

# **Fizică. Optică.**

**Dr. Valentin Pohoată**

**Suport de Curs**

**Anul I – Licență, Facultatea de Chimie**

**Iași – 2021**

Material cu drept de proprietate intelectuală si Editat de autor  
– Valentin Pohoată –  
Adapted Standard Book L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X Template, edited with [Overleaf](#)

This work is licensed under a  
**Creative Commons**  
Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



# Contents

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Refractometrie</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Propagarea undelor electromagnetice armonice plane în substanțe dielectrice izotrope . . . . . | 1         |
| 1.2      | Reflexia și refracția radițiilor optice . . . . .  | 4         |
| 1.3      | Materiale dispersive . . . . .   | 6         |
| 1.3.1    | Numărul Abbe . . . . .   | 8         |
| 1.3.2    | Prisma optică . . . . .  | 9         |
| 1.4      | Fenomenul de reflexie totală . . . . .   | 11        |
| 1.5      | Elemente de refractometrie . . . . .   | 13        |
| 1.6      | Domenii de utilizare a refractometrelor . . . . .  | 15        |
| <b>2</b> | <b>Polarimetrie</b>  | <b>17</b> |
| 2.1      | Starea de polarizare a radițiilor optice . . . . .   | 17        |
| 2.2      | Legea lui Malus . . . . .  | 19        |
| 2.3      | Rotirea naturală a planului de polarizare . . . . .  | 21        |
| 2.4      | Elemente de polarimetrie . . . . .   | 22        |
| 2.5      | Domenii de utilizare a polarimetrelor . . . . .  | 24        |
| <b>3</b> | <b>Nefelometrie și turbidimetrie</b>   | <b>27</b> |
| 3.1      | Difuzia radițiilor optice . . . . .  | 27        |
| 3.2      | Împrăștierea Rayleigh . . . . .  | 28        |
| 3.3      | Împrăștierea Mie . . . . .   | 29        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.4      | Împrăștierea geometrică . . . . .   | 30        |
| 3.5      | Măsurători turbidimetrice și nefelometrice . . . . .                                    | 31        |
| <b>4</b> | <b>Tranziții electronice moleculare</b>   | <b>33</b> |
| 4.1      | Legea Absorbției . . . . .  | 33        |
| 4.2      | Spectroscopia UV–VIS. Spectre moleculare . . . . .                                      | 35        |
| 4.3      | Interpretarea cantitativă a spectrelor de absorbție moleculară.                         | 37        |
| 4.3.1    | Determinarea concentrației soluțiilor cu ajutorul grafi-<br>cului de etalonare. . . . . | 37        |
| 4.3.2    | Determinarea concentrației din raportul absorbanțelor.                                  | 40        |
| <b>5</b> | <b>Tranziții de relaxare energetică a moleculelor</b>                                   | <b>43</b> |
| 5.1      | Diagrama Jablonski . . . . .  | 43        |
| 5.2      | Spectroscopia vibrațională Raman . . . . .  | 47        |
| 5.3      | Analiza compozițională a spectrelor Raman . . . . .                                     | 49        |
| <b>6</b> | <b>Spectroscopia vibrațională în infraroșu (IR)</b>                                     | <b>53</b> |
| 6.1      | Vibrațiile legăturilor covalente . . . . .  | 53        |
| 6.2      | Analiza compozițională a spectrelor de absorbție în infraroșu                           | 56        |
|          | <b>Bibliografie</b>   | <b>61</b> |
|          | Surse On-Line . . . . .   | 61        |
|          | Articole . . . . .  | 62        |
|          | Cărți . . . . .   | 62        |

# Chapter 1

## Refractometrie

### 1.1 Propagarea undelor electromagnetice armonice plane în substanțe dielectrice izotrope

În modelul clasic de descriere a fenomenelor optice, noțiunea de lumină este asociată cu o undă electromagnetică ce se propagă prin variații periodice simultane ale intensității câmpului electric și ale inducției magnetice și care includ undele radio, domeniul infraroșu, lumina vizibilă, ultravioletă, razele X și razele *gamma*. Dacă mediul prin care se propagă lumina este unul ne-magnetic atunci efectele induse de componenta magnetică a undelor electromagnetice pot fi neglijate. În schimb, un material dielectric ce este un izolator electric poate fi polarizat de un câmp electric aplicat, precum cel asociat undelor electromagnetice. Materialele dielectrice pot fi solide precum sticla sau lichide precum apa distilată, metanolul sau benzenul. Aceste materiale sunt și izotrope în sensul că au aceleași proprietăți fizice atunci lumina le străbate din direcții diferite.

Evoluția fazei și amplitudinii undelor armonice plane este descrisă de forma complexă a ecuației de propagare a undelor electromagnetice

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - K_0 n z + \psi_0)} \quad (1.1)$$

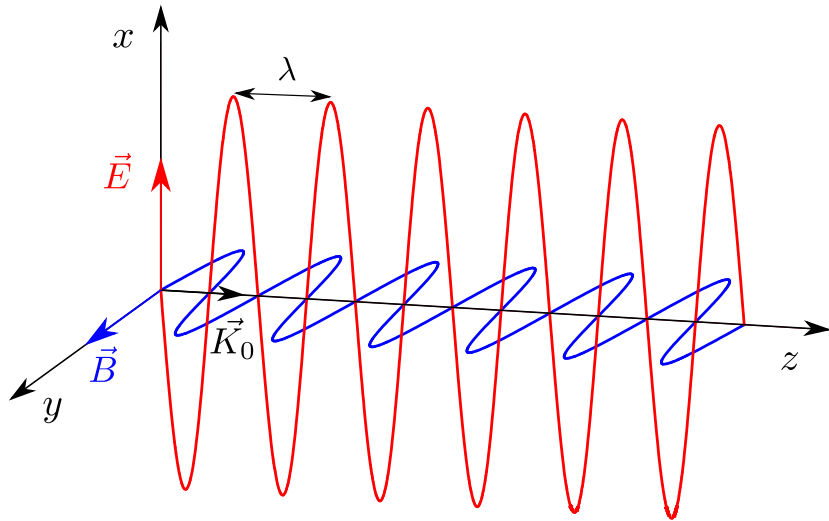


Figure 1.1: Propagarea undelor electromagnetice: evoluția intensității câmpului electric și a inducției magnetice.

sau de forma reală

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - K_0 n z + \psi_0) \quad (1.2)$$

unde argumentul adimensional al funcției exponențiale sau al funcției cosinus reprezintă faza totală a undei. Am presupus că direcția de propagare a undei, indicată prin vectorul de undă  $\vec{K}_0$ , este în lungul axei  $z$  (Figura 1.1). Vectorii  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$  și  $\vec{K}_0$  sunt reciproc perpendiculari și formează un triedru drept. Planul determinat de vectorii  $\vec{E}$  și  $\vec{K}_0$  reprezintă planul în care vectorul intensitate câmp electric își modifică periodic amplitudinea, inițial denumit *plan de vibrație*. Ulterior analizei stării de polarizare a luminii, literatura menționează acest plan ca *planul de polarizare* a undelor electromagnetice.

Mărimi specifice undelor electromagnetice ce intervin în ecuația de propagare:

- $\omega$  este pulsația undei,  $\omega = 2\pi\nu$  unde  $\nu$  este frecvența undei;
- $t$  este timpul în care evoluează unda;

- $K_0$  este vectorul de undă,  $K_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  unde  $\lambda$  este lungimea de undă definită ca distanța dintre două maxime consecutive ale intensității câmpului electric; Pentru *domeniul vizibil* definit ca domeniul undelor electromagnetice ce provoacă senzație vizuală la nivelul ochiului uman, lungimea de undă  $\lambda \in (380 - 680)$  nm. Către lungimi de undă mai mici, *domeniul ultraviolet* cuprinde unde cu  $\lambda \in (200 - 380)$  nm, urmat de domeniul radiațiilor X și *gamma*. La lungimi mai mari de 680 nm (roșu) se situează, în ordine, domeniile *infraroșu apropiat*, *infraroșu îndepărtat* sau domeniul termic, *microunde*, *unde radio*.
- $n$  este indicele de refracție al mediului prin care se propagă unda. El se definește ca

$$n \stackrel{def.}{=} \frac{c}{v} \quad (1.3) \text{ Important!}$$

unde  $c$  este viteza luminii în vid iar  $v$  este viteza luminii în mediul dielectric considerat. Deoarece întotdeauna  $v < c$ , valoarea indicelui de refracție este supra-unitară și ca exemple  $n_{vid} = 1$ ,  $n_{aer} = 1.000048 \approx 1$ ,  $n_{apa} = 1.33$ ,  $n_{sticla} = 1.5$ ;

- $\psi_0$  este faza inițială a undei, care, în cazul Figurii 1.1 este egală cu zero.

Din analiza mărimilor enumerate, putem extrage o legătură între lungimea de undă și frecvența undei:

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (1.4)$$

și deoarece  $c = 299792458 \approx 3 \times 10^8$  m/s deducem faptul că frecvența undelor electromagnetice, pentru domeniul vizibil, este de ordinul  $\nu \approx 10^{15}$  Hz. Datorită acestei variații rapide în unitatea de timp, măsurarea instantanee a amplitudinii intensității câmpului electric este practic imposibilă. Această determinare ar fi utilă la determinarea energiei transportate de undele electromagnetice ce este întotdeauna proporțională cu pătratul amplitudinii. Ca

urmare se recurge la o mediere temporară a elongației intensității câmpului electric. Cu aceste considerente, energia transportată de undele electromagnetice se exprimă prin mărimea  $\varphi$  – *densitatea de flux* astfel:

$$\varphi = \frac{1}{c\mu_0} \langle E^2 \rangle_{timp} = \frac{1}{c\mu_0} \langle E_0^2 \cos^2 \psi \rangle_{timp} = \frac{E_0^2}{2c\mu_0} \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \quad (1.5)$$

unde  $\mu_0$  este o constanta numită permitivitatea magnetică a vidului iar media în timp a pătratului funcției cosinus este 1/2. Densitatea de flux  $\varphi$  exprimă puterea undelor electromagnetice pe unitatea de suprafață sau energia (exprimată în Joule) ce străbate unitatea de suprafață în unitatea de timp.

## 1.2 Reflexia și refacția radiațiilor optice

Reflexia este fenomenul de schimbare bruscă a direcției de propagare a unei unde la suprafața de separație a două medii diferite. O parte din unda incidentă se întoarce, este reflectată iar cealaltă parte trece în al doilea mediu, este refractată. Pentru a exprima mai ușor legile ce guvernează acest fenomen, optica geometrică înlocuiește noțiunea de undă electromagnetică cu noțiunea de rază de lumină. Analizăm fenomenul de reflexie într-un caz particular de propagare a unui fascicul de raze paralele printr-o lamă din sticlă (Figura 1.2) cu suprafețele de separație aer – sticlă și respectiv sticlă – aer notate cu  $\Sigma_1$  și  $\Sigma_2$ . Întrucât razele fasciculului incident sunt paralele între ele, fenomenul de reflexie va decurge identic pentru toate razele. Pentru a simplifica problema este suficient să analizăm doar o singură rază din fascicul, notată cu  $i$  (incidentă), ce ajunge la suprafața  $\Sigma_1$  în punctul de incidență A. În punctul A, construim *normala la suprafața*  $\Sigma_1$  pe care o notez cu  $N_A$ .

Plecând de la normala  $N_A$ , măsurăm *unghiul de incidență*  $i_1$  pe care-l face *raza incidentă* cu suprafața  $\Sigma_1$ . Chiar dacă lama din sticlă este transparentă și incoloră, nu toată energia razei incidente va trece din aer în sticlă, ci o mică parte ( $\approx 10\%$ ) din energie este reflectată. Unghiul de reflexie  $i_1$  al *razei reflectate* notată cu  $r$  se măsoară, în mod similar, plecând de la normala



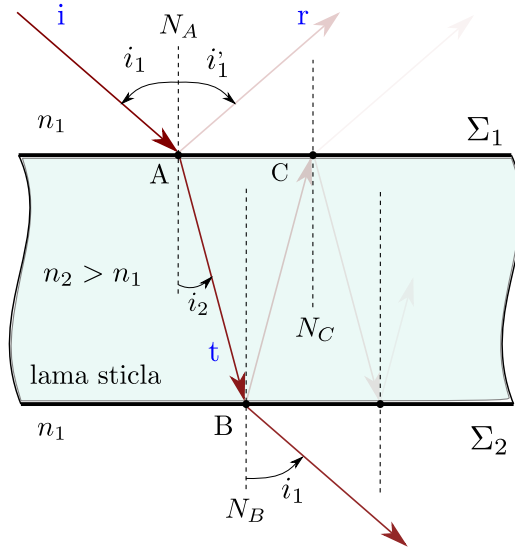


Figure 1.2: Reflexia și refracția radiatiilor optice.

$N_A$  către raza  $r$ . În mod analog se măsoară și *unghiul de refracție*  $i_2$  al *razei transmise* în sticlă, notată cu  $t$ .

În punctul de incidență  $B$ , mersul razelor reflectate și transmise se obține procedând similar ca în punctul  $A$ , iar cea mai mare parte a energiei va trece prin lamă. Din punct de vedere geometric, acest fenomen de transfer a energiei radiante printr-un material dielectric este guvernat de următoarele două legi, ce se aplică referitor la *punctul de incidență* de pe suprafața de separație a două medii (de exemplu punctul  $A$ ).

- Raza incidentă ( $i$ ), raza reflectată ( $r$ ), raza transmisă ( $t$ ) și normala la suprafață în punctul de incidență sunt coplanare (este vorba de planul Figurii 1.2).
- În punctul de incidență, unghiul de reflexie este egal cu unghiul de incidență  $i_1 = i_1$ . Unghiul de refracție  $i_2$  depinde de unghiul de incidență  $i_1$  și se calculează folosind **formula lui Snell**:

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (1.6)$$

unde  $n_1$  și  $n_2$  sunt indicii de refracție ai mediilor delimitate de suprafața de separație.

Aceste două legi sunt cunoscute sub denumirea de legile reflexiei și refracției.

**Observația 1.1.** Analizând **formula lui Snell**, se identifică două observații utile pentru construirea mersului razelor de lumină la trecerea dintre două medii:

- Dacă mediul din care provine lumina are un indice de refracție mai **mic** decât al mediului spre care se îndreaptă ( $n_1 < n_2$ ), raza refractată se **apropie** de normala la suprafață (de exemplu, în punctul A).
- Dacă mediul din care provine lumina are un indice de refracție mai **mare** decât al mediului spre care se îndreaptă ( $n_1 > n_2$ ), raza refractată se **îndepărtează** de normala la suprafață (de exemplu, în punctul B).

