

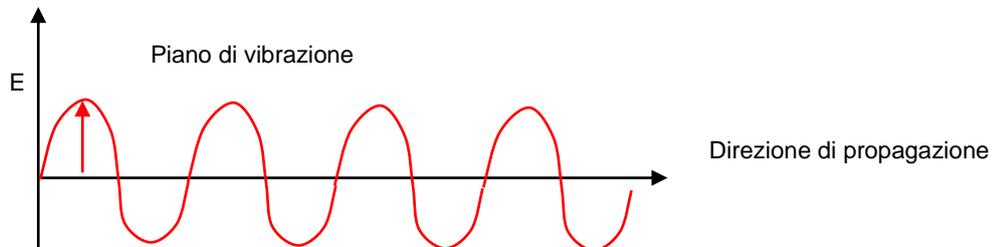
POLARIMETRIA

I fenomeni relativi alla polarizzazione della luce possono essere spiegati con la teoria ondulatoria. Secondo Maxwell le oscillazioni elettromagnetiche sono dovute alla pulsazione di un campo elettrico e di un campo magnetico ortogonali.

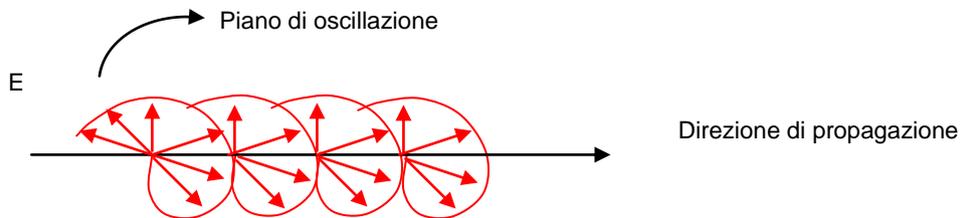
Le componenti dell'onda luminosa sono quindi due: **una elettrica** ed **una magnetica**.

Nella **luce ordinaria** i piani di vibrazione sono infiniti.

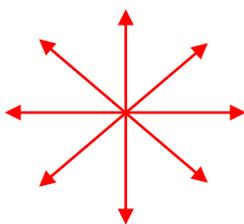
Nella **luce polarizzata rettilineamente** il piano di vibrazione è unico.



Nella **luce polarizzata circolarmente**, il piano di vibrazione ruota circolarmente attorno alla direzione di propagazione, per cui il vettore che rappresenta il campo elettrico descrive una spirale.



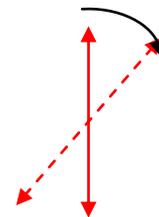
La rotazione della luce polarizzata linearmente si verifica quando il raggio (polarizzato) attraversa un mezzo **otticamente attivo**. Le sostanze si dicono destrogire o **d** se ruotano a destra il piano della luce polarizzata e levogire o **l** se ruotano a sinistra il piano della luce polarizzata.



Luce ordinaria
(infiniti piani di vibrazione)



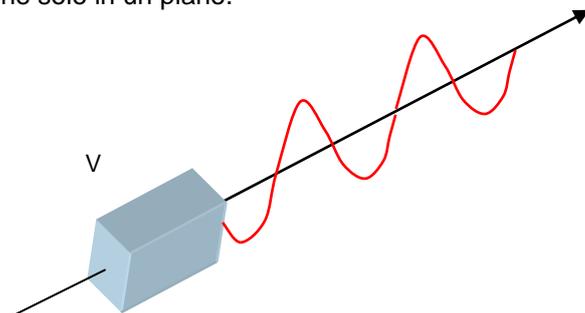
Luce polarizzata
(unico piano di vibrazione)



Rotazione del piano della luce polarizzata

In definitiva se un'onda trasversale vibra solo in un piano, si dice che è polarizzata.

E' polarizzata un'onda che un vibratore **V** induce in una corda, poiché la vibrazione delle particelle della corda avviene solo in un piano.



BIRIFRANGENZA

Nei mezzi isotropi la rifrazione segue la legge normale di SNELL.

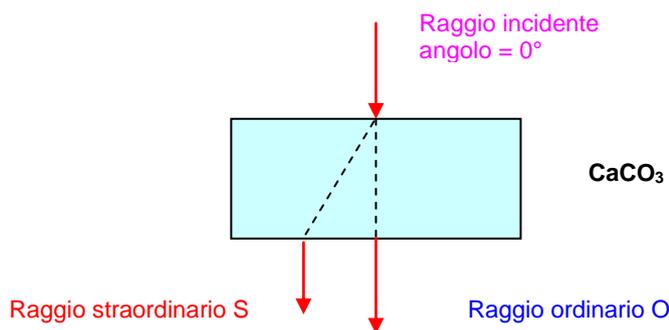
Nei mezzi anisotropi, il raggio incidente subisce uno sdoppiamento (**birifrangenza**) per cui all'emergenza si avranno due raggi: uno ordinario O e uno straordinario S.

ISOTROPO = mezzo che presenta le stesse proprietà fisiche in tutte le direzioni; generalmente l'isotropia è connessa con la struttura. Un mezzo amorfo è quasi sempre isotropo (polvere, vetro), mentre una sostanza cristallina è generalmente anisotropa.

Questi due raggi polarizzati rettilinearmente **hanno un diverso indice di rifrazione**.

In ogni caso il raggio ordinario obbedisce alla legge di SNELL, il raggio straordinario non obbedisce alla legge di SNELL (vibrano su due piani ortogonali).

Se, in un **mezzo anisotropo** (calcite = CaCO_3) facciamo incidere un raggio di luce con un angolo zero, il raggio straordinario che si forma non giacerà sul piano di incidenza. Si verifica in definitiva **la birifrangenza**.

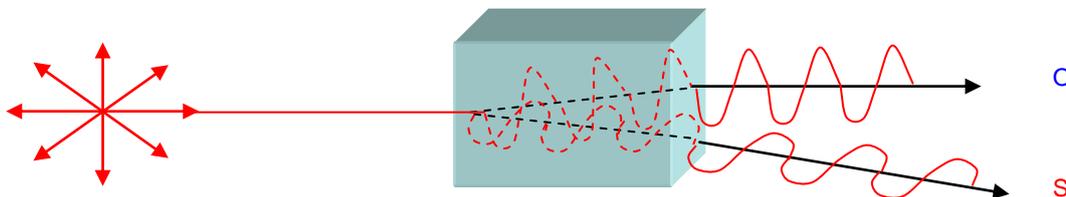


Per il **raggio ordinario**:

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$$

se $\theta_1 = 0^\circ$ allora
anche θ_2 sarà uguale a zero

Visto in prospettiva, **l'immagine apparirà doppia**.



