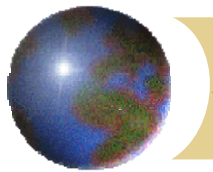


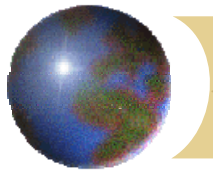
ELEMENTE DE SPECTROSCOPIE A MEDIULUI



PRIVIRE GENERALA:

- Mediul terestru este in mod esential influentat de ***intensitatea*** si ***frecventa*** luminii solare care cade pe atmosfera, este transmisa si, in final, ajunge pe suprafata Pamantului.
- Mai mult, in masuratorile care se efectueaza in mod obisnuit in stiinta si ingineria mediului, se ajunge foarte des la analiza unui spectru, care contine intensitatea luminoasa ca functie de frecventa sau lungimea de unda.

In acest capitol introductiv se vor discuta pe scurt elementele necesare intelegerii unui astfel de tip de analiza si a informatiei care se poate extrage din ea.

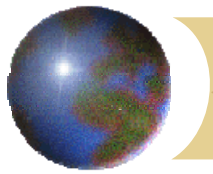


CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SPECTRULUI SOLAR (1)

Lumina solara care ajunge pe suprafata Pamantului este esentiala pentru viata.

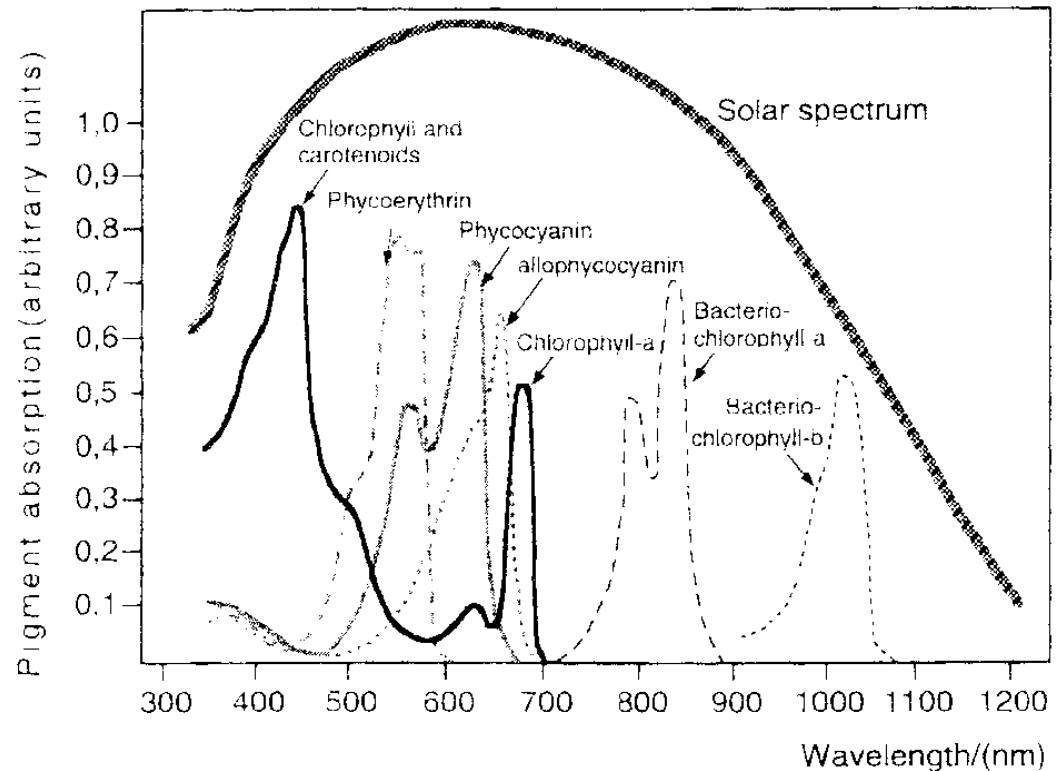
In primul rand, bilantul energetic dintre lumina primita si iradiata de Pamant stabileste **temperatura** suprafetei acestuia.

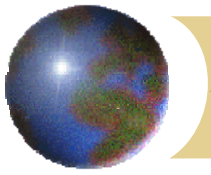
In al doilea rand, **absorbtia luminii solare de catre pigmentii fotosintetici** sta la baza unui proces unic de conversie a energiei solare in energie chimica vitala. Procesul de fotosinteza a produs toate varietatile de combustibili fosili prezenti pe Pamant, punand la dispozitia omenirii hrana si adapostul necesar dezvoltarii.



CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SPECTRULUI SOLAR (2)

In figura este prezentat spectrul de emisie al Soarelui impreuna cu spectrele de absorbtie a diversilor pigmenti cu rol in fotosinteza.



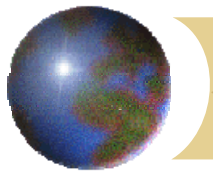


CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SPECTRULUI SOLAR (3)

Lumina solara care ajunge pe Pamant este compusa dintr-un domeniu larg de frecvente caracteristice pentru:

- (a) sursa (Soarele),**
- (b) elementele specifice de pe suprafata solara**
- (c) compozitia atmosferei.**

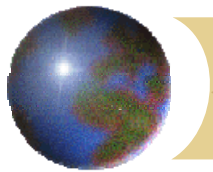
In mod analog, lumina reflectata de atmosfera sau de suprafata Pamantului si detectata de instrumentele de pe sateliti contine informatii despre compozitia atmosferei si a scoartei terestre.



CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SPECTRULUI SOLAR (4)

Este cunoscut ca prezenta ozonului (O_3) in atmosfera protejeaza Pamantul de radiatia ultravioleta (UV), cu potential daunator pentru viata. Ozonul absoarbe radiatii cu lungimi de unda inferioare valorii de 295 nm.

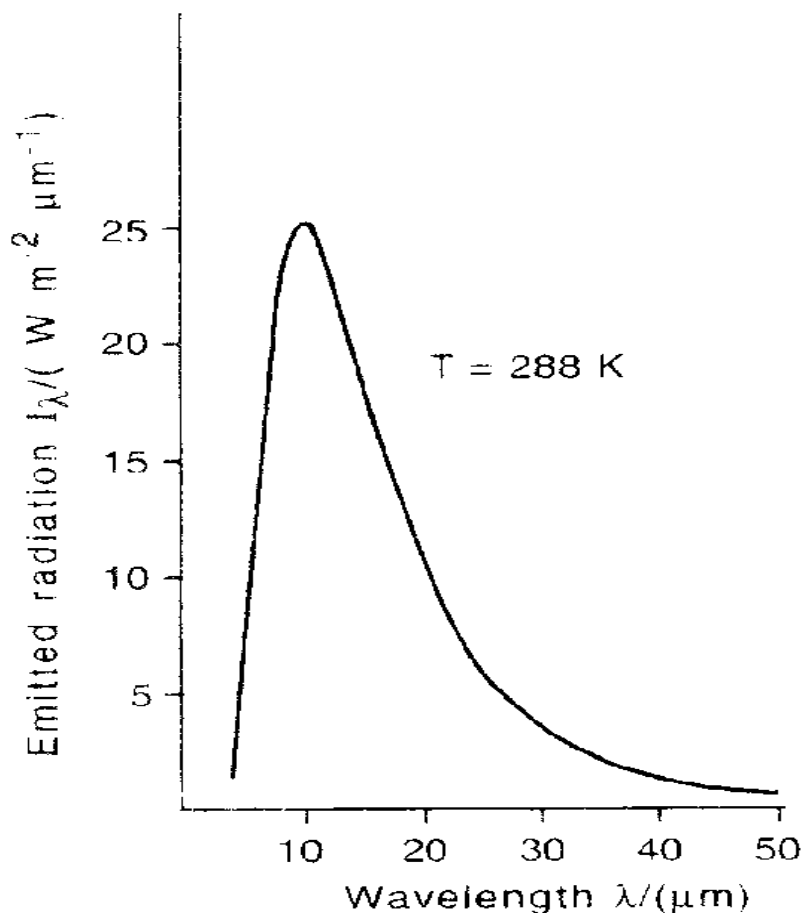
Degradarea stratului de ozon va produce nu numai cresterea cantitatii de radiatie UV de o anumita frecventa, ci va determina transmiterea unui intreg domeniu de radiatie de lungime de unda mica. Aceasta implica faptul ca biomolecule importante ca cele de ADN si proteine, care in mod normal erau bine protejate de fotonii solari, pot suferi in viitor modificari importante.

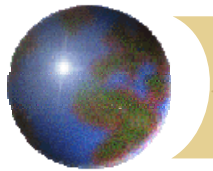


CONSIDERATII GENERALE ASUPRA SPECTRULUI TELURIC

Pamantul este, dupa cum am spus, nu numai un absorbant de energie luminoasa, dar si un emitator. Emisia sa se poate descrie cu buna aproximatie cu cea a unui corp negru la temperatura de 288 K si deci are un maxim pronuntat in domeniul infrarosu (IR). Figura alaturata arata acest spectru.

