

Quando si fanno le misure di diagnostica ottica la cosa importante da fare, prima di effettuare le misurazioni, è capire quale è il modello di interpretazione dei dati che si adotta. Allora sono necessarie delle conoscenze pregresse e delle assunzioni preliminari al fine di costruire tale modello di interpretazione.

Innanzitutto facciamo la distinzione tra “scattering elastico” e “scattering anelastico”. Con il termine scattering si indica la diffusione della luce.

Un processo di diffusione della luce è molto simile ad un urto elastico. Nello scattering la lunghezza d'onda è legata all'energia mediante una relazione di questo tipo:  $E = h\lambda$

Nello “scattering elastico” si ha:

$$\lambda_o = \lambda_i$$

In tal caso la lunghezza d'onda della radiazione incidente è la stessa della lunghezza d'onda della radiazione riemessa.

E' opportuno introdurre il parametro adimensionale di taglia  $\alpha$ , che è una misura della dimensione caratteristica dell'oggetto che stiamo considerando riguardo alla dimensione della lunghezza d'onda:

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

In pratica se noi abbiamo una radiazione con una grande lunghezza d'onda ed un oggetto, la cui dimensione caratteristica è particolarmente piccola, la nostra radiazione vedrà l'oggetto come un oggetto non distinto (black box), perché esso rientra nelle sue dimensioni e non vediamo perché è al di sotto della sua capacità di risolverlo.

Nel caso in cui l'oggetto è molto più grande della lunghezza d'onda, allora tale radiazione è come se potesse misurare l'oggetto in più punti e quindi può essere più specifica nell'individuare.

Nel caso dello scattering elastico è possibile individuare due categorie in base alle dimensioni degli elementi diffondenti:

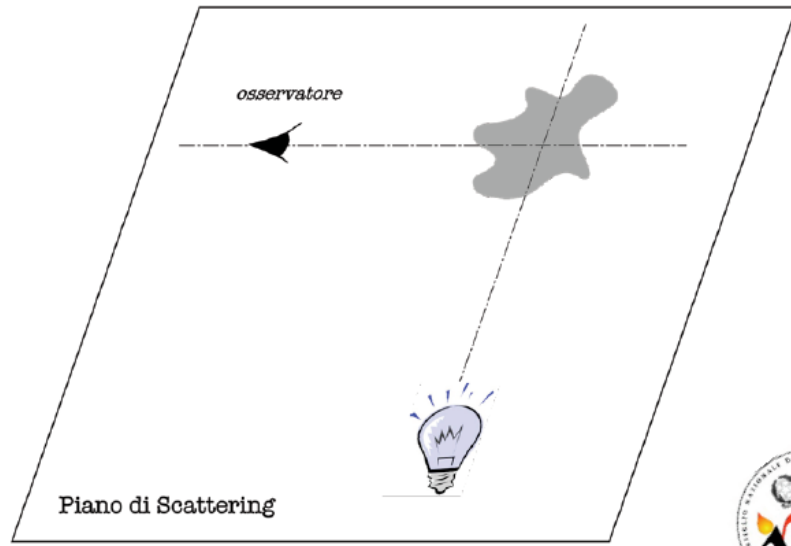
1.  $\alpha \ll 1$  ed in tal caso abbiamo lo scattering di Rayleigh
2.  $\alpha \sim 1$  ed in tal caso abbiamo lo scattering di Mie

Lo scattering di Rayleigh è un caso limite dello scattering di Mie, però lo scattering di Rayleigh è stato fatto storicamente prima di quello di Mie.

Nel caso di scattering da molecole, poiché la luce è visibile da 400 a 700 nm e la dimensione delle molecole è dell'ordine dell'Angostrom, ci troviamo in tal caso sempre nello scattering di Rayleigh. Ecco perché di solito si dice che lo scattering di Rayleigh è caratteristico delle molecole.

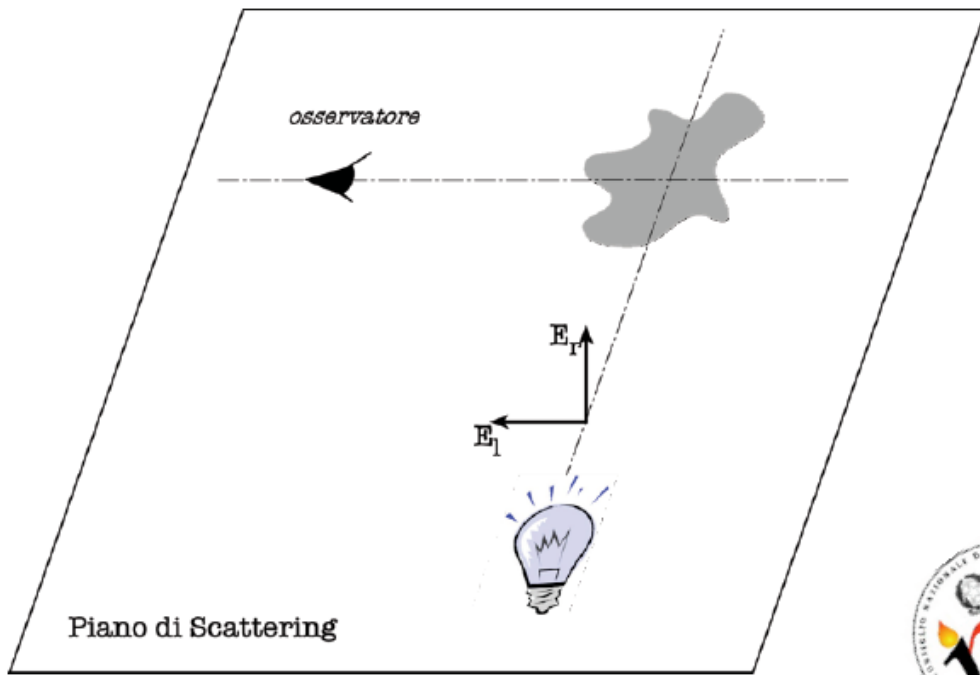
Quando si hanno gocce microniche o di dimensioni maggiori bisogna considerare la teoria completa di Mie, che è abbastanza complicata dal punto di vista matematico.

