

Scheda di laboratorio n.07

Legge di Lambert-Beer

Lo scopo dell'esperienza è di utilizzare le sorgenti e rivelatori studiati la scorsa settimana per misurare le caratteristiche spettroscopiche di un liquido, e di verificare la validità della *Legge di Lambert-Beer*.

1 Assorbimento della radiazione

La **legge di Lambert-Beer** (detta anche di Bouguer-Lambert-Beer dai nomi dei tre scienziati che contribuirono alla sua definizione) fornisce un modello per quantificare il processo di assorbimento della radiazione elettromagnetica, quando questa attraversa un materiale che è in grado di assorbire fotoni. Il modello stima la probabilità di assorbimento semplicemente in termini della densità e sezione d'urto di "centri assorbitori" (atomi o molecole) presenti all'interno del materiale; sebbene sia stato sviluppato ben prima della scoperta della meccanica quantistica, questo modello ha ancora oggi una grande valenza. Si può dimostrare che – nelle condizioni più comuni in cui gli assorbimenti sono indipendenti e l'eventuale riemissione di luce non comporta effetti rilevanti – l'intensità della radiazione $I(x)$ decade con una legge esponenziale mentre propaga nel materiale nella direzione x , ossia

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda)x}, \quad (1.1)$$

dove $\alpha(\lambda)$ è detto **coefficiente di assorbimento** e I_0 è l'intensità di luce in ingresso. A partire dai coefficienti di Einstein, questo processo può essere espresso in termini delle grandezze caratteristiche dei componenti basilari del mezzo, quali lo schema dei livelli energetici, le popolazioni, ecc. L'assorbimento è anche tipicamente quantificato in termini di due parametri adimensionali:

- **Trasmittanza**, definita come $T = I(d)/I_0$ per un materiale di spessore d ;
- **Assorbanza**, definita come $A = -\log[I(d)/I_0]$;

dove ovviamente, anche se qui non è esplicitamente indicato, sia T che A dipendono da λ .¹

Tipicamente per i solidi $\alpha(\lambda)$ viene espresso in cm^{-1} , mentre per i gas il coefficiente viene espresso prevalentemente utilizzando la sezione d'urto σ in cm^2 e il coefficiente di assorbimento è ottenibile moltiplicando questa per la densità dei centri assorbitori n , $\alpha(\lambda) = n\sigma(\lambda)$. Infine, per i liquidi $\alpha(\lambda)$ viene espresso nuovamente in cm^{-1} per unità di concentrazione. Chiamata c la concentrazione, possiamo quindi scrivere

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-(c\epsilon_\lambda)x} \quad (1.2)$$

dove tipicamente c è espressa in moli per litro e ϵ_λ è detto coefficiente di assorbimento molare, ossia corrisponde ad α per una soluzione con molarità uguale a 1. In conclusione per un liquido possiamo scrivere

$$A = (c\epsilon_\lambda) \cdot x, \quad (1.3)$$

la cui validità è alla base di molti strumenti (utilizzati soprattutto nei laboratori di chimica e di fisica) che, partendo dalla misura del rapporto $I(x)/I_0$ per valori fissati di x , permettono di ricavare $\alpha(\lambda)$. Un esempio tipico è costituito

¹ Si noti che queste definizioni valgono per un sistema in assenza di riflessioni; se queste sono presenti, la definizione di Assorbanza dovrà essere opportunamente modificata in $A = -\log(I_T/(I_0 - I_R))$, dove I_T e I_R sono rispettivamente l'intensità trasmessa e riflessa.

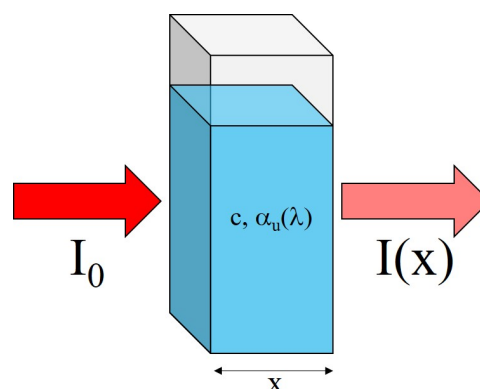


Figura 1.1: Assorbimento di un liquido.

dagli spettrofotometri. Altri strumenti, invece, estraggono il valore di c se la sostanza (e quindi ϵ_λ) è nota. Per i liquidi, questi strumenti fanno uso di una *cuvette*, un contenitore di spessore noto e standard, che viene interposto tra la sorgente e il rivelatore (Figura 1.1).

2 Circuito di misura

Il circuito che utilizzeremo per questa misura è riportato in Fig.2.1 e utilizza un OpAmp OP1 che funziona da convertitore tensione-corrente e alimenta il LED. Il circuito di lettura, come nell'esperienza precedente, utilizza un OpAmp OP2 come preamplificatore di corrente (anche noto come amplificatore a transimpedenza) collegato al fotodiodo. Nello schema sono indicati dei possibili punti di test TPx, che possono essere usati durante l'esperienza. Come amplificatore operazionale vi forniremo un ADA4661, un amplificatore duale, cioè contenente al suo interno due OpAmp. L'utilizzo dell'ADA4661 è conveniente per questo tipo di esperienza anche se, se non si effettua una buona pianificazione con l'utilizzo di ponticelli di appoggio, il circuito finale potrebbe risultare un po' caotico.