### 1.3 Materiale dispersive

Fotonul, particula cuantică asociată luminii, este o *particulă elementară* ce nu poate fi "divizată" iar energia fotonului poate fi absorbită în totalitate sau deloc. Valoarea energiei ( $h\nu$ ) depinde doar de frecvență, întrucât  $h$  este o mărime constantă numită *constanta lui Plank*. Altfel spus, pe durata propagării fotonului prin orice mediu, energia acestuia nu crește și nu scade și ca urmare frecvența asociată fotonului este o mărime *invariabilă* la propagarea prin diferite medii.

Frecvența unei unde monocromatice este aceeași indiferent dacă se propagă în vid sau într-un mediu oarecare:

$$\nu = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{\vartheta}{\lambda} \quad (1.7)$$

unde  $c$  este viteza undei în vid (constantă),  $v$  este viteza aceleiași unde în mediu,  $\lambda_0$  este lungimea de undă în vid iar  $\lambda$  este lungimea de undă în mediul considerat. Definiția indicelui de refracție, pentru o undă armonică de frecvență  $\nu$  a cărei lungime de undă în vid este  $\lambda_0$

$$n(\lambda) \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (1.8)$$

indică dependența indicelui de refracție de lungimea de undă în mediul respectiv.

În urma observațiilor experimentale de măsurare a indicelui de refracție al diferitelor materiale transparente (Figura 1.3), pe întreg spectrul vizibil, au confirmat că la lungimi de undă mici (violet) indicele de refracție crește considerabil comparativ cu domeniul lungimilor de undă mari (roșu) unde tinde spre o valoare aproape constantă. Această variație a indicelui de refracție cu lungimea de undă se numește *dispersie* iar graficele ce arată această dependență se numesc *curbe de dispersie*.

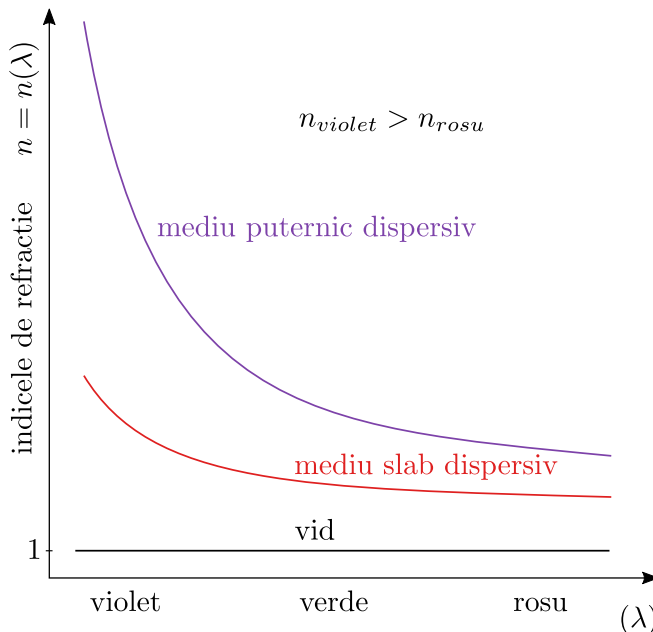


Figure 1.3: Curbe de dispersie.

### 1.3.1 Numărul Abbe

Cu cât curbele de dispersie arată o variație mai puternică în zona violet, cu atât materialul este considerat mai puternic dispersiv. Doar **vidul nu este dispersiv**, materiale având un grad de dispersie, mai mare sau mai mic.

**Ernst Karl Abbe** 1840 - 1905 Abbe a introdus o mărime care descrie cantitativ gradul de dispersie al unui material numit astăzi *numărul Abbe*. Numărul Abbe este definit prin relația indicilor de refracție ai unui material măsurați la *lungimi de undă de referință* de culoare galbenă, albastră și roșie:

$$\text{numărul Abbe} = \frac{n_{galben} - 1}{n_{albastru} - n_{rosu}} \quad (1.9)$$

unde  $n_{galben}$  se referă la indicele de refracție al materialului pentru linia galbenă a sodiului (589.2 nm),  $n_{albastru}$  se referă la linia albastră a hidrogenului (486.13 nm), iar  $n_{rosu}$  se referă la linia roșie a hidrogenului (656.27 nm). Ca valoare de referință a indicelui de refracție al unui material, s-a standardizat măsurarea lui  $n$  pentru linia galbenă a sodiului. În tabelul următor sunt date câteva exemple de materiale, alături de valoarea indicelui de refracție și de numărul Abbe.

#### Exemplul 1.1. Gradul de dispersie al materialelor.

| Materiale dispersive |                                      |            |
|----------------------|--------------------------------------|------------|
| material             | indice de refracție ( $n_{galben}$ ) | număr Abbe |
| Apă                  | 1.33                                 | 56         |
| Etanol               | 1.35                                 | 59         |
| Policarbonat         | 1.58                                 | 30         |
| PMMA                 | 1.49                                 | 58         |
| Sticlă PBX           | 1.60                                 | 46         |
| Flint greu           | 1.72                                 | 29         |
| Diamant              | 2.42                                 | 55         |

**Observația 1.2.** Cu cât numărul Abbe este mai mare cu atât materialele sunt mai puțin dispersive.

**Exemplul 1.2.** Aplicativ, întâlnim două situații extreme:

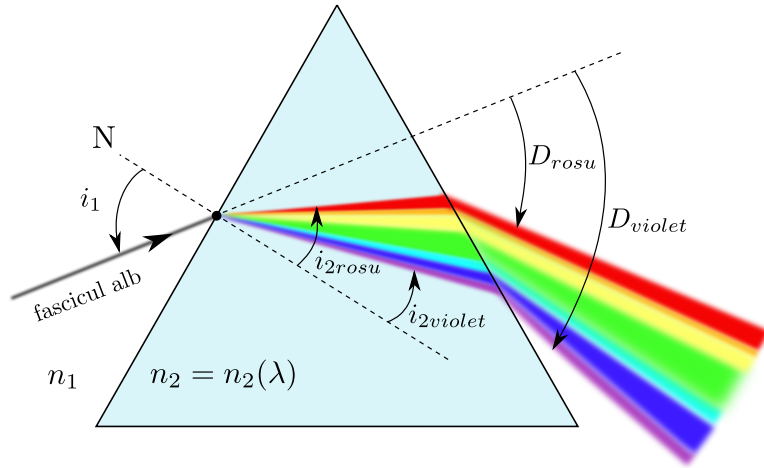
- Lentilele ochelarilor sunt confecționate din materiale cu număr Abbe mai mare de 40 pentru ca ochiul să nu perceapă efectul aberației cromatice (efectul de curcubeu).
- În mod contrar, materialele cu număr Abbe mic sunt folosite la confecționarea dispozitivelor optice spectrale (prisma optică) cu scopul descompunerii luminii în componentele monocromatice.

### 1.3.2 Prisma optică

Experimental este util de realizat un dispozitiv optic care să descompună lumina albă în componentele monocromatice de bază. Dispozitivele optice care descompun și analizează structura spectrală a luminii se numesc spectrometre iar componenta de bază dintr-un astfel de dispozitiv este *prisma optică*.

Presupunem că prisma este situată în aer (Figura 1.4), mediu extrem de puțin dispersiv, cu indicele de refracție  $n_1$  constant pe tot domeniul vizibil și este așezată cu baza prismei orizontal în jos. Materialul din care este confecționată prisma este puternic dispersiv și-i corespunde un număr Abbe cât mai mic, de exemplu, sticlă flint greu. Indicele de refracție a materialului prisme  $n_2 = n_2(\lambda)$  are o variație puternică pe domeniul spectral, ca în Figura 1.3.

Prisma este iluminată din partea stângă cu un fascicul de raze paralele, larg spectral (alb) dar îngust geometric. În punctul de incidență pe fața prisme construim normala la suprafață (N) iar unghiul de incidență măsurat



$$n_1 \sin i_1 = n_{2rosu} \sin i_{2rosu} = n_{2violet} \sin i_{2violet}$$

Figure 1.4: Efectul de dispersie a luminii prin prisma optică.

plecând de la normală către fascicul are valoarea  $i_1$ . Pentru a construi mersul razelor de lumină, în punctul de incidență aplic legea refracției (formula lui Snell), individual, pentru fiecare culoare din spectrul alb căreia îi corespunde o altă valoare a indicelui de refracție.

Pentru simplitatea analizei, vom considera două culori, violet și roșu, aflate la extremitatea domeniului vizibil. Corespunzător acestor două culori, indicii de refracție ai prisme satisfac inegalitatea:

$$n_{2violet} > n_{2rosu} \quad (1.10)$$

iar formula lui Snell ia forma:

$$n_1 \sin i_1 = n_{2violet} \sin i_{2violet} = n_{2rosu} \sin i_{2rosu} \quad (1.11)$$

Analizând ultimele două relații, deducem că unghiurile de refracție corespunzătoare celor două culori satisfac inegalitatea:

$$i_{2violet} < i_{2rosu} \quad (1.12)$$

și ca urmare, din punctul de incidență, toate "culorile se despart" imediat ce fasciculul intră în prismă. Fenomenul de refracție se aplică în mod similar, în

punctele de incidență de pe fața din dreapta a prisme unde are loc o separare suplimentară a culorilor.

Unghiul total de deviație, măsurat între direcția fasciculusului incident pe prismă și cel dispersat emergent depinde și el de lungimea de undă:

$$D_{violet} > D_{rosu} \quad (1.13)$$

astfel că, în urma fenomenului de dispersie prin prismă, fasciculusul descompus în componentele monocromatice, este ușor *divergent* sau altfel spus, fasciculusul alb de raze paralele este transformat într-un "curcubeu" ușor divergent.

**Exercițiul 1.1.** Divergența fasciculusului dispersat determină gradul aberației cromatice specific lentilelor.

La imaginea din Figura 1.4 adăugați-o pe cea obținută din oglindirea ei în raport cu baza prisme și veți obține două prisme lipite la bazele lor. Dacă micșorați unghiul prismelor astfel create, ce dispozitiv optic obțineți?

## 1.4 Fenomenul de reflexie totală

Folosind legile reflexiei și refracției, ca exercițiu, să reprezentăm mersul razelor de lumină pentru un obiect punctiform situat pe fundul unui bazin cu apă (de exemplu, o piatră în apă în apropierea malului unui lac).

Lumina solară ajunge atât pe suprafața lacului cât și pe obiectele aflate în apă. Aceste obiecte reflectă lumina solară, funcție de forma lor, în toate direcțiile astfel încât putem considera piatra ca o nouă sursă de lumină. Mă consider un observator aflat pe malul lacului ce privește piatra (Figura 1.5). Reprezintă mersul razelor de lumină ce pleacă de la piatră către observator, trecând prin suprafața de separație apă – aer, unde are loc fenomenul de refracție. Pentru simplitate, consider ambele medii, apa și aerul, nedispersive. În punctul de incidență A lumina trece nedeviată deoarece incidența este

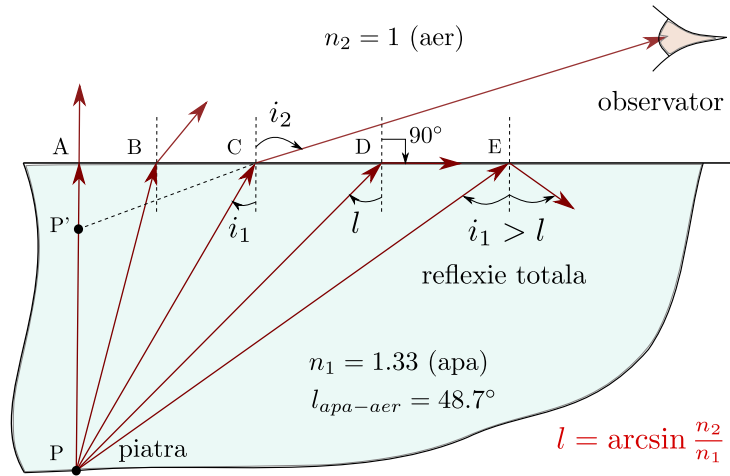


Figure 1.5: Reflexia totală.

normală. În oricare alt punct de incidență, deoarece indicele de refracție al apei este mai mare decât cel al aerului, razele transmise **se îndepărtează** de normala la suprafață. De exemplu, în punctul C, unghiul de refracție este mai mare decât unghiul de incidență:

$$i_2 > i_1 \quad (1.14)$$

iar raza transmisă ajunge la observator. Chiar dacă piatra se află în punctul  $P$ , observatorul o percepe în punctul  $P'$ , mult mai aproape de suprafața apei, conform bine-cunoscutei afirmații *apele limpezi sunt adânci*. Dacă crește unghiul de incidență  $i_1$  la valoarea  $l$ , raza transmisă se apropie de suprafața apei, înregistrând situația limită în care raza transmisă merge paralel cu suprafața apei (punctul D). Aplicând formula lui Snell în punctul D cu

**Important!** 
$$i_2 = 90^\circ, n_1 \sin l = n_2 \sin 90^\circ \text{ sau } l = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (1.15)$$

unghiul  $l$  numit **unghi limită** depinde doar de indicii de refracție ai celor două medii (în acest caz, apă – aer). Într-un punct de incidență imediat următor (punctul E) raza transmisă nu poate trece în aer ci se întoarce în apă ca rază reflectată sub un unghi egal cu cel de incidență.



**Observația 1.3.** Acest fenomen în care energia fasciculului incident este reflectată în mediul din care a provenit poartă denumirea de *fenomen de reflexie totală* și are loc pentru orice unghi de incidență mai mare (sau egal) decât unghiul limită:  $\forall i_1 \geq l \rightarrow$  **reflexie totală**.

## 1.5 Elemente de refractometrie

Folosind fenomenul de reflexie totală implementat ca aplicație practică, se determină indicele de refracție al probelor lichide în stare pură dar mai ales a amestecurilor, a soluțiilor omogene miscibile. Valoarea unghiului limită  $l$

$$l = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (1.16)$$

se determină experimental, indicele de refracție  $n_2$  este cunoscut și din calcul se determină valoarea indicele de refracție  $n_1$ .

În general indicele de refracție al unei substanțe depinde de temperatură, de presiune și de lungimea de undă a radiațiilor optice. Aceste dependențe au impus condiții unice de măsurare a indicelui de refracție ca standard de determinare. Ca sursă de lumină, se utilizează lampa galbenă cu vapori de sodiu (589 nm) iar măsurătorile indicelui de refracție ai lichidelor se desfășoară la temperatura de 20 °C. Pentru gaze, condițiile standard sunt diferite: temperatura de 0 °C și presiunea de 760 mmHg. Sunt situații experimentale când aceste condiții standard nu pot fi îndeplinite deoarece pot duce, de exemplu, la deteriorarea probelor materiale.

