

Univerzitet Crne Gore

Dr Slavoljub Mijović

PRAKTIKUM III

Atomska fizika (0+3) VI semestar

-skripta-

Podgorica, 1990

VEŽBA BR. 1

**IZUČAVANJE ZAKONA FOTOEFEKTA I ODREĐIVANJE
PLANKOVE KONSTANTE**

VEŽBA BR. 2

ODREĐIVANJE RYDBERGOVE KONSTANTE

VEŽBA BR. 3

UPOZNAVANJE SA RADOM SPEKTROGRAFA

VEŽBA BR. 4

SPEKTRALNI IZVORI I KVALITATIVNA ANALIZA

VEŽBA BR. 5

MERENJE RELATIVNIH INTENZITETA SPEKTRALNIH LINIJA

VEŽBA BR. 6

**ODREĐIVANJE TEMPERATURE ELEKTRONA U PLAZMI
OPTIČKIM METODOM**

Vežba br. 7

**FLUORIMETRIJSKA, APSORPCIONA I REFLEKSIONA
SPEKTRALNA ANALIZA**

Vežba br. 8

FRANK-HERCOV EKSPERIMENT

Vežba br. 1

IZUČAVANJE ZAKONA FOTOEFEKTA I ODREĐIVANJE PLANKOVE KONSTANTE

Cilj rada: *Eksperimenta provera Ajnštajnovе jednčine za fotoefekat, tj., određivanje “crvene” granice fotoefekta, izlaznog rada i Plankove konstante.*



KRATKA TEORIJA

U današnje vreme u nauci i tehnici, fotoelementi su našli široku primenu. *Fotoelement* je uređaj koji služi za pretvaranje svetlosne energije u energiju električne struje. Princip rada tih uređaja je zasnovan na korišćenju fotoelektričnog efekta (fotoefekta). Kvanti svetlosti pri interakciji sa nekom materijom mogu otrgnuti iz atoma te materije elektrone, koji postaju slobodni. Ti elektroni su dobili ime *fotoelektroni*. Sama pojava, izbijanja elektrona iz materije pod uticajem upadne svetlosti, naziva se *fotoelektrični efekat*.

Fotoefekat uspostavlja neposrednu vezu između električnih i optičkih pojava. U zavisnosti od "sudbine" otrgnutih elektrona razlikuju se tri vrste fotoefekta:

- spoljašnji;
- unutrašnji i
- fotoefekat u zatvorenom sloju.

Spoljašnji fotoefekat se sastoji u ispuštanju elektrona sa površine tela (metala) u spoljašnje prostranstvo (vakuum ili gas) pod dejstvom fluksa energije koji pada na tu površinu.

Unutrašnjim fotoefektom se naziva promena (povećanje) električne provodnosti tela (poluprovodnika), usled pojavljivanja novih elektrona kod nekih kristala pod uticajem fluksa svetlosne energije.

Fotoefekat u zatvorenom sloju izaziva pojavu struje na granici između poluprovodnika i metala, kada fotoelektroni napuštaju metal i prelaze, kroz površinu koja ih razdvaja, u drugo čvrsto telo (poluprovodnik) ili tečnost (elektrolit), pod dejstvom fluksa svetlosne energije, bez učestvovanja spoljašnjih elektromotornih sila.

Trima vrstama fotoefekta odgovaraju tri osnovne grupe fotoelemenata:

- fotoelementi sa spoljašnjim fotoefektom, koji mogu biti vakuumski ili napunjeni gasom;
- fotoelementi sa unutrašnjim fotoefektom ili fotootpornici;

- fotoelementi sa zatvorenim slojem, takozvani ventilski (poluprovodnički) fotoelementi.

Mnogobrojna istraživanja emisije elektrona sa površine metala (fotokatoda), pod dejstvom fluksa svetlosne energije koja pada na nju, su potvrdile sledeće osnovne zakone koji karakterišu spoljašnji fotoefekat:

1. Jačina fotoelektrične struje zasićenja i , a prema tome i količina fotoelektrona koji izleću u jedinici vremena sa jedinice površine fotokatode, koja je osvetljena monohromatskom svetlošću, je proporcionalna intenzitetu upadne svetlosti Φ , ako je pri promeni intenziteta spektralni sastav nepromenjen (Stoletov zakon), tj.:

$$i = k\Phi, \quad (1)$$

gde je k – koeficijent proporcionalnosti koji karakteriše osetljivost date površine na svetlost.

2. Maksimalna energija fotoelektrona i njihova brzina ne zavise od intenziteta upadnog zračenja na fotokatodu, nego je funkcija učestanosti upadne monohromatske svetlosti: ona linearno raste sa uvećanjem učestanosti upadnog zračenja (Ajnštajnov zakon).
3. Broj elektrona koji izleću u jedinici vremena sa jedinice površine, pri konstantnom intenzitetu zračenja, povećava se sa rastom učestanosti upadnog zračenja.

Gore navedeni zakoni spoljašnjeg fotoefekta se ne mogu objasniti klasičnom elektrodinamikom. Fotoefekat pripada onoj grupi pojava gde se ispoljavaju korpuskularna svojstva svetlosti. Prema tome, teorijsko objašnjenje kvantitativnih zakonitosti fotoefekta u savremenoj fizici se može dati samo na osnovu kvantnih predstava o svetlosti, tj., suština fotoefekta se krije u kvantnoj teoriji zračenja.

U skladu sa kvantnom teorijom zračenja, sva tela zrače ili apsorbuju svetlosnu energiju, ali ne kontinualno već u odvojenim porcijama-kvantima svetlosti (fotonima). Interferencija i difrakcija svetlosti svedoče o tome da svetlosno zračenje ispoljava i talasna svojstva. Zato se svakom kvantu može pripisati

određena učestanost. Energija jednog kvanta je proporcionalna učestanosti oscilacija i iznosi:

$$E = h\nu, \quad (2)$$

gde je h – Plankova konstanta; ν – učestanost upadne monohromatske svetlosti. Energija svetlosnog kvanta se absorbuje na površini tela kao rezultat sudara sa elektronom što dovodi do “izbacivanja” elektrona iz fotokatode.

Osnovna jednačina fotoefekta predstavlja zakon održanja energije i uspostavlja vezu između energije kvanta koji izaziva fotoefekat, izlaznog rada elektrona iz metala i maksimalne energije “izbačenog” elektrona. Jednačina je data kao:

$$h\nu = \varphi + \frac{m_e v^2}{2}, \quad (3)$$

gde je m_e – masa elektrona; v – maksimalna brzina elektrona pri izlasku sa površine metala; φ – efektivni izlazni rad. Ovaj izraz se naziva *Ajnštajnova jednačina za fotoefekat*. Treba obratiti pažnju da i za monohromatsku svetlost, energija fotoelektrona koji “izleću” iz fotokatode nije jednaka. Fotoelektroni prolaze razne puteve unutar katode gde usporavaju svoje kretanje i prema tome, jednačina (3) određuje kinetičku energiju elektrona koji imaju najveću brzinu.

Ajnštajnov zakon daje neposrednu predstavu o “crvenoj granici” (pragu) fotoefekta. Ako je izlazni rad fotoelektrona φ manji od energije fotona, to iz jednačine (3) sledi da je veličina $h\nu - \varphi > 0$, tj., $\nu > 0$. Dakle, za svaki metal mora postojati neka minimalna učestanost svetlosti za koju elektron još može napustiti telo. Ta minimalna učestanost ν_0 se određuje iz uslova:

$$h\nu_0 = \varphi \text{ i } \nu = 0. \quad (4)$$

Za učestanost $\nu = \nu_0$, energija fotona je tolika da može biti izvršen samo izlazni rad i fotoelektron napušta površinu katode sa brzinom, praktično jednakoj nuli.

Za kvant energije učestanosti $\nu < \nu_0$, tj., za $h\nu < \varphi$, elektroni ne mogu izaći iz katode na račun energije absorbovanog kvanta, jer je ta energija nedovoljna da bi se izvršio izlazni rad, tako da se fotoefekat ne ostvaruje. Učestanost ν_0 iz jednačine (4) je ta minimalna učestanost za koju je moguć fotoefekat, tj., određuje

prag fotoefekta i naziva se *granična učestanost fotoefekta*. Talasna dužina λ_0 koja odgovara graničnoj učestanosti ν_0 se određuje po formuli:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\phi}, \quad (5)$$

gde je c – brzina svetlosti u vakuumu i naziva se *crvena granica fotoefekta*. Veličina λ_0 zavisi od prirode materijala, stanja površine katode i naročito od prisutnog sloja adsorbovanog gasa. Za većinu elemenata λ_0 leži u ultravioletnoj oblasti spektra. Ali, za neke metale sa malim izlaznim radom, naročito za alkalne elemente – natrijum (Na), kalijum (K), rubidijum (Rb), cezijum (Cs), fotoefekat se javlja i u vidljivoj oblasti spektra, a crvena granica spektra leži u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra.