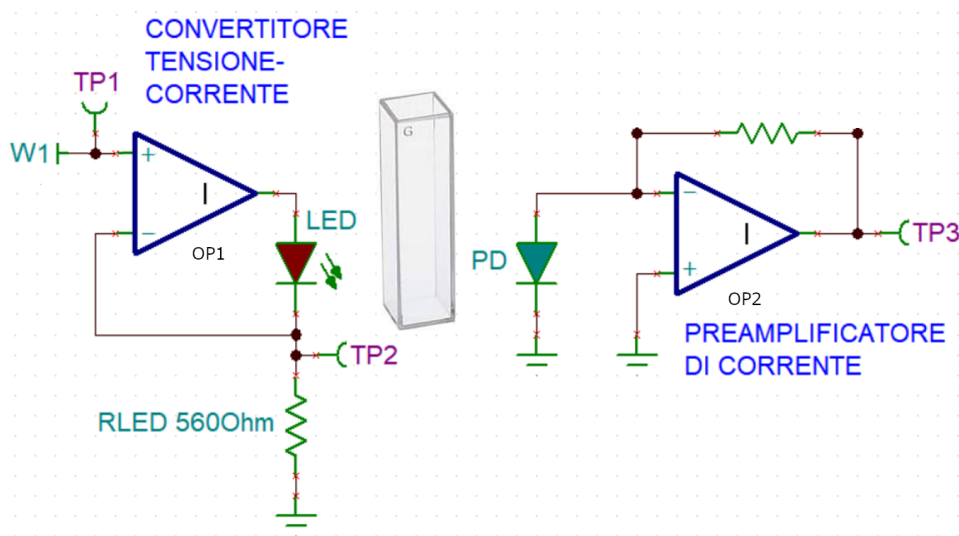


Figura 2.1: Circuito di misura per la verifica della legge di Lambert-Beer.

Nello schema potrete scegliere i vari parametri circuitali e di misura in base alla vostra esperienza delle ultime settimane. Questo include anche i fondo scala di misura della DAQ e i tempi di risposta e amplificazione del circuito di misura sul lato destro dello schema.

Task 1 Verificare dal *datasheet* quale siano i limiti dell'OpAmp in termini di corrente massima che è in grado di erogare. Questo limiterà la massima corrente di alimentazione per il LED. Verificare sperimentalmente il comportamento del circuito a sinistra e esplorare che correnti riuscite ad imporre sul LED, sia in continua che in alternata configurando opportunamente W1 in termini di forma d'onda e di offset.

3 Verifica della Legge di Lambert-Beer

Per la misura dell'assorbimento vi verrà fornito un liquido da studiare, dell'acqua, varie cuvette e una siringa graduata. La concentrazione di centri di assorbimento del liquido sorgente non vi verrà data e quindi, semplicemente, mescolando un volume V_W di acqua con un volume V_L di liquido avrete una concentrazione

$$c = \frac{V_L}{V_W + V_L} c_0 \quad (3.1)$$

e l'obiettivo dell'esperienza sarà di determinare il coefficiente di assorbimento $c_0 \epsilon_\lambda$. Potrete scegliere le concentrazioni come preferite, anche in un numero superiore alle cuvette fornite, cercando di coprire l'intervallo che va dall'acqua pura al liquido da studiare puro. Per le misure utilizzeremo gli stessi LED da 3 mm usati per l'esperienza della costante di Planck, di cui dovrebbero essere già note le caratteristiche spettrali.

3.1 Misure con illuminazione costante

In questo primo approccio, l'intensità di emissione del LED verrà mantenuta fissa per ogni LED e si andrà a studiare l'evoluzione della luce trasmessa al variare della concentrazione.

Task 2 Dato che – per via degli inevitabili offset del sistema sperimentale – non potremo dare per scontato che il segnale in assenza di luce sia nullo, sarà necessario fare delle misure di *corrente di buio*. Dato che non possiamo essere certi che il sistema non abbia dei drift, sarà saggio ripetere la misura di quando in quando per verificarne la stabilità, e almeno effettuarla all'inizio e alla fine della sessione di misura.

Task 3 Preparare delle cuvette con diverse concentrazioni, e fra queste includere anche sempre una concentrazione nulla (acqua pura): per questa ultima cuvetta si assumerà che l'assorbanza sia nulla ai fini dell'esperimento^a e la misura fornirà il riferimento I_0 . Verificare anche i parametri geometrici della cuvetta, in particolare il suo spessore interno, riempito dal liquido.

^aQuesta ipotesi è sempre valida? Quali sono gli effetti di un raggio di luce all'interfaccia aria/cuvetta/liquido? Come si potrebbe verificare la validità dell'ipotesi di assorbanza nulla?