Orice modificari in aceste procese (de emisie si de absorbtie) poate dezechilibra bilantul energetic. Cum CO₂ are cateva benzi puternice de absorbtie in IR, prezenta sa in atmosfera este de importanta cruciala in echilibrul energetic.

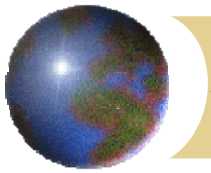




CORPUL NEGRU

Prin definitie, un corp negru absoarbe toata radiatia electromagnetica incidenta pe el. La echilibru, cantitatea de energie absorbita egaleaza pe cea radiata si corpul capata o anumita temperatura. Intensitatea si proprietatile spectrale ale radiatiei corpului negru sunt descrise de legile Stefan-Boltzmann si Wien.

In prima aproximatie, Soarele se poate considera un corp negru cu temperatura 5800 K.



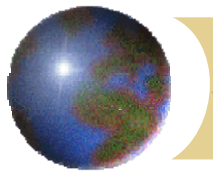
LEGEA STEFAN-BOLTZMANN

Legea Stefan-Boltzmann leaga intensitatea emisiei totale de energie a corpului negru de temperatura sa:

$$I(T) = \sigma T^4$$

unde I este energia pe unitatea de arie emisa in unitatea de timp de corpul negru, T este temperatura sa absoluta, iar σ este constanta Stefan-Boltzmann, independenta de natura substantei din care este constituit corpul negru.

Exemplu numeric: 1 cm² de corp negru radiaza la 1000 K o putere egala cu 5.7 W.

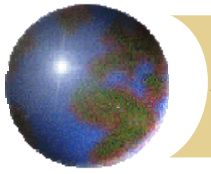


LEGEA DEPLASARII SPECTRALE

Legea deplasării spectrale a lui Wien arată că maximul spectral al radiației corpului negru se deplasează către lungimi de undă mai mici invers proporțional cu temperatura:

$$\lambda_{\text{max}} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

De exemplu, un corp negru cu temperatura de 6000 K va emite cu intensitate maximă radiația cu lungimea de undă de 500 nm.

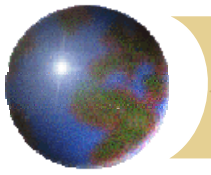


RADIATIA CORPULUI NEGRU (1)

Distributia spectrala de energie (adica *densitatea volumica de energie pe unitatea de frecventa*) este data de distributia lui Planck, obtinuta prin echivalarea sistemului format din radiatia electromagnetica si termostatul corespunzator corpului negru cu un gaz ideal de fotoni (bosoni) in echilibru cu un termostat:

$$\frac{dU}{d\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

unde h este constanta lui Planck, iar k este constanta lui Boltzmann. Trebuie retinut faptul ca U reprezinta *energie pe unitatea de volum*.



RADIATIA CORPULUI NEGRU (2)

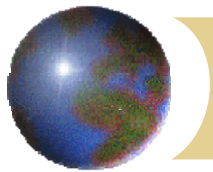
Distributia spectrala de energie se noteaza in general cu W si se exprima in functie de pulsatie ($\omega = 2\pi\nu$):

$$W(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}}$$

Pentru scopuri practice este mai util *numarul de fotoni pe unitatea de energie, emisi prin unitatea de arie in unitatea de timp*:

$$N(E) = \frac{8\pi E^2}{h^3 c^2} \left(e^{\frac{E}{kT}} - 1 \right)^{-1}$$

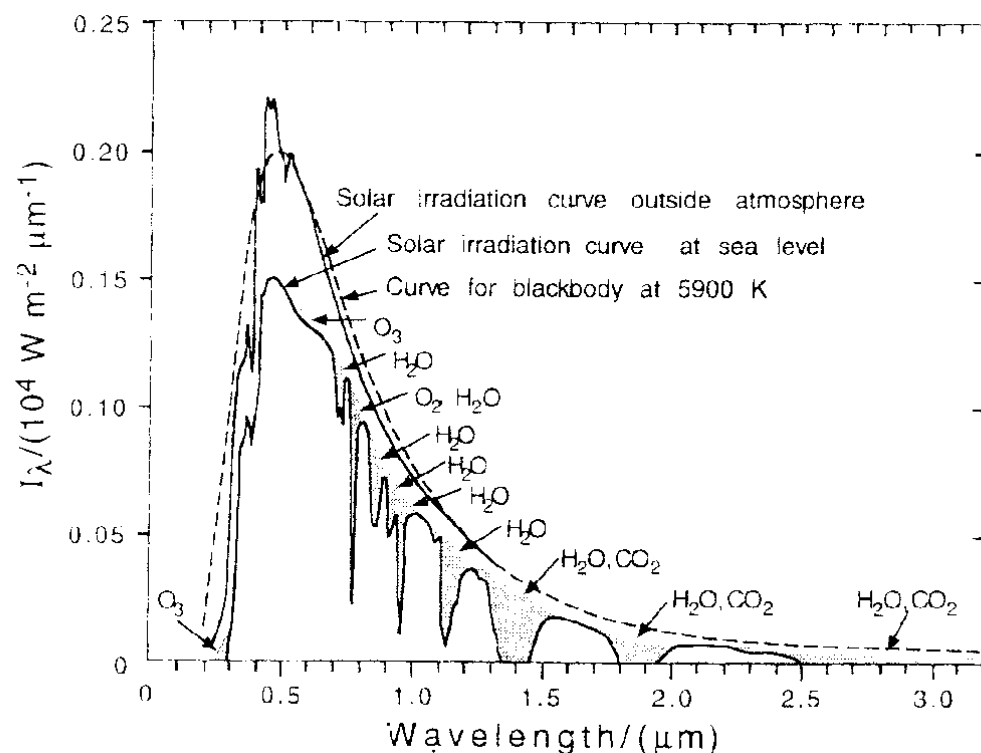
care se deduce imediat din ecuatia de stare precedenta.

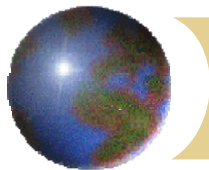


SPECTRUL SOLAR

In figura este prezentat spectrul de emisie solar masurat atat in afara atmosferei terestre cat si la suprafata Pamantului. In plus, este aratat si spectrul de emisie al corpului negru de temperatura egala cu 5900 K.

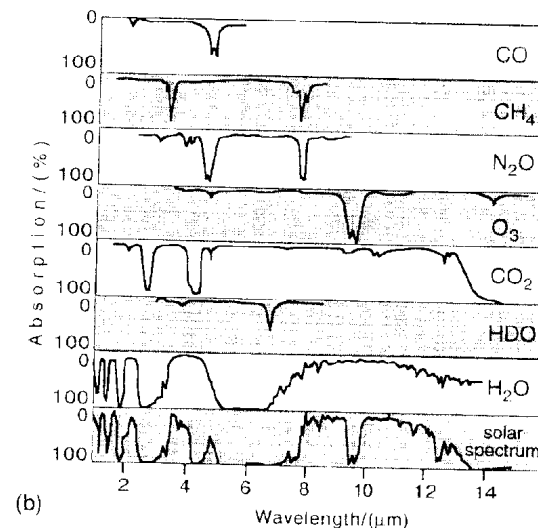
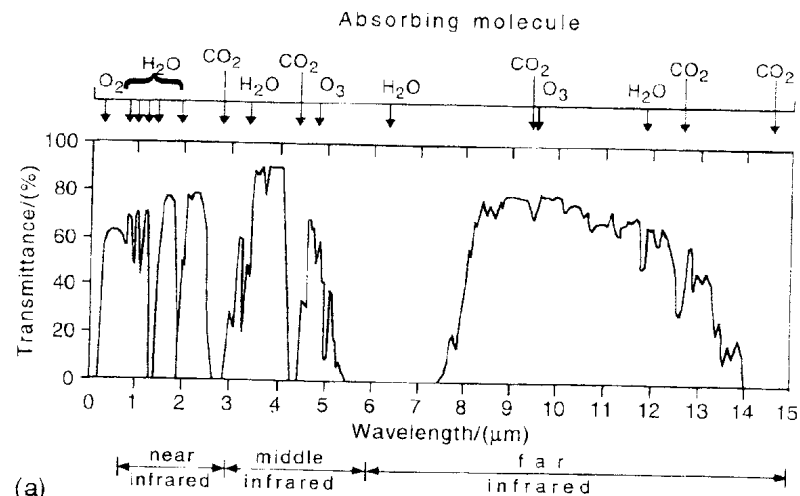
Zonele hasurate reprezinta contributiile specifice ale diverselor componente atmosferice la absobtia radiatiei solare. Notabile sunt portiunile de absorbtie a radiatiei UV din partea moleculelor de ozon (intre $0.2 \mu\text{m}$ si $0.3 \mu\text{m}$), absorbtia puternica a vaporilor de apa in infrarosul apropiat si tranzitiile in IR ale CO_2 .