Paralelno sa gore opisanim fotoelementom se primenjuju još i *fotootpornici*, čiji rad se zasniva na sposobnošću nekih poluprovodnika npr., selena, da menjaju svoju elektroprovodnost pod uticajem svetlosti (unutrašnji fotoefekat). Suština procesa se sastoji u tome da absorbovana energija uvećava energiju elektrona koji ne napušta poluprovodnik, već prelazi u slobodno stanje unutar njega i postaje nosioc struje. Mehanizam unutrašnjeg fotoefekta se objašnjava zonskom teorijom. *Osetljivost* fotootpornika je mnogo veća od osetljivosti vakuumskih fotoelemenata.

Kod fotoelemenata sa zatvorenim slojem, svetlosna energija prelazi neposredno u električnu (*fotogalvanski efekat*) i zato oni mogu služiti kao izvor elektromotorne sile (*sunčane baterije*).

Elektroni, koji izleću iz katode fotoelementa pod dejstvom svetlosti, imaju određenu kinetičku energiju i kada padnu na anodu izazivaju pojavu proticanja struje u zatvorenom kolu koga čine fotoelement i galvanometar. Ako se između anode i katode uspostavi električno polje priključenjem elektromotorne sile u kolo, elektroni se mogu “zakočiti”. *Metod zakočnog potencijala* se obično koristi za merenje energije fotoelektrona. Elektroni, čija energija zadovoljava uslov $m_e v^2 / 2 < eU$, nemogu dopreti do anode. Ovde je U – apsolutna vrednost potencijalne razlika između anode i katode. Da bi ukočili elektrone, jasno je da

potencijal na anodi mora biti manji od potencijala katode. Prema tome, pri uvećanju U , anodna struja opada i za neku vrednost razlike potencijala $U = U_z$ (U_z – *zakočni potencijal*), čak i najbrži elektroni ne mogu dopreti do anode i anodna struja u kolu prestaje.

Maksimalna kinetička energija fotoelektrona je povezana sa zakočnim potencijalom U_z , očiglednom relacijom:

$$\frac{m_e v_{\max}^2}{2} = eU_z. \quad (6)$$

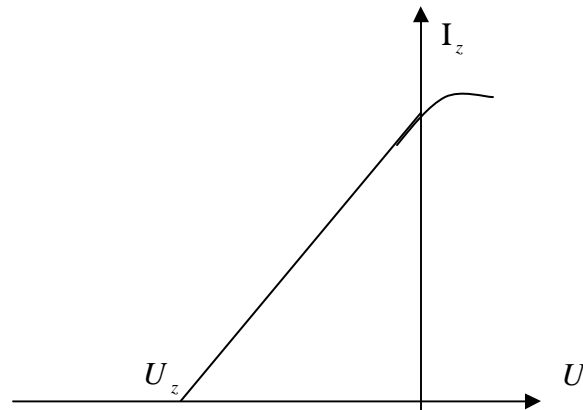
Eksperimentalno se izučava zavisnost struje elektrona u fotoelementu od veličine priključenog zakočnog potencijala. Ta zavisnost se izražava glatkom krivom. Praktični interes predstavlja tačka preseka krive sa osom U , određujući zakočni potencijal (slika 1.). Postavljanjem (6) u (3) daje $h\nu = \varphi + eU_z$, $U_z = h\nu/e - \varphi/e$. Iz zadnje relacije vidimo da zakočni potencijal U_z zavisi linearno od učestanosti svetlosti koja pada na fotoelement.

Pri eksperimentalnoj proveru Ajnštajnovе jednačine se možemo ubediti da veličina zakočnog potencijala zavisi samo od učestanosti svetlosti ν i to linearno (slika 2.). Iz zavisnosti zakočnog potencijala od učestanosti svetlosti moguće je odrediti Plankovu konstantu i izlazni rad elektrona po formulama

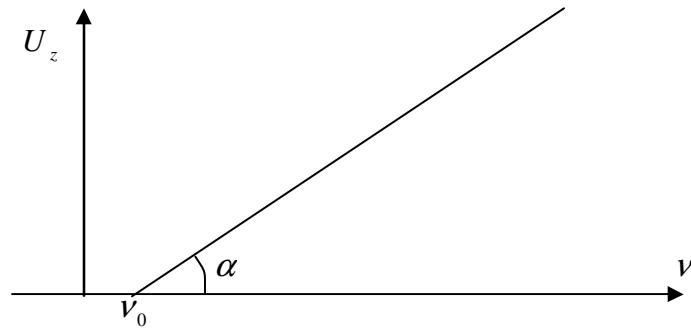
$$h = \frac{e}{\nu_1 - \nu_2} (U_z^1 - U_z^2); \quad (7)$$

$$\varphi = \frac{e}{\nu_1 - \nu_2} (U_z^1 \nu_2 - U_z^2 \nu_1), \quad (8)$$

gde su U_z^1 i U_z^2 – zakočni potencijali za učestanosti ν_1 i ν_2 .



Slika 1. Volt-amperna karakteristika fotoelementa

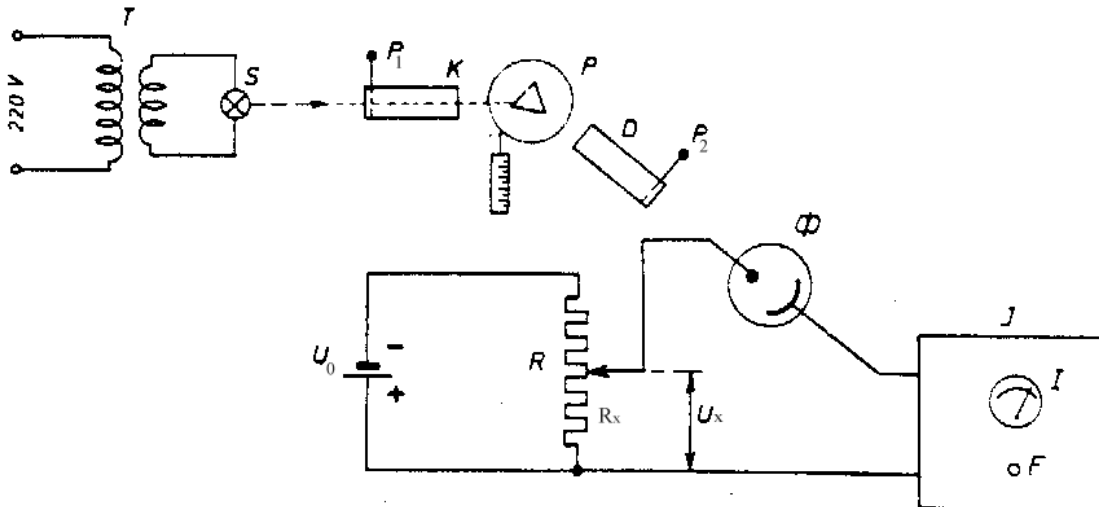


Slika 2. Zavisnost zakočnog potencijala od učestanosti

Tačka preseka prave sa apcisom daje brojnu vrednost granične učestanosti ν_0 . U praksi je često, umesto učestanosti ν , data talasna dužina λ monohromatske svetlosti.

EKSPERIMENT

Šema eksperimenta je prikazana na slici 3.



Slika 3. Šema eksperimenta za određivanje Plankove konstante

Najvažniji element je monohromator. Njegova funkcija se sastoji u dobijanju uskog snopa monohromatske (jedne talasne dužine) svetlosti. To je uređaj sličan spektralnom

aparatu sa prizmom P , koji ima kalibrisani zavrtnaj, pomoću koga se uspostavlja veza između talasne dužine svetlosti koja napušta izlazni prorez monohromatora sa podeocima na zavrtnju. Sijalica S , priključena na izvor mrežnog napona transformatorom T , daje složenu svetlost koja kroz uzani prorez P_1 i kolimatorsku cev K pada na prizmu P . Prizma razlaže složenu svetlost u kontinualni spektar koji se dobija na kraju durbina D . Pomoću kalibrisanog valjka, koji okreće durbin u odnosu na prizmu, može se na izlazu durbina, posle prolaska kroz prorez P_2 , dobiti približno monohromatska svetlost. Postavljanjem zavrtnja u određeni položaj dobija se željena talasna dužina svetlosti iz vidljivog dela spektra.

