengono divisi e fatti interferire e raccolta all'esterno di esso da un rivelatore per differenti posizioni dello specchio mobile.

L'intensità del segnale corrispondente a posizioni diverse dello specchio mobile, e quindi a un differente cammino ottico (OPD) dei raggi all'interno dell'interferometro, viene registrata e il suo andamento in funzione del posizionamento dello specchio forma quello che si chiama interferogramma. Solitamente lo specchio mobile viene mosso, durante l'acquisizione del segnale, a velocità costante, cosicché l'interferogramma ottenuto mostri l'intensità del segnale in funzione del tempo.

Ottenuto questo tipo di interferogramma, l'andamento del segnale nel dominio del tempo, ne viene eseguita la trasformata di Fourier dalla quale si ricava lo spettro a cui siamo interessati. Il segnale viene acquisito campionandolo a intervalli di tempo costanti e il corrispondente spettro si ricava con la trasformata di Fourier discreta (DFT) dei valori ottenuti dal campionamento.

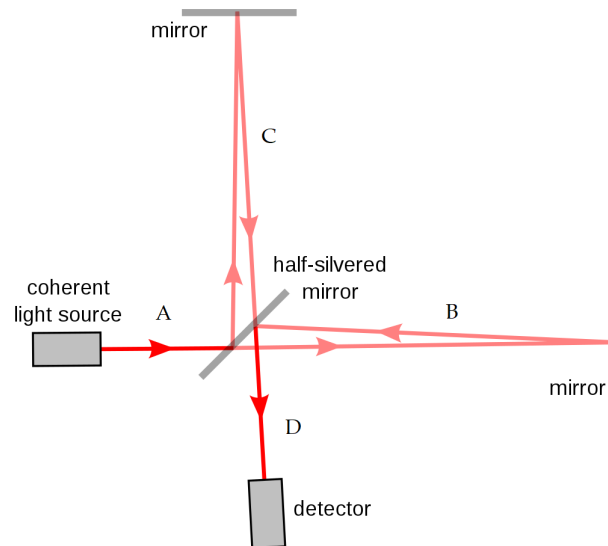
La spettroscopia FT ha visto il suo successo con il progredire delle prestazioni dei computer che vengono utilizzati per campionare il segnale e farne la trasformata di Fourier e dall'invenzione di algoritmi di trasformata che richiedevano tempi minori per essere eseguiti ed ha apportato numerosi vantaggi rispetto alla spettroscopia classica.

Questi sono gli elementi fondamentali di uno spettrometro FT il cui funzionamento e le cui caratteristiche saranno affrontate nel corso del capitolo.

### 3.1 Interferometro di Michelson

L'interferometro di Michelson è un tipo di interferometro a due raggi progettato da A. A. Michelson, è un dispositivo che divide un fascio di radiazione in ingresso indirizzandoli su due percorsi di diversa lunghezza e li ricombina cosicché i due interferiscano. La variazione di intensità dovuta all'interferenza viene misurata da un detector in funzione della differenza di percorso determinata dallo spostamento dello specchio mobile.

Durante il campionamento del segnale lo specchio mobile può essere mosso a velocità costante, nel qual caso si parlerà di un *interferometro a scansione continua* o si può bloccare a intervalli spaziali regolari mentre si effettua il campionamento e muoverlo tra questi punti, in questo caso si parlerà di *interferometro a scansione graduale*.



**Figura 3.1.** Schema di funzionamento di un interferometro di Michelson. Lo specchio posto in alto è lo specchio fisso, l'elemento al centro posto a  $45^\circ$  rispetto alla direzione della radiazione incidente è il beamsplitter [8].

Lo schema di funzionamento di un interferometro di Michelson è riportato in figura 3.1. Esso è composto da 4 bracci, due specchi e un beamsplitter. Nel braccio A dell'interferometro è contenuta la radiazione, nel braccio B la radiazione trasmessa dal beamsplitter e riflessa dallo specchio mobile, nel braccio C la radiazione riflessa dal beamsplitter e quella di ritorno dallo specchio fisso e nel braccio D la radiazione uscente dall'interferometro, dopo che i due raggi hanno interferito, che viene rilevata dal detector. Lo specchio che si trova sopra il beamsplitter è fisso mentre l'altro spettro è mobile e solitamente negli spettrometri può essere spostato su di una guida parallela alla radiazione incidente. Lo spostamento di questo specchio dà luogo a una differenza di cammino ottico tra i due raggi e di conseguenza al pattern di interferenza.

Il beamsplitter al centro dell'interferometro è un dispositivo ottico che, idealmente, trasmette metà del raggio incidente e ne riflette l'altra metà. Il raggio trasmesso raggiunge lo specchio mobile e quello riflesso raggiunge quello fisso, sugli specchi i raggi vengono nuovamente riflessi, totalmente se gli specchi sono ideali, e si ricombinano sul beamsplitter.