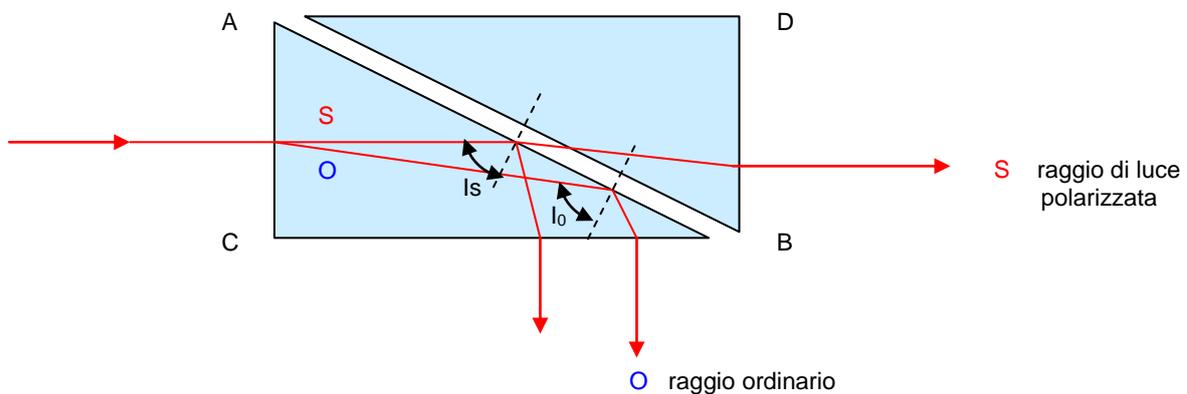
I fenomeni di birifrangenza vengono sfruttati per ottenere luce polarizzata.

POLARIZZATORI

I polarizzatori sono mezzi naturali o artificiali che hanno la proprietà di assorbire uno dei due raggi polarizzati (in genere l'ordinario) e di trasmettere l'altro. Un polarizzatore noto è il **prisma di NICOL**.

Il **prisma di NICOL** è formato da cristalli di calcite romboedrica, tagliati opportunamente. Per ottenere un polarizzatore si taglia il romboedro secondo la diagonale AB e si incollano esattamente le due parti con **Balsamo di Canada**.

Lo strato di Balsamo costituisce una sottile lamina a facce piane e parallele di diverso indice di rifrazione. **Questa sostanza ha la capacità di permettere solo il passaggio del raggio straordinario.** Cioè la lamina trasmetterà soltanto quelle componenti dei treni d'onda i cui vettori elettrici vibrano parallelamente a questa direzione ed assorbirà quelli che vibrano perpendicolarmente ad essa.



L'inclinazione è scelta in modo tale che il raggio O, incidendo con un **angolo $i_o >$ angolo limite**, venga **riflesso totalmente** dalla superficie del Balsamo ed assorbito dalla faccia CB.

Il raggio S incidendo in AB con un **angolo $i_s <$ angolo limite**, riuscirà ad entrare nel Balsamo e quindi nella seconda metà del prisma, da cui **emergerà spostato ma non deviato**.

Alcuni indici di rifrazione per il ghiaccio, quarzo e calcite:

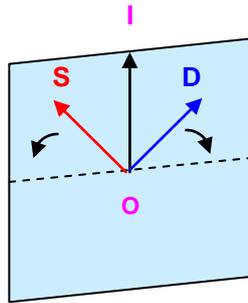
	$n_{\text{ORDINARIO}}$	$n_{\text{STRAORDINARIO}}$
$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	1,309	1,313
SiO_2	1,544	1,553
CaCO_3	1,658	1,486

POTERE ROTATORIO

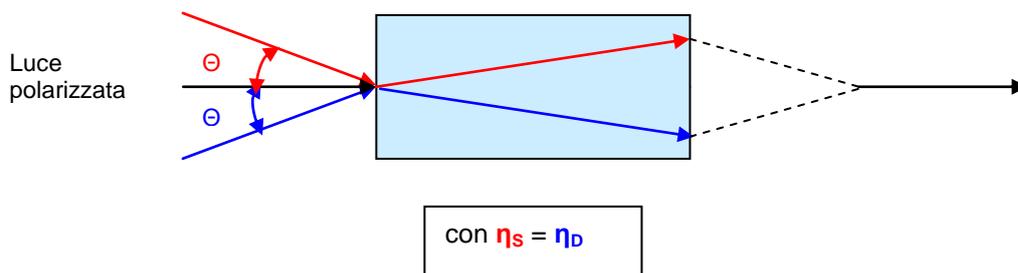
Le sostanze dotate di asimmetria cristallina (anisotropo) o molecolare (chirali) possiedono la proprietà di far ruotare il piano della luce polarizzata. Tali sostanze si dicono **otticamente attive**.

Tra esse annoveriamo il quarzo, il cui potere rotatorio è legato all'asimmetria cristallina (anisotropia) e gli zuccheri, il cui potere rotatorio è legato all'asimmetria della molecola (chirali).

Un raggio polarizzato rettilineamente $\vec{O}I$ può essere considerato ad ogni istante come la risultante di due vibrazioni circolari polarizzate $\vec{O}S$ e $\vec{O}D$ ruotanti in senso opposto, di uguale frequenza ed ampiezza, in concordanza di fase.