Drugi deo aparature sastoji se od gasne foto-ćelije, čija katoda se osvetljava monohromatskom svetlošću, helikoidalnog potenciometra sa baterijom i jednosmernog pojačavača. Fotoćelija Φ je postavljena na kraju durbina monohromatora, tako da svetlost određene talasne dužine uvek pada na katodu foto-ćelije. Kada nastane fotoelektrični efekat, elektroni izbačeni sa katode obrazuju struju, koja se registruje na instrumentu I jednosmernog pojačavača J . Podešavanje nule pojačavača se vrši zavrtnjem F . Kako fotoćelija u ovom režimu rada ima veoma veliku unutrašnju otpornost, potrebno je da pojačavač takođe ima veliku ulaznu otpornost.

Pomoću potenciometra R i baterije U_0 , može se odabrati minimalni napon U_x , koji će zaustaviti struju fotoelektrona. Sa opisanim uređajem mogu se određivati:

1. Dijagram spektralne osetljivosti primenjene fotoćelije;
2. Dijagram zavisnosti $\nu = f(U_z)$;
3. Plankova konstanta h ;
4. Granična učestanost ν_0 ;
5. Izlazni rad elektrona φ .

Fotografija eksperimenta je data na slici 4.

POSTUPAK PRI MERENJU

Najpre je potrebno uključiti jednosmerni pojačavač J i posle petnaest minuta zagrevanja ručicom F podesiti da kazaljka instrumenta I stoji na nultoj podeli skale. Pri ovome klizač potenciometra R mora biti u krajnjem donjem položaju, kada je napon $U_x = 0$. Zatim se, uključivanjem sijalice S i pomoću kalibracionog valjka, nalazi položaj gde kazaljka

instrumenta najviše skreće. Kom podeoku na valjku odgovara koja talasna dužina monohromatske svetlosti si vidi iz *kalibracione krive monohromatora*, date isporučiocem monohromatora, i njen grafik je dat u prilogu vežbe. Tada, pomoću ručice za regulisanje proreza P_2 podesiti da skretanje na instrumentu bude oko 80% pune skale. Tek tada otpočeti sa snimanjem spektralne osetljivosti fotoćelije. Pri crtanju ovog dijagrama na y – osu nanositi pročitano skretanje na instrumentu I , a na x – osu talasnu dužinu λ .

Za snimanje dijagrama $\nu = f(U_x)$, potrebno je otpočeti merenje za one frekvencije (talasne dužine) za koje se dobija najveća spektralna osetljivost. Ovo znači da pomoću kalibracione krive treba podesiti talasnu dužinu koja daje najveće skretanje kazaljke na instrumentu I . Zatim je potrebno pomeriti klizač potencimetra sve dok se ne dobije potreban napon zaustavljanja izbijenih elektrona sa katode. Kada indikatorski instrument I pokaže nulu, tada se očitavanjem dobijenog otpora R_x izračunava potreban napon U_x , prema jednačini:

$$U_x / U_0 = R_x / R, \quad (9)$$

odakle je:

$$U_x = U_0 R_x / R_0, \quad (10)$$

gde je R – ukupni otpor potencimetra (u našem slučaju 1000Ω); R_x – deo otpora potencimetra, određen položajem klizača kada je napon na njemu U_x i U_0 – napon baterije (u našem slučaju $1,6V$).

VEŽBA BR. 2

ODREĐIVANJE RYDBERGOVE KONSTANTE

Cilj rada *Izučavanje zakonomernosti u spektralnim serijama vodonika, eksperimentalno određivanje talasnih dužina Balmerove serije i određivanje Rydbergove konstante spektroskopskim metodom*



KRATKA TEORIJA

Položaj linija u atomskim i molekulskim spektrima se može objasniti samo na osnovu kvantnih predstava strukture materije. Kvantna mehanika pokazuje da energija elektrona u atomu ne može biti proizvoljna, već ima samo određene vrednosti, obrazujući diskretan spektar. Stanja sa različitim vrednostima energija se nazivaju *nivoi*. Spektralne linije nastaju pri prelazu elektrona sa jednog nivoa na drugi (niži). Energija kvanta je jednaka razlici energija tih dvaju nivoa:

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n. \quad (1)$$

Ovde je h – Planck-ova konstanta, jednaka $6,625 \cdot 10^{-34} J \cdot s$. Sve linije koje imaju zajednički niži nivo, obrazuju *spektralnu seriju*.

Najprostiju sliku obrazuju nivoi atoma vodonika. Teorija pokazuje da se energija nivoa vodonika potčinjava formuli:

$$E \propto -1/n^2, \quad (2)$$

gde je n – ceo broj (glavni kvantni broj).

Iz (1) i (2) sledi da se talasna dužina spektralnih linija atoma vodonika opisuje formulom:

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (3)$$

gde je R – neka konstanta koja se naziva *Rydberg-ova konstanta*, a m i n su celi brojevi. Formula (3) je odavno poznata u spektroskopiji (1885 g.). Nađena je empirijski i dobila naziv *uopštena Balmer-ova formula*. Formula pravilno opisuje eksperimentalne vrednosti talasnih dužina spektralnih linija vodonika za $R = 109697,6 \text{ cm}^{-1}$. Traženje fizičkog smisla te formule (N. Bohr, 1913 g.), je dovelo do stvaranja kvantne teorije atoma.

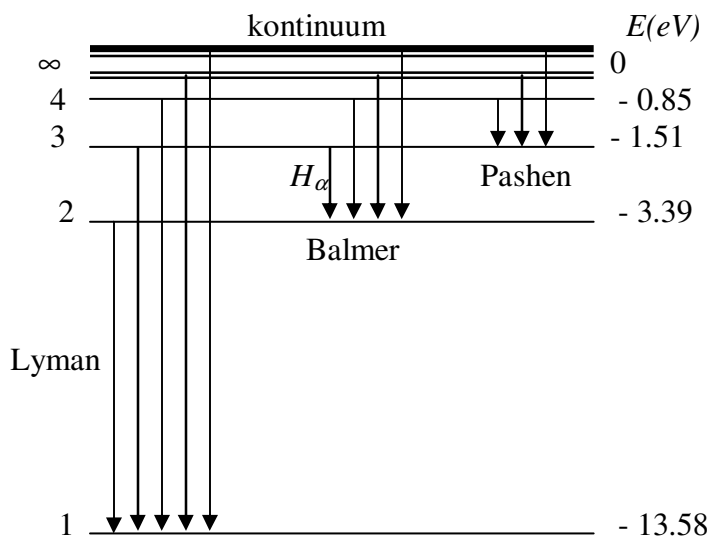
Kvantna mehanika omogućuje izračunavanje Rydberg-ove konstante:

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}, \quad (4)$$

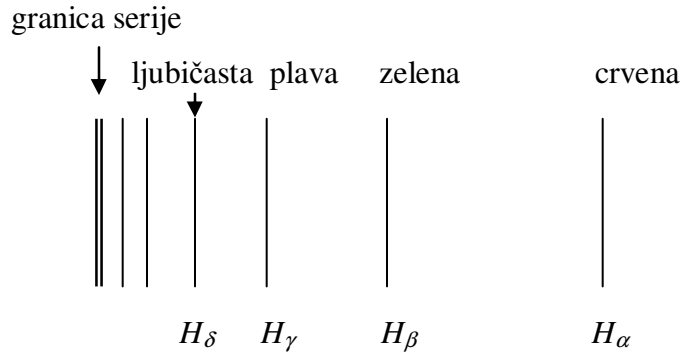
gde je e – naelektrisanje elektrona, m – njegova masa, c – brzina svetlosti i ϵ_0 – dielektrična konstanta vakuuma. Kada se Rydberg-ova konstanta izračuna iz ovih veličina, dobija se $R = 109737 \text{ cm}^{-1}$. Vidi se da je ova vrednost vrlo bliska eksperimentalno određenoj vrednosti u spektroskopiji. Slaganje je još bolje ako se uzme u obzir uslov da je odnos masa elektrona i jezgra m/M konačan. Ovo slaganje rezultata je bila jedna od važnih potvrda kvantne teorije u fizici.

Na slici 1., su simbolički prikazani nivoi atoma vodonika a strelicama su označeni prelazi među nivoima kojima odgovaraju spektralne linije. Sa slike se vidi da se linije u spektru vodonika mogu grupisati po serijama; za sve linije serije vrednost n ostaje konstantna, a m može imati bilo koju vrednost od $m = n + 1$ do ∞ .

Na slici su prikazani prelazi za tri serije u spektru vodonika od ukupno šest serija. Predmet merenja u ovom zadatku je *Balmerova serija* koja se nalazi u oblasti vidljive svetlosti. Za ovu seriju je $n = 2$ a $m = 3, 4, 5, \dots, \infty$. Svaki od označenih prelaza daje po jednu liniju u spektru. Ove linije u jednoj seriji se označavaju grčkim slovima $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots, \infty$. Spektralne linije *Balmerove serije* su date na slici 2., sa oznakama boja spektralnih linija.