## 3.2 L'interferogramma

Per illustrare ciò che all'interno dell'interferometro dà vita all'interferogramma immaginiamo di irradiarlo con una radiazione monocromatica di numero d'onda  $\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda_0}$  che possiede una potenza  $I(\tilde{\nu}_0)$ . La *differenza di cammino ottico*, o OPD, è definita come il doppio della differenza tra la distanza dello specchio mobile e il

beamsplitter e la distanza tra lo specchio fisso e il beamsplitter; indicando con  $B$  il beamsplitter, con  $M_1$  lo specchio fisso e con  $M_2$  lo specchio mobile, possiamo definire

$$OPD = 2(BM_2 - BM_1) = \delta \quad (3.1)$$

Quando la distanza tra lo specchio mobile e il beamsplitter è pari a quella tra lo specchio fisso e il beamsplitter, e quindi  $\delta = 0$ , si parla di *zero path difference*, ZPD, in questo caso i due raggi sono in fase e interferiscono costruttivamente: l'intensità del segnale in uscita è massima e non c'è ritorno di radiazione alla sorgente.

Se dalla posizione di ZPD lo specchio mobile viene allontanato dal beamsplitter di una quantità  $\frac{\lambda_0}{4}$ , la differenza di cammino sarà pari a  $\frac{\lambda_0}{2}$  e i due raggi si ricombineranno al BS con una differenza di fase pari a metà lunghezza d'onda, ci sarà quindi interferenza completamente distruttiva e l'intensità misurata dal rivelatore sarà pari a zero.

L'intensità del segnale misurata dal rivelatore in funzione della OPD varierà con continuità da un'intensità massima pari a quella incidente  $I(\tilde{\nu}_0)$  quando  $\delta = m\lambda$ , con  $m$  intero, a una minima pari a 0 quando  $\delta = (2m + 1)\frac{\lambda}{2}$ .

Possiamo scrivere per la funzione *interferogramma*

$$I_D(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta)) \quad (3.2)$$

L'interferogramma è costituito da una parte costante  $I(\tilde{\nu}_0)$  e una parte variabile:

$$I'_D(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)\cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta) \quad (3.3)$$

qualora si voglia tener conto delle caratteristiche reali degli specchi, del beamsplitter e del rivelatore si dovrà moltiplicare l'intensità  $I(\tilde{\nu}_0)$  per delle funzioni del numero d'onda della radiazione incidente che ne tengano conto. Si indicherà questa funzione nel seguito con  $B(\tilde{\nu}_0)$ .

Nel caso in cui la sorgente non sia monocromatica ma possieda con continuità più frequenze, l'equazione (3.3) diventa:

$$I'_D(\delta) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (3.4)$$

L'equazione (3.4) è uguale alla metà della trasformata di Fourier coseno pari, si può quindi ricavare lo spettro:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_0^{+\infty} I'_D(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (3.5)$$

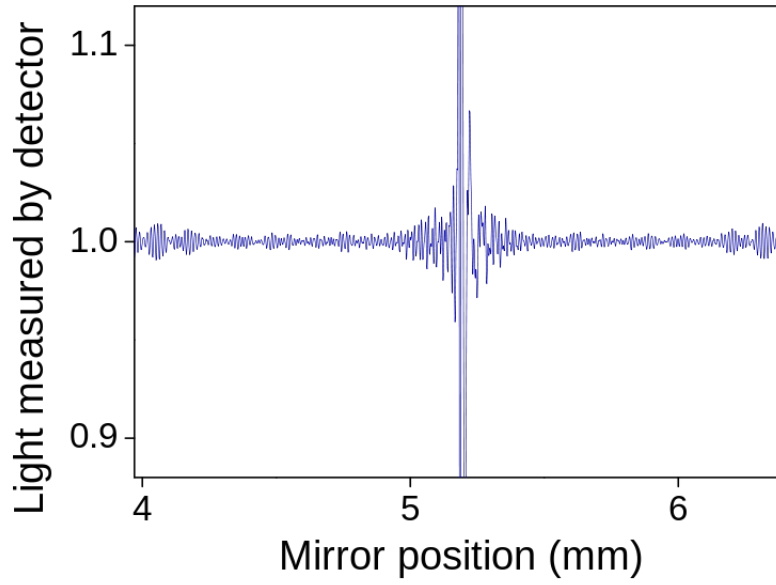
avendo sfruttato la parità di  $I'_D(\delta)$ .

L'equazione (3.5) mostra come sia possibile in teoria ottenere uno spettro con una risoluzione infinita, a patto che il segnale venga acquisito con continuità dallo ZPD fino a una distanza infinita. Ad esempio, l'integrale nell'equazione (3.5) restituisce una delta di Dirac centrata in  $\tilde{\nu}_0$  se la sorgente è monocromatica.

Nella pratica ciò è impossibile sia perché richiederebbe un interferometro di lunghezza infinita sia perché il segnale dovrebbe essere campionato con continuità raccogliendo un numero infinito di dati e nessun computer sarebbe in grado di elaborarli.