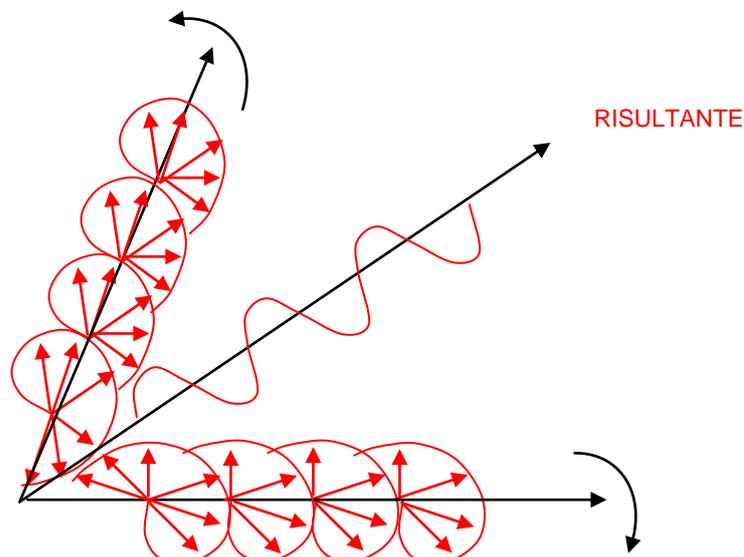


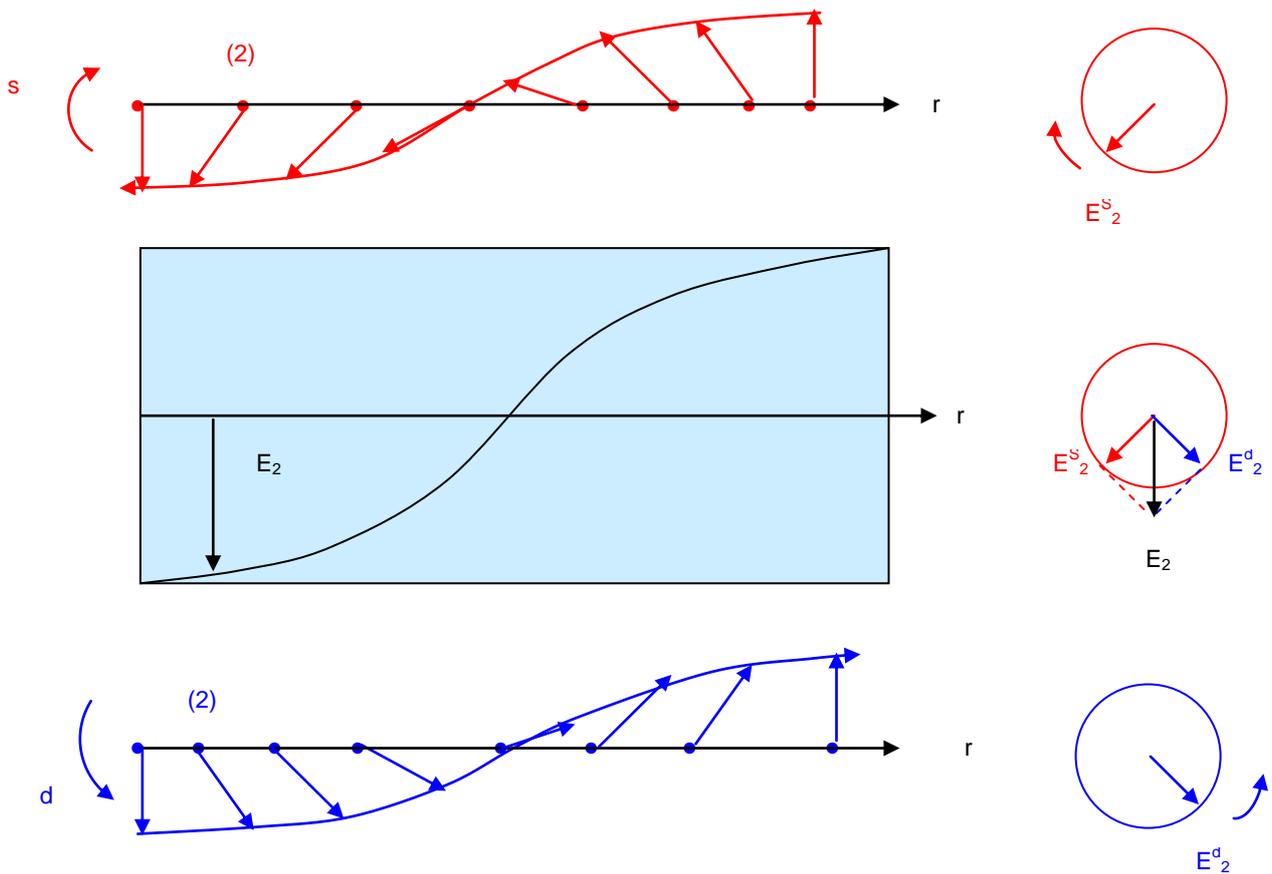
Gli indici di rifrazione delle due componenti circolari sono η_S e η_D ; se il mezzo percorso dalla luce polarizzata linearmente è **isotropo** allora $\eta_S = \eta_D$ ed il **piano della luce polarizzata non è ruotato**.



BOX: Composizione di moti armonici

La risultante di due vibrazioni circolari S_1 e S_2 di uguale frequenza e ampiezza ed in concordanza di fase, ma ruotanti in senso opposto, è una vibrazione rettilinea la cui direzione coincide con la bisettrice.

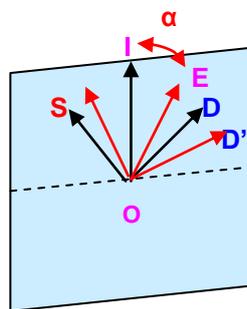




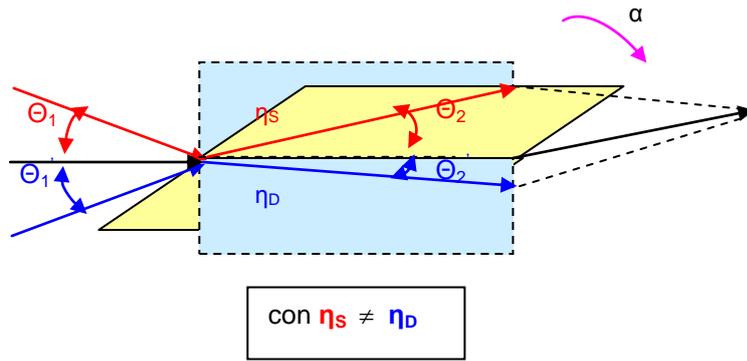
Nelle sostanze otticamente attive, le due componenti si propagano con velocità diverse, cioè quella componente che ha più affinità elettrica con la distribuzione elettronica del composto, reagirà in modo diverso rispetto all'altra componente.

Interagendo diversamente, le due componenti si propagheranno con diversa velocità. Il vettore somma delle due componenti non sarà più nel piano iniziale ma in un altro piano: **il piano è ruotato**.

Quindi se il mezzo è **anisotropo**, $\eta_S \neq \eta_D$, **si crea una differenza di fase tra le due componenti** dovuta alla diversa velocità con cui procedono nel mezzo stesso. Questa differenza di fase provoca **una rotazione α del piano** della luce polarizzata rettilineamente.