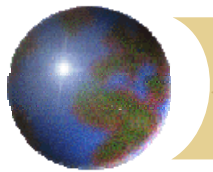




SPECTRUL DE ABSORBȚIE PE ORIZONTALA (1)

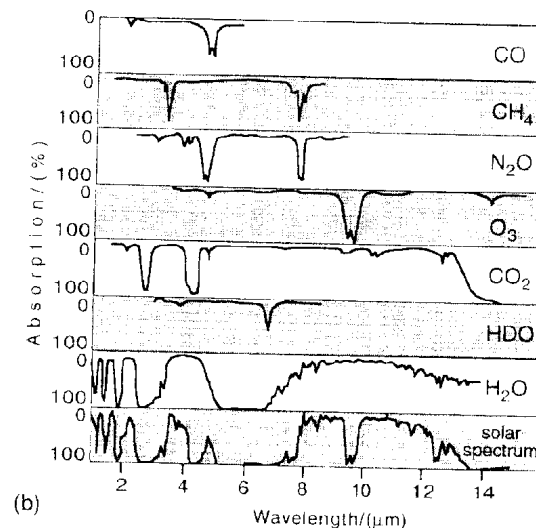
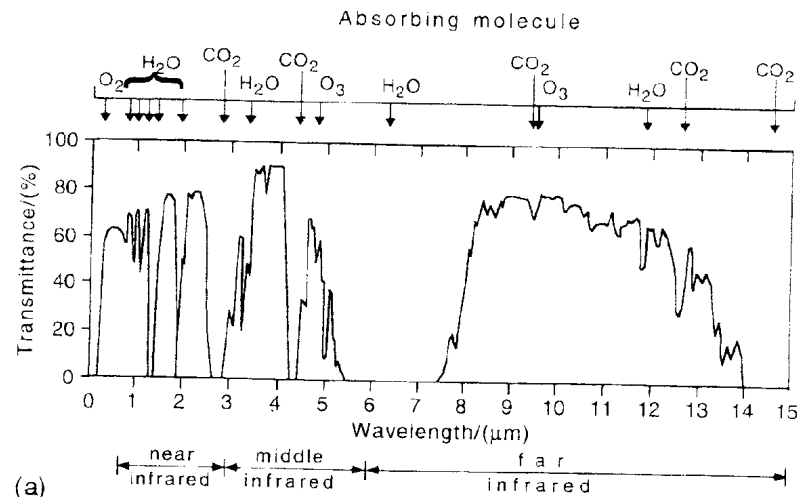
Absorbția luminii se poate analiza și pe orizontală. Astfel, figura (a) prezintă diagrama de transmisie a aerului atmosferic la nivelul mării, pe distanță orizontală de 1.8 km, echivalentă atmosferei verticale.

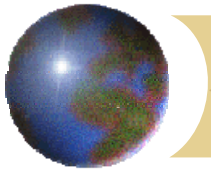




SPECTRUL DE ABSORBȚIE PE ORIZONTALĂ (2)

Se observa numeroase și importante contribuții din partea H_2O și O_2 , extinzându-se până în infraroșul interpartat, cu o 'taiere' completă a radiației IR cu $\lambda > 14 \mu\text{m}$ datorată în esență prezentei CO_2 . Acest ultim aspect este în mod clar ilustrat de figura (b), unde sunt prezentate spectrele individuale de absorbție ale unor gaze atmosferice.



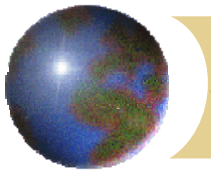


INTERACTIA LUMINII CU MATERIA

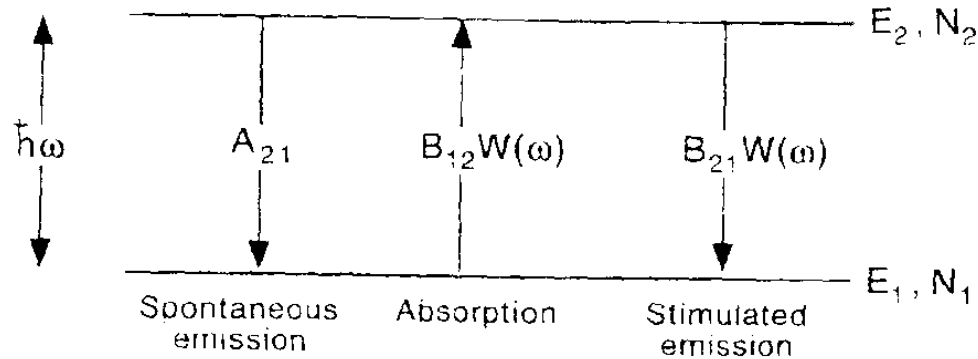
Cand radiatia luminoasa patrunde intr-un mediu ce contine o varietate de atomi/molecule, au loc numeroase procese elementare.