Nella realtà il segnale viene campionato in modo discreto e la differenza di cammino ottico si pone in essere su di un intervallo spaziale limitato, queste due limitazioni causano uno spettro con una risoluzione finita.

In figura 3.2 è riportato un esempio di interferogramma reale.



**Figura 3.2.** Esempio di un interferogramma reale. Sulle ordinate si trova l'intensità del segnale e sulle ascisse la posizione dello specchio mobile espressa in *mm*.

### 3.2.1 Differenza di cammino ottico e troncamento

La condizione di limitatezza della differenza di cammino ottico imponibile può essere espressa matematicamente introducendo una funzione *troncamento* così definita:

$$T(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{se } 0 \leq \delta \leq K \\ 0 & \text{se } \delta > K \end{cases} \quad (3.6)$$

dove si è indicata con  $K$  la massima *OPD* applicabile. Lo spettro può essere così riscritto come:

$$B_R(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} I_D'(\delta) T(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (3.7)$$

che rappresenta ancora la *trasformata coseno* della funzione interferogramma troncata.

Ci siamo condotti quindi a calcolare la FT del prodotto di due funzioni che è uguale alla convoluzione delle trasformate delle singole funzioni. La trasformata dell'interferogramma è lo spettro  $B(\tilde{\nu})$  mentre la trasformata della funzione troncamento è:

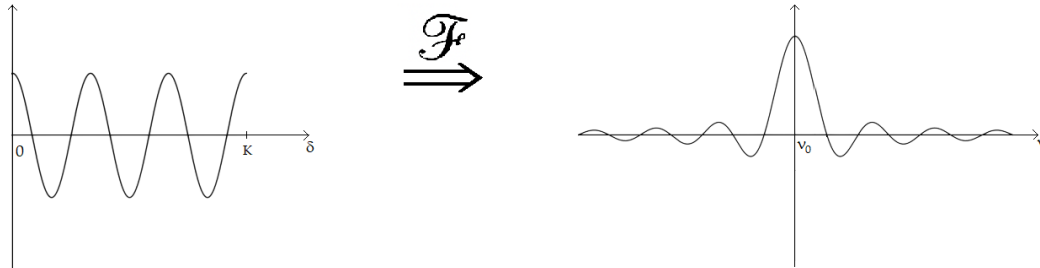
$$W(\tilde{\nu}) = 2K \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}K)}{2\pi\tilde{\nu}K} = 2K \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}K) \quad (3.8)$$

detta *funzione profilo strumentale*. La funzione è centrata in  $\tilde{\nu} = 0$  e interseca l'asse delle ascisse in  $\tilde{\nu} = \frac{m}{2K}$ , con  $m$  intero.

Abbiamo allora per lo spettro:

$$B_R(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) * W(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}') W(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \quad (3.9)$$

La trasformata di Fourier dell'interferogramma è data quindi da una delta di Dirac convoluta con la funzione *sinc* nel caso reale, nel caso ideale darebbe invece una linea spettrale di larghezza nulla.



**Figura 3.3.** Effetto del troncamento dell'interferogramma per  $\delta = K$  sulla linea spettrale.

In figura 3.3 è riportato l'effetto del troncamento sulla trasformata di Fourier di un segnale monocromatico in ingresso.

Il limitato potere risolutivo di uno spettrometro viene definito come  $R = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta\tilde{\nu}}$  ed è legato alla larghezza delle linee spettrali; come criteri per la determinazione della risoluzione si utilizzano solitamente quello di Rayleigh e il *full width at half height* o *FWHH* [6].

### 3.2.2 Apodizzazione

Il troncamento dell'interferogramma può essere effettuato per mezzo di altre funzioni, diverse da quella rettangolo. Quest'ultima infatti provoca nello spettro, oltre a un allargamento delle linee, anche la comparsa di linee spettrali poco intense per  $\tilde{\nu}$  diversi dette *sidelobes* che decrescono come  $\frac{1}{\tilde{\nu}}$ . Queste fluttuazioni sono equivalenti a un rumore di fondo nello spettro.

Un modo di eliminarle è proprio quello di moltiplicare l'interferogramma per funzioni diverse da quella rettangolo che possano migliorare la qualità dello spettro; tali funzioni sono dette *funzioni di apodizzazione* e il relativo processo *apodizzazione*.

Una delle funzioni utilizzabili è la funzione triangolo così definita:

$$A(\delta) = \begin{cases} 1 - \frac{|\delta|}{K} & \text{se } -K \leq \delta \leq K \\ 0 & \text{se } \delta > |K| \end{cases} \quad (3.10)$$

La trasformata di Fourier di questa nuova funzione è:

$$W_A(\tilde{\nu}) = K \frac{\sin^2(\pi\tilde{\nu}K)}{(\pi\tilde{\nu}K)^2} = K \text{sinc}^2(\pi\tilde{\nu}K) \quad (3.11)$$

Se l'apodizzazione riduce i *sidelobes* è anche vero che allarga le linee spettrali rispetto al troncamento con funzione rettangolo. Solitamente le funzioni di apodizzazione che riducono le fluttuazioni, allargando le linee spettrali riducono il potere risolutivo dello spettrometro, potere che invece trova il suo massimo con la funzione troncamento a rettangolo.