Le operazioni a seguire andranno ripetute per ognuno dei LED forniti e quindi a 6 diverse lunghezze d'onda nello spettro del visibile. Sebbene possibile, per praticità sconsigliamo di cambiare il circuito (per esempio, R_f) fra le misure effettuate con diversi LED.

Task 4 Regolare la corrente di alimentazione del LED e scegliere opportunamente i componenti dell'amplificatore a transimpedenza collegato al fotodiodo per avere un segnale che sfrutti bene il vostro sistema di misura (per esempio, scegliendo opportunamente il fondo scala). Usare i dati riportati nel datasheet di OSD15 per stimare l'ordine di grandezza dell'intensità della luce in W/cm^2 a partire dal segnale misurato. Per farlo, considerate la dimensione del fascio emesso dal LED e la dimensione del sensore.

Task 5 Misurare la corrente del fotodiodo con `sweepbias.ipynb` che vi permette di impostare $W1$ e di misurare un numero a piacere di campioni N , per un dato tempo di campionamento T . Entrambi i parametri sono liberi. Effettuare la misura al variare della concentrazione c della soluzione nella cuvetta, facendo anche degli opportuni test di ripetibilità sul posizionamento della cuvetta nel sistema di misura. Fare un grafico conclusivo dell'assorbanza e fittarla linearmente per estrarre un parametro di assorbimento.

Una volta completato il dataset, sarà necessario analizzarlo per realizzare un unico studio finale per la stima delle caratteristiche di assorbimento $c_0 \epsilon_\lambda$ in funzione di λ .

Prima dell'analisi spettrale dei dati, vi invitiamo però a soffermarvi sull'aspettativa dello spettro di assorbimento della sostanza che vi è stata assegnata in base al suo colore. Trascurando altri effetti come la fluorescenza, ci aspettiamo infatti che una sostanza che assorba i colori in una certa banda spettrale appaia alla vista nel colore complementare, avendo "sottratto" allo spettro luminoso i colori assorbiti. I colori complementari, opportunamente corretti per la risposta della retina, possono essere valutati dai diagrammi di cromaticità, che sono rappresentazione grafiche dei colori percepiti dall'occhio umano secondo lo spazio colore definito dalla Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). Riportiamo un tipico diagramma di cromaticità in figura 3.1, ma è comunque possibile trovarne diversi esempi online.

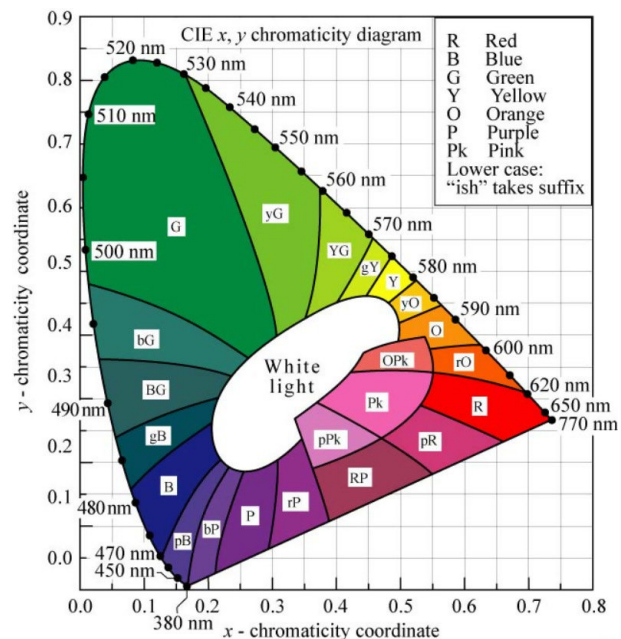


Figura 3.1: Diagramma di cromaticità.

Task 6 Riportare nel logbook osservazione qualitative sulla forma dello spettro di assorbimento atteso.

Task 7 Analizzare i dati con MATLAB, scrivendo una procedura che carichi, riporti su grafico e fitti i dati dei singoli LED in maniera automatica. Tracciare infine il coefficiente $c_0\varepsilon_\lambda$ in funzione di λ e salvare il grafico finale su SpettroAssorbimento.pdf.

Task 8 Ricercare (se possibile) online informazioni sugli spettri di assorbimento degli ingredienti del liquido utilizzato, consultandone opportunamente l'etichetta. Considerando un ruolo prevalente dei coloranti nel determinare gli spettri d'assorbimento, confrontare gli spettri reperiti con i punti misurati individualmente alle 6 lunghezze d'onda del nostro set di LED^a.

^aPotrebbe risultare utile al confronto dei dati uno strumento per digitizzare un grafico raster reperito per esempio in una pubblicazione online in modo da poterlo importare e plottare in MATLAB. E' possibile reperire diversi software gratuiti che digitizzino i dati, vedi un esempio tra tanti qui. Se il grafico viene digitizzato è obbligatorio annotarlo esplicitamente in figura insieme ovviamente alla referenza di origine dei dati