In primul rand, datorita interactiei dintre radiatia electromagnetica si materie, se poate produce absorbite sau emisie de energie.

Este deci important sa discutam pe scurt ecuatiile care guverneaza astfel de procese.



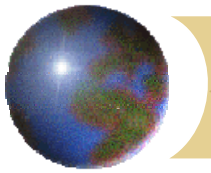
COEFICIENTII EINSTEIN



Exista relatii simple intre ratele de absorbtie si emisie (stimulata sau spontana) pentru un sistem atomic sau molecular. Aceste procese sunt ilustrate in figura.

Pentru simplitate, presupunem existenta a doar doua nivele energetice E_1 si E_2 , populate cu N_1, N_2 atomi/molecule, respectiv.

Sunt indicate trei procese posibile intre nivelele 1 si 2.



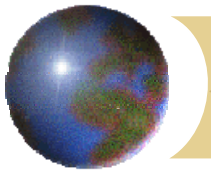
ECUATIA DE BILANT

Absorbția și emisia stimulată pot avea loc numai în prezența câmpului luminos și ratele lor se exprimă ca $B_{12}W(\omega)$ și $B_{21}W(\omega)$, respectiv, unde B_{12} este coeficientul Einstein pentru absorbție, iar B_{21} este coeficientul Einstein pentru emisia stimulată.

Definim A_{21} ca fiind coeficientul Einstein pentru emisia spontană de pe nivelul 2 pe nivelul 1, proces care poate avea loc și ‘la întuneric’.

Pentru rata de variație a populației nivelului 1 putem scrie:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} W N_1 + B_{21} W N_2 + A_{21} N_2$$



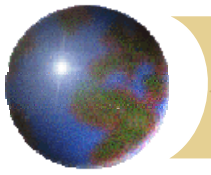
RELATII INTRE COEFICIENTII EINSTEIN (1)

Presupunand regim stationar ($dN_1/dt = 0$), rezulta imediat ca:

$$W(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12}(N_1/N_2) - B_{21}}$$

In situatia in care campul de radiatie extern este absent iar sistemul este in echilibru termodinamic la temperatura T , atunci raportul N_1/N_2 este caracterizat de distributia Boltzmann dupa energii, adica:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$$



RELATII INTRE COEFICIENTII EINSTEIN (2)

Comparand cele doua forme ale distributiei spectrale de energie

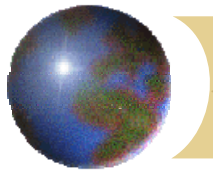
$$W(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - B_{21}}$$

rezulta urmatoarele relatii intre coeficientii Einstein:

$$B_{12} = B_{21}$$

si

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3}$$



TRANSPORT ABSORBANT

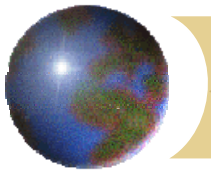
Cand un fascicol luminos trece printr-un material, energia luminoasa este modificata.

In situatii speciale (*laser*), radiatia incidenta este amplificata.

De regula domina insa absorbtia si anume atunci cand majoritatea atomilor/moleculelor sunt in starea lor fundamentala ($N_1 \gg N_2$) si cand intensitatea fascicolului luminos este mica. In aceasta situatie, in ecuatia de bilant se pot neglija termenii de emisie:

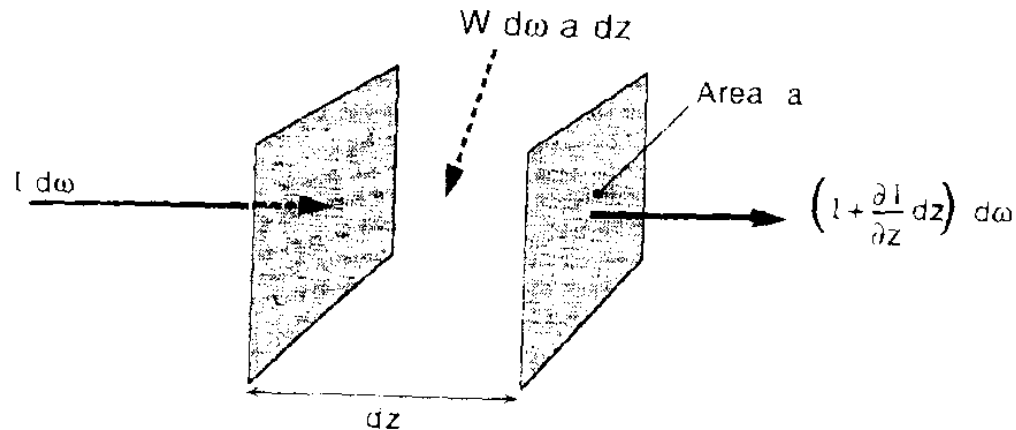
$$\frac{dN_1}{dt} \cong -B_{12} N_1 W(\omega)$$