Questa comunque non è una regola generale: una Gaussiana come funzione di apodizzazione ad esempio ha, come trasformata di Fourier, una funzione con una larghezza a metà altezza minore di quella corrispondente alla funzione di apodizzazione *triangolo al quadrato* ma anche fluttuazioni minori.

### 3.3 Campionamento

Quello che si fa nella pratica, per acquisire il segnale in uscita dall'interferometro, è campionare il segnale discretamente. Il campionamento del segnale avviene per mezzo di un *ADC*, *analog-to-digital converter*, che trasforma il segnale elettrico ottenuto dal detector in digitale, ovvero assegna un numero al segnale a seconda del valore di questo.

Il segnale viene acquisito quindi a intervalli di tempo regolari con una frequenza detta *frequenza di campionamento*.

Ogni segnale che è una funzione sinusoidale del tempo o della distanza può essere campionato, senza importanti perdite di informazione, con una frequenza maggiore del doppio della frequenza massima che compare. Questa frequenza è detta *frequenza di Nyquist*.

Nel caso in cui il più grande numero d'onda che arriva sul detector sia pari a  $\tilde{\nu}_{max}$ , sia  $v$  la velocità con cui si muove lo specchio mobile, la frequenza di campionamento deve essere maggiore o uguale a  $2v\tilde{\nu}_{max}$  [6]. In generale quando si campiona un segnale uscente da un interferometro è preferibile fare riferimento a intervalli di *OPD* piuttosto che di tempo per evitare problemi legati a piccole variazioni di velocità dello specchio. Questo significa che un campionamento ogni  $(2v\tilde{\nu}_{max})^{-1}$  secondi va "trasformato" in un campionamento ogni  $(2\tilde{\nu}_{max})^{-1}$  *cm*.

Non rispettare la regola di Nyquist porta principalmente a campionare erroneamente il segnale, ovvero: ottenere dei valori con i quali si ricostruisce un segnale completamente diverso da quello vero od ottenere dei valori con i quali si può ricostruire il segnale originale ma anche compatibili con onde di frequenza diversa dal vero input che possono indurre a interpretare erroneamente l'ingresso. Questo fenomeno si chiama *aliasing*.

Diviene a questo punto fondamentale, nella spettroscopia FT, assicurarsi che, nel segnale da analizzare, la massima frequenza presente sia  $\tilde{\nu}_{max}$ ; questo solitamente si fa con un filtro passa-basso.

#### 3.3.1 ADC e Quantization Noise

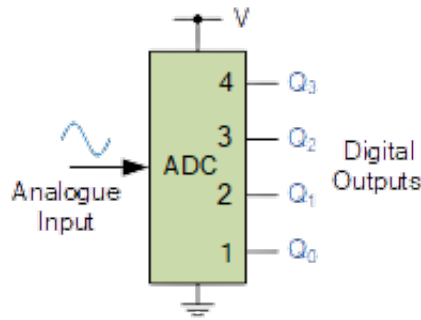
Il segnale in uscita dall'interferometro viene acquisito e convertito in digitale, così da poter essere oggetto della trasformata di Fourier discreta, tramite un circuito detto *analog-to-digital converter*, o *ADC*, di cui si riporta il funzionamento schematico in figura 3.4. Questi circuiti vengono solitamente integrati con dei circuiti *sample and hold* che, tramite un condensatore, tengono il segnale in memoria per il tempo necessario all'*ADC* a convertirlo in digitale.

In breve il funzionamento di tali circuiti è il seguente: la radiazione in uscita dall'interferometro viene convertita in segnale elettrico dal rilevatore e inviata all'*ADC*, qui il circuito *sample and hold* immagazzina la quantità di carica corrispondente, il convertitore ne legge il voltaggio e, in base a questo, assegna un certo valore digitale.

Il voltaggio del segnale analizzato viene determinato mediante delle comparazioni con valori di potenziali noti, il circuito verifica se il potenziale in input è maggiore o uguale a un primo valore, se è minore la conversione è conclusa e al segnale viene assegnato il valore digitale corrispondente al primo livello, se è maggiore si esegue la medesima comparazione con un dato valore del potenziale più alto del primo livello e così via.

Appare chiaro dal funzionamento dei circuiti *ADC* che, minore è il numero dei livelli con cui il segnale viene catalogato, minore sarà l'accuratezza con cui il segnale viene ricostruito. Tuttavia aumentare quella che si chiama risoluzione degli *ADC*, ovvero il numero di bits che si utilizzano per "descrivere" il segnale, significa anche





**Figura 3.4.** Funzionamento schematico di un convertitore analogico-digitale [9].

aumentare il numero di operazioni che vengono svolte dal circuito e quindi dilatare il tempo di analisi.