Slika 1. Šema nivoa i prelaza u atomu vodonika



Slika 2. Spektralne linije Balmerove serije

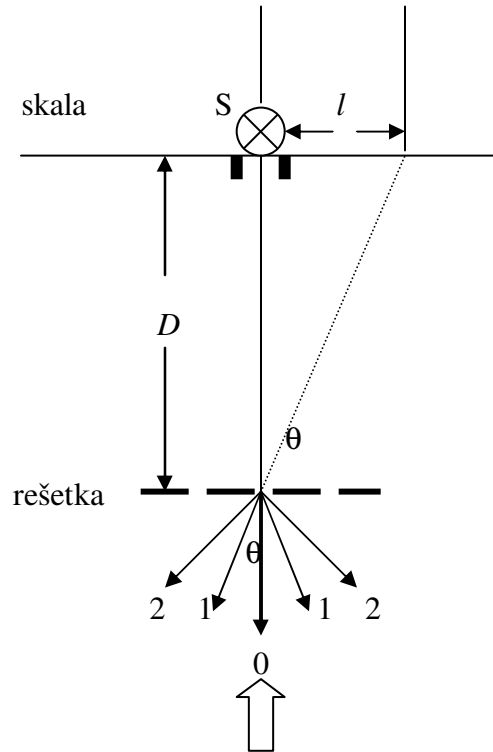
POSTUPAK PRI MERENJU

Talasna dužina svetlosti se može lako odrediti pomoću optičke rešetke na osnovu jednostavne relacije za skretanje θ paralelnog snopa svetlosti na optičkoj rešetki, a ta relacija je:

$$\sin \theta_z = \frac{z\lambda}{d}, \quad (5)$$

gde je $z = 0, 1, 2, 3, \dots$, tzv., red difrakcije; λ – talasna dužina i d – korak rešetke.

Na slici 3., je predstavljen uprošćen uređaj sa optičkom rešetkom za merenje talasnih dužina svetlosti. Ispred izvora svetlosti postavljen je vertikalni procep S (razrez), kroz koji prolazi uzani trakasti snop svetlosti, koji se može smatrati približno paralelnim snopom. U ravni proreza postavljena je podesno osvetljena milimetarska skala. Ispred proreza i skale, na rastojanju D , postavljena je u vertikalnoj ravni, upravno na pravac prostiranja snopa svetlosti, prozračna optička rešetka. Snop svetlosti, padajući normalno na rešetku i posle prolaska kroz nju, skreće simetrično u oba smera pod uglovima θ , koji odgovaraju raznim vrednostima za z u formuli (5). Tako se obrazuju trakasti snopovi svetlosti 0 – tog, 1, 2, 3, ..., z – og reda.



Slika 3. Šema spektralnog uređaja sa rešetkom

Na slici su označeni zraci 0-og, 1-og i 2-og, reda, simetrično sa obe strane. Posmatrač se nalazi ispred rešetke i može da usmeri svoj pogled u susret svakom zraku svetlosti. Ako posmatrač gleda nasuprot direktnom zraku ($z=0$), kao što je na slici naznačeno, on će videti svetli prorez S. Kad posmatrač usmeri pogled u pravcu nekog skrenutog zraka, videće monohromatsku sliku proreza na nekom udaljenju od stvarnog proreza. Ovo će, prema tome, biti virtuelni lik proreza, jer se nalazi u produženju pravca zraka koji se posmatra. Pošto se u ravni zaklona sa prorezom S, nalazi i skala, onda će posmatrač videti ovaj virtuelni lik na nekoj podeli skale, pa će moći da pročita udaljenje l , lika od proreza.

Ako bi se na nekom udaljenju od rešetke, na mestu gde se nalazi posmatrač, postavio neki zaklon, onda bi se na njemu obrazovalo više realnih likova razreza, za svako z po dva lika simetrično sa obe strane direktnog lika. Ovi likovi se obrazuju zbog difrakcije

svetlosnog zraka pri prolasku kroz optičku rešetku. Zbog toga se ovi likovi nazivaju difrakcioni. Ukoliko je lik dalji od centralnog zraka njegov intenzitet je manji u skladu sa zakonitošću pojave difrakcije svetlosti. Treba napomenuti da se ovde radi o *Frensell-ovoj difrakciji*, jer svetlosni zraci posle prolaska kroz zazor nisu paralelni već, manje ili više, divergentni. Znatno bolji efekti difrakcije na optičkoj rešetki se postižu sa paralelnim zracima (*Fraunhofer-ova difrakcija*), i ona se koristi u većini praktičnih slučajeva. Ovde je, međutim, radi jednostavnosti aparature i preglednosti postupka primenjena *Frensell-ova difrakcija*, iako ona daje znatno manju preciznost merenja i teže vidljive svetlosne efekte.

Kada se na opisani način odredi rastojanje lika l , od razreza, onda se pomoću odabranog rastojanja D , može odrediti ugao θ prema relaciji:

$$\sin \theta = \frac{l_z}{\sqrt{D^2 + l_z^2}}. \quad (6)$$

Zamenom ove vrednosti za $\sin \theta$ u jednačini (1), dobija se izraz za traženu vrednost talasne dužine:

$$\lambda = \frac{d}{z} \cdot \frac{l_z}{\sqrt{D^2 + l_z^2}}. \quad (7)$$

Vrednost za λ se, prema tome, može odrediti za bilo koju vrednost z (osim $z=0$). Isto tako se vrednost za λ može izračunati i za različite vrednosti D .

Praktičan rad

- Pripremiti aparaturu na osnovu šeme na slici 3.;
- Upaliti spektralnu lampu sa vodonikom uključivanjem prekidača za visoko naponsko napajanje lampe;
- Izabrati podesno rastojanje D rešetke od proreza (oko 25cm). Rastojanje D se čita na posebnoj skali koja se nalazi ispod držača rešetke;

- Upaliti skala-lampu sa prekidačem koji je označen na transformatoru. Postoji mogućnost da se osvetljava i gornji i donji deo skale, prema tome koji način je podesniji za očitavanje rastojanja l na skali;
- Odrediti talasne dužine linija spektra vodonika prvog ($z=1$) i ($z=2$) reda. Koristi se rešetka sa 300linija/mm;
- Prema dobijenim vrednostima za talasne dužine pojedinih linija i odgovarajućim kvantnim brojevima, odrediti *Rydberg-ovu konstantu* pomoću izraza (6);
- Odrediti srednju vrednost *Rydberg-ove konstante* R i uporediti je sa naznačenom vrednošću određenom empirijski u spektroskopiji. Proceniti grešku, smatrajući označenu vrednost kao tačnu, jer su vrednosti dobijeni u spektroskopiji veoma precizno određene.

VEŽBA BR. 3

UPOZNAVANJE SA RADOM SPEKTROGRAFA

Cilj rada *Izučavanje spektrografa, tehnike snimanja spektra, upoznavanje sa metodima određivanja talasnih dužina spektralnih linija korišćenjem linijskog spektra i istraživanje teorijske i realne moći razlaganja spektralnog uređaja.*



KRATKA TEORIJA

Spektar je niz zračenja uređen prema talasnim dužima. Elektromagnetska zračenja obuhvataju talasne dužine svih vrednosti u intervalu od hiljadu kilometara do bilionitih (10^{-12}) delova milimetra. Ne postoji jedan instrument koji bi bio u stanju da razloži u spektar celokupno zračenje, koje sadrži sve talasne dužine. Zbog toga se elektromagnetski talasi dele u razne 'oblasti', prema tipovima instrumenata koji mogu da proizvode i otkrivaju talase raznih dužina.

Optička spektroskopija se ograničava na elektromagnetske talase koji mogu lako da se razlože pomoću prizmi, optičkih rešetki i optičkih interferometara za razliku od tehnika koje se primenjuju u drugim oblastima, kao što su: mikrotalasna tehnika, spektroskopija x -zraka, spektroskopija γ -zraka i masena spektroskopija. Optička spektroskopija se ograničava na oblasti:

- | | |
|--------------|----------------|
| -infracrvenu | 750 – 25000nm; |
| -vidljivu | 400 – 750nm; |

-ultraljubičastu

200 – 400nm;

-vakuum ultraljubičastu

2 – 200nm.

Spektroskopom se naziva svaki instrument koji se upotrebljava za dobijanje spektra, vidljivog ili ‘nevidljivog’.