In uscita le due componenti risulteranno sfasate, ad esempio la componente **OD** assumerà la nuova angolazione **OD'**, per cui la risultante avrà una nuova direzione **OE** ruotata di un angolo α rispetto a quella iniziale **OI**



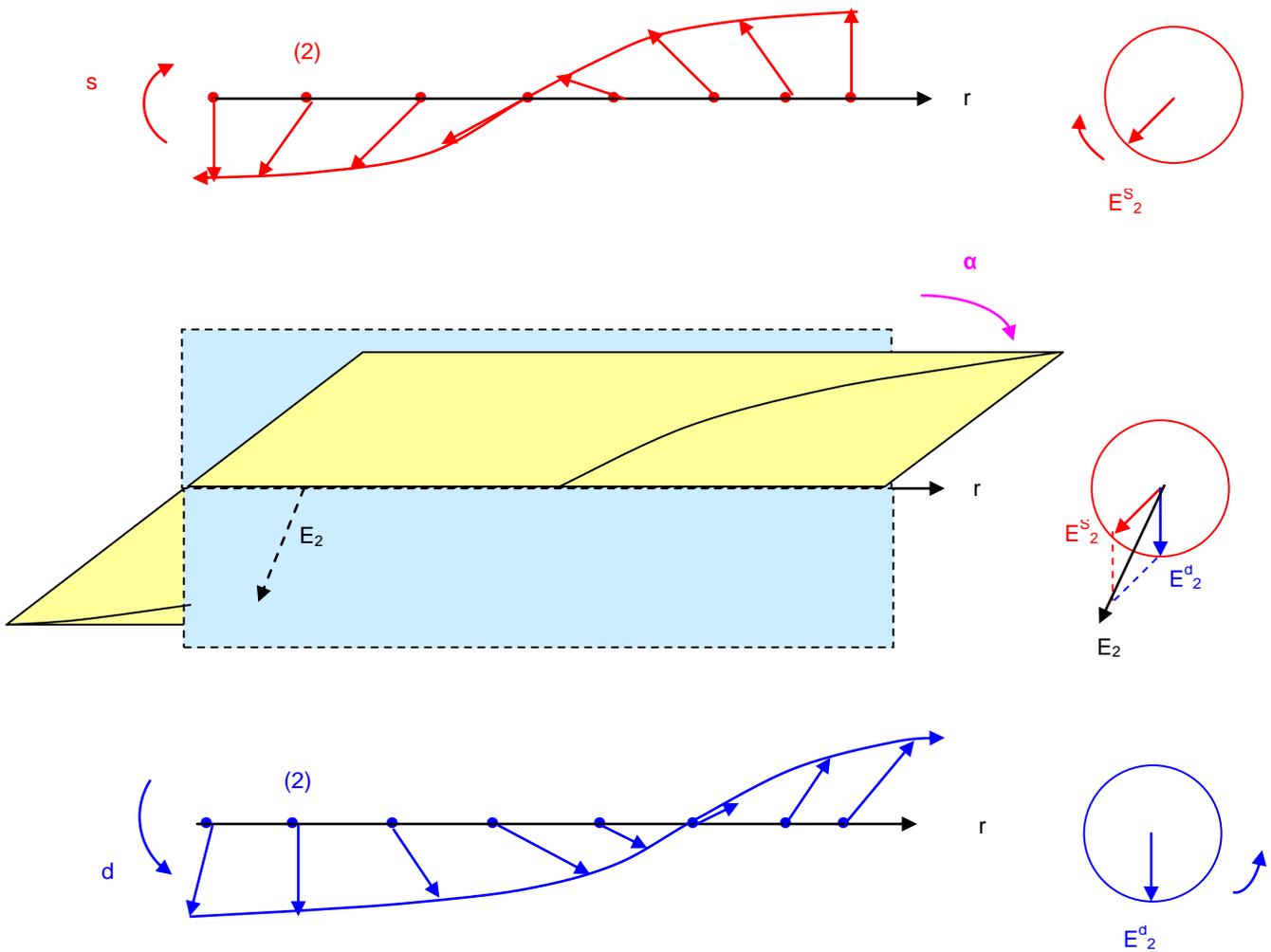
Le due componenti della luce polarizzata **incidono** con lo **stesso angolo** per cui:

$$\text{sen } \theta_1 = \text{sen } \theta_1'$$

ma se la **velocità di propagazione è diversa** ($v_1 \neq v_2$) in uscita gli angoli saranno diversi con:

$$\text{sen } \theta_2 \neq \text{sen } \theta_2'$$

Vediamo nel dettaglio questa combinazione; E_2 è la risultante tra E_2^s e E_2^d ruotata di un angolo α



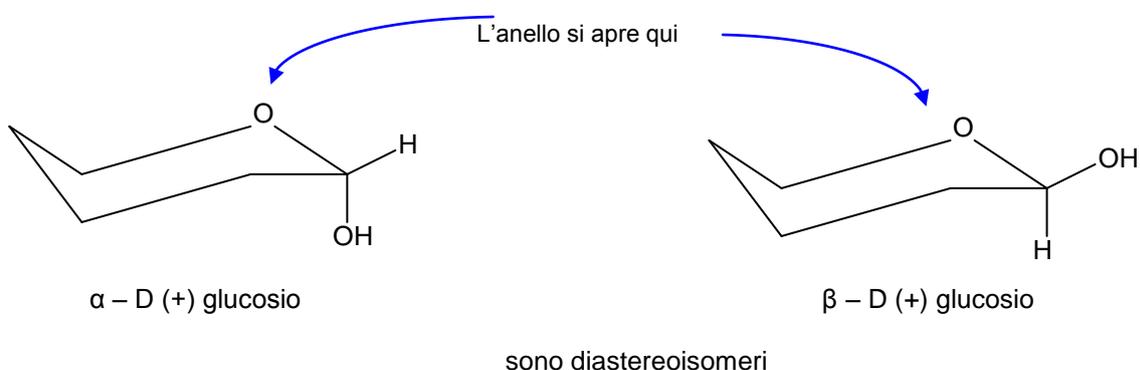
L'angolo α di cui è ruotato il piano di polarizzazione si chiama **potere rotatorio della sostanza considerata**.

Come già detto questo fenomeno è dovuto all'asimmetria molecolare che si verifica quando nella molecola è presente un atomo di carbonio asimmetrico.

Le sostanze otticamente attive esistono in coppie di isomeri spaziali non sovrapponibili e aventi proprietà di ruotare in senso opposto il piano della luce polarizzata.

Il potere rotatorio può variare con:

- **Natura chimica della sostanza**
 - **Spessore del mezzo**
 - **Concentrazione**
 - **Temperatura** (interazioni diverse tra soluto e solvente al variare della T)
 - **Lunghezza d'onda della luce incidente** (dispersione rotatoria)
 - **Tipo di solvente**
 - **Dal pH della soluzione**
 - **Tempo di lettura di α** (per gli zuccheri si nota che $[\alpha]_T^\lambda$ varia perché essi si modificano nel tempo)
- Il glucosio può esistere in due forme:

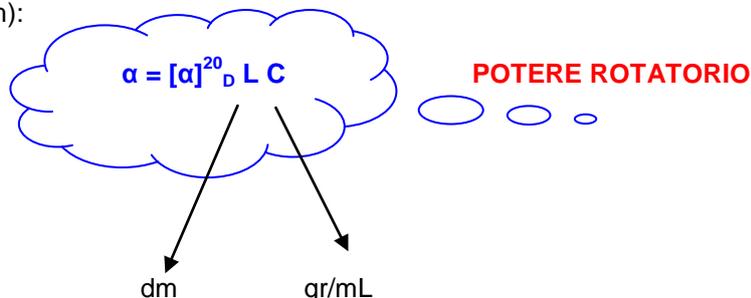


In soluzione acquosa tutti e due gli anomeri si trasformano, tramite la forma aperta, in una miscela di equilibrio che contiene tutti e due gli isomeri ciclici; si parla di MUTAROTAZIONE.