Occorre considerare, alla luce del funzionamento di un convertitore analogico-digitale, il rapporto segnale-rumore, o SNR, che si può presentare nell'interferogramma per diversi valori dell'*OPD*. Quando ci si trova allo *ZPD*, l'intensità dell'interferogramma è massima e il rapporto segnale-rumore può essere molto alto. Fissata la risoluzione di un *ADC*, solitamente per quelli *sample and hold* è di 16 o 18 bits [6], si hanno a disposizione un certo numero di livelli,  $2^{n^{\circ} \text{dibits}}$ , nei quali si può dividere il segnale. Chiaramente, maggiore è l'intensità del segnale da analizzare, più ampio sarà ciascun livello e maggiore l'errore che si commette nel digitalizzarlo.

Questo errore è detto *quantization noise* ed è dovuto alla differenza tra i valori campionati e i valori veri.

### 3.4 Trasformata di Fourier discreta

Una volta campionato e digitalizzato il segnale ciò che si fa per ottenere lo spettro desiderato è passare i dati ad un computer che, tramite algoritmo, ne effettua la trasformata di Fourier. In questo caso, avendo a disposizione dei punti discreti e non più un segnale continuo, la trasformata di cui si fa uso è la cosiddetta *Trasformata di Fourier discreta*, o *DFT*.

La *DFT* è l'equivalente della trasformata di Fourier continua quando si conosce il segnale da trasformare solo in  $N$  istanti separati da un certo intervallo di campionamento  $\Delta T$ . Indicando gli  $N$  valori del segnale acquisiti con il campionamento con  $f[0], f[1], \dots, f[N-1]$  e il segnale continuo con  $f(t)$ , si avrebbe per la trasformata canonica:  $F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt$  mentre per quella discreta:

$$\sum_{k=0}^{N-1} f[k]e^{-i\omega k\Delta T} \quad (3.12)$$

Nel caso della trasformata continua di Fourier, qualora il segnale da analizzare sia periodico, l'integrale può essere valutato su un periodo piuttosto che da  $-\infty$  a  $+\infty$ . Allo stesso modo nel caso discreto, essendoci un numero finito di punti da trasformare, è come se questi fossero periodici.

Di conseguenza la trasformata discreta viene valutata per la frequenza fondamentale e le sue armoniche. Si può riscrivere allora:

$$F[n] = \sum_{k=0}^{N-1} f[k]e^{-i\frac{2\pi}{N}nk} \quad (3.13)$$

ora  $F[n]$  è la trasformata di Fourier discreta dei valori  $f[k]$ .

Introducendo  $W = e^{-i\frac{2\pi}{N}}$ , con attenzione alla sommatoria, si può riscrivere l'equazione (3.13) come:

$$F[n] = \sum_{k=0}^{N-1} f[k]W^{nk} \quad (3.14)$$

e riportarla in forma matriciale:

$$\begin{pmatrix} F[0] \\ F[1] \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ F[N-1] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W^0 & W^0 & \dots & \dots & \dots & W^0 \\ W^0 & W^1 & \dots & \dots & \dots & W^{N-1} \\ W^0 & W^2 & \dots & \dots & \dots & W^{N-2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \ddots & \vdots \\ W^0 & W^{N_1} & \dots & \dots & \dots & W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f[0] \\ f[1] \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ f[N-1] \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Dall'equazione (3.14) si può vedere come il calcolo di ogni valore  $F[n]$  richieda  $N$  moltiplicazioni che diventano  $N^2$  quando si calcolano tutti gli  $N$  valori trasformati. Normalmente  $N$  è un numero abbastanza grande, dell'ordine di 256, e le moltiplicazioni sono operazioni lente da svolgere per un computer, ciò significa che nel calcolare la *DFT* sono richiesti tempi relativamente lunghi.

A tal proposito, già dalla metà degli anni 60, sono stati sviluppati degli algoritmi per aumentare la velocità di calcolo della *DFT* noti come *Fast Fourier Transform (FFT)*.

L'algoritmo *FFT* si basa sul fatto che la trasformata di Fourier discreta comporta dei calcoli ridondanti. Guardando l'equazione (3.14) si vede come gli stessi valori di  $W^{nk}$  sono calcolati molte volte.

Ad esempio il prodotto  $nk$  compare più volte per varie combinazioni di  $n$  e di  $k$  e  $W^{nk}$  viene calcolato per lo stesso valore più volte. Questi algoritmi di semplificazione della *DFT* portano, mediante queste osservazioni, a scrivere la (3.14) in modo che i calcoli siano eseguiti in un tempo minore [6].