Instrumentele optice care măsoară valoarea indicelui de refracție prin intermediul unghiului limită, pe baza fenomenului de reflexie totală, se numesc **refractometre**. Scopul măsurătorii este indirect, în fapt se urmărește măsurarea unei **concentrații**.

**Exercițiul 1.2.** Indicele de refracție al apei distilate este  $n_{apa} = 1.3333$  și cel al etanolului pur este  $n_{etanol} = 1.3614$ .

Un amestec egal volumic, apă – etanol, ce indice de refracție va avea?

Pentru a reduce influența temperaturii și presiunii, Gladstone și Dole introduc empiric o altă mărime echivalentă indicelui de refracție numită *refracție specifică*, notată cu  $r$ , ce depinde de densitatea  $\rho$  a materialului:

$$r = \frac{n - 1}{\rho} \quad (1.17)$$

unde  $n$  este indicele de refracție. Ulterior, din teoria electrodinamică a luminii a fost dedusă o formulă mai adecvată a refracției specifice sub forma:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} \quad (1.18)$$

Produsul dintre refracția specifică și masa molară  $M$  a substanței analizate a primit denumirea de *refracție molară* iar expresia matematică a acesteia este cunoscută sub denumirea ecuația Lorentz – Lorenz [1].

$$R = rM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (1.19)$$

În cazul unui amestec format din  $m$  componente cu refracțiile specifice  $x_1, x_2, \dots, x_m$ , refracția specifică a amestecului devine:

$$r_{amestec} = x_1 r_1 + x_2 r_2 + \dots + x_m r_m \quad (1.20)$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_m = 1 \quad (1.21)$$

Pentru un amestec bi-component sistemul de ecuații de mai sus se simplifică:

$$r_{amestec} = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (1.22)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (1.23)$$

și are soluțiile:

$$x_1 = \frac{r - r_2}{r_1 - r_2} \quad \text{și} \quad x_2 = \frac{r_1 - r}{r_1 - r_2} \quad (1.24)$$

**Observația 1.4.** În general, refracțiile specifice  $r_1$  și  $r_2$  a amestecului bi-component au valori constante și sunt cunoscute. Măsurând refracția specifică a amestecului  $r_{amestec}$ , folosind expresiile de mai sus, se pot determina cantitativ, valorile fracțiilor molare  $x_1$  și  $x_2$ .

## 1.6 Domenii de utilizare a refractometrelor

Refractometrele au o largă utilizare în diverse industrii și sunt standardizate pentru diferite aplicații, cu diferite domenii de măsură a concentrației în funcție de scopul utilizării acestora.

Cu ajutorul refractometrelor se pot realiza teste de caracterizare în cercetare și dezvoltare, teste de control al purității și determinarea concentrației materiilor prime, semifabricatelor și produselor finite etc.

Domenii industriale de utilizare a refractometrelor cât și diverse produse testate sau analizate [2]:

- *Industria Farmaceutică și Medicină*

Produse farmaceutice: medicamente, soluții perfuzabile, preparate pentru dializă, seruri sangvine etc.

Analiza secrețiilor corpului, seruri de sânge, preparate pentru dializă, urină, etc.

- *Industria Chimică*

Urmărirea proceselor chimice în timpul producției: solvenți organici, hidrocarburi alifatică sau aromatice, alcooli, soluții de sare, acizi, baze, uleiuri industriale, vopsele și lacuri, rășini, componente de lipit, agenți de stingere a incendiilor, produse polimerice, siliconi, materiale plastice etc.

- *Industria Petrochimică, de Aviație și Constructoare de Mașini*

Test de stabilitate pentru: uleiuri lubrifiante, combustibili, uleiuri pentru angrenaje, lubrifiți, lubrifiți de răcire, agenți de dezghețare și agenți antigel, acidul bateriei, produse de curățat, concentrație ștergător parbriz etc.

- *Industria Alimentară*

Determinarea concentrației de zahăr în: trestia de zahăr, pulpă de sfeclă, melasă, zahăr rafinat, sirop, gemuri, miere de albine, sirop, sosuri de condimente, muștar și maioneză, produse lactate, alimente pentru bebeluși, produse din ouă, uleiuri, produse de hidroliză a amidonului etc.

- *Producători de esențe și arome*

Uleiuri esențiale (ulei de portocale, lămâie, lavandă și mentă), acid glicerol, arome și parfumuri pentru industria alimentară, cosmetică și tutun etc.

- *Industria băuturilor*

Sucuri de fructe și legume, băuturi dietetice, bere, condimente, vin, băuturi spirtoase, distilate, lichioruri, concentrate de zahăr, produse lactate, arome și coloranți etc.

## Chapter 2

# Polarimetrie

### 2.1 Starea de polarizare a radiațiilor optice

Un fascicul de radiații optice este constituit dintr-un *pachet de unde*. Dacă frecvențele (sau lungimile de undă) asociate fiecărei unde din pachet sunt apropiate ca valoare, atunci vorbim de cazul radiațiilor *monocromatice* – o *singură culoare*. Ca sursă de lumină monocromatică des utilizată în laborator exemplific lampa galbenă cu vapori de sodiu (589 nm). Dacă fasciculul are în componența sa unde a căror lungime de undă acoperă continuu întreg *spectrul vizibil* atunci sursa este *albă*. Banalele becuri cu filament sau Soarele sunt surse de lumină albă. De la un bec cu filament utilizat la iluminatul ambiental lumina pleacă radial în toate direcțiile și vorbim de un fascicul divergent. În mod contrar, percepem lumina Soarelui la suprafața Pământului sub forma unui fascicul de raze paralele.

Dacă în pachetul de unde amintit, toți vectorii de undă  $\vec{K}_0$  ce indică direcția de propagare sunt paraleli atunci vorbim de un *fascicul de raze paralele*. Fiecărei unde  $i$  din pachet îi corespunde un vector intensitate câmp electric  $\vec{E}_i$  care este întotdeauna perpendicular pe vectorul de undă:  $\vec{E}_i \perp \vec{K}_0$ . Chiar dacă toți vectorii  $\vec{E}_i$  sunt coplanari într-un plan perpendicular pe direcția de propagare, ei sunt și reciproc paraleli? Raportat la sistemul

de coordonate  $xyz$  aleg poziționarea planului de analiză la coordonata  $z = 0$  cu faza inițială a undelor  $\psi_0 = 0$ . În acest plan, analizez în timp direcțiile câmpurilor electrice  $\vec{E}_i$  pentru întreg pachetul de radiații. Vectorii  $\vec{E}_i$  oscilează în acest plan conform ecuației:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

ce indică o modificare periodică a elongației câmpului. Ce putem spune despre direcțiile vectorilor intensitate câmp electric? Să analizăm două situații extreme:

- Dacă în orice moment de timp, în planul ales, vectorii intensitate câmp electric  $\vec{E}_i$  sunt orientați aleatoriu cu aceeași probabilitate atunci fasciculul este unul *nepolarizat* (Figura 2.1.a).
- Dacă în orice moment de timp, în planul ales, vectorii intensitate câmp electric  $\vec{E}_i$  oscilează după o singură direcție (numită direcție de polarizare) atunci fasciculul este unul *liniar polarizat* (Figura 2.1.b).

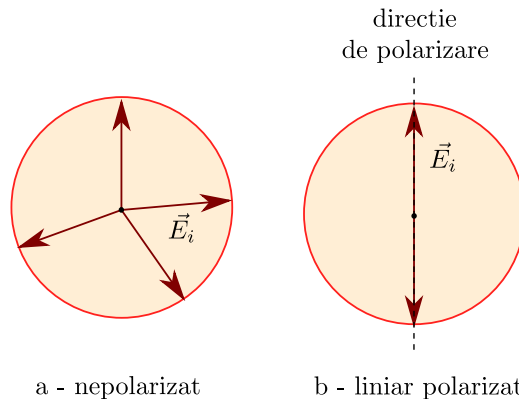


Figure 2.1: Starea de polarizare a radiațiilor optice.

Un fascicul liniar polarizat se obține dintr-un fascicul nepolarizat după ce străbate un filtru de polarizare numit *polarizor* (Figura 2.2).

Polarizorul este construit dintr-un mediu ne-izotrop și are o direcție proprie numită *direcție de transmisie a polarizorului*. Prin polarizor vor

trece doar componentele intensității câmpului electric paralele cu direcția polarizorului astfel încât, din punct de vedere energetic, densitatea de flux se înjumătățește la conversia fascicul nepolarizat în fascicul liniar polarizat. Sursele obișnuite precum lampa cu vapori de sodiu, Soarele sau becul cu incandescență emit lumină nepolarizată. Un caz particular de sursă liniar polarizată este cel al ecranelor cu cristale lichide, de tip LCD, pentru care direcția de polarizare este dată chiar de direcția de aliniere a cristalelor.

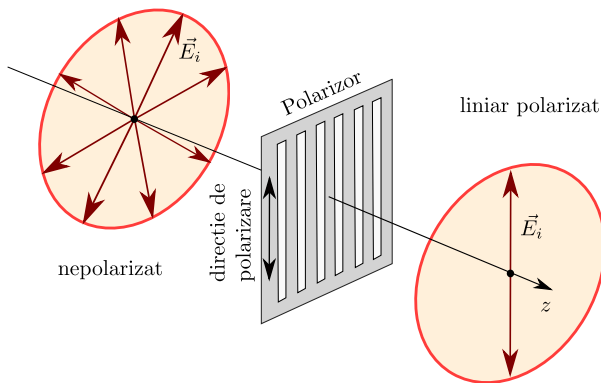


Figure 2.2: Filtru de polarizare – polarizor.

## 2.2 Legea lui Malus

Considerăm un fascicul de radiații nepolarizat, care din punctul de vedere al energiei transportate, poate fi descrisă prin densitatea de flux  $\varphi_0$ . Fasciculul trece printr-un filtru de polarizare (polarizor) a cărei direcție de polarizare este notată cu  $\Delta_1$ .

Prin polarizor vor trece doar componentele intensității câmpului electric paralele cu direcția  $\Delta_1$  (Figura 2.3), în timp ce componentele perpendiculare sunt absorbite de polarizor. Se obține astfel un fascicul liniar polarizat, cu direcția  $\vec{E}_{\Delta_1}$ , a cărei densitate de flux este la jumătate față de cea a fasciculului nepolarizat ( $\varphi_P = \frac{\varphi_0}{2}$ ). Această înjumătățire energetică are loc doar dacă direcțiile intensității câmpului electric în fasciculul nepolarizat sunt complet

aleatoare.

Introducem un al doilea polarizor în calea fascicului liniar polarizat ce este denumit *analizor* deoarece are rolul de a analiza starea de polarizare a fascicului transmis prin primul polarizor. Direcția de polarizare a analizorului ( $\Delta_2$ ) face un unghi  $\alpha$  în raport cu direcția de polarizare a primului polarizor:

$$\alpha = \sphericalangle (\Delta_1, \Delta_2) \quad (2.2)$$

Prin analizor vor trece doar proiecțiile intensității câmpului electric  $\vec{E}_{\Delta_1}$  pe direcția  $\Delta_2$ . Valoarea amplitudinii intensității câmpului electric astfel obținut ( $\vec{E}_{\Delta_2}$ ) are două valori extreme, funcție de unghiul  $\alpha$ :

- polarizori cu direcții de transmisie paralele ( $\Delta_1 \parallel \Delta_2$ );

$$\alpha = 0 \Rightarrow \vec{E}_{\Delta_2} = \vec{E}_{\Delta_1} \quad (2.3)$$

- polarizori cu direcții de transmisie perpendiculare sau *polarizori încrucișați* ( $\Delta_1 \perp \Delta_2$ ).

$$\alpha = 90^\circ \Rightarrow \vec{E}_{\Delta_2} = 0 \quad (2.4)$$

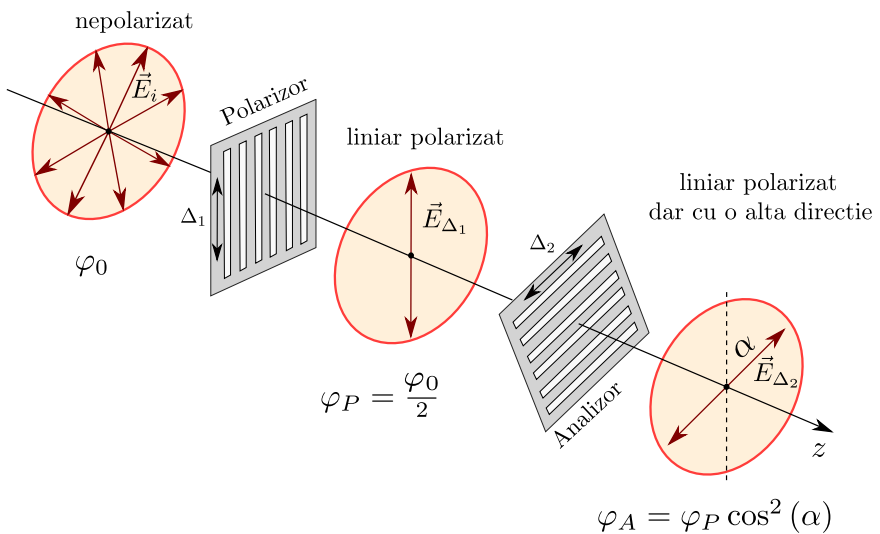


Figure 2.3: Legea lui Malus.



Pentru un unghi  $\alpha$  oarecare, modulul amplitudinii vectorului  $\vec{E}_{\Delta_2}$  se obține geometric:

$$\left| \vec{E}_{\Delta_2} \right| = \left| \vec{E}_{\Delta_1} \right| \cos(\alpha) \quad (2.5)$$

Din punct de vedere energetic, densitatea de flux este proporțională cu pătratul amplitudinii. Cu aceste considerente, putem exprima densitatea de flux transmisă prin sistemul celor doi polarizori, funcție de unghiul  $\alpha$ :

$$\varphi_A = \varphi_P \cos^2(\alpha) = \varphi_P \cos^2(\angle(\Delta_1, \Delta_2)) \quad (2.6) \text{ Important!}$$

relație cunoscută sub denumirea de *legea lui Malus* numită după fizicianul francez Étienne-Louis Malus (1775 – 1812), care a descoperit polarizarea optică în 1808 .