Si definisce **potere rotatorio specifico** quello impartito da una soluzione contenente **1gr/mL di sostanza attiva, sperimentata in un tubo polarimetrico da 1 dm alla temperatura di 20°C e con luce gialla del sodio (589 nm)** e si indica come:

$$[\alpha]_D^{20}$$

Per una soluzione il potere rotatorio è direttamente proporzionale alla concentrazione ed allo spessore (lunghezza dello strato di liquido in dm):



Se la sostanza attiva è in soluzione, la concentrazione generalmente viene espressa in gr/100 mL e la formula si trasforma in :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} L \frac{C}{100} \quad \text{da cui:}$$

$$[\alpha]^{20}_D = \frac{\alpha 100}{LC}$$

gr/100mL = %p/V

ma %p/V è = %p/p x densità per cui:

$$[\alpha]^{20}_D = \frac{\alpha 100}{L \frac{\%p}{p} d}$$

POTERE ROTATORIO SPECIFICO

COMPORTEMENTO DI DUE POLARIZZATORI IN SERIE

In un sistema di due polarizzatori in serie ed attraversati da un fascio di luce naturale, l'intensità del fascio emergente è funzione dell'angolo formato dai due polarizzatori secondo:

$$I = K I_0 \cos^2 \alpha$$

I_0 = intensità raggio incidente

I = intensità raggio emergente

K = fattore di proporzionalità molto vicino a 1; tiene conto delle perdite di energia raggiante per riflessione ed assorbimento

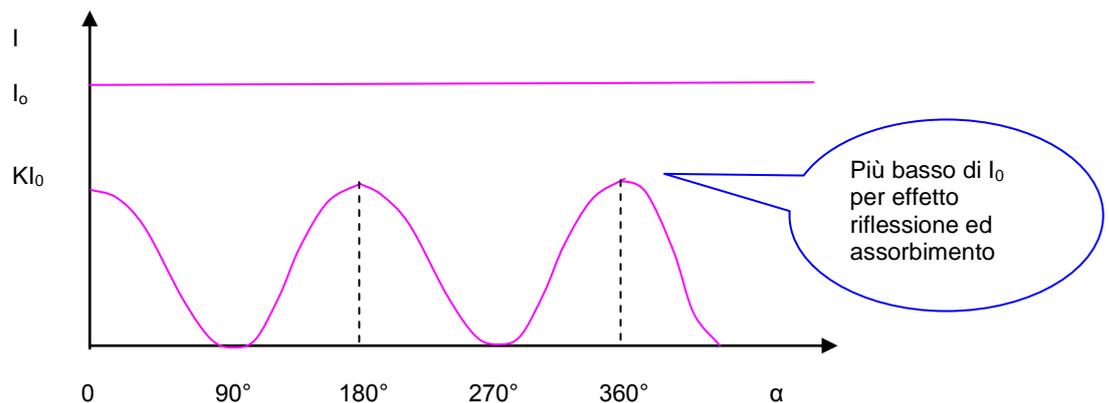
α = angolo tra i due polarizzatori

Dall'equazione si nota che:

per $\alpha = 0$ $\cos \alpha = 1$ e $I = K I_0$

per $\alpha = 90^\circ$ $\cos \alpha = 0$ e $I = 0$

quindi l'andamento dell'intensità in funzione di α è rappresentato dal grafico:

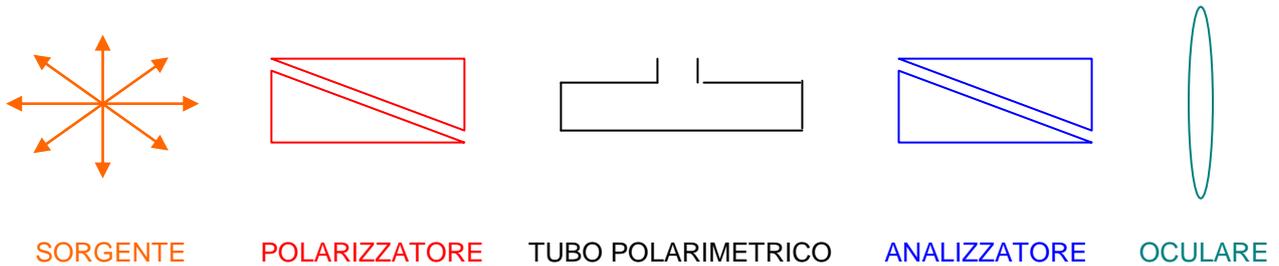


Un tale sistema di due polarizzatori in serie costituisce un complesso per l'analisi in luce polarizzata.

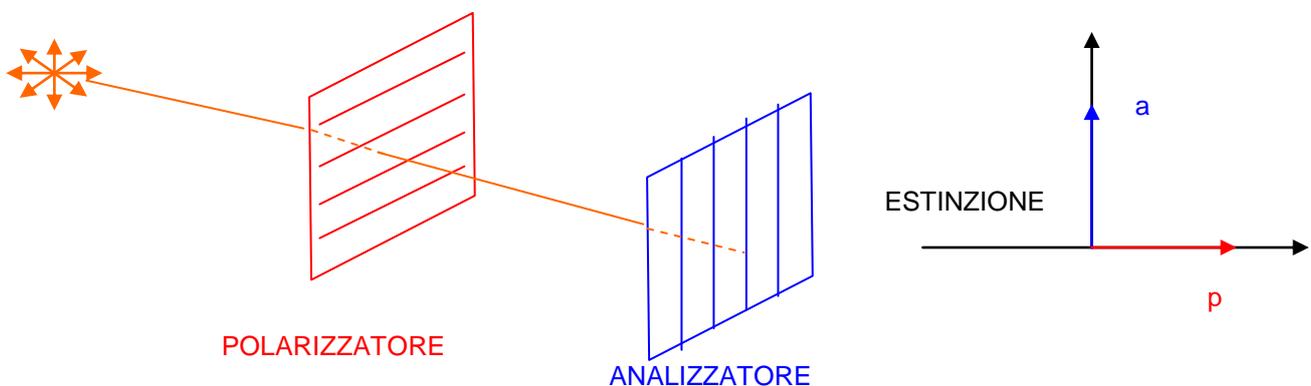
Il primo mezzo prende il nome di **POLARIZZATORE** ed è fisso. Il secondo mezzo prende il nome di **ANALIZZATORE** e può ruotare rispetto al precedente.