### 3.5 Esempio di uno spettro misurato tramite spettroscopia FT

A conclusione del capitolo di approfondimento della spettroscopia in trasformata di Fourier, e prima di parlare dei principali vantaggi che questa introduce, è utile riportare l'esempio di uno spettro Raman FT ottenuto nel 1986 da D. B. Chase e pubblicato sulla rivista *Applied Spectroscopy* sulla quale era già comparso, nello stesso anno, l'articolo [10] che dava inizio alla spettroscopia in trasformata di Fourier, fino a quel momento utilizzata quasi unicamente per lo spettro di assorbimento IR, anche per l'effetto Raman. Hirschfeld e Chase [10] avevano infatti dimostrato come fosse possibile aggirare i due principali problemi che la spettroscopia FT Raman comportava. Prima di tutto, il vantaggio di Fellgett, che verrà approfondito nel prossimo paragrafo, esiste solamente se il rumore del detector è indipendente dall'intensità del segnale. Tipicamente, se la radiazione incidente si trova nel range del visibile o dell'UV, radiazioni utilizzate fino ad allora per la spettroscopia Raman,

succede proprio questo. In secondo luogo, la trasformata di Fourier possiede la proprietà di distribuire uniformemente il rumore su tutto lo spettro e questo, in un effetto come quello Raman che genera delle linee spettrali molto meno intense rispetto alla linea Rayleigh, comporta un grande problema.

Questi due limiti vennero superati dai due scienziati utilizzando come sorgente laser radiazione nel vicino infrarosso e rimuovendo la linea Rayleigh tramite un filtro Notch: i detector disponibili per il vicino infrarosso, a differenza di quelli per il visibile e l'UV, non presentano un rumore dipendente dall'intensità del segnale [11], utilizzare questo tipo di fonte quindi garantisce il vantaggio di Fellgett; la rimozione della linea Rayleigh a mezzo di un filtro elimina il problema della distribuzione del rumore sull'intero spettro. Va inoltre aggiunto che, utilizzare un laser nel vicino infrarosso, elimina quasi completamente il problema della fluorescenza [10] e il problema della minore intensità Raman se eccitato con una radiazione in questa parte di spettro (dovuto al fattore  $\nu^4$  presente nell'equazione dell'intensità) veniva comunque mitigato dal vantaggio di Fellgett [10].

L'esperimento citato ad inizio paragrafo mette in luce entrambi gli aspetti, utilizzando dei filtri tipo Notch ed una sorgente laser Nd:YAG nel vicino infrarosso, infatti, restituisce uno spettro Raman ad alta risoluzione. L'apparato spettrale originale era composto da [12]:

- un interferometro Nicolet 7199 con specchio mobile manovrato ad una velocità di 0.1 cm/s
- un rivelatore Judson al Germanio
- un laser Spectron SL50 Nd:YAG in modalità TEM<sub>00</sub>
- tre filtri per la radiazione Rayleigh tipo Omega Optical 1,064
- uno specchio parabolico da 75 mm di diametro per raccogliere la radiazione *back-scattered*

Ogni interferogramma consisteva di 10896 dati con una risoluzione pari a  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

In figura 3.5 si riporta l'immagine schematica della disposizione dell'apparato spettrale.

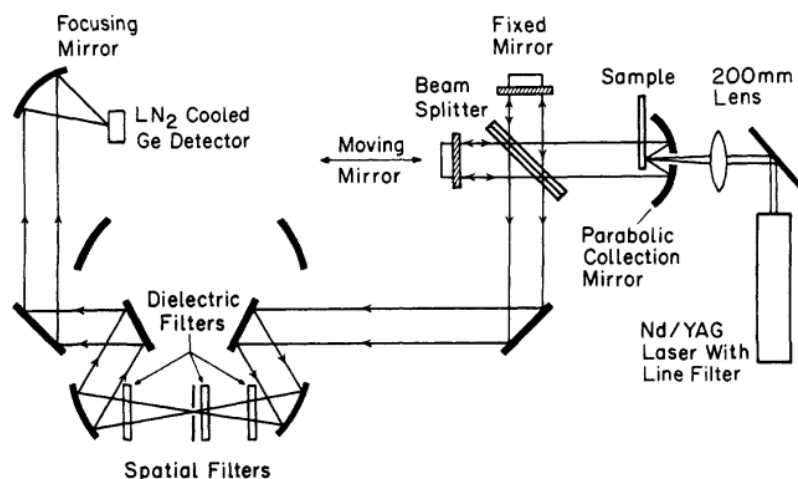
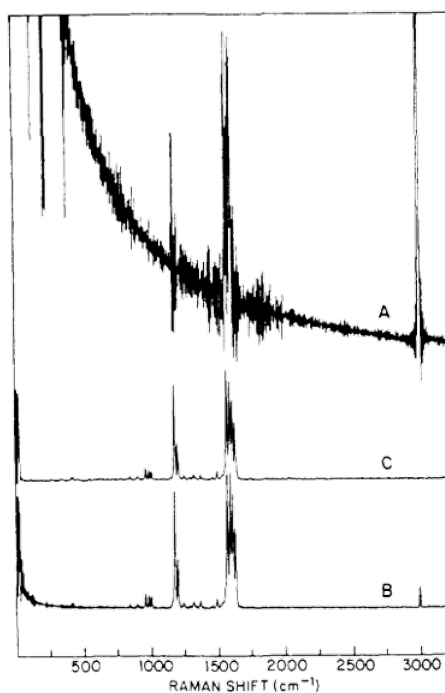


Figura 3.5. Apparato spettrale dell'esperimento originale. Figura tratta da [12].