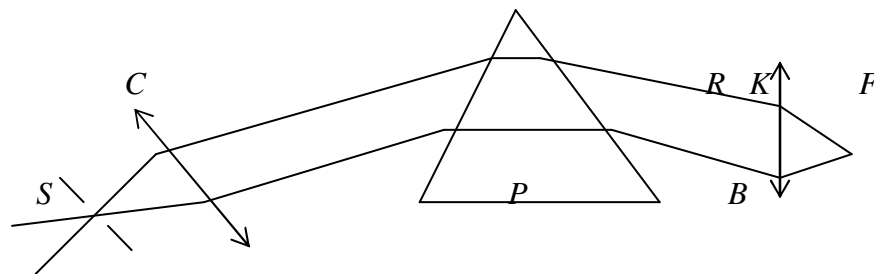
Spektrograf daje fotografsku sliku spektra.

Spektrometar je tako urađen da eksperimentator može da odredi talasnu dužinu čitajući skalu.

Većina spektroskopa se sastoji iz tri glavna dela:

1. razreza (slita);
2. disperzionog sistema (prizma ili difrakciona rešetka), koja služi za razlaganje zračenja prema talasnim dužinama;
3. ogovarajućeg sistema za dobijanje spektralnih linija kao monohromatske slike razreza.

Na slici 1., je prikazan optički sistem prostog spektroskopa.



Slika 1. S-razrez, C-kolimatorsko sočivo, P-prizma, K-kamerno sočivo, F-žižna ravan kamernog sočiva, B-plavi ili kratkotalasni deo, R-crveni ili dugotalasni deo.

Disperzija Linearna disperzija pokazuje promenu rastojanja između spektralnih linija u žižnoj ravni u zavisnosti od promene talasne dužine

$$D_l = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda}. \quad (1)$$

Moć razlaganja Druga važna karakteristika spektralnih aparata je data sledećim odnosom

$$R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda}, \quad (2)$$

gde je $\Delta \lambda$ razlika najbližih spektralnih linija jednakog intenziteta, koje aparat još može razložiti za datu talasnu dužinu λ . Teorijska moć razlaganja aparata sa difrakcionom rešetkom, određena je samo spektralnim redom u kojem se rešetka koristi i brojem njenih nareza

$$R = mN, \quad (3)$$

gde je m – spektralni red, N – ukupan broj nareza na rešetki. Praktična moć razlaganja zavisi od niza faktora kao što su: širina razreza, kvalitet optike; odnos intenziteta dvaju linija i karakteristike prijemnika. Difrakciona svojstva rešetke data su jednačinom

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta), \quad (4)$$

gde je m – spektralni red, d – konstanta rešetke, α – upadni i β – ugao refleksije difraktovanog zračenja.

Spektralne linije su poređane duž žižne ravni i tu se mogu fotografisati, posmatrati kroz okular ako su vidljive ili odvojiti od drugih linija pomoću drugog razreza. Prva metoda se primenjuje kod spektrografa, druga kod vizuelnih spektroskopa i treća kod monohromatora.

Spektroskopska tehnika se primenjuje prvo, za ispitivanje talasnih dužina i intenziteta zračenja koje emituju atomi i molekuli pod različitim uslovima i drugo, za proučavanje apsorpcije zračenja koje prolazi kroz materiju u različitim oblicima. Na osnovu ovoga se pravi razlika između *emisione i apsorpcione spektroskopije*.

Emisiona spektroskopija daje tri vrste emisionih spektara:

- *Linijski spektri* potiču od atoma i atomskih jona, koji se nalaze na takvim rastojanjima od svojih suseda da između sudara mogu da zrače kao pojedinci. Znači ove spektre daju usijani gasovi i pare;
- *Trakasti spektri* nastaju pri zračenju jonizovanih i nejonizovanih molekula, sastavljenih iz dva ili više atoma, ako su ovi molekuli dovoljno udaljeni jedni od

drugih, da su potpuno nezavisni od svojih suseda. Mnogi trakasti spektri, kao npr., spektar molekula vodonika H_2 , imaju izgled linijskih spektara zato što su pojedine linije u trakama jako udaljene jedna od druge, tako da ne postoji nadovezivanje susednih linija u traci;

- *Kontinualni spektri* nastaju zračenjem usijanih čvrstih ili tečnih tela, a pod izvesnim specijalnim uslovima i zračenjem pojedinih atoma ili molekula. Ovaj spektar može da se smatra kao ekvivalentan beskonačnom broju spektralnih linija, koje obrazuju gust niz monohromatskih slika razreza, koje se uzajamno preklapaju.

Kada se kroz spektroskop propusti svetlost električnog luka, postoji mogućnost dobijanja sve tri vrste spektara, linijski, trakasti i kontinualni, pošto para u luku sadrži atome, jone, molekule i krupnije usijane čestice.

Kvalitativna analiza se zasniva na okolnosti da svaka vrsta atoma ili molekula može da se dovede u stanje da emituje karakterističan niz spektralnih linija i traka. Ove linije i trake pokazuju prisustvo datih atoma i molekula u izvoru zračenja. Do danas je poznato više od pola miliona različitih linija atomskih spektara i bezbroj traka. Za većinu atomskih linija jačeg intenziteta, određen je atom ili jon od koga one potiču. Talasne dužine mogu da se mere ako je potrebno i sa tačnošću od jedan prema nekoliko miliona, pa se za najveći broj linija može odrediti atom od koga potiču, bez opasnosti da se pritom pogreši. Pošto svaki atom emituje mnoštvo karakterističnih spektralnih linija, jasno je da prisustvo ili odsustvo pojedine vrste atoma može sasvim lako da se odredi spektroskopskim metodom.

Spektar materijala koji treba analizirati, može da se dobije sagorevanjem jednog komadića tog materijala u električnom luku ili varnici. Posmatranje dobijenog spektrograma može se utvrditi prisustvo ili odsustvo semdesetak elemenata. Ova metoda ne može da se primeni neposredno za dokazivanje o prisustvu molekula u uzorku, pošto većina molekula disocira u električnom luku ili varnici.

Pri vrlo niskim koncentracijama nekog elementa u datom uzorku, količina svetlosti koju emituje taj element je uvek direktno srazmerana broju atoma, ako se svi ostali uslovi pod kojim se emituje svetlost održavaju konstantnim. Ali osim koncentracije postoji i veliki broj drugih činilaca koji utiču na intenzitet spektralnih linija, tako da potpuno zadovoljava samo tzv., nultu metodu. Uzorak može da se analizira ako se napravi

duplikat tačno poznatog sastava, koji će pri gorenju u luku emitovati linije bliskih intenziteta. Kvantitativna analiza može da se primeni na sve one elemente na koje može i kvalitativna i ona je veoma osetljiva i može da odredi koncentraciju od jednog dela u sto miliona.

Analiza pomoću emisionih spektara se široko primenjuje u industriji za ispitivanje nečistoća u metalima, za određivanje sastojaka u legurama za ispitivanje i kontrolisanje raznih produkata u biologiji i prehrambenoj industriji itd. Ovim metodom, kombinovanim sa foto-električnim metodom merenja intenziteta, može se meriti temperatura, elektronski pritisak i elektronska koncentracija.

Ostale vrste spektroskopije koje proizilaze iz različitih tehnika su: *apsorpciona spektroskopija; apsorpciona spektrofotometrija; fluorescentna spektroskopija* itd.

Prorez Čeljusti nekog podešenog razreza treba da su glatke kao ogledalo, da su potpuno paralelne i da se nalaze u istoj ravni. Ovo može da se proverí snimanjem slike proreza podešenog za rad. Pri tome može da se koristi izvor svetlosti srazmerno bogatog uzanim linijama, kao što su luk gvožđa *Fe*, ili varnica na bakru *Cu* ili volframu *W*. Sa otvorom razreza od 10 do $20\mu m$, spektar treba pažljivo da se fokusira dok se ne dobije oštra slika razreza u delu spektra koji se koristi za ispitivanje. Razrez treba otvoriti do širine oko $1mm$ i njegove ivice pažljivo očistiti povlačeći po njima u jednom pravcu zaoštrenim štapićem čistog drveta. Tada treba snimiti niz probnih snimaka, menjajući širinu razreza od $40\mu m$ do potpunog zatvaranja. U toku ovih ekspozicija, cela dužina razreza treba da je osvetljena. Ako se snimljene spektralne linije pojave u vidu klina, znači da čeljusti razreza nisu paralelne. Ako su spektralne linije isprekidane ili nejednake dužine, znači da na čeljustima razreza ima nečistoća tj., da im ivice nisu savršene ili da su one same tupe.