## 2.3 Rotirea naturală a planului de polarizare

În procesul de propagare a undelor liniar polarizate printr-un mediu dielectric izotrop (aer, apă, sticlă), starea de polarizare a undeii nu se modifică. Sunt situații în care la propagarea printr-un mediu, unda rămâne liniar polarizată însă planul de polarizare se rotește, în mod progresiv pe măsură ce unda se propagă în mediu. Aceste substanțe care rotesc planul de polarizare se numesc *optic active*.

Considerăm un sistem de doi polarizori așezați cu axele de transmisie reciproc perpendiculare (Figura 2.4). Inițial, în spațiul dintre cei doi polarizori se află aer astfel încât, conform legii lui Malus, densitatea de flux la finalul sistemului de polarizori este egală cu zero.

Introducem un mediu activ cu dimensiunea geometrică  $L$  în spațiul dintre cei doi polarizori și constatăm că densitatea de flux la finalul sistemului de polarizori este diferită de zero. Acest lucru se datorează faptului că mediul optic activ a rotit vectorul  $\vec{E}_{\Delta_1}$  cu un unghi  $\alpha$  și noua direcție este dată de

$\vec{E}_L$ . Densitatea de flux diferită de zero se datorează proiecției  $\vec{E}_{\Delta_2}$  ce trece prin analizor.

Sistemul poate fi readus la extincția densității de flux prin rotirea direcției analizorului ( $\Delta_2 \rightarrow \Delta'_2$ ) cu unghi  $\alpha$  egal cu unghiul cu care mediul optic activ a rotit planul de polarizare  $\vec{E}_{\Delta_1} \rightarrow \vec{E}_L$ . Într-un astfel de sistem optic, analizorul este dispus pe vernier gradat astfel încât unghiul  $\alpha$  poate fi măsurat.

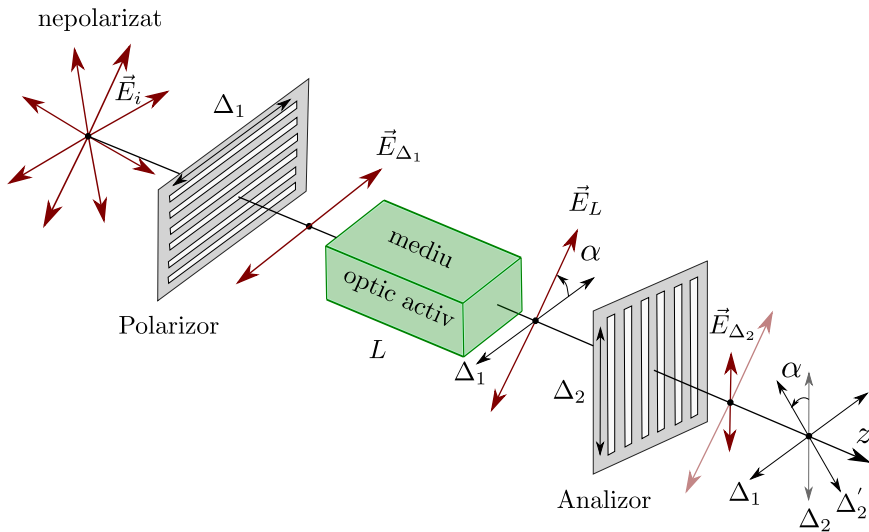


Figure 2.4: Mediu optic activ. Rotirea planului de polarizare.

## 2.4 Elemente de polarimetrie

Substanțele optic active pot fi solide (cuart, sticlă flint greu) sau sub formă de soluții lichide, pe bază de apă ce conțin aminoacizi, antibiotice, steroizi, vitamine, ulei de lămâie sau diferite zaharuri precum zahăr, glucoză,

**J. B. Biot** fructoză. Biot a constatat că, pentru materiale solide valoarea unghiului  $\alpha$  de (1774 – 1862) rotație a planului de polarizare depinde de grosimea mediului optic activ:

$$\alpha = [\alpha]L \tag{2.7}$$

unde  $[\alpha]$  este o constantă de material numită *rotație specifică* iar  $L$  este lungimea materialului optic activ. Pentru soluții ale unor substanțe optic

active solvate în solvenți inactivi (apă), legea lui Biot are forma:

$$\alpha = [\alpha] cL \quad (2.8) \text{ Important!}$$

unde  $c$  este concentrația soluției.

În general rotația specifică  $[\alpha]$  depinde de temperatură și de lungimea de undă a radiațiilor optice. Au fost adoptate *condiții standard* de realizare a măsurătorilor polarimetrice: temperatura probelor de 20 °C și se folosește ca sursă optică monocromatică o lampă monocromatică cu vapori de sodiu cu lungimea de undă de 589 nm. Dacă compusul din celula de polarimetrie este activ optic, planul intensității câmpului electric este rotit pe durata parcursului prin tub. Pentru a reobține extincția luminii, observatorul va trebui să rotească direcția analizorului (Figura 2.4), în sens contrar acelor de ceasornic sau în sensul acelor de ceasornic, în funcție de natura compusului. În sensul acelor de ceasornic, rotația (în grade) este definită ca pozitivă ("+") și numită dextrogire (din latină: dexter = dreapta). În schimb, în sens contrar acelor de ceasornic, rotația este definită ca negativă ("-") și numită levogire (din latinescul laevus = stânga). În tabelul de mai jos sunt date câteva exemple unde alături de compuşii chimici sunt indicate valorile rotației specifice.

### Exemplul 2.1. Rotația specifică – constantă de material

| Rotația specifică |  |
|-------------------|--|
| Compus            | $[\alpha] \frac{\text{grade}}{\text{dm} \times \text{g/ml}}$ |
| Sucroză           | +66.5  |
| Glucoză           | 52.6   |
| Fructoză          | -92.0  |
| Colesterol        | -31.5  |
| Morfină           | -132   |

Pentru un amestec de două substanțe optic active cu rotațiile specifice  $[\alpha_1]$  și  $[\alpha_2]$ , efectul de rotire a planului de polarizare este aditiv și:

$$\alpha = c_1 [\alpha_1] L + c_2 [\alpha_2] L \quad (2.9)$$

sau

$$\alpha = \sum_i c_i [\alpha_i] L \quad (2.10)$$

unde  $i$  este numărul total de compuși din amestec.

Instrumentele cu ajutorul cărora se măsoară valoarea unghiului  $\alpha$  (rotația) se numesc *polarimetre*. Polarimetria reprezintă o metodă optică de determinare a concentrațiilor soluțiilor ce conțin compuși optic activi.

**Exemplul 2.2.** Cu ajutorul acestei tehnici polarimetrice se determină relativ ușor glicemia – cantitate de glucoză aflată în sângele uman [3].

## 2.5 Domenii de utilizare a polarimetrelor

Polarimetrele au o largă utilizare în diverse industrii și sunt standardizate pentru diferite aplicații, au diferite domenii de măsură ale concentrației în funcție de scopul utilizării acestora. Polarimetrele pot fi folosite la controlul purității, determinarea compoziției stereochemice, caracterizarea noilor substanțe sintetizate etc.

Domenii industriale de utilizare a polarimetrelor cât și diverse produse testate sau analizate [4]:

- *Industria Farmaceutică și Medicină*

Aminoacizi și proteine, seruri din sânge, vitamine, steroizi, antibiotice, hormoni, analgezice, amfetamine etc.

Analiza agenților farmaceutici, precum și a materiilor prime și a aditivilor.

- *Industria Chimică*

Biopolimeri, polimeri sintetici, glicerinaldehide, diverse hidrocarburi etc.

- *Industria Alimentară*

Zahăr, acid lactic, amidon (polizaharidă) în alimente și furaje, arome, lactoză în lapte, glucoză în vin, compoziție de zahăr în miere, trestie de zahăr, pulpă de sfeclă, melasă, zahăr rafinat, sirop etc.

- *Producători de esențe și arome*

Uleiuri esențiale precum cele de portocale, lavandă, mentă, acid glicerol, arome și parfumuri pentru industria alimentară și cosmetică etc.



## Chapter 3

# Nefelometrie și turbidimetrie

### 3.1 Difuzia radiațiilor optice

Fenomenul de împrăștiere a radiațiilor optice de către ne-omogenități de substanță se numește *difuzie*. Când lumina traversează un mediu transparent dar în care se află în suspensie particule materiale, o parte a radiațiilor optice este difuzată în toate direcțiile. De exemplu, o soluție apoasă și concentrată de zahăr are aspect albicios, de ușor tulbure al amestecului. Din punct de vedere cuantic, difuzia este privită ca o ciocnire elastică dintre un foton și o particulă. În urma ciocnirii elastice, fotonul și particula nu-și modifică energia internă. Fotonul difuzat își păstrează aceeași energie (frecvență sau lungime de undă), doar direcția de deplasare se modifică. Teoria clasică a difuziei ține seama de raportul adimensional  $x$  dintre dimensiunea geometrică  $d$  a ne-omogenităților difuzante și lungimea de undă  $\lambda$  a radiațiilor împrăștiate. Funcție de valoarea

$$x = \frac{d}{\lambda} \quad (3.1)$$

sunt cunoscute trei tipuri de împrăștiere relativ distincte:

- $x \ll 1$  – împrăștiere Rayleigh;
- $x \approx 1$  – împrăștiere Mie;

- $x \gg 1$  – împrăștiere geometrică;

## 3.2 Împrăștierea Rayleigh

John William Strutt  
3rd Baron Rayleigh  
Premiul Nobel  
Fizică 1904

Rayleigh a dat un răspuns simplu la întrebarea: *de ce cerul este albastru?* studiind împrăștierea luminii solare de către atmosfera Pământului. Alături de oxigen și azot în atmosferă există un procent ridicat de molecule de apă ce determină umiditatea atmosferei. Geometric, moleculele de apă sunt mult mai mici decât lungimile de undă ale radiațiilor solare din domeniul vizibil. Trebuie de reținut că apa este incoloră și ca urmare **nu este un proces de absorbție** al luminii ci strict unul elastic, de împrăștiere.

Lumina solară albă, ajunge la nivelul atmosferei Pământului sub forma unui fascicul paralel de o densitate de flux  $\varphi_0$ . Conform teoriei Rayleigh, densitatea de flux a radiației împrăștiate  $\varphi_R$  de pe direcția fasciculului de raze paralele inițial depinde de densitatea de particule împrăștiătoare  $N$ , de unghiul de împrăștiere  $\beta$  și în special de lungimea de undă  $\lambda$  a radiațiilor din spectrul vizibil:

$$\varphi_R = \varphi_0 \left[ \frac{n_p^2 - n^2}{n^2} \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right] \quad (3.2)$$

unde mici corecții sunt aduse de indicele de refracție  $n$  al mediului și al particulelor  $n_p$ , distanța de la particulă la observator  $r$  și de volumul  $V$  al unei particule.

Difuzia Rayleigh perpendiculară pe direcția fasciculului ( $\beta = 90^\circ$ ) poate fi sintetizată cu proporționalitatea:

**Important!** 
$$\varphi_{R_{90^\circ}} \propto \varphi_0 \frac{N}{\lambda^4} \quad (3.3)$$

Puternica dependență de  $\lambda$  indică faptul că, privind perpendicular pe direcția fasciculului solar vom observa prezența lungimilor de undă mici (violet – albastru). Scoțând astfel domeniul lungimilor de undă mici din spectrul solar alb, privind în lungul fasciculului solar vom observa spectrul complementar,



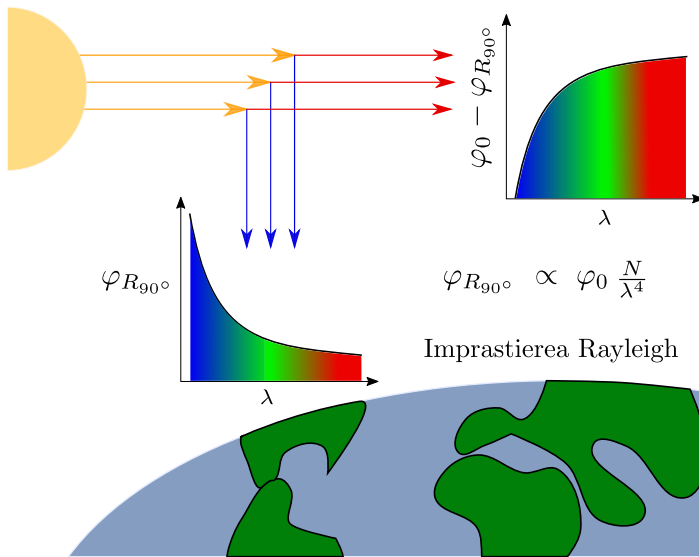


Figure 3.1: De ce cerul este albastru?

de lungimi de undă mari (galben – roșu). La această judecată trebuie să mai ținem cont și de sensibilitatea spectrală a ochiului uman: nu avem conuri pentru violet dar avem conuri pentru albastru și roșu.

**Observația 3.1.** Observăm răsăritul și asfințitul în roșu deoarece privim în lungul fasciculului solar iar cerul este albastru deoarece privim perpendicular pe direcția luminii solare. Cerul este de un albastru intens mai ales după ploaie când atmosfera este curățată de particule mari în suspensie (praf) și când umiditatea este ridicată (densitate  $N$  mare de molecule de apă).

### 3.3 Împrăștierea Mie

Dacă dimensiunea geometrică a particulelor împrăștiitoare, comparativ cu valoarea lungimii de undă a radiațiilor este de ordinul  $d \approx \lambda/3$ , densitatea de flux a radiațiilor difuzate este proporțională cu  $\frac{1}{\lambda^2}$ . Acest fenomen este

cunoscut sub denumirea de împrăștiere Mie:

$$\varphi_M \propto \varphi_0 \frac{N}{\lambda^2} \quad (3.4)$$

Dacă dimensiunea geometrică a particulelor împrăștiitoare atinge valori comparabile cu lungimea de undă ( $d \approx \lambda$ ), densitatea de flux a radiațiilor difuzate nu mai depinde de  $\lambda$ . Culorile sunt în mod egal împrăștiate și acest fenomen este cunoscut sub denumirea de efect Tyndall, și vizual, percepem mediul împrăștiator *alb*.

De exemplu, dacă moleculele de apă din atmosferă se aglomerează, ele pot conduce la formarea cluster-elor moleculare și ulterior la formarea norilor. Culoarea albă a norilor este artificială și se datorează efectului de împrăștiere Tyndall. Alte exemple precum *ceața*, *zăpada*, *fumul*, *haloul lunar* sunt obiecte a căror culoare este improprie. O *ceață deasă* este datorată unui număr mare de cluster-e moleculare ceea ce conduce la concluzia că dependența densității de flux împrăștiate de numărul de centre de împrăștiere  $N$  se păstrează.