Il punto fondamentale per l'ottenimento di un discreto spettro Raman è rappresentato dall'uso dei tre filtri per la radiazione Rayleigh. Per far sì che i filtri non "taglino" le linee Raman prossime in frequenza a quella Rayleigh, era necessario utilizzarne un tipo con un netto taglio di frequenza attorno a quella incidente. Nell'esperimento originale, l'uso dei tre filtri era stato in grado di garantire una diminuzione del segnale di  $10^{10}$  attorno alla lunghezza d'onda di  $1,064 \mu m$  e di ottenere linee Raman fino  $250 \text{ cm}^{-1}$  vicine a quella Rayleigh.



**Figura 3.6.** Spettro di dinitrobenzene tratto dall'esperimento originale nel caso: A) di un solo filtro, B) di due filtri, C) di tre filtri. Figura tratta da [12].

In figura 3.6 si riporta lo spettro, preso dall'esperimento originale, di un campione di dinitrobenzene con l'utilizzo di uno, due e tre filtri, che illustra come l'eliminazione della linea Rayleigh incrementa di molto la qualità dello spettro.

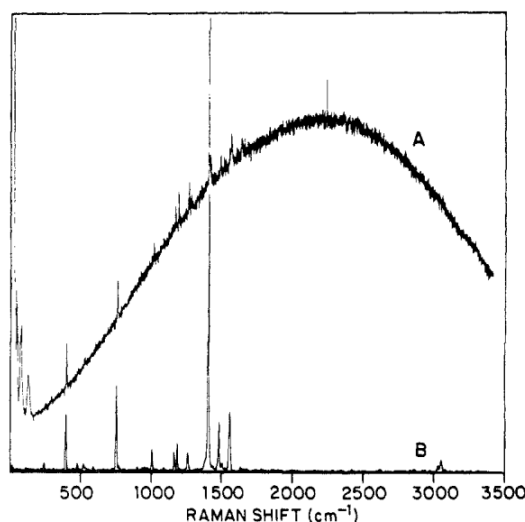
Nell'esperimento vengono riportati due spettri Raman ottenuti da un campione di antracene, utilizzando come sorgente radiativa il sopracitato laser, nel caso di spettroscopia Raman tradizionale, con il laser impostato ad una potenza pari a  $150 \text{ mW}$  e lunghezza d'onda pari a  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ , e spettroscopia FT con il laser impostato ad una potenza pari a  $1500 \text{ mW}$  e lunghezza d'onda pari a  $\lambda = 1,064 \mu m$ . Dalla figura 3.7 risulta chiaro come l'eccitazione nel visibile produca effetti di fluorescenza quasi praticamente assenti nello spettro FT irradiato nel vicino infrarosso.

### 3.6 Vantaggi della spettroscopia FT

La spettroscopia in trasformata di Fourier presenta, rispetto a quella eseguita con strumenti dispersivi, tre principali vantaggi:

- **Vantaggio di Fellgett:**

Negli spettrometri FT l'intero spettro viene misurato simultaneamente in un tempo di misurazione pari al tempo in cui lo specchio mobile compie l'intero



**Figura 3.7.** Spettro di antracene nel caso: A) spettroscopia tradizionale con sorgente visibile a 5145 Å, B) spettroscopia FT con sorgente nel vicino infrarosso a 1,064  $\mu\text{m}$ . Figura tratta da [12].

ritardo ottico impostato. Poiché il segnale è proporzionale al tempo impiegato per una misura mentre il rumore alla radice del tempo impiegato, a parità di efficienza, etendue, risoluzione e tempo di misurazione, uno spettrometro con interferometro possiede un rapporto segnale-rumore  $\sqrt{M}$  volte maggiore, dove si indica con  $M = \frac{\nu_{max} - \nu_{min}}{\Delta\nu}$  il numero di canali spettrali misurati. Ovvero, per ottenere uno spettro con il medesimo *SNR*, uno spettrometro dispersivo deve effettuare una misurazione  $M$  volte più lunga.

- **Vantaggio di Jacquinot:**

Negli spettrometri dispersivi la risoluzione dipende da vari fattori, il primo è la qualità, ovvero il numero di linee, del reticolo, il secondo è la geometria dello spettrometro, più è grande e più è in grado di separare le linee. Nel caso degli spettrometri con interferometro la risoluzione spettrale dipende unicamente dal delta di movimento dello specchio mobile, ciò consente di poter utilizzare aperture ottiche più grandi di quelle presenti negli spettrometri dispersivi con un incremento nei primi dell'intensità della radiazione che raggiunge il detector.