Adesso vediamo cosa è il **piano di scattering**. Abbiamo l'asse della luce che illumina e l'asse di raccolta; l'intersezione tra questi due assi si definisce piano di scattering.



Il concetto di polarizzazione è associato ad un'onda elettromagnetica. Un fascio di luce che avanza può essere considerato dalla sovrapposizione di molte onde piane ovvero di componenti a frequenze, a fasi differenti. In un'onda piana i campi elettrici e magnetici variano soltanto in questo piano e si propagano secondo la legge sinusoidale lungo l'asse di propagazione, però in tale piano oscillano in qualche modo. Per convenzione possiamo dire che qualsiasi sia la direzione del campo elettrico (il campo magnetico è sempre ortogonale a quello elettrico per cui non ci interessa), il vettore campo elettrico si può vedere sempre dato dalla composizione di due componenti:

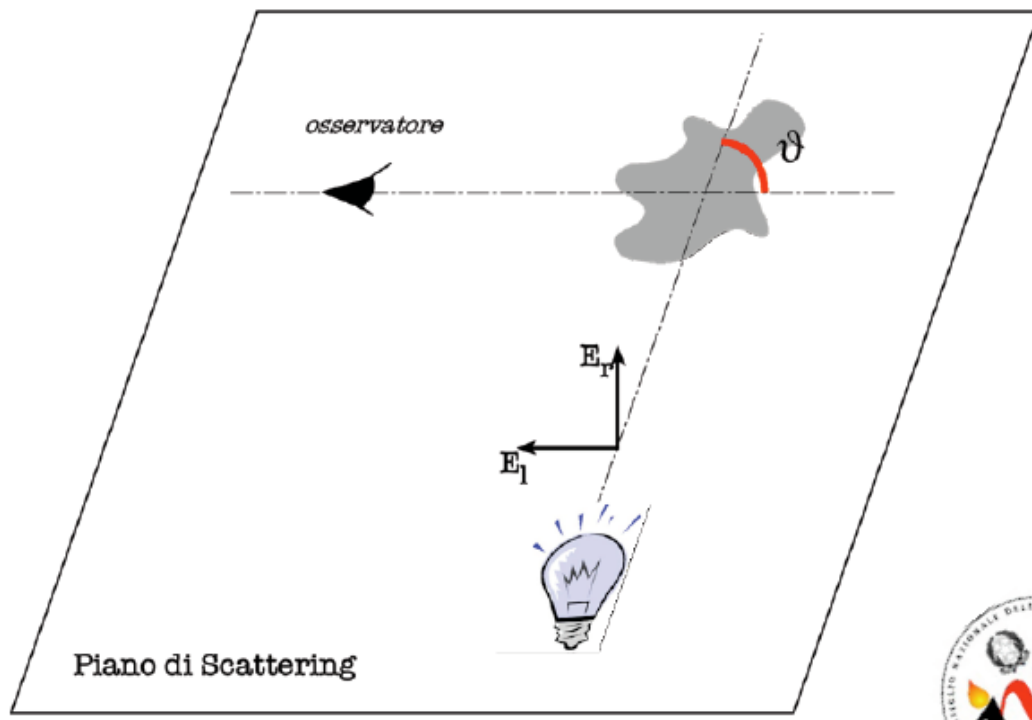
1. una componente nel piano di scattering indicata con  $E_l$  e questo sta ad indicare che si tratta della componente parallela
2. l'altra componente è quella perpendicolare ed è indicata con  $E_r$



Un fascio di luce ha generalmente polarizzazione qualsiasi che ruota. Ci sono dei casi particolari in cui tale polarizzazione (come nel caso dei fasci laser) può essere fissa; cioè esiste una direzione fissa per il campo elettrico. In tale caso il campo elettrico è orientato in qualche modo e sarà individuato dalle sue due componenti che si chiamano componenti di polarizzazione orizzontale e verticale.

Normalmente la luce solare è non polarizzata, per cui le due componenti quella orizzontale e verticale sono uguali tra loro (in tal caso si dice polarizzata circolarmente). Se le due componenti sono diverse avremo la polarizzazione ellittica.

Infine abbiamo l'angolo di scattering: esso è l'angolo formato tra il raggio incidente e l'asse di raccolta misurato a partire dal proseguimento del raggio incidente.



Supponiamo di avere un fascio di luce incidente, per cui abbiamo le due componenti  $I_{r0}$  ed  $I_{p0}$ . Data una particella di raggio  $r$ , con indice di rifrazione  $n$ , se con  $\lambda$  indichiamo la lunghezza d'onda e con  $d$  la distanza dell'osservatore dall'elemento "scatterante", l'intensità raccolta di luce è data dalle seguenti espressioni:

$$I_r = I_{r0} \frac{16\pi^4 r^6 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2}{d^2}$$