**Exercițiul 3.1.** Numeroase reacții chimice formează un precipitat alb. Explicați culoarea precipitatului. Dar dacă precipitatul este culoare neagră?

### 3.4 Împrăștierea geometrică

Cluster-ele moleculare de apă din nori, datorită unei aglomerări suplimentare, pot duce la formarea picăturilor de apă. Dimensiunea picăturilor este mult mai mare decât lungimile de undă a spectrului vizibil. În această situație razele de lumină pătrund în picăturile de apă și se reflectă geometric, conform legilor reflexiei și refracției. Adițional, atât forma picăturii precum și efectul de dispersie al apei conduc la *formarea curcubeului*. Lumina este “întoarsă” către Soare (curcubeul se observă întotdeauna cu Soarele în spate) și descompusă în culorile componente. Funcție de altitudinea la care se

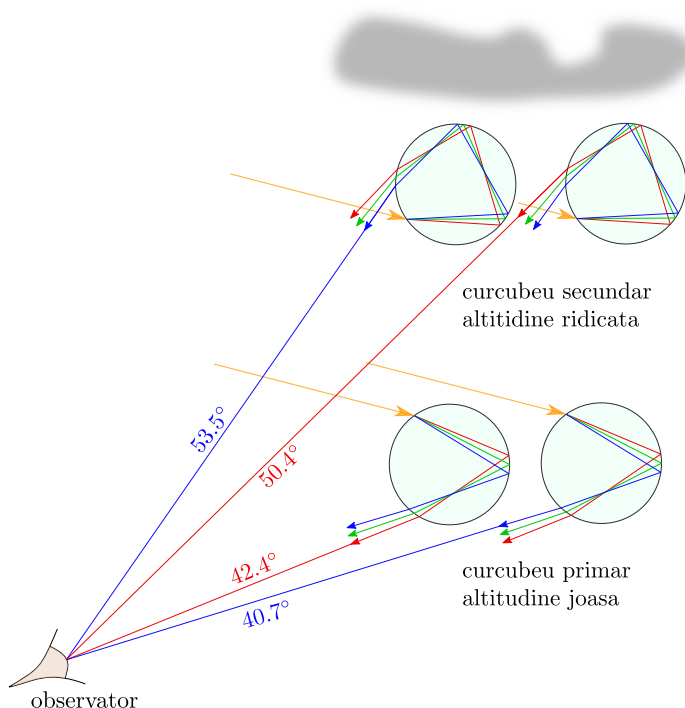


Figure 3.2: Dispersia luminii solare în picăturile de apă conduce la formarea curcubeului.

află picăturile, se pot observa două curcubeie, cel primar mai des întâlnit la altitudine joasă și respectiv cel secundar la altitudine ridicată.

### 3.5 Măsurători turbidimetrice și nefelometrice

Considerăm un mediu *turbure*, apos, cu particule aflate în suspensie, de densitate  $N$  (Figura 3.3). Presupunem că aceste particule nu absorb lumină ci doar o împrăștie. Pentru a elimina eventualul efect al absorbției, fasciculul de raze paralele, de densitate de flux inițială  $\varphi_0$  este monocromatic, cu o lungime de undă fixată. Așa cum am văzut, densitatea de flux a fasciculusului difuzat  $\varphi_d$  depinde de  $\lambda$  și de densitate  $N$ . Fixarea lungimii de undă are avantajul eliminării dependenței de  $\lambda$  rămânând doar dependența de  $N$ . Rămâne însă în discuție inter-dependența între lungimea de undă și dimensiunea

particulelor. Pentru particule mici se preferă domeniul violet – albastru iar pentru particulele mari, se merge în domeniul roșu sau chiar infraroșu.

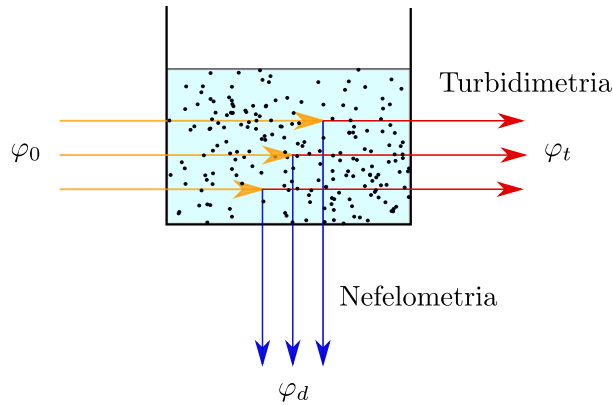


Figure 3.3: Măsurători turbidimetrice și nefelometrice a mediilor tulburi.

**Observația 3.2.** Pe timp de ceață, observarea obiectelor îndepărtate este imposibilă în domeniul vizibil, însă, ceața este total transparentă în domeniul infraroșu îndepărtat.

Funcție de valoarea lui  $N$  distingem două situații:

- Dacă densitatea  $N$  este mică se preferă măsurarea densității de flux difuzate  $\varphi_d$ , ca o măsură a densității de particule  $N$ . În acest caz măsurătoarea se numește *nefelometrică*.
- Dacă densitatea  $N$  este mare se preferă măsurarea densității de flux transmise  $\varphi_t$ , ca o măsură a densității de particule  $N$ . În acest caz măsurătoarea se numește *turbidimetrică*.

**Observația 3.3.** Măsurătorile densităților de particule aflate în suspensie prin metode turbidimetrice și nefelometrice nu sunt foarte precise dar pot fi efectuate cu viteză mare la volume mari de soluții ca domeniul controlului nivelului apelor uzate dintr-o stație de decantare și epurare.

## Chapter 4

# Tranziții electronice moleculare

### 4.1 Legea Absorbției

Prin *absorbție* se înțelege un proces de interacțiune între radiația optică și substanța, proces în urma căruia, o parte din energia radiantă se transformă în energie internă a substanței. Indiferent de starea de agregare, materia este alcătuită din atomi și/sau molecule denumite generic *sisteme cuantice*. Dacă are loc fenomenul de absorbție, energia radiantă este transferată sistemelor cuantice, excitându-le pe diferite stări energetice cuantificate. Doar atomii și/sau moleculele pot absorbi selectiv lumina deoarece au stări de energie internă.

**Observația 4.1.** Particulele elementare nu au stări de energie internă. Electronul și fotonul (particula asociată luminii) sunt particule elementare. **Electronul nu absoarbe și nu emite energie iar fotonul este absorbit în totalitate sau deloc.**

Considerăm un mediul absorbant de grosime  $L$  străbătut de fascicul de raze paralele (Figura 4.1) ce este caracterizat prin densitatea de flux inițială

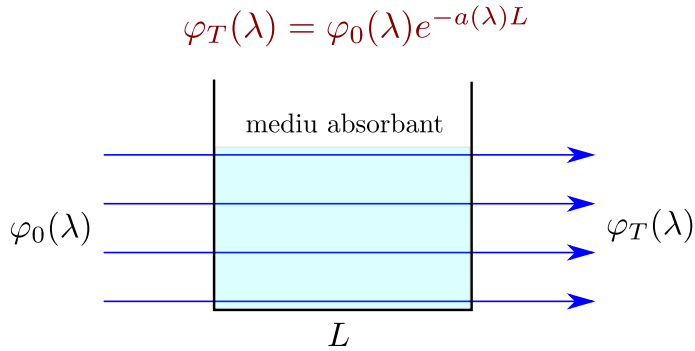


Figure 4.1: Legea absorbției.

$\varphi_0(\lambda)$ . Presupunem că o parte din fascicul este absorbit ( $\varphi_A(\lambda)$ ) iar cealaltă parte trece prin mediu  $\varphi_T(\lambda)$ . Eliminând posibilitatea prezentei altor procese, ca de exemplu fenomenul de împrăștiere, legea conservării energiei implică:

$$\varphi_0(\lambda) = \varphi_A(\lambda) + \varphi_T(\lambda) \quad (4.1)$$

Legea ce guvernează fenomenul de absorbție este *naturală și universală* și se aplică întregului spectru electromagnetic (ultraviolet, vizibil, infraroșu, microunde, etc) și indiferent de starea de agregare a substanței (solid, lichid sau gaz):

Ce semnificație are semnul "-"?

$$\varphi_T(\lambda) = \varphi_0(\lambda)e^{-a(\lambda)L} \quad (4.2)$$

unde  $a(\lambda)$  este un coeficient dependent de natura materialului și se numește *coeficient natural de absorbție liniară*. Fenomenul de absorbție decurge după o lege exponențială și  $a(\lambda)$  este numeric egal cu inversul distanței străbătută de fascicul după care radiația își atenuază densitatea de flux de  $e$  ori.

Definim factorul de transmisie  $T$  sau pe scurt **transmitanța** ca fiind raportul:

$$T = \frac{\varphi_T(\lambda)}{\varphi_0(\lambda)} \quad (4.3)$$

**Observația 4.2.** Dacă fasciculul trece neabsorbit  $\varphi_T(\lambda) = \varphi_0(\lambda)$ , atunci  $T = 1$  iar dacă este absorbit în totalitate  $\varphi_T(\lambda) = 0$  și  $T = 0$ . Ca urmare, transmitanța  $T \in [0, 1]$  sau exprimat procentual,  $T \in [0, 100] \%$ .

Evaluând cantitatea de energie absorbită, pe scurt *absorbția*, este cu atât mai intensă cu cât exponentul  $a(\lambda)L$  este mai mare. Ca o măsură a gradului de absorbție, definim *extincția naturală* sau **absorbanta**:

"naturală" de la  
logaritm natural.

$$A(\lambda) = a(\lambda)L \quad (4.4)$$

iar legea absorbției devine:

$$\varphi_T(\lambda) = \varphi_0(\lambda)e^{-A(\lambda)} \quad (4.5)$$

**Exercițiul 4.1.** • Folosind legea absorbției și definițiile enumerate mai sus, demonstrați legătura matematică între **transmitanța**  $T(\lambda)$  și **absorbanta**  $A(\lambda)$ :

$$A(\lambda) = \ln \frac{1}{T(\lambda)} \quad (4.6)$$

- Argumentați dependența de lungimea de undă  $\lambda$  a **transmitanței** și a **absorbantei**.

## 4.2 Spectroscopia UV-VIS. Spectre moleculare

Moleculele sunt entități cu proprietăți fizico-chimice diferite de cele ale atomilor constituenți. Indiferent de numărul de atomi ce formează o moleculă, toate moleculele sunt legate de ceva comun: orbitalii moleculari ce țin legați atomii constituenți. Spațial, chiar dacă orbitalii au diferite forme geometrice, toți respectă aceeași regulă: reprezintă spațiul în care electronii se găsesc cu probabilitatea de 90 %. Doar în condiții staționare, orbitalii rămân *fixați* în

De ce nu 100 %?

spațiu. Ei se pot roti ca un solid rigid odată cu întreaga moleculă iar energia de rotație corespunde domeniului microundelor. Orbitalii pot efectua mișcări relative, unii în raport cu alții, de vibrație, forfecare, îndoire, etc. iar energiile de vibrație corespund domeniului infraroșu îndepărtat. Dacă factorul extern care produce aceste mișcări ale orbitalilor, își crește intensitatea, este posibil ca, pentru un interval de timp mic, un orbital să fie distrus în totalitate. Electronii din orbitalul respectiv nu pot dispărea ci se regrupează, sub o altă formă geometrică, într-un nou orbital superior energetic. Această absorbție de energie, ce duce la "deplasarea" unor electroni dintr-un orbital în altul corespunde domeniului ultraviolet – vizibil iar procesul poartă denumirea de **tranziție electronică**. De reținut că electronii nu părăsesc molecula, nu este vorba de ionizarea moleculei sau mai rău, de disocierea moleculei, ci doar de o re-distribuire temporară a norilor electronici. Ulterior, molecula tinde să revină la starea inițială și orbitalii se vor re-forma.

Aceste mișcări și transformări cuantificate ale orbitalilor unei molecule sunt puternic influențate de prezența orbitalilor moleculelor vecine, chiar dacă substanța este mono-componentă. Altfel spus, tranzițiile moleculare depind de starea de agregare. Pentru a diminua influența forțelor de legătură ce "țin laolaltă" un material solid, putem sa-l dizolvăm într-un solvent, la o concentrație mică la care moleculele vor fi dispersate în lichid (nu vor interacționa între ele). Rămâne însă interacțiunea cu solventul dar energetic vorbind, este una puțin semnificativă deoarece forțele van der Waals sau punțile de hidrogen sunt mult mai slabe decât legăturile covalente.

Pentru acest caz al soluțiilor moleculare slab concentrate, legea absorbției sau legea Lambert – Beer ia forma:

$$\varphi_T(\lambda) = \varphi_0(\lambda)e^{-\varepsilon(\lambda)cL} \quad (4.7)$$

unde  $\varepsilon(\lambda)$  se numește *coeficient spectral de extincție naturală*,  $L$  este lungimea drumului optic al radiației în mediul absorbant iar  $c$  este *concentrația soluției*. Din considerente practice, este mai ușor de utilizat legea absorbției scrisă în



baza 10 sub forma:

$$\varphi_T(\lambda) = \varphi_0(\lambda)10^{-\varepsilon(\lambda)cL} \quad (4.8)$$

unde noua mărime  $\varepsilon(\lambda)$  se numește *coeficient spectral de extincție zecimală*. "zecimală" de la logaritm în baza 10.  
În mod similar gradul de absorbție este măsurat de mărimea

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cL \quad (4.9)$$

denumită *extincție zecimală* sau pe scurt **absorbantă**.

**Exercițiul 4.2.** Folosind legea absorbției scrisă în baza 10 și definițiile **transmitanței** și **absorbantei**, demonstrați legătura matematică între  $T(\lambda)$  și  $A(\lambda)$ :

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{1}{T(\lambda)} \quad (4.10)$$

### 4.3 Interpretarea cantitativă a spectrelor de absorbție moleculară.

Prin spectru de absorbție se înțelege reprezentarea grafică a **transmitanței** sau a **absorbantei** în funcție de lungimea de undă  $\lambda$  iar instrumentele cu ajutorul cărora se trasează spectrele de absorbție se numesc **spectrometre**. Scopul obținerii spectrelor de absorbție este acela de determina **concentrația** unei soluții.