- **Vantaggio di Connes:**

Gli spettrometri dispersivi utilizzano delle parti meccaniche per il controllo di prismi e reticoli di diffrazione che possono causare dei problemi nella calibrazione degli strumenti. A causa di questo occorre eseguire delle calibrazioni nella strumentazione di volta in volta.

Gli spettrometri ad interferometro utilizzano, per calibrare la frequenza di campionamento, un laser di riferimento, solitamente ad Elio-Neon con una lunghezza d'onda precisa e altamente stabile.

Questo tipo di laser viene impiegato parallelamente alla radiazione da analizzare di modo che non occorra calibrare continuamente lo strumento.

## Capitolo 4

# Conclusioni

Nel corso di questa dissertazione è stata approfondita la spettroscopia Raman in trasformata di Fourier. Dopo aver introdotto lo scattering Raman da un punto di vista classico, discutendo come esso possa essere impiegato per la spettroscopia, sono state trattate le comuni tecniche spettroscopiche Raman insieme al tipo di sorgenti impiegate per ottenere spettri ad alta risoluzione e ovviare ai problemi legati alla fluorescenza del campione; sono state quindi discusse le principali tecniche di campionamento, e i vari tipi di detector che si utilizzano con questo tipo di scattering.

Si è poi illustrato il funzionamento di un classico spettrometro dispersivo con prisma, e i limiti che ciò comporta, e di quello con reticolo di diffrazione, parlando dell'uso che si fa degli array di detector e dei vantaggi che si ottengono da questi.

Quindi è stata analizzata la spettroscopia in trasformata di Fourier, partendo dal funzionamento di un interferometro di Michelson e dallo studio di un interferogramma, si è mostrato come in questo tipo di spettrometro la risoluzione dipenda dalla massima differenza di cammino ottico che si applica. Quest'ultima implica un troncamento dell'interferogramma campionato, che matematicamente è equivalente alla convoluzione tra lo spettro da ricostruire e la trasformata di Fourier di una funzione rettangolo: a causa degli artefatti che quest'ultima comporta, è stato discusso come la funzione di apodizzazione permetta di ovviare, in parte, al problema delle sidelobes, e dei limiti che presenta.

Gli altri due vantaggi che la spettroscopia FT comporta, quello di Fellgett e di Connes, sono invece legati all'acquisizione del segnale e ai pochi elementi meccanici presenti che permettono di ottenere un rapporto segnale-rumore maggiore e una calibrazione migliore dello strumento.

È stato illustrato nella trattazione dei tre vantaggi infatti che l'acquisizione contemporanea di tutte le lunghezze d'onda dello spettro comporta, oltre a un risparmio di tempo, un SNR ben più alto di quello ottenibile con uno strumento dispersivo a singola acquisizione e che la misura dello spettro in funzione dello spostamento dello specchio mobile può essere resa estremamente precisa calibrando tutto il processo di campionamento con l'impiego di una sorgente laser secondaria adatta allo scopo grazie alla sua alta stabilità emissiva.

Questi tre vantaggi rendono la spettroscopia in trasformata di Fourier adatta all'analisi di uno spettro Raman che richiede un'alta intensità radiativa e, a causa della sua debole intensità spettrale e della presenza della radiazione Rayleigh, una particolare attenzione al rapporto tra il segnale da rilevare e il rumore che strumentazione, campione e sorgente fanno insorgere.

# Bibliografia

- [1] Raman C.V., Krishnan K.S., *A new type of secondary radiation*, Nature, March 1928 1
- [2] Derek A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, 2002 1, 4
- [3] Edited by Bernhard Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, 1995 9, 10, 11, 12, 13
- [4] Siegfried Wartewig, *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003 7
- [5] Ewen Smith, Geoffrey Dent, *Modern Raman Spectroscopy—A Practical Approach*, John Wiley & Sons, 2005 7, 8
- [6] Peter R. Griffiths, James, A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, 2007 1, 5, 6, 9, 14, 18, 19, 20, 21
- [7] Spettrometro dispersivo, immagine presa da: 13  
<https://www.edinst.com/blog/what-is-a-spectrometer/>
- [8] *Simple Michelson interferometer diagram*, 15  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interferometer.svg> di Stan-  
nered con licenza CC BY-SA 3.0 ([https://creativecommons.org/licenses/  
by-sa/3.0/](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/))
- [9] Convertitore analogico-digitale, immagine presa da:  
[https://www.electronics-tutorials.ws/combinational/  
analogue-to-digital-converter.html](https://www.electronics-tutorials.ws/combinational/analogue-to-digital-converter.html) 20
- [10] T. Hirschfeld, B. Chase, *FT-Raman Spectroscopy: Development and Justification*, Applied Spectroscopy, 1986 6, 21, 22
- [11] T. Hirschfeld, *Fellgett's Advantage in uv-VIS Multiplex Spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 1976 22
- [12] B. Chase, *Fourier Transform Raman Spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 1986 22, 23, 24