*inseiree fprmla*

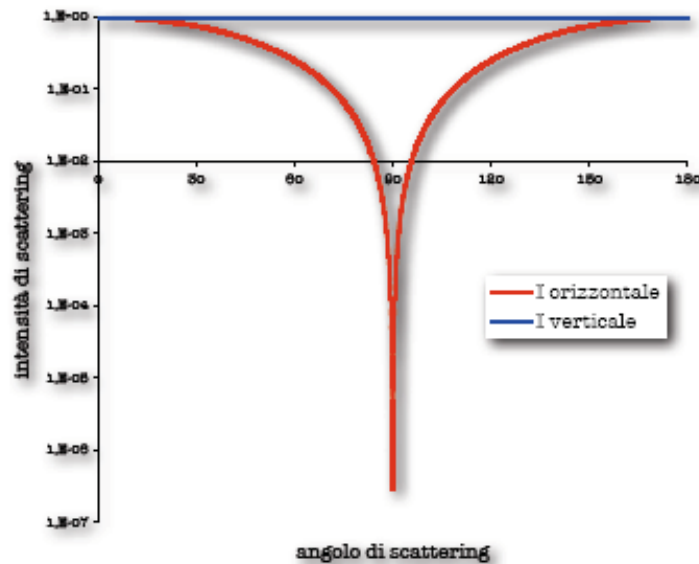
Dalle relazioni precedenti è importante osservare che l'intensità di scattering è proporzionale a  $r^6$  e  $\lambda^{-4}$ . Poi è importante osservare che la parte parallela è uguale alla parte perpendicolare per  $\cos^2 \theta$ .

Il fatto che l'intensità di scattering dipende così fortemente dal raggio, vuol dire che quando andiamo su particelle molto piccole i segnali di scattering diminuiscono molto rapidamente. Questo comporta che se abbiamo necessità di usare un gas con  $r$  molto piccolo ed abbiamo qualche particella micronica nel volume di misura molto probabilmente quella particella (nn si sente)

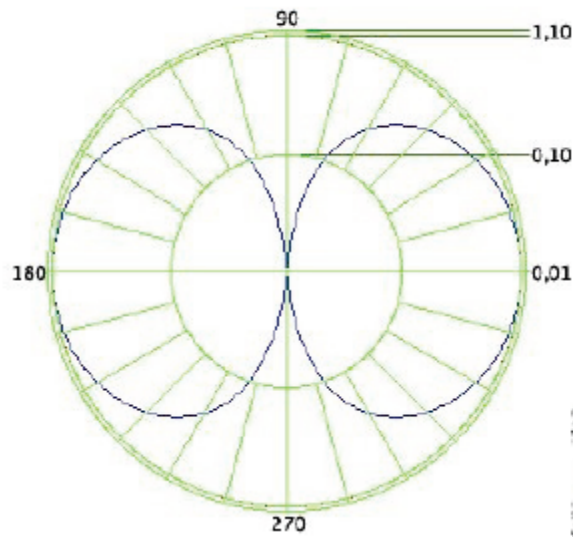
Poi che significa che l'intensità dipende da  $\lambda^{-4}$ ? Significa che se sono nel regime di Rayleigh, le lunghezze d'onda più piccole saranno diffuse con intensità maggiore rispetto alle lunghezze d'onda più grandi; le particelle grandi diffonderanno la luce più facilmente di particelle piccole. Se dobbiamo studiare particelle piccole, è vantaggioso andare a lavorare con lunghezze d'onda

piccole; in pratica lo scattering di Rayleigh dalle molecole lo facciamo verso l'ultravioletto e non nell'infrarosso.

Ritornando alle due componenti, legate tra di loro dal  $\cos^2 \theta$ , la  $I_r$  è praticamente costante per ogni angolo di scattering, invece la componente orizzontale ha un minimo in corrispondenza di  $90^\circ$ . Nel diagramma viene riportata una scala logaritmica.



Molto spesso lo stesso concetto viene presentato mediante dei diagrammi polari.



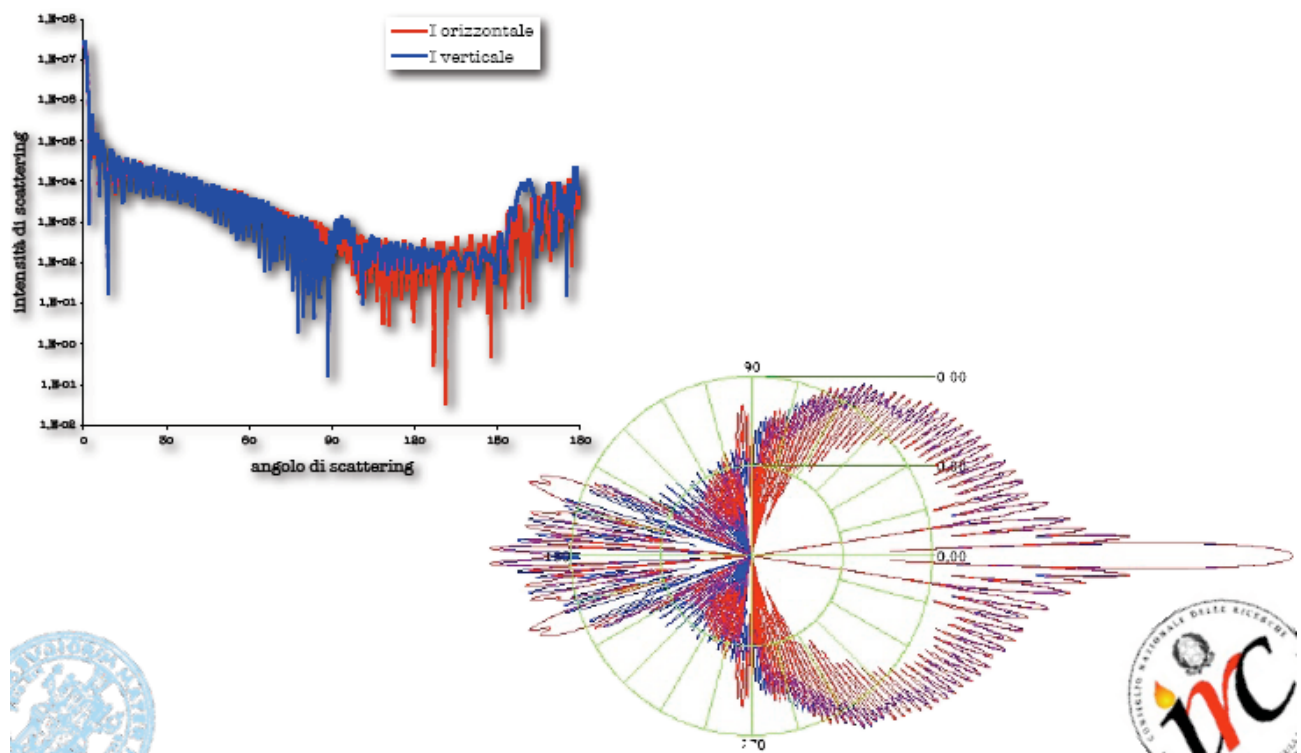
In genere le misure di scattering di Rayleigh si effettuano a  $90^\circ$  per questo motivo: idealmente abbiamo detto che la misura viene effettuata nel punto di intersezione tra la radiazione incidente ed il sistema di raccolta; nella realtà (come si vede nell'immagine) non si tratta di linee ma di tubicini che si intersecano ed il volume di misura è dato dall'intersezione dei due tubicini. Se andiamo ad intersecare ad un angolo che non è  $90^\circ$ , l'intersezione è maggiore (area in verde). Allora la misurazione viene effettuata spesso a  $90^\circ$ , perché in tal caso la risoluzione è maggiore.