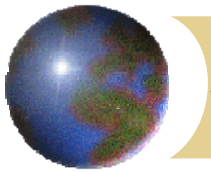
Produsul $B_{12}N_1W$ reprezinta rata cu care energia este absorbita din fascicolul luminos.



ABSORBTIA DE ENERGIE (1)

Produsul $B_{12}N_1W$ reprezinta rata de excitare a atomilor/moleculelor aflate pe nivelul fundamental. Aceasta rata poate fi pusa in legatura cu rata cu care energia este absorbita din fascicolul luminos. Sa presupunem ca fascicolul se propaga in directia axei z . Cum fascicolul este atenuat, energia lui va fi o functie de z . Sa consideram acum o mica felie, de grosime dz si arie a . Cantitatea de energie a fascicolului in aceasta felie, in intervalul de frecventa dintre ω si $\omega+d\omega$ este dat de $W d\omega a dz$.





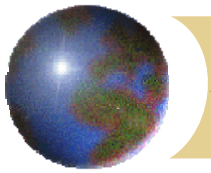
ABSORBTIA DE ENERGIE (2)

Daca $a \, dz/V$ reprezinta fractia de atomi/molecule aflate in felia respectiva, V fiind volumul probei, atunci rata de variatie a energiei fascicolului in felie este:

$$\frac{\partial W}{\partial t} d\omega a \, dz = \hbar \omega \frac{dN_1}{dt} \frac{a \, dz}{V} F(\omega) d\omega$$

unde s-a presupus ca nu toti atomii absorb exact la frecventa ω , ci ca exista o anumita raspandire statistica a frecventelor de absorbtie a sistemelor atomice/moleculare. In acest scop, s-a introdus functia de distributie dupa frecvente, $F(\omega)$, care respecta conditia de normare

$$\int F(\omega) d\omega = 1$$



ABSORBTIA DE ENERGIE (3)

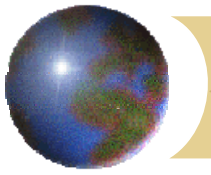
Inlocuind in ecuatia de bilant absorbant, rezulta imediat:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -N_1 F(\omega) B_{12} W \frac{\hbar \omega}{V}$$

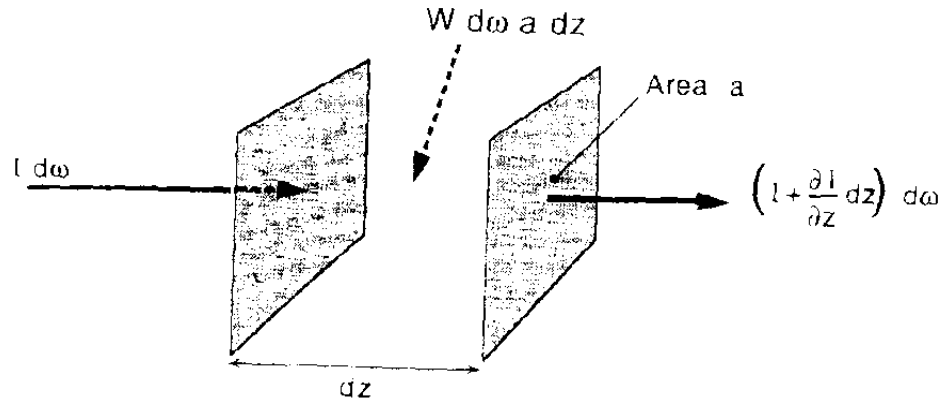
Pentru a obtine legea Lambert-Beer, scriem aceasta relatie in termenii intensitatii luminoase

$$I = c n W$$

unde c este viteza luminii in vid, iar n este indicele de refractie al mediului respectiv.