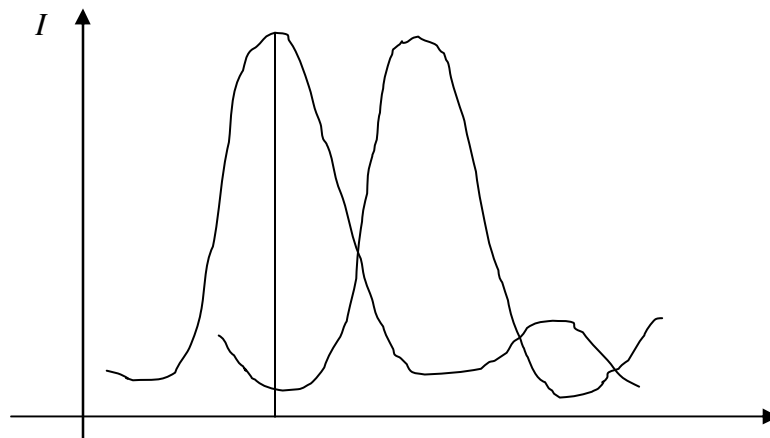
Neka je razrez osvetljen iz izvora koji daje dve monohromatske spektralne linije jednakog intenziteta i dovoljne razlike talasnih dužina $\Delta\lambda$, da bi mogle biti razložene prema Relejevom kriterijumu (slika 2).

Dve bliske spektralne linije, približno istih intenziteta smatraju se razloženim ako se difrakcioni maksimum linije A poklapa sa prvim difrakcionim minimumom linije B. Ovo se uzima kao granica razlaganja dve bliske spektralne linije.

Pri povećanju širine razreza prvo dolazi do povećanja intenziteta ovih linija a da se razlaganje ne remeti. Počev od izvesne širine razreza linije počinju da se šire i da se remeti njihovo razlaganje, a intenzitet nastavlja da se povećava ali sa manjom brzinom. Na kraju, kada je razrez dovoljno širok da daje geometrijsku sliku, veličine oko pola širine potrebne difrakcione slike kada se ova meri između dva minimuma, dalje povećanje širine razreza doprinosi zanemarljivo malo intenzitetu centralnog maksimuma. Osnovna posledica daljeg povećanja razreza je porast efektivne širine difrakcione slike uz potrebno povećanje razlike talasnih dužina, neophodnog za razdvajanje dveju susednih spektralnih linija.

Fokusiranje spektroskopa Pretpostavimo da su razrez i optički delovi pravilno podešeni. Postupci pri fokusiranju se razlikuju za različite tipove instrumenata. Kod najjednostavnijih se vrši samo jedno podešavanje sočiva i ne postoji mogućnost nagiba fotoploče (kasete). Pri fokusiranju se može menjati samo rastojanje između razreza i kolimatorskog sočiva (pomeranjem jednog ili drugog), ili se pomera kamerno sočivo približavanjem ili udaljavanjem od okulara ili kasete. Fokus treba tako podesiti da se spektar oštro ocrtava u ravni otvora ili ukrštenih končanica.

Preliminarno fokusiranje kod spektrografa kod koga se vrši jedino podešavanje žižne daljine i gde može da se menja nagib kasete vrši se tako, što se posmatraju na matiranom staklu slike široko razmaknutih spektralnih linija dobijenih npr., iz neonske cevi za pražnjenje ili živinog luka. Tada treba snimiti više spektrograma koji odgovaraju malim promenama žižne daljine i izabrati onaj položaj žižne daljine i nagiba kasete koji daje najoštiju sliku linije u blizini sredine ploče. Kada je spektar oštro fokusiran u sredini ploče, na drugoj probnoj ploči treba snimiti više spektrograma koji odgovaraju različitim nagibima ploče. Na kraju se odabere onaj nagib pri kome se dobija najoštija slika spektralnih linija duž cele posmatrane oblasti spektra.



Slika 2. Relejev kriterijum za razlaganje spektralnih linija

Proveravanje spektroskopa Laka kvalitativna proba je snimanje spektra nekog izvora bogatog oštrim linijama, kao što je električni luk sa elektrodama od gvožđa *Fe*, a zatim upoređivanje ovog spektrograma sa spektrogramom dobijenim pomoću aparata koji daje zadovoljavajuće rezultate. Spektrogrami dobijeni sa potpuno osvetljenim razrezom treba da se uporede sa onima koji su dobijeni sa različitih delova razreza, pokrivenog Hartmanovom dijafragmom (slika 3).

Hartmanova dijafragma sadrži nekoliko malih otvora koji se mogu postaviti u položaj prema razrezu, pomicanjem dijafragme u bočnim ležištima. Oštrina linije treba da ostane ista bilo da se koristi cela dužina razreza ili samo njegov deo izdvojen dijafragmom. Ako ovo nije ispunjeno, to ukazuje na netačno fokusiranje ili na nedostatak optičkog sistema. Ako su linije difuzne, nepravilnog oblika ili je nađeno da imaju izvesne satelite (više linija slabijeg intenziteta sa obe strane og glavne linije) može se sumnjati u nepravilnost optičkog sistema, pod uslovom da je sam spektrograf podešen.



Slika 3. Ulazni razrez spektrografa

Snimanje spektra Različite oblasti optičkog spektra mogu da se posmatraju i mere uz pomoć jedne ili više od četiri glavne metode:

- fotografska;
- termoelektrična;
- fotoelektrična;
- vizuelna.

Od njih, fotografska metoda je najznačajnija u emisionoj spektroskopiji, a koristi se i mnogim slučajevima apsorpcione spektroskopije. Razlikuje se tzv., 'kvalitativna fotografija' od 'kvantitativne fotografije'-fotografske fotometrije. Da bi smo dobili zadovoljavajuće spektrograme potrebno je znanje o osobinama fotografskog materijala i najpogodnijim metodama za rukovanje njime.

Fotoploče se sastoje od relativno ravnih komada stakla pokrivenih slojem želatina koji sadrži emulziju srebro-halogenida. Kada se fotografska emulzija, pripremljena u mraku, izloži zračenju na talasnim dužinama na koje je osetljiva, obrazuje se latentni lik koji određenim procesom postaje vidljiv. Ova latentna fotografija se sastoji od skupova zrna srebro-halogenida koji su pod uticajem apsorpcije upadnog zračenja promenjeni fotoelektričnom interakcijom. Proces (tzv. *izazivanje* fotoploče) se sastoji u dejstvu hemijskih supstanci na emulziju, pri čemu ove substance redukuju soli srebra do metalnog srebra u onim zrnima koja su bila izložena dejstvu svetlosti, a ne reaguju sa

onima koja nisu bila izložena svetlosti. 'Izazvana' zrna srebra se manifestuju kao tamna mesta na emulziji. Da bi ovo zacrnjeno ostalo trajno pri izlaganju svetlosti, neredukovan srebro-halogenid se rastvara posle izazivanja (*razvijanja*) u odgovarajućim rastvorima, obično u natrijum-tiosulfatu. Ovaj proces je poznat kao *fiksiranje*. Moderna fotografska emulzija koristi hemijske pojačavače, jer izazivanje zahteva pojačanja analogna onima, koja nastaju u elektronskoj amplifikaciji.

Stepen zacrnjenja dobijene mrlje na fotografskoj emulziji se izražava *gustinom zacrnjenja (optički denzitet ili apsorbancija) S*, a to je veličina koja je srazmerna količini izdvojenog metalnog srebra po jedinici površine lika. Ona se lako određuje propuštanjem snopa svetlosti intenziteta I_0 , kroz lik i merenjem onog iznosa intenziteta I , ove svetlosti koji se javlja sa suprotne strane ispitivane ploče (primenom denzitometra, slika 4.) . Odnos propuštene svetlosti prema upadnoj I/I_0 , se naziva *transparencija T*, a $1/T$ se naziva *opacitet O*. Veza ovih veličina je data kao

$$S = \log O = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}. \quad (5)$$

Određivanje karakteristike ponašanja emulzije prema svetlosti poznato je pod imenom *senzimetrija*. Detaljan opis dobijanja *kalibracione krive* je dat u Vežbi br. 5.



Slika 4. Šematski prikaz denzitometra

APARATURA I POSTUPAK PRI MERENJU

Za snimanje potrebnih spektara raspolaže se sa sledećim uređajima i elementima:

Spektrograf PGS-2;

izvor zračenja FS-13;

Uređaj za napajanje i kontrolisanje izvora zračenja UBI-2; sočiva za

kvantitativno osvetljavanje ulaznog razreza spektrografa;

fotoploča, fiksir i razvijlač.

Celishodno je pred snimanje spektra sastaviti plan snimanja. U protokol plana ulaze:

Podaci o uzorku koji analiziramo i način pripreme, spektralnom pobuđivanju i način osvetljavanja ulaznog razreza spektrografa.

Podaci o spektralnom opsegu (talasna dužina u centru fotoploče), spektralnom redu difrakcije, korišćenom fotomaterijalu i svetlosnih filtera za odstranjivanje raznih redova difrakcije koji se prekrivaju.