#### 4.3.1 Determinarea concentrației soluțiilor cu ajutorul graficului de etalonare.

Pentru a înțelege modul de utilizare a spectrelor cu scopul determinării concentrației, exemplific următorul experiment simplu, derulat mintal. Presupunem că la volum de 10 ml de apă distilată adaugăm o picătură de cerneală

albastră și obținem o soluție de concentrație  $c_1$ . Într-un alt recipient la volumul de 10 ml de apă adăugăm două picături de cerneală obținem o soluție de concentrație  $c_2$ , și așa mai departe. Privind recipientele soluțiilor astfel obținute, cu cât numărul de picături de cerneală crește, cu atât ele devin mai albastre. Cu creșterea concentrației, din spectrul alb al luminii naturale vor fi absorbite din ce în ce mai mult domeniile verde - galben - roșu și doar domeniul albastru reușește să treacă prin recipientul soluției. Ca urmare absorbanta  $A(\lambda)$  ia valori mari pentru domeniul verde - galben - roșu și respectiv valori mici pentru domeniul albastru.

Într-un alt recipient extragem aleatoriu, cantități oarecare de soluției din recipientele cu concentrații cunoscute. Obținem o nouă soluție, mai mult sau mai puțin albastră a cărei concentrație  $c_x$  nu o cunoaștem, dar dorim să o evaluăm.

Intuitiv, spectrele de absorbție al soluțiilor de diferite concentrații, reprezentat în Figura 4.2.a, indică un maxim de absorbție ce "crește" odată cu creșterea concentrației. Spectrul de absorbție al soluției de concentrație necunoscută  $c_x$  este adăugat pe același grafic iar forma lui este identică cu a celorlalte spectre, doar amplitudinea este diferită. Din Figura 4.2.a extragem valorile maxime al absorbantei corespunzătoare diferitelor concentrații care satisfac următoarele ecuații liniare:

$$A_{1 \max} = \varepsilon(\lambda)c_1L \quad (4.11)$$

$$A_{2 \max} = \varepsilon(\lambda)c_2L \quad (4.12)$$

$$A_{3 \max} = \varepsilon(\lambda)c_3L \quad (4.13)$$

$$A_{x \max} = \varepsilon(\lambda)c_xL \quad (4.14)$$

în care  $\varepsilon(\lambda)$  reflectă proprietatea de absorbție a cernelei și este aceeași pentru toate soluțiile iar  $L$  este dimensiunea recipientelor presupuse identice. Determinarea concentrației necunoscute  $c_x$  se obține printr-o rezolvare grafică a setului de ecuații de mai sus.

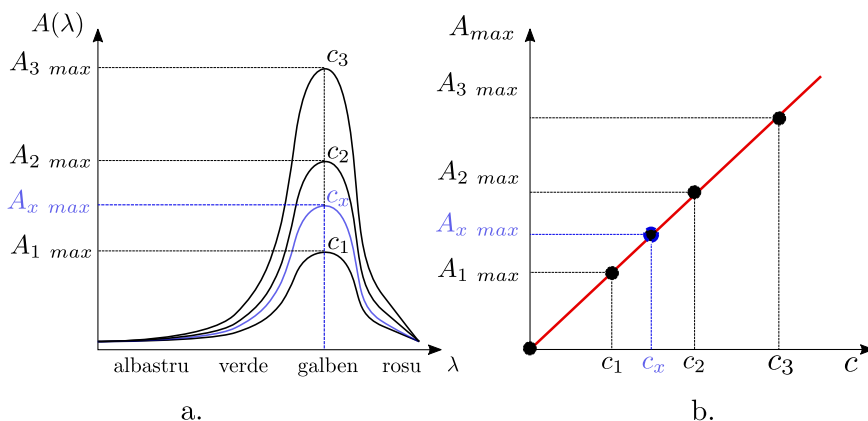


Figure 4.2: a. Spectre de absorbție. b. Grafic de etalonare.

Se reprezintă grafic setul de valori  $(A_{i \text{ max}}, c_i)$ , punctele se vor situa pe o dreaptă ce trece prin origine deoarece la o concentrație egală cu zero (doar apa distilată), absorbanta este și ea zero. Graficul astfel construit și reprezentat în Figura 4.2.b poartă denumirea de **grafic de etalonare**.

Valoarea maximă  $A_{x \text{ max}}$  a absorbantei soluției de concentrație necunoscută  $c_x$  se introduce în graficul de etalonare. Cu o linie orizontală se intersectează dreapta de etalonare și ulterior, cu o linie verticală se intersectează axa concentrației de pe care se citește direct valoarea necunoscutei  $c_x$ . Panta dreptei de etalonare este egală cu  $\epsilon(\lambda_{\text{max}})L$  și dacă se măsoară valoarea  $L$ , se poate determina și coeficientul de extincție corespunzător lungimii de undă la care absorbanta este maximă.

**Observația 4.3.** Pentru valori mari ale concentrației sau a distanței  $L$  o parte din moleculele absorbante se află în umbra geometrică a celorlalte și nu contribuie la fenomenul de absorbție. Ca urmare, dreapta de etalonare devine inutilă deoarece se saturează la valori mari ale concentrației. Această saturare are loc pentru  $A_{\text{max}} > 1$ . Soluția vine fie micșorând dimensiunea recipientului  $L$  fie se recurge la diluții într-un raport cunoscut (de exemplu 1/10).

Spectroscopia UV-VIS se dovedește a fi foarte precisă în determinarea concentrațiilor mici și de exemplu, reprezintă tehnica de bază în domeniul medical și farmaceutic de dozare controlată a cantităților de substanță activă din medicamente.

### 4.3.2 Determinarea concentrației din raportul absorbanțelor.

Din vechi timpuri, medicii au observat culoarea diferită a sângelui care circulă prin artere comparativ cu cel care circulă prin vene. Oxigenul este transportat de hemoglobină în tot corpul prin vene în timp ce arterele colectează sângele bogat în dioxid de carbon ce urmează a fi eliminat din corp. Culoarea sângelui arterial este roșu-aprins în timp ce culoarea sângelui venos este aproape brun-întunecată.

În baza acestor observații simple ne propunem să măsurăm în timp real conținutul de oxigen din sânge, pe baza analizei spectrului de absorbție specific sângelui. Această tehnică este implementată într-un dispozitiv medical numit *oximetru* [5] ce permite măsurarea rapidă a gradului de oxigenare a organismului. Acest dispozitiv optic se atașează rapid la extremitatea unui deget (Figura 4.3) și foarte important, metoda elimină necesitatea recoltării de sânge. Comparativ, Figura 4.3 redă spectrele de absorbție specifice hemoglobinei în cele două situații limită a conținutului de oxigen: Oxy Hb (100% O<sub>2</sub>) și respectiv Deoxy Hb (0% O<sub>2</sub>) [6].

Culoarea roșu-aprins a oxihemoglobinei se datorează slabei absorbții în domeniul spectral roșu (650 nm), absorbție ce crește simțitor în cazul dezoxihemoglobinei ceea ce explică culoarea brun-întunecată. În domeniul infra-roșu apropiat (950 nm) gradele de absorbție se schimbă între ele, oxihemoglobina având o slabă absorbție comparativ cu dezoxihemoglobina. Pentru o valoare intermediară a conținutului de oxigen, de exemplu 50%, spectrul de absorbție al hemoglobinei se situează între spectrele celor două situații extreme.

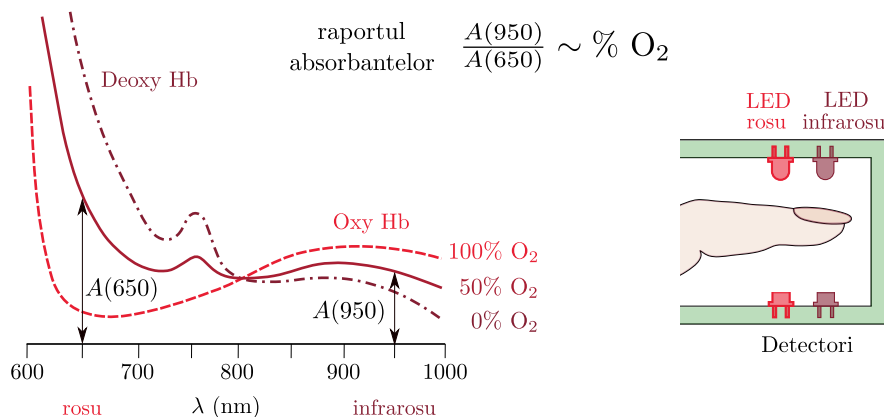


Figure 4.3: Principiul de funcționare a oximetrului folosind spectrele de absorbție ale hemoglobinei.

**Observația 4.4.** Curbele de absorbție ale hemoglobinei se întâlnesc într-un singur punct, în jurul valorii de 800 nm numit punct isosbestic. Valoarea absorbantei punctului isosbestic rămâne nemodificată odată cu schimbarea concentrației de oxigen. Per ansamblu, cantitatea de hemoglobină analizată nu se modifică ci doar oxigenul transportat de aceasta scade sau crește, oxihemoglobina trecând în dezoxihemoglobină și reciproc.

Oximetrul atașat pe degetul unei persoane trebuie să măsoare cantitatea de oxigen indiferent de cantitatea de hemoglobină din deget, cantitate ce poate diferi de la o persoană la alta. Ca urmare nu ne putem raporta la mărimea absorbantei măsurată la o singură lungime de undă deoarece ea depinde de cantitatea de hemoglobină. Pentru a înlătura acest inconvenient se calculează un raport al absorbanțelor măsurate la două lungimi de undă diferite, raport ce nu depinde de cantitatea de hemoglobină.

Ca surse de lumină, oximetrul folosește două leduri (Figura 4.3), unul emite în roșu (650 nm) și celălalt în infra-roșu (950 nm). Lumina provenită de la cele două leduri difuzează în țesutul degetului uman și este parțial absorbită de hemoglobină. Față în față cu ledurile se află doi detectori ce

măsoară cantitatea de lumină ce reușește să treacă prin deget (transmitanța) și ulterior, absorbanta, în baza relației matematice dintre ele. Raportul absorbanțelor  $\frac{A(950)}{A(650)}$  măsurate la cele două lungimi de undă este o mărime matematică? direct proporțională cu cantitatea de oxigen.

În deget există atât vene cât și artere. Pe durata pulsului arterial, concentrația de oxigen este maximă iar între două pulsuri concentrația trece printr-un minim. Raportul absorbanțelor se măsoară continuu și el trece printr-un maxim pe durata pulsului (Oxy Hb + Deoxy Hb), respectiv un minim (Deoxy Hb) între două pulsuri consecutive. Astfel, din evoluția raportului absorbanțelor  $\frac{A(950)}{A(650)}$ , eliminând contribuția deoxyhemoglobinei, se poate obține procentual cantitatea de oxihemoglobină (cantitatea de oxigen):

$$\text{Oxy Hb (\%)} = \left( \frac{A(950)}{A(650)} \right)_{max} - \left( \frac{A(950)}{A(650)} \right)_{min} \quad (4.15)$$

## Chapter 5

# Tranziții de relaxare energetică a moleculelor

### 5.1 Diagrama Jablonski

În urma proceselor de absorbție energia fotonilor este transferată moleculelor sub formă de energie internă. Ne referim la aceeași soluție slab concentrată pentru care am descris legea absorbției și urmărim multitudinea de procese ce au loc ulterior fenomenului de absorbție. Diagrama energetică Jablonski (Figura 5.1) sintetizează posibilele tranziții între diferite stări moleculare ce se derulează cu diferite probabilități sau la scale de timp diferite.

La temperatura camerei, moleculele se află în starea electronică fundamentală ( $S_0$ ). Litera  $S$  descrie *starea de singlet* corespunzătoare situației în care toți electronii sunt împerecheați cu *spin anti-paralel*, chiar și în situația în care un singur electron este pus în comun de doi orbitali diferiți. Procesul de absorbție între două stări electronice ( $S_0 \rightarrow S_1$  sau  $S_0 \rightarrow S_2$ ) conduce la o "re-aranjare" a orbitalilor prin deplasarea unui electron din orbitalul inferior energetic (nivel fundamental) într-un orbital superior energetic. Același principiu a lui Pauli ce stabilește împerecherea electronilor într-un orbital, impune ca această deplasare a electronului să decurgă fără modificarea spin-

ului electronului. Din aceste considerente stările electronice superioare,  $S_1$  și  $S_2$  sunt tot stări de singlet.

Ne putem imagina că electronul din starea superioară energetic are același spin (spini paraleli) cu electronul din starea fundamentală. Această stare se numește *stare de triplet* notată  $T_1$ . Relaxarea energetică din starea de triplet în starea fundamentală (singlet) implică modificarea spinului electronului pe durata revenirii în orbitalul stării fundamentale, deoarece în starea fundamentală spinii trebuie să fie anti-paraleli. Această tranziție  $T_1 \rightarrow S_0$  se numește *interzisă*.

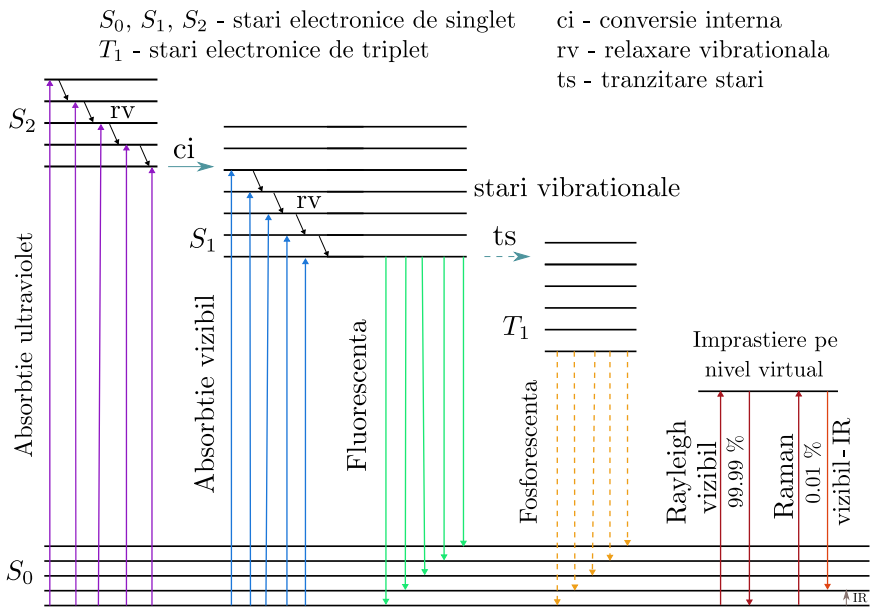


Figure 5.1: Diagrama Jablonski.