POLARIMETRO

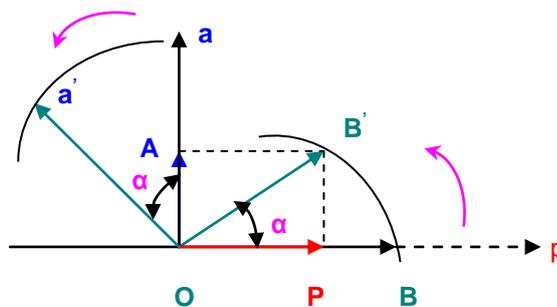
Il polarimetro è uno strumento che permette di misurare il potere rotatorio di sostanze otticamente attive. Un polarimetro è costituito da:



Quando il polarizzatore e l'analizzatore sono incrociati con il tubo polarimetrico **vuoto**, si ha l'ESTINZIONE del raggio luminoso:



Interponendo una **sostanza otticamente attiva**, ruotante il piano di polarizzazione di un **angolo α** , il campo apparirà illuminato.



“**p**” e “**a**” sono le direzioni di vibrazione del polarizzatore e dell'analizzatore.

La radiazione incidente rappresentata dal vettore **OB** nel piano del polarizzatore, dopo aver attraversato il tubo polarimetrico contenente la sostanza otticamente attiva, risulta ruotata di un angolo α e sarà rappresentata dal nuovo vettore **OB'**.

La radiazione **OB'** ammette due componenti: la **OA** secondo la direzione dell'analizzatore, la **OP** secondo quella del polarizzatore.

La componente **OP** viene estinta dall'analizzatore, perché la direzione di vibrazione di quest'ultima è ad essa normale.

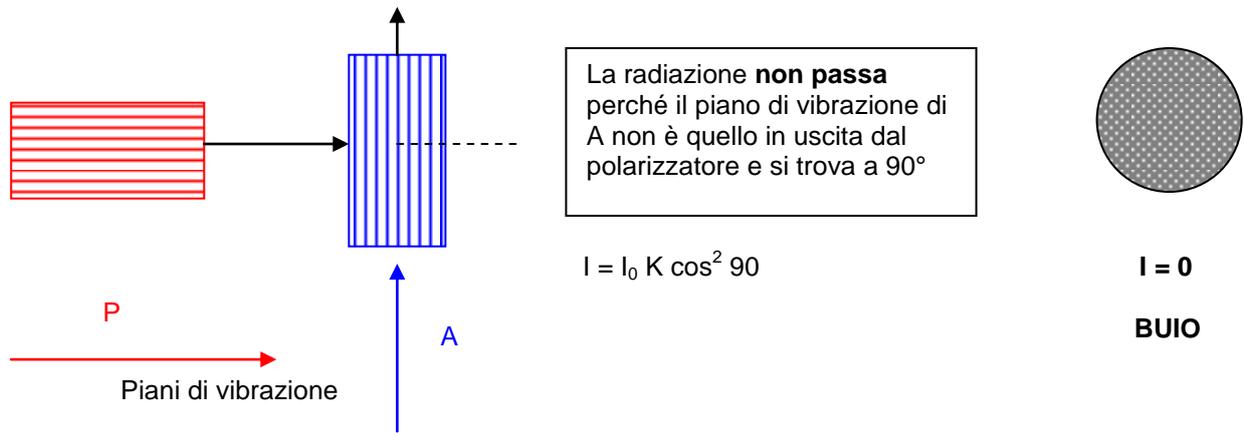
La componente **OA** vibra invece nel piano dell'analizzatore e pertanto riesce a passare illuminando il campo.

Ruotando ora il campo dello stesso angolo α , la nuova direzione **a'** di quest'ultima risulta normale al vettore **OB'**, per cui vengono di nuovo realizzate le condizioni di estinzione totale del raggio.

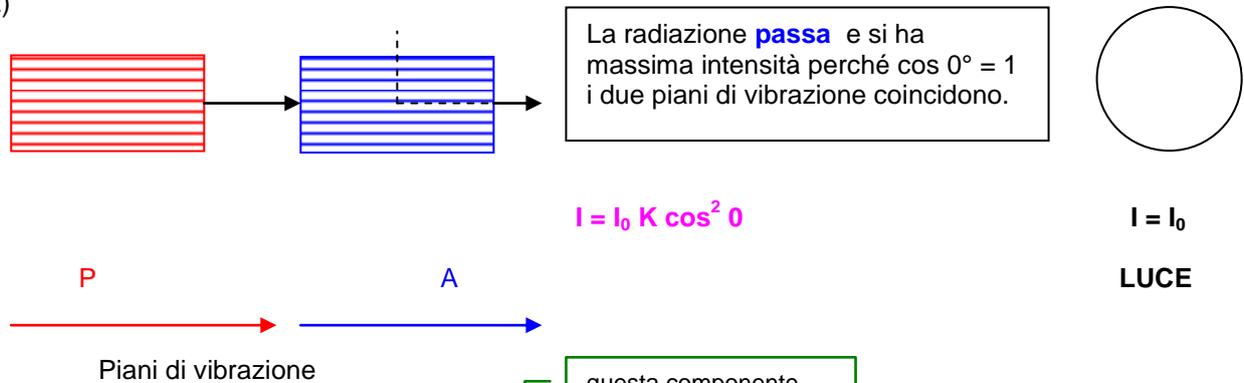
Misurando quindi la **rotazione α dell'analizzatore** si determina il **potere rotatorio** della sostanza in esame.

Alcuni esempi di combinazione del **POLARIZZATORE** e dell'**ANALIZZATORE**

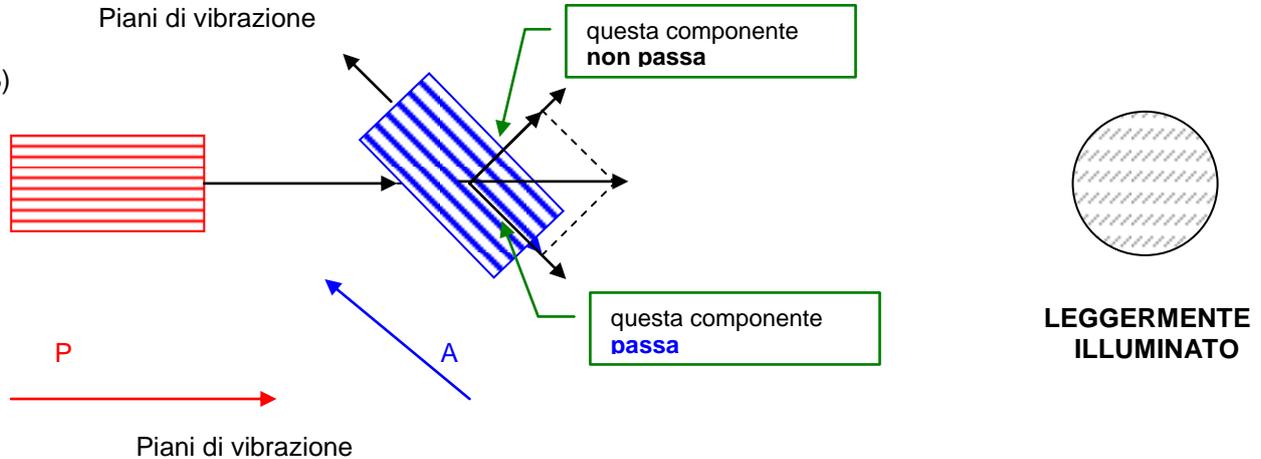
1)