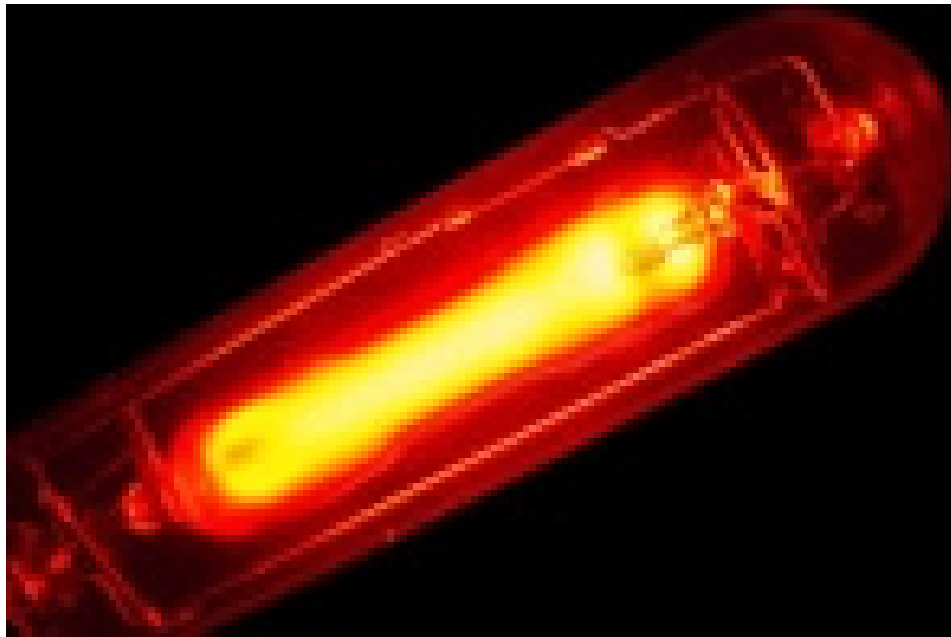
Podaci o podešenosti spektrografa (broj difrakcione rešetke, ugao rotacije rešetke, širina i nagib proreza, podešenost kolimatora, korišćena dijafragma, dužina koraka transporta kasete sa fotopločom, jednostruko ili dvostruko prolaženje zraka).

Vreme gorenja luka i vreme ekspozicije fotoploče.

VEŽBA BR. 4

SPEKTRALNI IZVORI I KVALITATIVNA ANALIZA

Cilj rada *Upoznavanje sa osnovnim metodima pobuđivanja emisionih spektara elemenata i prisustva osnovnih sastojaka i primesa u nepoznaom uzorku.*



KRATKA TEORIJA

Spektralna analiza je jedan iz najmoćnijih instrumenata koji se primenjuje pri ispitivanju sastava različitih materijala. U zavisnosti od metoda dobijanja spektara se može odrediti atomski i molekulski sastav substance. Atomski sastav se određuje po optičkim spektrima zračenja (*emisiona analiza*), apsorpcije (*apsorpciona analiza*) i luminiscencije, a takođe i po rentgenskim spektrima; molekulski sastav i struktura molekula se određuje po spektrima apsorpcije, luminiscencije i kombinacionog rasejanja.

U osnovi emisione spektralne analize leže dva fakta:

1. svaki hemijski elemenat ima, samo njemu karakterističan linijski emisioni spektar,
2. intenzitet zračenja bilo koje spektralne linije, koja odgovara datom elementu, se nalazi u određenoj vezi sa koncentracijom tog elementa u uzorku koji ispitujemo.

Specifičnost emisionog linijskog spektra svakog elementa je iskorišćena u kvalitativnoj spektralnoj analizi tj., u određivanju prisutnosti nekog elementa u uzorku. Ali, broj spektralnih linija koje pripadaju određenom elementu je vrlo veliki i potpuno 'dešifrovanje' spektra je težak problem. Zato je u spektralnoj analizi veoma bitan pojam *poslednjih (najosetljivijih ili ultimnih)*

linija. To su linije određenog elementa koje poslednje iščezavaju iz spektra uzorka pri smanjenju koncentracije datog elementa. Poslednje linije svih elemenata su dobro poznate i mogu se naći u atlasima spektralnih linija i u drugoj specijalističkoj literaturi. Iz definicije sledi da odsustvo poslednjih linija elementa u spektru uzorka označava da sadržaj tog elementa u uzorku mora biti, u krajnjem slučaju, manji od osetljivosti metoda. Ali prisustvo poslednje linije elementa u spektru ne daje osnova za izvođenje jednoznačnog zaključka o prisustvu datog elementa u uzorku iz sledećeg razloga: ako se pogleda tablica spektralnih linija možemo se ubediti da se u susedstvu svake ultimne linije nalazi veliki broj linija drugih elemenata. Pri određenoj disperziji, koju imaju uređaji za spektralnu analizu, često je nemoguće razlučiti datu liniju od drugih linija u dijapazonu greške od nekoliko desetih delova nanometra. A takvih linija može da bude na

desetinu. Zato posle registrovanja poslednje linije nekog elementa treba utvrditi da ona nije linija drugog elementa.

Provera se vrši po sledećoj proceduri:

1. određivši linearnu disperziju spektralnog uređaja za datu liniju spektra, po tablicama spektralnih linija uzimaju se u obzir svi mogući elementi koji su mogli dati liniju u dijapazonu spektra određenog disperzijom;
2. odbacuju se svi elementi koji garantovano ne mogu prisustvovati u spektru ili, zbog uslova pobuđivanja spektra ili zbog samog karaktera uzorka (npr., pri analizi uzorka čelika mogu se odbaciti linije mnogih metala iz grupe retkih zemalja, zlata, srebra, platine itd.);
3. proveravaju se prisustva u spektru ultimnih linija elemenata koji su ostali u spisku i odbacuju svi elementi kod kojih ne prisustvuju ultimne linije;
4. ako se pokaže da za neke elemente iz spiska prisustvuju poslednje linije, to za određivanje traženog elementa treba razmotriti njegovu drugu ultimnu liniju (liniju koja pretposlednja iščezava u spektru uzorka pri smanjenju koncentracije datog elementa u njemu) i podvrći istoj analizi. Kao po pravilu se pokazuje da još treba proveriti mali broj linija, tj., većina ih je već proverena.

Za kvalitativnu spektralnu analizu je takođe važan pojam *osetljivosti metode*. Iz definicije poslednje linije se vidi da ona nije prisutna u spektru pri nekoj maloj, ali ipak konačnoj vrednosti koncentracije elementa u uzorku. Zato se pri odsustvu poslednje linije nekog elementa smatra da je količina elementa u probi manja od osetljivosti metoda. Na taj način rezultat kvalitativne analize ima smisla samo u tom slučaju kada je poznata osetljivost određivanja elemenata u probi.

Svetlosni izvori ili izvori zračenja mogu se podeliti prema:

- upotrebljenoj metodi za ekscitaciju zračenja;
- tipu emitovanog spektra i
- spektralnoj oblasti za koju je izvor najpogodniji (infracrvena, vidljiva, ultraljubičasta ili daleka ultraljubičasta oblast).

Ako se podela vrši prema metodi ekscitacije, izvori se mogu podeliti na četiri različite grupe:

1. toplotni izračivači;

2. lučni izvori;
3. cevi za pražnjenje i
4. varnični izvori zračenja.

Kod toplotnih izračivača, zračenje se javlja kao posledica zagrevanja površine koja zrači (npr., pri zagrevanju metalnih vlakana do usijanja). Emisija zračenja kod lučnih izvora rezultat je održavanja relativno niskonaponskog električnog pražnjenja između pogodnih elektroda. Pod ovim uslovima materijal elektroda isparava u lučni međuprostor, snabdevajući ga na taj način velikom količinom jona za prevođenje u emisiju zračenja. Znači za ovu vrstu pražnjenja su vrlo važni procesi na elektrodama. Kod cevi za pražnjenje emisija je takođe rezultat sadržaja jonskog pražnjenja, ali je ovde izvor jona gas koji se nalazi u zatvorenom sudu pod malim pritiskom. Materijal elektroda ili uopšte ne prelazi u jonski stub ili prelazi u vrlo maloj količini. Varnični izvori emituju zračenje kao rezultat relativno visokonaponskih pražnjenja između pogodnih elektroda.

Razlika između luka, varnice i drugih vrsta ekscitacije pražnjenja je uslovna. Tako emisija zračenja kod mnogih ugljenih lukova zavisi prvenstveno od stepena usijanosti vrhova ugljenih elektroda kao rezultat bombardovanja jonskom strujom. Kad varnični izvori pak rade sa većim gustinama struje oni sve više i više dobijaju karakteristike luka. Pored navedene četiri glavne grupe u spektroskopiji se ponekad koriste i neke druge metode ekscitacije, kao što su bombardovanje katodnim zracima, fluorescencija i ekscitacija rezonantnim zračenjem.