Un'altra cosa positiva che si ha a  $90^\circ$  è che per quanto ci possa essere nella radiazione incidente una componente polarizzata orizzontalmente, nella radiazione riflessa non la teniamo; ciò può avere dei vantaggi perché ci permette di rilevare (mediante un sistema che vede solo la radiazione  $E_r$ ) solo la radiazione  $E_r$  e non gli altri segnali spuri come la luce ambientale.

Nel caso generale, quando ci sono particelle più grandi, e questo è il caso che si ha quando si fanno diagnostiche di gocce di combustibile, gli andamenti sono molto più complessi. In questo caso la formulazione analitica ha la forma di una serie di funzioni trascendenti. L'intensità orizzontale è asintoticamente proporzionale ad  $r$ , mentre quella verticale è proporzionale ad  $r^2$ . Se facciamo il rapporto tra queste due componenti si ottiene  $\gamma$  che è detto rapporto di polarizzazione:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{E_r}{E_l} \sim \frac{r^2}{r} \sim \frac{1}{r}$$

Per mostrare come tutta la situazione diventa molto più complicata nel caso dello scattering di Mie, viene riportato in seguito il caso di una particella con  $\alpha \sim 100$ , che presenta in tutto il campo angolare una centinaia di oscillazioni alquanto complesse:



Tutto questo per dire che la situazione può diventare anche abbastanza complicata anche perché negli spray possiamo trovare gocce con  $\alpha$  ancora più grandi, per cui ci dobbiamo aspettare un numero di oscillazioni ancora maggiore.

### Scattering anelastico

Lo scattering anelastico è un po' più complicato; in genere per avere lo scattering anelastico bisogna avere un processo di assorbimento e di rilascio di un fotone: viene assorbito un fotone ad

una certa lunghezza d'onda, poi succede qualcosa, ed infine viene emesso un fotone ad un'altra lunghezza d'onda con uno scambio di energia. I più tipici esempi di scattering anelastico sono:

1. Fluorescenza
2. Emissione Raman

Quando si ha l'interazione del fotone con la molecola si ha una modifica della struttura energetica della molecola. Poiché la struttura energetica della molecola non è particolarmente semplice, tutta la trattazione diventa alquanto complessa. Noi per alleggerire la trattazione faremo riferimento sempre a molecole biatomiche; nel caso di molecole poliatomiche diventa tutto più complicato perché ci sono delle interazioni maggiori.

In prima approssimazione, facendo riferimento alla struttura energetica di una molecola, possiamo dire che tre sono i principali contributi alla energia interna di una molecola:

1. Energia elettronica
2. Energia vibrazionale
3. Energia rotazionale

Noi sappiamo che l'energia interna delle molecole è quantizzata, ciò vuol dire che i valori possibili dell'energia interna delle molecole può assumere un numero discreto di valori che differiscono tutti della costante di Planck. Per ognuna delle tre classi di energia esiste un numero finito di livelli di energia ammessi (detti livelli energetici), dalla combinazione dei quali si ha la definizione dello stato energetico generale della molecola.

Per un insieme di molecole (ensemble) è possibile definire uno stato energetico medio con una energia media che è rappresentativo della temperatura dell'ensemble.

Adesso analizziamo gli stati energetici rotazionali. Le molecole possono ruotare solo a certe precise frequenze che sono individuate mediante un numero quantico rotazionale che si indica in genere con  $J$ . L'energia del generico livello  $J$ -esimo è data da una relazione di questo tipo:

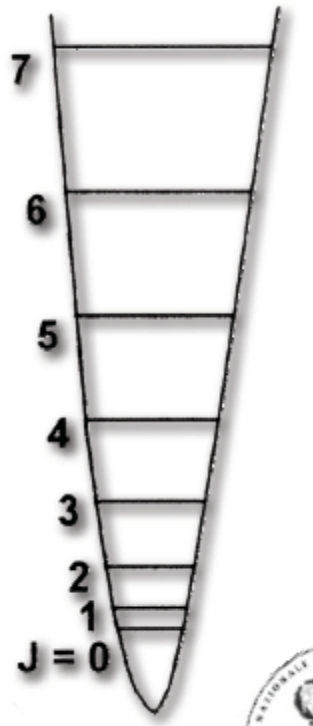
$$E_r = hcBJ(J + 1)$$

Dove:

$h$  = costante di Planck

$c$  = velocità della luce

$B$  = costante rotazionale



In corrispondenza dei vari numeri quantici abbiamo dei vari livelli possibili, che sono gli unici livelli che la molecola può assumere per quanto riguarda i moti rotazionali. Il grafico sotto riportato man mano tende ad allargarsi perché il tratto orizzontale è una rappresentazione della distanza tra le molecole che ruotando aumenta. Questo comporta che l'energia non è esattamente quella, perché  $B$ , che rappresenta un fattore correttivo, varia.