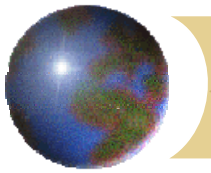


ABSORBTIA DE ENERGIE (4)



Se observa din figura ca rata de descrestere a energiei fascicolului este egala cu diferenta dintre energia care intra si cea care iese din felie, adica

$$-\partial W / \partial t = -\partial I / \partial z$$



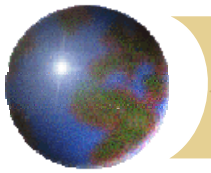
LEGEA LAMBERT-BEER (1)

Inlocuind in relatia de variatie a energiei, obtinem:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = - \frac{B_{12} N_1 \hbar \omega F(\omega)}{V n c} I$$

Solutia este imediata si reprezinta legea Lambert-Beer (numita cateodata doar legea Beer):

$$I(z) = I(0) e^{-Kz}$$



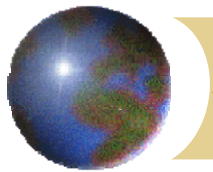
LEGEA LAMBERT-BEER (2)

unde K este coeficientul de absorbție dat de:

$$K = \frac{B_{12} N_1 \hbar \omega F(\omega)}{V n c}$$

B_{12} poate fi considerat independent de frecvența ω pe intervale spectrale nu prea largi. Din relația de normare a distribuției $F(\omega)$ se poate scrie imediat ca:

$$B_{12} = \frac{V c n}{N_1 \hbar} \int_{band} \frac{K}{\omega} d\omega$$



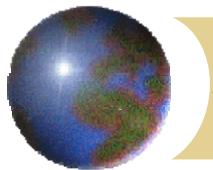
LEGEA LAMBERT-BEER (3)

Astfel, printr-o simpla integrare a unui coeficient de absorbtie masurabil, pe banda de absorbtie, se obtine coeficientul Einstein pentru absorbtie (si deci si ceilalti coeficienti).

In practica se obisnuieste sa se exprime atenuarea intensitatii unui fascicul la trecerea prin material pe o distanta l sub urmatoarea forma:

$$I(l) = I(0) \times 10^{-OD}$$

Precizari: Legea Lambert-Beer a fost descoperita in 1729 de Pierre Bouguer (*Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumiere*, Claude Jombert, Paris, 1729). Este impropriu atribuita lui Johann Heinrich Lambert, care doar citeaza rezultatele lui Bouguer, in 1870. In 1852, August Beer a extins legea absorbtiei exponentiale prin includerea concentratiei solutiilor in coeficientul de absorbtie.



ADANCIMEA DE PATRUNDERE OPTICA (OD)

Adancimea de patrundere optica OD (“optical depth”, sau “optical density”), notata uneori cu τ , este definita ca:

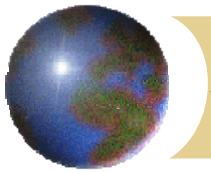
$$OD \equiv \tau = \varepsilon l C$$

unde

ε este *coeficientul de extinctie* (exprimat de obicei in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$),

l este *lungimea parcursa* (sau *adancimea de patrundere geometrica*, exprimata de obicei in cm),

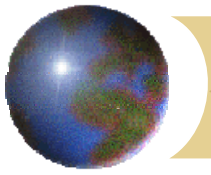
C este *concentratia probei* (de obicei exprimata in mol dm^{-3}).



EXEMPLU

Clorofila *a* dintr-o frunza are la maximul sau de absorbtie de 680 nm un coeficient de extinctie de $10^5 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Concentratia clorofilei intr-o frunza este de aproximativ $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, iar parcursul luminos in frunza este cam de 0.02 cm. Astfel, OD pentru o singura frunza la 680 nm este $\text{OD} = 2$, ceea ce inseamna ca intensitatea luminoasa la 680 nm se reduce de 100 ori la trecerea printr-o frunza.

In consecinta, sub coroana exterioara a unui copac nu poate fi detectata practic lumina rosie provenita de la Soare.



APLICAREA LEGII BEER IN ATMOSFERA

In atmosfera, OD este de regula contributia aditiva a mai multor componente si tipuri de interactie a luminii cu acestia:

$$\tau = \tau_a + \tau_g + \tau_{NO_2} + \tau_w + \tau_{O_3} + \tau_r$$

unde:

***a* se refera la aerosoli (care *absorb* si *imprastie* lumina);**

***g* reprezinta gaze amestecate uniform (mai ales CO₂ si O₂, in absorbtie);**

NO₂ este datorat poluarii urbane (*absorbant*);

***w* reprezinta *absorbtia* vaporilor de apa;**

O₃ reprezinta absorbtia ozonului;

***r* este *imprastierea Rayleigh* (elastica) pe oxigen molecular si pe azot (responsabila pentru culoarea albastra a cerului).**