**Observația 5.1.** Tranzițiile electronice

- sunt **permise** dacă trecerea electronului dintr-un orbital în altul are loc cu păstrarea (conservarea) spinului ( $S_0 \rightarrow S_1$  sau  $S_1 \rightarrow S_0$ );
- sunt **interzise** dacă trecerea electronului dintr-un orbital în altul are loc cu modificarea (ne-conservarea) spinului ( $T_1 \rightarrow S_0$  sau  $S_1 \rightarrow T_1$ ).

Interzisă  
echivalent cu  
ne-realizabilă?

Fiecărei stări electronice, fundamentală sau excitată, îi corespunde un set de *stări de vibrație*, foarte apropiate dar cuantificate, cu energie mică, în domeniul infraroșu. La temperatura camerei, energia termică ( $KT$ ) este la rândul ei mai mică decât energiile de vibrație astfel încât moleculele tind să ocupe nivelul cel mai jos vibrațional. De exemplu, absorbția  $S_0 \rightarrow S_1$  sau  $S_0 \rightarrow S_2$  "pleacă" de pe nivelul cel mai jos vibrațional al stării  $S_0$  (Figura 5.1). Acest fapt nu împiedică excitarea moleculelor pe diferite stări vibraționale ale diferitelor stări electronice, însă, ulterior absorbției moleculele tind să treacă pe nivelul cel mai jos vibrațional și ulterior pe cel mai jos electronic.

Ținând cont de interacțiunile intermoleculare a soluției în stare lichidă, sunt posibile următoarele metode de relaxare, destinația finală fiind starea fundamentală:

- **rv** – *relaxarea vibrațională* este un proces ne-radiativ ce se datorează ciocnirilor moleculelor excitate cu cele ale solventului. Este un proces foarte rapid iar energia de vibrație din domeniul IR este transferată moleculelor solventului sub formă de energie cinetică. Crește puțin mișcarea de agitație termică și de aici temperatura.
- **ci** – *conversia internă* este un proces ne-radiativ ce se datorează suprapunerii stărilor superioare de vibrație a stărilor excitate de singlet  $S_1$  și  $S_2$ . Este un proces ce se derulează rapid, durează între  $10^{-14}$  s și  $10^{-11}$  s.
- Durata unei ciocniri este de ordinul  $10^{-13}$  s și foarte în scurt timp,

datorită proceselor **rv** și **ci** stările energetice se acumulează pe nivelul excitat  $S_1$ , în starea vibrațională de energie minimă. Timpul de viață al stării  $S_1$  este mic, de ordinul  $10^{-8}$  s durată după care moleculele tind către starea fundamentală  $S_0$ , dar pe diferite stări vibraționale ale acesteia. Procesul este radiativ, cu emisie de lumină, este o tranziție permisă de principiul lui Pauli și se numește **fluorescență**.

- Există rare situații în care fluorescența este parțial inhibată și moleculele acumulate pe starea de singlet  $S_1$  nu pot reveni în starea fundamentală  $S_0$  prin procesul de fluorescență. Stărilor superioare de vibrație ale nivelului de triplet  $T_1$  se suprapun cu nivelul  $S_1$ . Egalitatea energetică între aceste stări este îndeplinită dar suplimentar, pentru ca o moleculă să treacă din  $S_1$  în  $T_1$ , electronul din orbitalul superior energetic trebuie să-și modifice spinul (*spin flips*). Acest proces **ts** – de *tranzitare între stări* este ne-radiativ și foarte puțin probabil. Din punct de vedere statistic, o probabilitate scăzută de realizare este echivalentă cu un timp de viață mare. Comparativ cu celelalte procese, acest proces **ts** durează mult, între  $10^{-8}$  s și  $10^{-3}$  s și această durată mare este cauzată de nerespectarea principiului lui Pauli. Este o *tranziție interzisă* dar realizabilă cu o probabilitate foarte mică, la o scală de timp mare.
- De pe nivelul de triplet  $T_1$  astfel populat, moleculele vor tinde întotdeauna să ocupe starea energetică inferioară, starea fundamentală  $S_0$ . Această tranziție dintr-o stare de triplet în una de singlet este și ea interzisă deoarece implică o nouă inversare a spinului. Are o probabilitate de realizare mică și procesul are loc cu emisie de lumină sub formă de **fosforescență**. Fenomenul de fosforescență durează mult, până la minute sau chiar zeci de minute și este statistic datorat unei probabilități mici de realizare.

**Observația 5.2.** Nivelurilor de vibrație le corespund sub-niveluri de rotație. În starea lichidă, acțiunea forțelor de interacțiune inter-moleculare ce țin laolaltă moleculele, conduce la un fenomen de "lărgire a nivelurilor" energetice. Practic întrepătrunderea nivelurilor de rotație și chiar de vibrație corespunzătoare unui nivel electronic dat conduce la formarea de "benzi" de absorbție, fluorescență și fosforescență.

**Exercițiul 5.1.** Dacă energia fotonului asociat luminii este mai mică decât diferența energetică între nivelul fundamental  $S_0$  și primul nivel excitat  $S_1$  atunci fenomenul de absorbție nu are loc și implicit nici celelalte procese descrise mai sus. De exemplu, apa este incoloră deoarece nu absoarbe lumina din domeniul vizibil. Un fascicul de lumină albă trece printr-un bazin de apă distilată fără atenuarea energetică a acestuia. Dacă nu există absorbție atunci ce interacțiune ar putea exista între fasciculul de lumină și moleculele de apă, interacțiune care este justificată de încetinirea vitezei luminii în apă?

## 5.2 Spectroscopia vibrațională Raman

Dacă energia fotonului este mai mică decât diferența energetică între nivelul fundamental  $S_0$  și primul nivel excitat  $S_1$  atunci există posibilitatea ca molecula să împrăștie fotonul (Figura 5.1). Cu o probabilitate de 99.99 %, mecanismul de împrăștiere este cel descris de Rayleigh în urma căruia fotonul împrăștiat are aceeași energie cu cea a fotonului inițial. Raman a descoperit faptul că o foarte mică parte (0.01 %) din fotonii împrăștiați au o energie mai mică (lungime de undă mai mare) comparativ cu cea a fotonilor incidenti.

Ambele fenomene de împrăștiere, Rayleigh și Raman, au ca rezultat inducerea unui nivel virtual (Figura 5.1) datorat mecanismului de polarizare (deformare) a unui orbital molecular în câmpul electric al fotonului. Gradul

Sir Chandrasekhara  
Venkata Raman  
Premiul Nobel  
pentru Fizică (1930)

de deformare măsurat de polarizabilitatea moleculei este definită ca "deformabilitatea" unei legături sau a unei molecule ca răspuns la un câmp electric aplicat.

**Observația 5.3.** *Polarizability: how "squishy" the electron cloud is? As a jellyfish or as a stone?*

Acest nivel virtual este temporar indus pe durata existenței fotonului în apropierea orbitalului. Revenirea la starea fundamentală  $S_0$  poate avea loc pe nivelul de energie vibrațională minimă (Rayleigh) sau pe primul nivel de energie vibrațională (Raman). În al doilea caz, fotonul Raman a pierdut exact acea parte din energie egală cu diferența energetică dintre două niveluri de vibrație (IR).

Ne referim la domeniul *infraroșu îndepărtat* (IR) ce înglobează unde electromagnetice a căror lungimi de undă sunt cuprinse între 2500 nm și 25000 nm. Energia undelor este invers proporțională cu lungimea de undă și încadrarea într-un domeniu spectral energetic este mai utilă. S-a introdus astfel mărimea:

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}] \quad (5.1)$$

numită *număr de undă* ce este direct proporțională cu frecvența și deci cu energia undelor electromagnetice. Astfel, domeniul infraroșu îndepărtat, pe scurt *infraroșu*, cuprinde unde a căror număr de undă ia valori între  $4000 \text{ cm}^{-1}$  și  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

**Observația 5.4.** Energia pierdută de foton se regăsește sub formă de energie de vibrație absorbită de molecula ce a produs împrăștierea Raman și conține informații despre spectrul de vibrație al moleculelor.

Deoarece energiile de vibrație sunt cuantificate, pierderea de energie este specifică fiecărui tip de moleculă (**spectru Raman caracteristic**).

### 5.3 Analiza compozițională a spectrelor Raman

Din punct de vedere experimental radiația împrăștiată Raman reprezintă doar 0.01 % din radiația incidentă și este dificil de observat deoarece este "acoperită" de radiația Rayleigh iar înregistrarea spectrului Raman a constituit mult timp o problemă tehnic dificilă. Soluția practică a fost rezolvată odată cu dezvoltarea surselor de lumină coerente, monocromatice și de putere mare: sursele laser. Fenomenul de împrăștiere depinde slab de lungimea de undă a radiației incidente astfel că pot fi folosite surse laser standard (Figura 5.2) cu diferite lungimi de undă apropiate domeniului vizibil (532 nm, 635 nm, 650 nm, 785 nm, 808 nm etc.). Există câteva cerințe majore, printre care, proba să nu fie fluorescentă la lungimea de undă a laserului folosit deoarece este posibil ca spectrul de fluorescență al probei să "acopere" spectrul Raman. În caz contrar se folosește un alt laser cu o altă lungime de undă la care proba nu mai este fluorescentă. De asemenea, este de dorit ca fenomenul de împrăștiere Rayleigh să fie eliminat din spectrul achiziționat cu ajutorul spectrometrului. În acest scop se folosește un filtru optic care elimină radiația Rayleigh cu lungimea de undă egală cu cea a sursei laser.

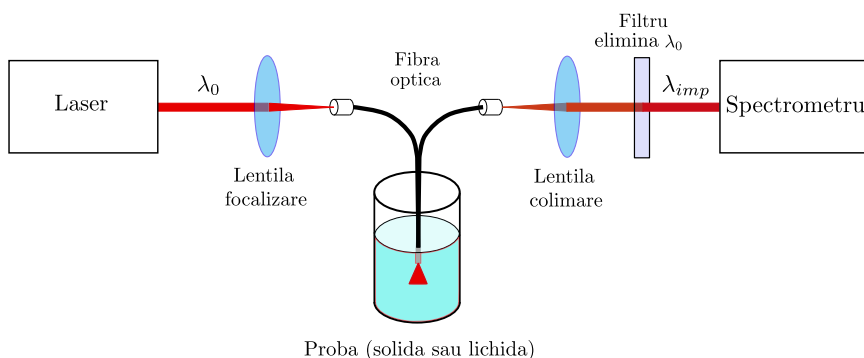


Figure 5.2: Aranjamentul optic de înregistrare a spectrelor Raman.

Pentru a ușura achiziționarea spectrelor Raman, radiația laser cât și radiația Raman sunt direcționate cu ajutorul unei fibre optice, în interiorul

unei soluții lichide sau pe suprafața unui obiect solid, așezat în orice poziție.

Experimental, spectrul Raman, specifice unei probe se obține astfel:

- Se selectează lungimea de undă a laserului  $\lambda_0$  astfel încât să nu existe fluorescență;
- Se măsoară lungimile de undă a radiațiilor împrăștiate Raman  $\lambda_{imp}$ ;
- Se reprezintă grafic intensitatea radiațiilor împrăștiate funcție de deplasarea Raman sau *Raman shift* (Figura 5.3) exprimată în  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\text{Deplasarea Raman} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{imp}} \approx \frac{\lambda_{imp} - \lambda_0}{\lambda_0^2} [\text{cm}^{-1}] \quad (5.2)$$

Numărul de maxime dintr-un spectru Raman depinde de complexitatea chimică a probei. Un prim exemplu ales ca probă: diamantul, este monoatomic, atomii de carbon sunt legați cu un singur tip de legătură

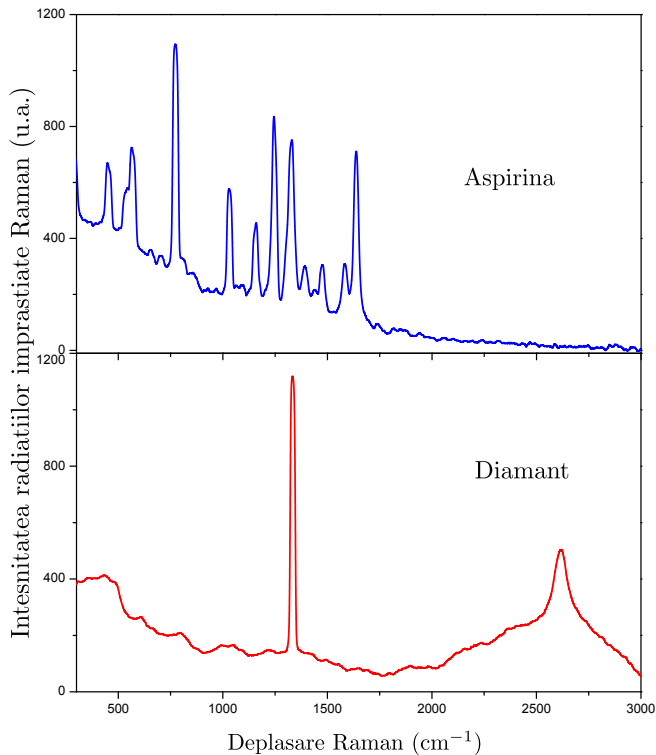


Figure 5.3: Exemple de spectre Raman.

covalentă (hibridizare  $sp^3$ ). Această structură simplă cu un singur tip de atomi și un singur tip de legătură poate avea o singură frecvență de vibrație ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ). Eventualele impurități (legături grafitice, efectele de margine ale cristalului) pot apărea și ele în spectrul Raman dar maximul  $1332\text{ cm}^{-1}$  este unic și specific doar diamantului.

Ca un al doilea exemplu am ales o altă structură cristalină: aspirina. Este de înțeles faptul că diversitatea atomică și cea a tipurilor de legătură a crescut iar spectrul Raman conține mai multe maxime. Fiecare maxim este atribuit unui mod de oscilație interatomică a legăturilor chimice și spectrul Raman este unic pentru o structură chimică dată.

**Exemplul 5.1.** Spectroscopia Raman este o tehnică non-contant și non-distructivă și de aceea este aplicată cu precădere în analiza compozițională a obiectelor de patrimoniu (autentificare), exemplare de mare valoare precum tablouri, pietre prețioase, perle, fildeș, etc.





## Chapter 6

# Spectroscopia vibrațională în infraroșu (IR)

### 6.1 Vibrațiile legăturilor covalente

Domeniul infraroșu este absorbit selectiv de molecule fenomen ce conduce la mișcări de vibrație, de îndoire, forfecare, etc. a unor orbitali moleculari în raport cu ceilalți. Ne referim la acest fenomen folosind sintagma: legăturile moleculare covalente vibrează iar energiile de vibrație sunt cuantificate.