### Stati energetici vibrazionali.

Oltre a ruotare rigidamente, in una molecola biatomica il moto di un atomo rispetto all'altro avviene secondo precisi modi vibrazionali. Le vibrazioni sono anch'esse quantizzate ed in tal caso i livelli sono individuati dal numero quantico vibrazionale  $v$ .

L'energia di ogni livello vibrazionale è:

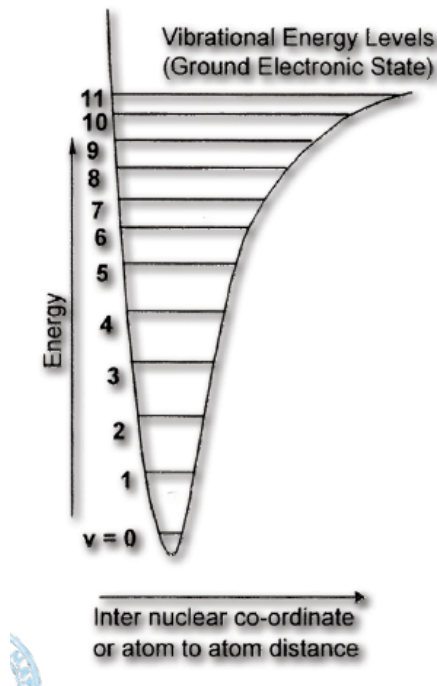
$$E_v = h\omega_v \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Dove:

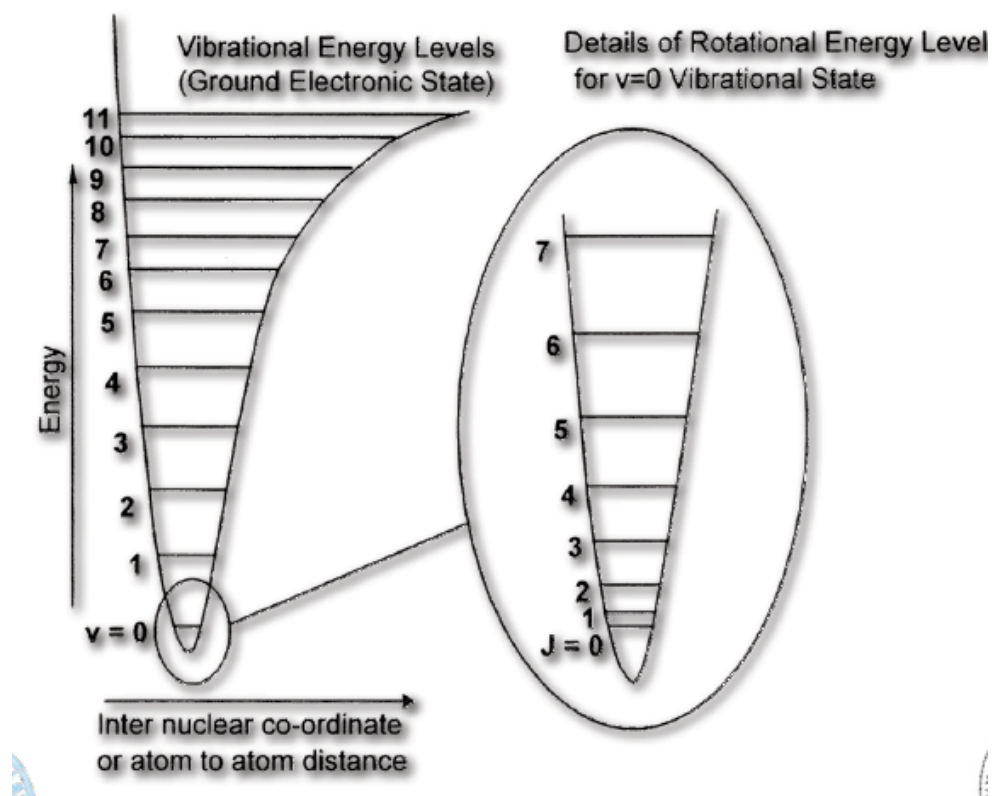
$h$  = costante di Planck

$\omega_v$  = frequenza di quello stato vibrazionale

Questo dà luogo ad una scala di livelli vibrazionali; sull'asse delle ascisse viene riportata sempre la distanza tra gli atomi.



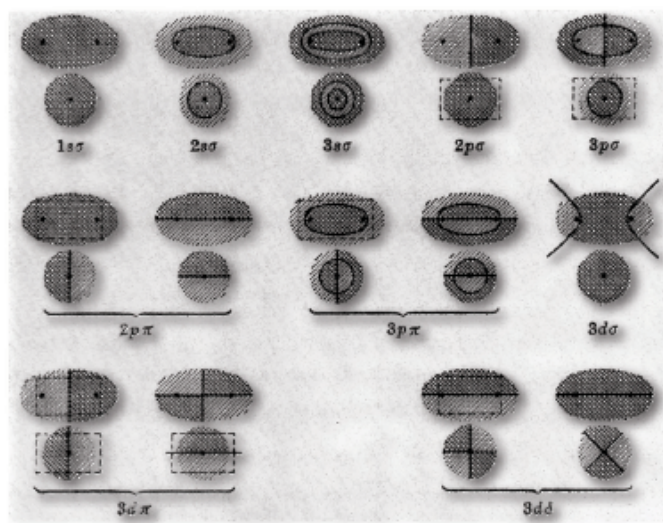
Per ogni livello vibrazionale abbiamo una sua struttura rotazionale.