2)

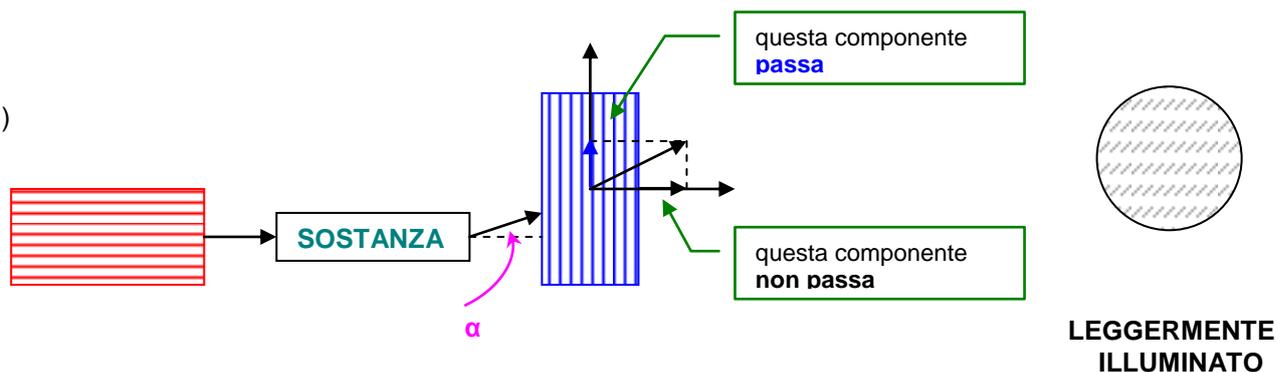


3)

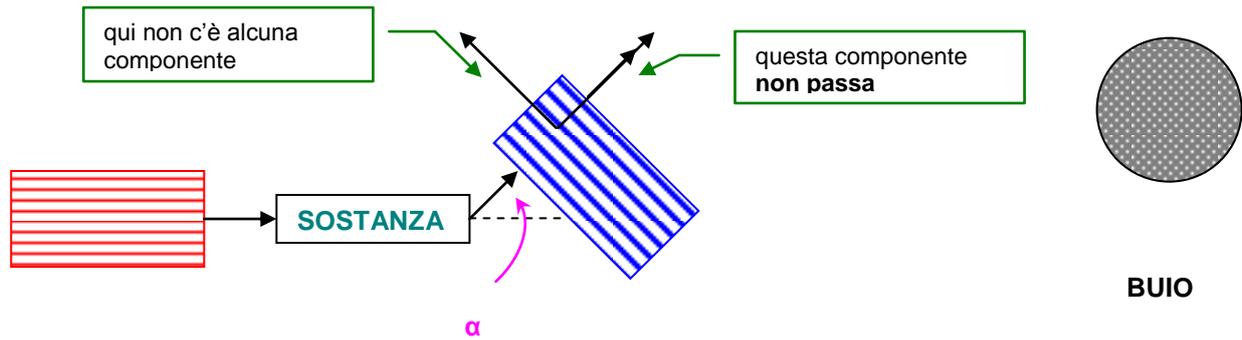


Alcuni esempi interponendo tra il polarizzatore e l'analizzatore una **SOSTANZA OTTICAMENTE ATTIVA**

1)



2)

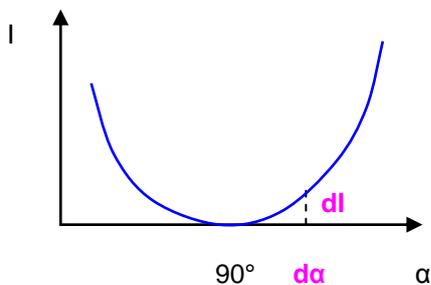


SENSIBILITA'

Il polarimetro descritto sopra può effettuare misure approssimative perché dotato di scarsa sensibilità. La **sensibilità** è:

$$S = \frac{dI}{d\alpha}$$

intensità luminosa del campo
angolo analizzatore



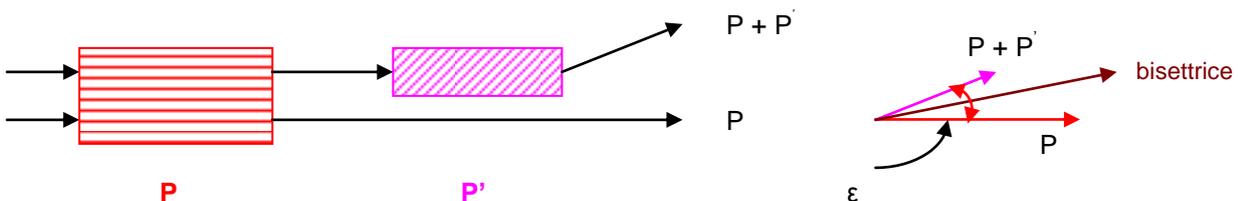
Dal grafico si vede che ruotando l'analizzatore di 90° rispetto al polarizzatore, l'intensità luminosa è zero (estinzione). Nell'intorno di $d\alpha$ dell'analizzatore, il dI è praticamente trascurabile.

Nella pratica strumentale, ciò porta alla conseguenza che l'oscurità del campo non è limitata soltanto al valore $\alpha = 90^\circ$, ma anche a valori prossimi a questo.

Per ovviare a questo inconveniente si usano gli artifici del **CAMPO BIPARTITO E TRIPARTITO**.