Pentru a înțelege aceste mișcări de vibrație este util să facem o analogie cu un model mecanic: fiecare atom din moleculă are o masa proprie și este legat de ceilalți atomi prin intermediul unor resorturi elastice (arcuri). Toate resorturile sunt identice, au același grad de elasticitate, dar funcție de valența atomică, atomii sunt legați cu un număr diferit de arcuri: unul pentru legătura covalentă simplă, două pentru cea dublă și respectiv trei resorturi pentru legătura triplă. Ne imaginăm că acest ansamblu de bile cu diferite mase legate printr-un număr diferit de resorturi este perturbat din exterior și lăsat să oscileze liber în spațiu. Intuitiv putem deduce următoarele:

- Un atom cu masă mică (hidrogenul de exemplu) legat printr-un singur resort de un atom cu masă mare va oscila în raport cu acesta cu o frecvență ridicată. Doi atomi cu mase mari vor oscila unul față de altul cu o frecvență joasă.
- Creștem numărul de legături adăugând noi resorturi legate în paralel. Două mase comparabile legate printr-un singur resort oscilează la o frecvență mai mare comparativ cu situația în care aceleași mase sunt legate prin trei resorturi.
- Atomi ușori sau legături covalente puternice  $\Rightarrow$  frecvențe înalte.
- Atomi grei sau legături covalente slabe  $\Rightarrow$  frecvențe joase.

Pentru exemplificare analizăm modurile de vibrație specifice moleculei de dioxid de carbon (Figura 6.1) ce este o moleculă liniară, în care doi atomi de oxigen sunt legați prin legătură dublă cu un atom de carbon.

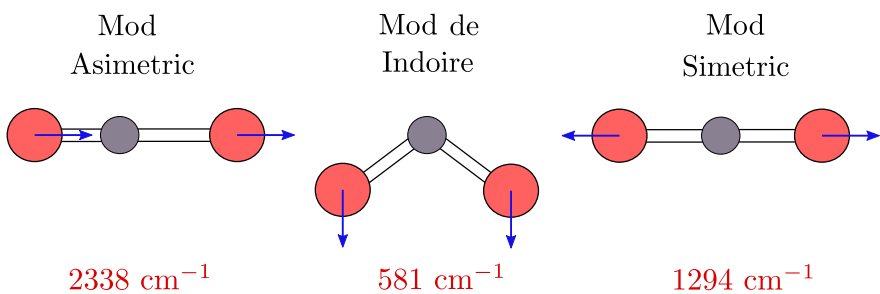


Figure 6.1: Vibrațiile moleculei de dioxid de carbon.

Molecula de dioxid de carbon poate efectua atât mișcări de oscilație simetrică cât și asimetrică conform săgeților indicatoare din Figura 6.1. Deoarece este moleculă liniară, suplimentar poate efectua și mișcări de îndoire iar frecvențele de oscilație au valori specifice și sunt exprimate în numere de undă. Pentru molecule poliatomice, mișcările pot fi mult mai complexe, de forfecare, îndoire în plan sau în afara planului molecular ca în cazul moleculei de benzen. Dacă molecula este cristalină atunci este posibil

ca întreaga structură să vibreze cu o frecvență unică, specifică structurii.

Indiferent cât de complicată este molecula ea poate fi "descompusă" în grupări funcționale, perechi de atomi legați prin legături covalente simple, duble sau triple. Funcție de masa partenerilor legați și numărul de legături, fiecărei grupări funcționale îi corespunde o valoare a frecvenței de oscilație. Grupările funcționale sunt la rândul lor legate în moleculă și ca urmare, frecvențele asociate grupărilor funcționale variază ușor funcție de natura moleculei.

**Exemplul 6.1.** Grupări funcționale - compuși chimici.

| Frecvențe de oscilație |                        |                                    |
|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Legătură               | Compus                 | Număr de undă [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
| C — H                  | Alcani                 | 2850 – 2970                        |
| C — H                  | Alchene                | 3010 – 3095                        |
| C — H                  | Alchine                | 3300                               |
| C — H                  | Aromatic               | 3010 – 3100                        |
| O — H                  | Carboxil               | 2500 – 2700                        |
| N — H                  | Amine, Amide           | 3300 – 3500                        |
| C = C                  | Alchene                | 1610 – 1680                        |
| C = C                  | Aromatic               | 1500 – 1600                        |
| C ≡ C                  | Alchine                | 2100 – 2260                        |
| C — N                  | Amine, Amide           | 1180 – 1360                        |
| C ≡ N                  | Nitrili                | 2210 – 2280                        |
| C — O                  | Alcool, Eter, Carboxil | 1050 – 1300                        |
| C = O                  | Aldehyde, Chetone      | 1690 – 1760                        |

În tabelul de mai sus sunt date câteva exemple de grupări funcționale prezente în diferite tipuri de moleculă, alături de frecvențele caracteristice asociate.

## 6.2 Analiza compozițională a spectrelor de absorbție în infraroșu

Bazele spectroscopiei de absorbție în infraroșu au fost puse în anii 1940 și în mod constant tehnicile achiziționării acestor spectre au fost rafinate astfel încât ea să fie aplicabilă indiferent de starea de agregare a probelor (solide, lichide, gaze). Marea majoritate a spectrelor IR sunt obținute clasic, prin transmisie, păstrând același aranjament experimental ca cel din Figura 4.1. Dacă proba este neabsorbantă atunci transmitanța este egală cu 100 % iar dacă ea scade la diferite valori ale numărului de undă  $\tilde{\lambda}$ , spectrul IR apare sub forma unor vârfuri de absorbție orientate în jos (Figura 6.2). Aceste vârfuri, numite *picuri de absorbție*, corespund diferitelor moduri de vibrație ale legăturilor chimice asociate unor grupări funcționale specifice ce fac parte din moleculele analizate. Figura 6.2 exemplifică forma spectrelor IR corespunzătoare unor medicamente comune astăzi, indicând și formula chimică a acestora. Fiecare pic (vârf în jos) corespunde vibrației unei legături chimice din structura moleculară sau a întregii structuri cristaline.

Indiferent de natura chimică a probei moleculare, domeniul spectral al numerelor de undă este împărțit în patru domenii distincte asociate tipului de legătură iar aceste domenii sunt alese funcție de energiile de vibrație. Plecând de la energii mari (numere de undă mari) spre domeniul energiilor mici, aceste domenii sunt:

- $\tilde{\lambda} \in (4000, 2500) \text{ cm}^{-1}$  legături cu hidrogenul (C—H, N—H, O—H);
  - $\tilde{\lambda} \in (2500, 2000) \text{ cm}^{-1}$  legături triple (C≡C, C≡N);
  - $\tilde{\lambda} \in (2000, 1500) \text{ cm}^{-1}$  legături duble (C=C, C=O, C=N);
  - $\tilde{\lambda} \in (1500, 400) \text{ cm}^{-1}$  legături simple (C—N, C—C, C—O).
- Adițional vibrațiilor legăturilor simple, acest domeniu cuprinde energi-

ile de vibrațiilor de îndoire, răsucire, forfecare sau mișcări ale întregii structuri chimice. Aceste moduri de vibrație sunt specifice unui tip de moleculă și ca urmare acest domeniu reflectă unicitatea spectrului pentru o moleculă dată. Această regiune spectrală este numită *regiunea fingerprint*, în analogie cu unicitatea amprentelor papilare ale persoanelor, unicitate ce este folosită ca *metodă de identificare*.

Baza de date a spectrelor IR este astăzi impresionantă. Cu precădere, spectroscopia IR, ca metodă de identificare structural - compozițională este aplicabilă unei game largi de materiale, de la medicamente, compuși explozibili până diversitatea polimerilor (cauciuc, fibre, vopseli).

De menționat și materialele la care spectroscopia vibrațională în infraroșu nu este aplicabilă: materialele formate din atomi și nu din molecule, precum metalele și aliajele metalice. Un alt factor major ce restrânge domeniul de aplicabilitate se referă la gradul de umiditate al probelor. Apa are un spectru de absorbție atât de intens în domeniul IR încât el acoperă puternic orice alt spectru corespunzător altor molecule de analizat. Prezența apei în probele IR trebuie eliminată înaintea achiziționării spectrelor și ca urma probele sunt uscate, fără a fi denaturate chimic. Acest inconvenient face aproape imposibilă aplicarea spectroscopiei IR în studiul materialelor biologice, celulare, unde prezența apei reprezintă factorul cheie de existență a lor.

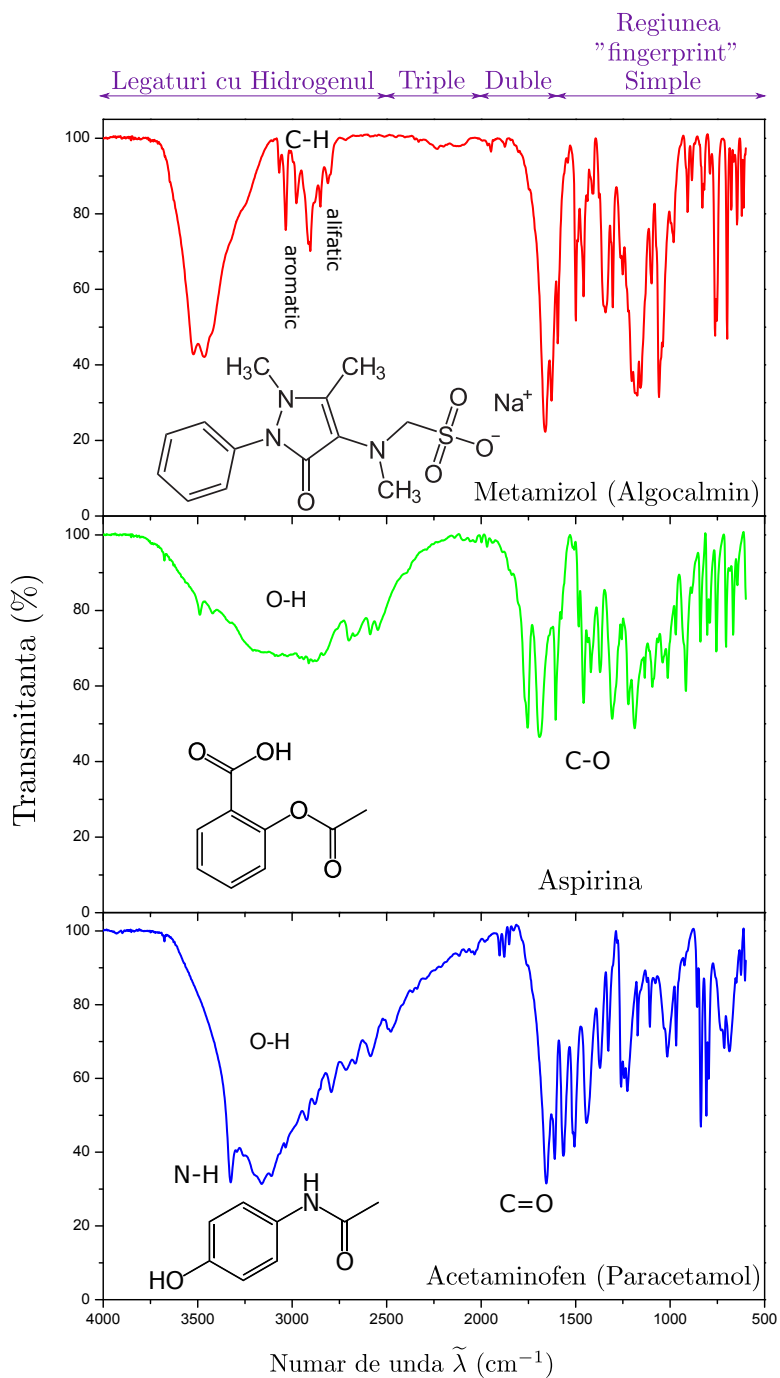


Figure 6.2: Exemple de spectre în infraroșu.

**Observația 6.1.** Legea absorbției rămâne universal valabilă și în domeniul infraroșu. În spectrele de absorbție IR, amplitudinea unui pic de absorbție rămâne proporțional cu concentrația dar suplimentar depinde foarte mult de proprietatea unui tip de legătură de a vibra. Absorbția IR este un mecanism probabilistic de interacțiune a undelor cu legăturile chimice dar nu toate tipurile de legătură au aceeași probabilitate de absorbție. Cu aceste considerente, spectroscopia de absorbție IR nu poate fi folosită ca metodă cantitativă de măsurare a concentrației, așa cum o face cu brio spectroscopia UV-VIS. În schimb, spectroscopia IR reprezintă o tehnică calitativă extraordinară de identificare compozițional – structurală.





# Bibliografie

## Surse On-Line

- [1] [www.oxfordreference.com](http://www.oxfordreference.com). *A Dictionary of Physics*. Published by Oxford University Press. Edited by Richard Rennie and Jonathan Law. Mar. 21, 2019. (Visited on 02/12/2021) (cited on page 14).
- [2] [www.kruess.com](http://www.kruess.com). *Why a refractometer? - Refractometer applications*. Krüss laboratory equipment. (Visited on 02/12/2021) (cited on page 15).
- [3] Yasuhiro Uwadaira and Akifumi Ikehata. *Chapter 36 - Noninvasive Blood Glucose Measurement*. Published by Academic Press. Edited by Debasis Bagchi and Sreejayan Nair. Jan. 1, 2018 (cited on page 24).
- [4] [www.kruess.com](http://www.kruess.com). *Why a polarimeter? - Different polarimeter applications*. Krüss laboratory equipment. (Visited on 02/15/2021) (cited on page 24).
- [5] [www.howequipmentworks.com](http://www.howequipmentworks.com). *How pulse oximeters work explained simply*. Physical properties used in pulse oximetry. (Visited on 02/12/2021) (cited on page 40).

## Articole

- [6] Edward D. Chan, Michael M. Chan, and Mallory M. Chan. “Pulse oximetry: Understanding its basic principles facilitates appreciation of its limitations”. In: *Respiratory Medicine* vol. 107.6 (2013), page 789. DOI: 10.1016/j.rmed.2013.02.004 (cited on page 40).

## Cărți

- [7] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Pergamon Press, 1959.
- [8] Valer Pop. *Bazele opticii*. Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1988.
- [9] M. Delibaș. *Curs de optică*. Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1998.
- [10] D. Dorohoi M. Delibaș. *Lucrări practice de optică*. Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1999.
- [11] Frank L. Pedrotti, Leno M. Pedrotti, and Leno S. Pedrotti. *Introduction to Optics*. 3rd edition. Cambridge University Press, 2017. DOI: 10.1017/9781108552493.