Allora le molecole ruotano e vibrano simultaneamente; per cui l'accoppiamento tra questi due moti provoca un cambio nella costante rotazionale che viene a dipendere dal numero quantico vibrazionale. Ciò provoca una deformazione dei livelli rotazionali in dipendenza dello stato rotazionale del sistema. Per cui la situazione si complica sempre di più.

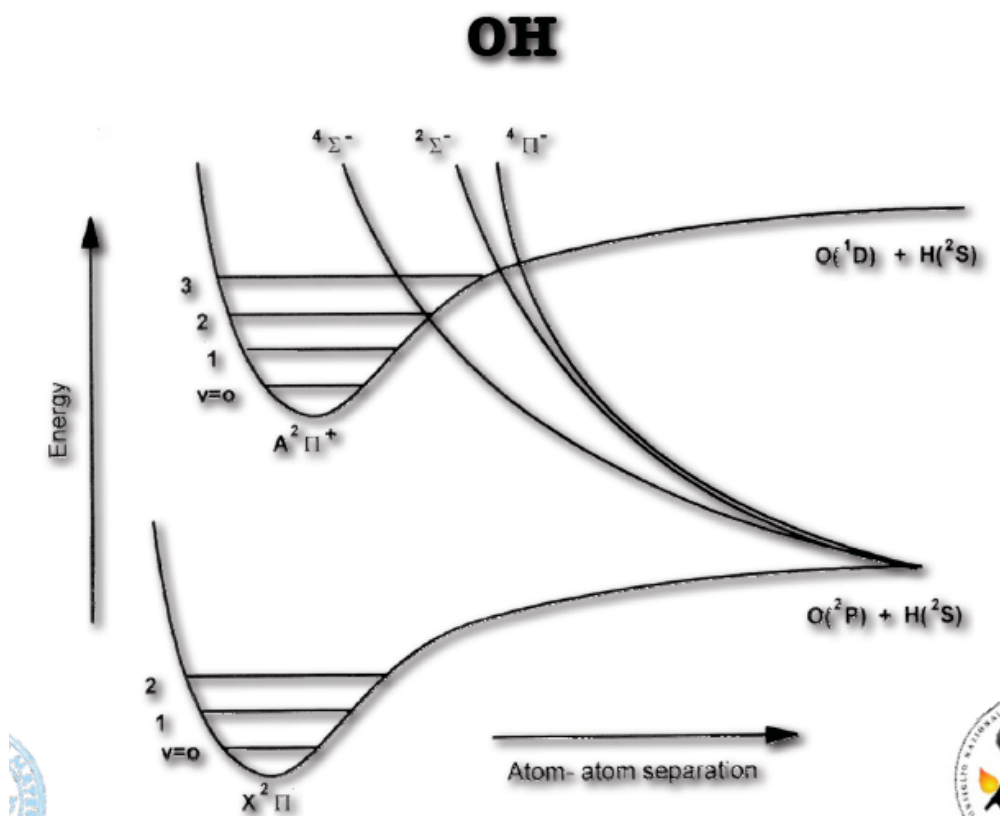
### Stati energetici elettronici

La ripartizione degli elettroni nei vari orbitali (s, p, d etc.) è anch'essa quantizzata.



La configurazione energetica elettronica è legata agli orbitali in cui si trovano gli elettroni. La struttura dei livelli energetici non è, in questo caso una semplice scala di livelli ma, come noto, (tranne che in molecole molto semplici) è estremamente articolata. Ai due numeri quantici rotazionali e vibrazionali si aggiungono anche indicatori del livello energetico, dello stato di spin e della simmetria.

Una molecola di grande interesse per la combustione è la molecola di OH, che è un radicale, la cui situazione è riportata nell'immagine che segue.



Concludendo, possiamo dire che i possibili stati energetici, elettronico, rotazionale e vibrazionale, di una molecola danno luogo ad un complesso sistema di livelli energetici, comunque discreto e quantizzato, *tipico della specifica molecola*.

Un altro punto importante per la diagnostica ottica è che le transizioni da un livello ad un altro corrispondono a fenomeni di emissione (o assorbimento) di fotoni alle lunghezze d'onda corrispondenti al salto di energia tra i due livelli tra i quali ha luogo la transizione. Però non tutte le transizioni sono ammesse. Esistono delle cosiddette “*regole di selezione*” che individuano i salti energetici realmente possibili tra tutti quelli teoricamente individuabili. Sono possibili solo transizioni tra livelli vibrazionali per i quali:

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Per i livelli rotazionali:

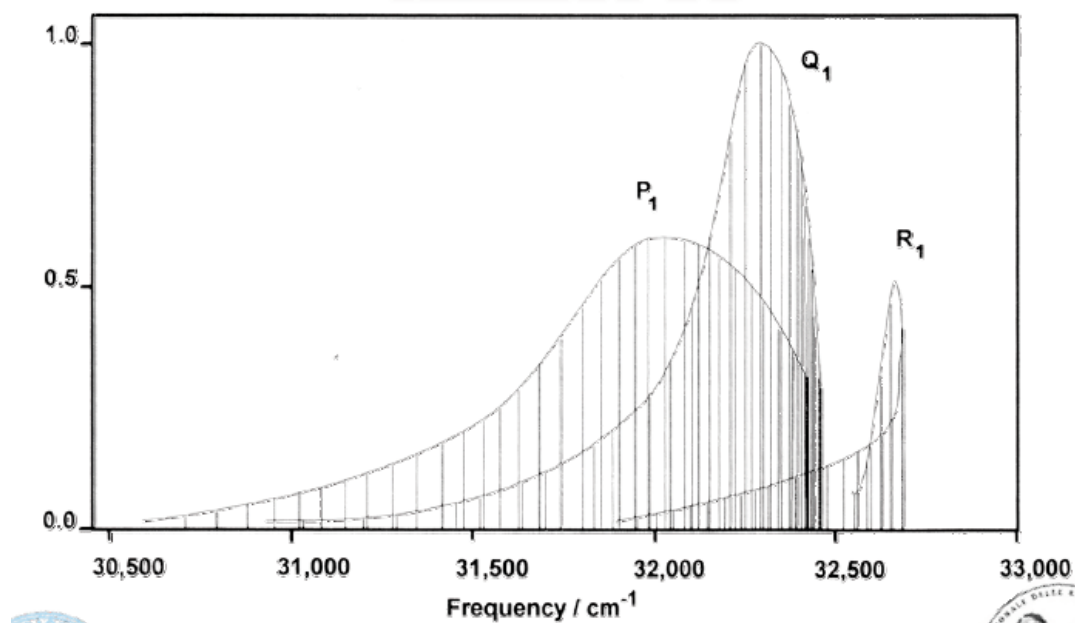
$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