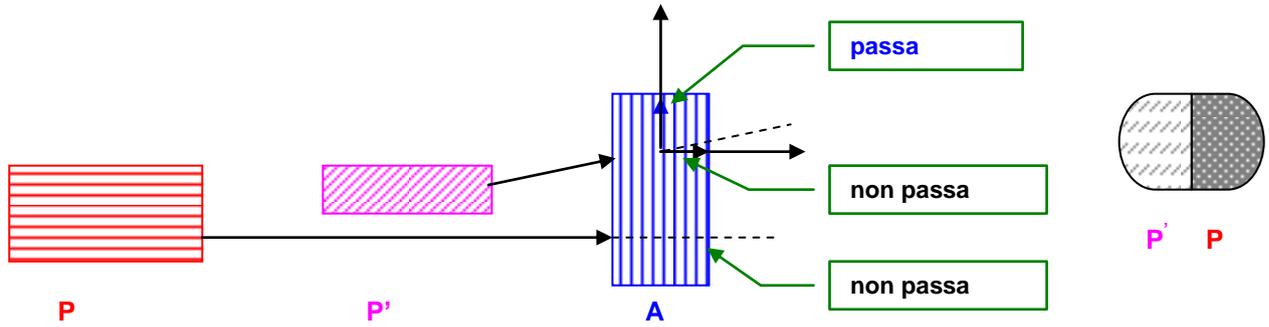
CAMPO BIPARTITO E TRIPARTITO

Si dispone davanti al polarizzatore **P** un altro mezzo ottico **P'** che ricopra metà superficie ed il cui piano di vibrazione formi un angolo ϵ con il piano di vibrazione di **P**. All'emergenza avremo due radiazioni i cui piani di vibrazione formano tra loro un angolo ϵ .

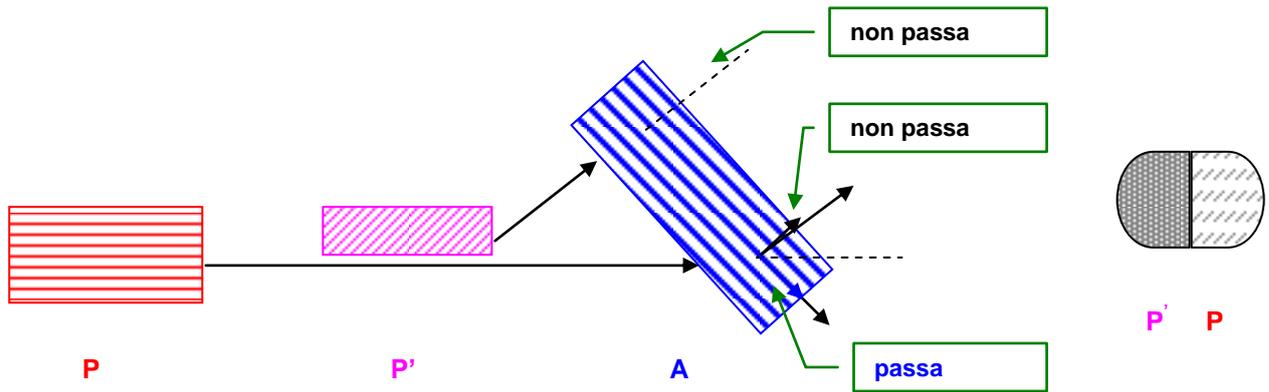


In assenza di sostanza nel tubo polarimetrico si possono verificare i seguenti casi:

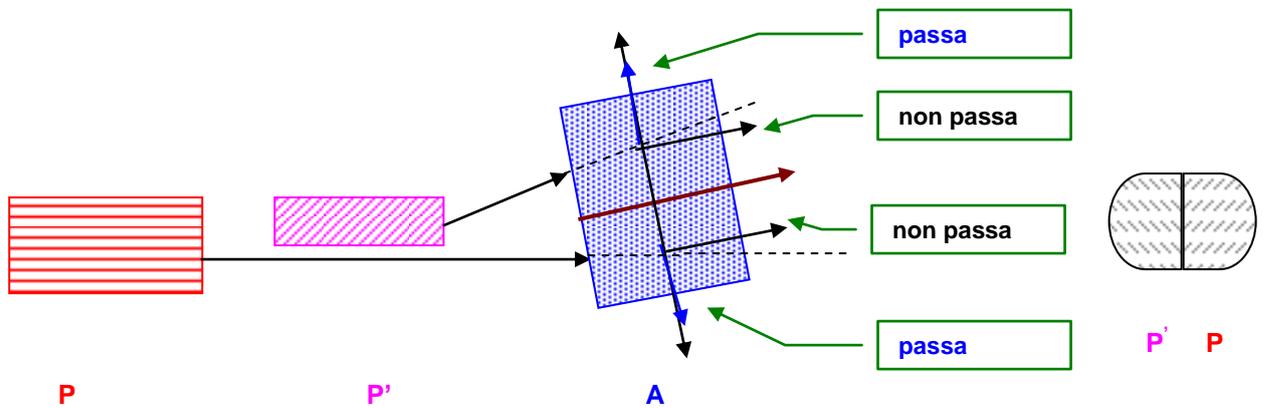
a) il piano di vibrazione di **A** è **perpendicolare** al piano di vibrazione di **P**:



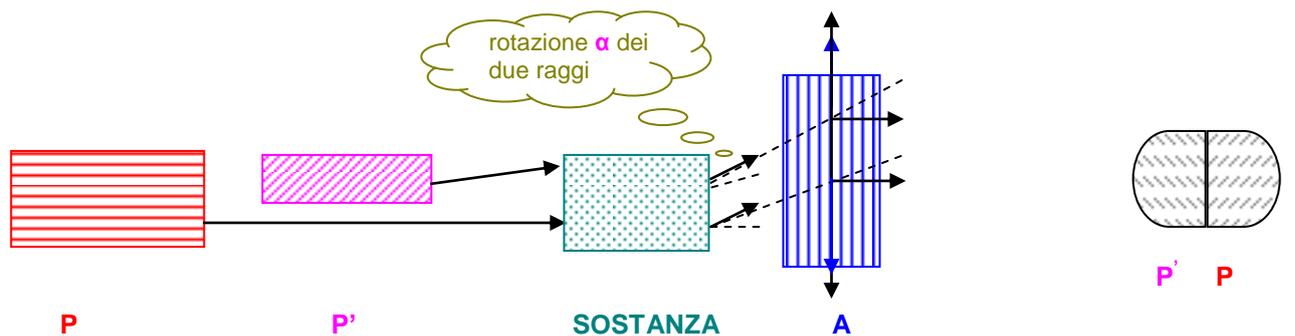
b) il piano di vibrazione di **A** è **perpendicolare** al piano di vibrazione di **P'**:



c) il piano di vibrazione di **A** è perpendicolare con la **bisettrice**:



Considerando la situazione del **caso a)** registrata con il tubo polarimetrico vuoto, vediamo che variazioni si osserveranno all'oculare se interponiamo la **sostanza**:



Vediamo che i campi dell'oculare sono cambiati perché la sostanza interposta ha ruotato i due piani di luce del polarizzatore e del secondo mezzo ottico di un angolo α .

Ruotando, verso sinistra, l'analizzatore dello stesso angolo α si ristabilirà la situazione iniziale. In questo modo possiamo misurare il potere rotatorio della sostanza

Con un artificio analogo si ottiene il **campo tripartito** ponendo **due mezzi ottici** davanti al piano del polarizzatore..