In corrispondenza di ognuno dei possibili salti di livello elettronico le regole di selezione determinano l'apparire di diverse bande di possibili emissioni (assorbimenti) in dipendenza dei salti rotazionali ammessi. Per ogni banda rotazionale si ha poi un insieme di transizioni vibrazionali determinate dalle relative regole di selezione.

Schematicamente si individuano bande O, P, Q, R, S in corrispondenza di variazioni di J pari a -2, -1, 0, +1, +2, rispettivamente.

Per la fluorescenza le bande di interesse sono P, Q ed R.

Struttura rotazionale dell'OH nella banda (0,0) per la transizione  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$



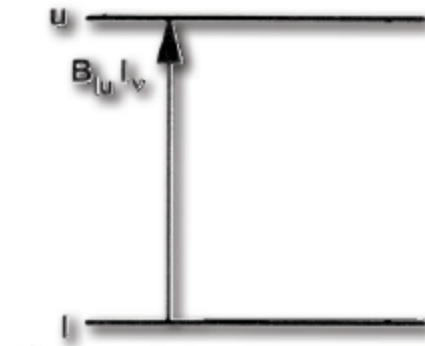
Teoricamente noi abbiamo una banda rotazionale con uno spettro vibrazionale. Nella realtà le righe spettrali non sono così nette a causa del loro allargamento dovuto a:

1. Risoluzione finita del sistema di misura;
2. Effetto della pressione;
3. Effetto doppler (causato dal moto delle molecole)

Tali effetti possono allargare anche significativamente le linee spettrali rendendo difficile la discriminazione tra di esse.

Adesso parliamo della Fluorescenza indotta da laser, nota maggiormente come (LIFT = Laser Induced Fluorescence Transient), negli ultimi anni si sta usando sempre di più la PLIFT = Planar Laser Induced Fluorescence Transient, in cui invece di illuminare con un fascetto si illumina con una lamina, ma il sistema di misura alla fine è lo stesso.

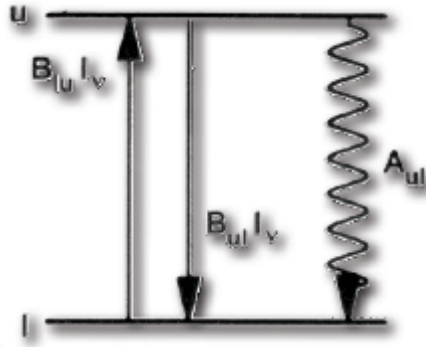
Attraverso una eccitazione, realizzata con un fascio laser ad una opportuna lunghezza d'onda, è possibile determinare uno spostamento della popolazione di elettroni in un livello relativo allo stato di equilibrio verso un (o più) livello superiore.



Nella figura precedente abbiamo due stati:

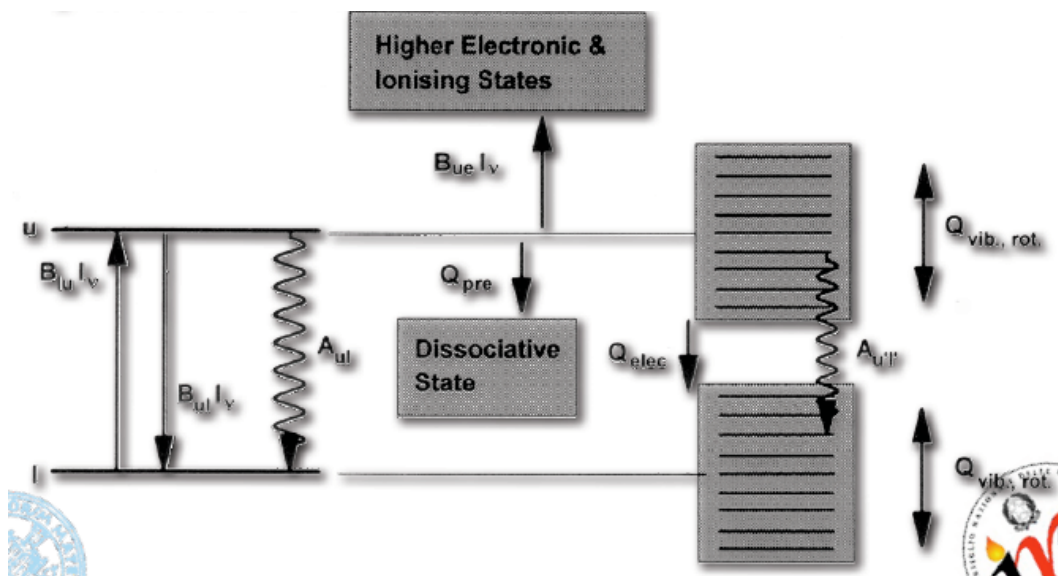
1. Uno stato inferiore l (lower)
2. Uno stato superiore u (upper)

Eccitiamo con una radiazione opportuna e l'elettrone passa dallo stato l allo stato u. Quanti elettroni passeranno allo stato superiore? Non tutti perché tale processo non ha efficienza unitaria; esiste un numero per quantificare questo effetto  $B_{lu}$ , esso è detto coefficiente di Einstein per l'emissione stimolata dal livello l al livello u;  $I_{\nu}$  invece rappresenta la radiazione incidente. Arrivato allo stato superiore, l'elettrone, siccome è fuori equilibrio rispetto alla temperatura del sistema esso tende a decadere con una certa probabilità. La cosa più semplice che può accadere è che l'elettrone decada per emissione stimolata



In tal caso il coefficiente di Einstein viene indicato con  $B_{ul}$  ed in tal caso si parla di emissione stimolata isofrequenziale o isoenergetica ed è la maniera più logica perché i due coefficienti sono molto simili.

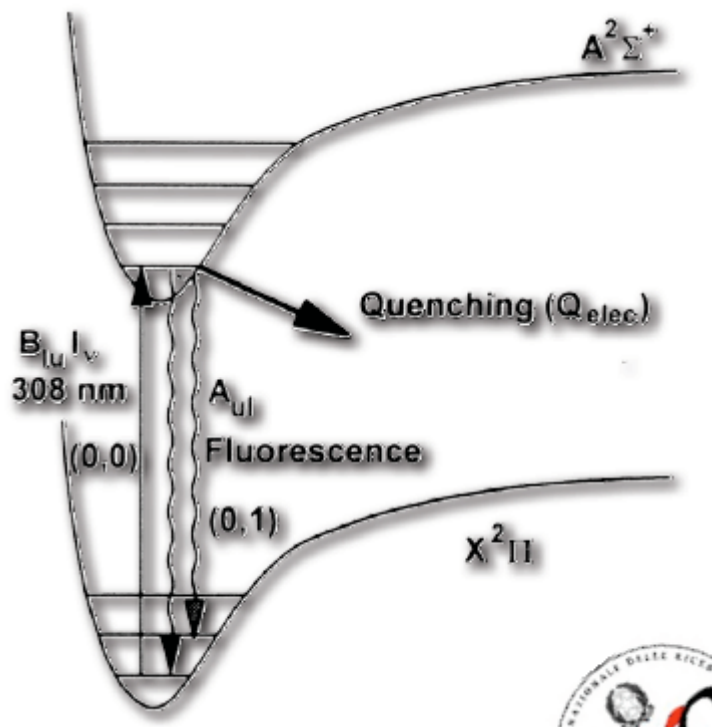
Poi abbiamo un'altra possibilità che è rappresentata dalla emissione spontanea ed in tal caso entrano in gioco i coefficienti  $A$  che regolano l'emissione spontanea. In tal caso vuol dire che una parte della radiazione viene emessa, non perché stimolata, ma perché viene emessa spontaneamente. Nella realtà il quadro complessivo è molto più complicato.



Esistono tutta una serie di altri effetti che possono essere di interesse per la fluorescenza. La fluorescenza è quella che noi abbiamo indicato come  $A_{u'l'}$ . Supponiamo di avere un elettrone ad un certo stato e supponiamo che tale stato corrisponde ad una struttura di un reticolo stazionario. Immaginiamo che l'elettrone all'interno di tale struttura si riposizioni, scenda un po' di livello; poi viene riemesso spontaneamente tramite il coefficiente  $A$  e scende ad un livello che non è necessariamente il livello di partenza, ma potrebbe anche essere un livello eccitato. Tale transizione la chiamiamo fluorescenza ed ha dei tempi caratteristici rispetto alla radiazione laser dell'ordine di  $10^{-9}$  s. Se la fluorescenza fosse coincidente con la luce laser, ci sta la luce del laser per cui noi non vediamo nient'altro. Il problema che si ha è quello del "quenching", questo vuol dire che l'elettrone che si trova allo stato eccitato potrebbe subire decadimento ad uno stato inferiore non radiativo.

Se esageriamo un po' con l'energia del laser, possiamo avere due effetti:

1. Provochiamo la ionizzazione perché l'elettrone sale talmente in alto che ad un certo punto se ne va
2. Possiamo addirittura portarci nella condizione di dissociazione



Tutti questi meccanismi (quenching, ionizzazione e dissociazione) tendono a mascherare il segnale utile, rappresentato dalla fluorescenza. Il quenching elettronico dipende in modo particolare dalle condizioni dell'ambiente in cui ci troviamo; esso dipende soprattutto dalla pressione perché molto spesso tale quenching avviene attraverso urti molecolari che permettono scambi di energia. Se la pressione è più alta tali scambi sono più facili; se la temperatura è più alta abbiamo maggiori urti per cui abbiamo dei meccanismi di rilassamento dell'energia non radiativi.

Generalmente nelle misure di fluorescenza si cerca di lavorare sempre in regime di cosiddetta **linearità**, si cerca di non andare in regime di ionizzazione o dissociazione. L'intensità di luce che viene riemessa dipende da:

- $N_u$  (concentrazione di molecole)
- $A_{ul}$
- $I_v$
- $B_{lu}$

Se consideriamo l'esempio dell'OH, esiste una transizione a 308 nm. Se stiamo attenti, a meno del quenching elettronico, la riemissione sarà una funzione precisa della densità di atomi di OH. L'OH, all'interno di una reazione di combustione è importante perché ci dice dove si trovano i fronte di fiamma.

In genere come abbiamo detto, si cerca di lavorare in condizioni di quenching non significativo. In alternativa, se il quenching è troppo forte o difficilmente quantificabile, si può forzare la predissociazione delle molecole con l'illuminazione ottenendo una emissione legata alla dissociazione prima che si abbia un quenching significativo. Tale tecnica si applica quando siamo in presenza di sistemi ad alta temperatura