Na osnovu toga kakav tip spektra daju (kontinualni, linijski ili traksti), izvori se obično dele u tri vrste. Ta podela je ponekad proizvoljna. Kontinualni spektri su često prekriveni linijama a linijski i trakasti spektri često se javljaju sa znatnom kontinualnom pozadinom. Ovo se moglo očekivati obzirom da kontinualni spektri uopšte nastaju pri termičkom zračenju ili ne-kvantovanim energetske prelazima u atomima i molekulima. Linijski spektri nastaju pri diskretnim energetske prelazima u atomu a trakasti u molekulu. Svi emisioni mehanizmi postoje donekle zajedno u skoro svakom izvoru.

Otvoreni električni lukovi između elektroda velike toplotne provodljivosti, kao što su metali, se mnogo brže gase od lukova između elektroda male toplotne provodljivosti kao što je grafit. Napon U i struja I kod otvorenih lukova vezani su jednačinom

$$U = \frac{B}{I^x} + A,$$

gde su A i B konstante, a x zavisi od materijala anode i ima vrednost 1 za ugljenik, 1.38 za volfram, 0.67 za bakar ... Kada se napon povećava struja se smanjuje i obrnuto. Zbog toga da bi izvor radio stabilno, neophodno je da se veže redno sa jednim otpornikom.

Ugljeni lukovi. Postoje dva glavna tipa ovih lukova: *lukovi sa usijanim elektrodama*, kod kojih su glavni izvori zračenja usijani krajevi elektroda i *plameni lukovi* kod kojih zračenje prvenstveno potiče iz lučnog prostora. Kod jednosmernih lukova maksimum sjaja je u anodnom krateru. Spektar ugljenog luka sa usijanim elektrodama se sastoji od kontinualnog spektra zagrejanih elektroda (naročito od anode kod jednosmernog luka), koji približno odgovara emisiji crnog tela. U kontinualnom spektru su superponirane karakteristične linije materijala koji je ispario u lučni kanal.

Plameni ugljeni lukovi koriste šuplje elektrode, napunjene različitim supstancama. Često se upotrebljavaju soli stroncijuma, kalcijuma, kobalta ili natrijuma. Ovi lukovi obično gore u vertikalnom položaju i najsjajniji deo svetleće površine je lučni međuprostor, koji je približno elipsoidnog oblika, čija je površina preseka otprilike jednaka površini kruga, prečnika dva puta većeg od prečnika elektroda koje su upotrebljene. Spektar se uglavnom sastoji od blisko raspoređenih linija atoma ekscitiranih u lučnom kanalu.

Luk naizmenične struje se može održavati samo sa ugljenim elektrodama i to pri većim jačinama struje (8–10A), ali ne i između metalnih elektroda. Naime, napon u mreži se menja periodično sa frekvencijom od 50Hz, tj., sto puta u sekundi on spada na nulu. U trenucima kada je napon jednak nuli luk se gasi jer nema emisije elektrona (termoelektronska emisija) sa njihove površine zbog toga, što je toplotna provodljivost metalnih elektroda velika i one se brzo hlade. Napon, neophodan za proboj međuelektrodnog razmaka, je veći od napona u mreži, čak i u trenutku njegove najveće (amplitudne) vrednosti. Za formiranje luka između metalnih elektroda neophodno je u svakoj poluperiodi napona mreže, tj., sto puta u sekundi, pomoću visokog napona, probijati međuelektrodni prostor tj., jonizovati ga. Posle ove jonizacije luk će goreti stabilno. Ovo se obezbežuje preko jednog pomoćnog kola tzv., 'aktivatora'.

Cevi za pražnjenje Razlika između luka i cevi za pražnjenje je u tome što se luk karakteriše znatnim udelom elektrodnog materijala u jonskoj emisiji zračenja. Ova razlika nije uvek jasno izražena. Postoje i druge karakteristične razlike između cevi za pražnjenje i luka:

- a) cevi rade pri nižim pritiscima, obično manjim od atmosferskog;
- b) manjim gustinama struje i manjim temperaturama;
- c) za održavanje pražnjenja može biti potreban gradijent potencijala (do nekoliko stotina V/cm);
- d) u emitovanim spektrima javljaju se linije većih ekscitacionih energija.

Cevi za pražnjenje obično rade sa induktorima, ili transformatorima koji daju visoke napone ($2 \div 20kV$) i manje struje. Pražnjenje u cevi bez elektroda može biti ostvareno pod uticajem visoko-frekventnog polja. Emisija svetlosti iz cevi za pražnjenje je relativno mala. Zbog toga je vreme ekspozicije kod cevi za pražnjenje veće nego kod luka.

Običan oblik Geissler-ove cevi koja se upotrebljava u spektroskopiji se sastoji iz dva proširena dela, u kojima su elektrode povezane sa jednom uskom cevi (slika 1.).



Slika 1. Geissler-ova cev

Takve cevi napravljene su od stakla ili kvarca, napunjene različitim gasovima kao što su argon, helijum, vodonik ili živine pare. Elektrode mogu biti od čistog metala kao što je volfram ili od metala prevučenog oksidom. Ekscitacija se vrši pomoću varničnog kalema.

Geissler-ove cevi se prvenstveno koriste za demonstraciju i za dobijanje nekih linija za razne standarde.

Prvi eksperiment upoznaje spektroskopičara sa karakterističnim izgledom spektra, tako da već na prvi pogled se mogu razlikovati grupe linija. Prvo orijentaciono rešenje se može dobiti posmatranjem boja vidljivih linija u spektroskopu. Na spektrogramu nema boja, ali se identifikacija u tom slučaju može izvršiti mnogo tačnije ako se položaj liniji po ploči određuje u odnosu na neke druge linije. Spektar gvožđa na prvi pogled pokazuje pravilnosti mada ovakve pravilnosti pokazuju i cijanske trake koje daju *CN* molekuli, obrazujući se u ugljenom luku koji gori u vazduhu.

Poređenjem spektara mogu se lako identifikovati nepoznate linije. Spektar nepoznatog materijala se snima na istu ploču na kojoj je snimljen i materijal čiji je spektar vrlo dobro poznat. Linije poznatog spektra se identifikuju na pojedinim mestima duž spektrograma posle čega se, na osnovu aproksimativne relacije, mogu odrediti talasne dužine nepoznatih linija. Ove linije se onda identifikuju pomoću tablica talasnih dužina. Prilikom snimanja ovih spektrograma je važno da se otkloni bočno pomeranje poznatog spektrograma u odnosu na nepoznati. Ako se fotoploča pomera gore-dole tada nije sigurno da do ovoga pomeranja neće doći pa se zato upotrebljavaju dijafragme ili zastori kojima se prekrivaju različiti delovi razreza ili ploče u toku svakog eksponiranja. Važno je takođe napomenuti da je slika razreza na ploči obrnuta, tako da donjem spektru odgovara gornji deo razreza i obrnuto.

Spektralne karte za poređenje Svaki spektrograf ima svoju *karakterističnu disperzionu krivu* koja povezuje talasne dužine spektralnih linija sa njihovom položaju na spektrogramu. Za brzu identifikaciju linija je korisno da, onaj ko koristi spektrograf ima niz standardnih spektrograma na kojima su označene talasne dužine. Tada se iznad ovih standardnih ploča postave spektrogrami nepoznatih materijala, dobijenih na istom spektrografu, pri čemu se odgovarajuće linije poznate linije, dok se ostale linije linije identifikuju neposrednim posmatranjem. Uporedo sa ovim spektrogramima od velike koristi mogu biti atlas i karte. Oni se najviše upotrebljavaju za vizuelnu komparaciju. Upotreba objavljenih karata je delimično ograničena zbog razlike u disperziji kod različitih spektralnih instrumenata. Najvažniji snimci su spektra gvožđa, pošto se njegove linije vrlo često koriste za identifikaciju talasnih dužina. Kod mnogih atlasa linija gvožđa

su označeni položaji glavnih linija drugih elemenata, tako da se ovi elementi mogu identifikovati direktnim projektovanjem na ove snimke.

APARATURA I POSTUPAK PRI MERENJU

Za izvođenje vežbe potrebni su sledeći uređaji i materijali:

- 1. Spektrograf ;**
- 2. Izvor napajanja jednosmernog luka;**
- 3. Spektro-projektor;**
- 4. Atlas spektralnih linija gvožđa;**
- 5. Grafitne elektrode;**
- 6. Fotografska ploča;**
- 7. Fiksir i razvijlač.**

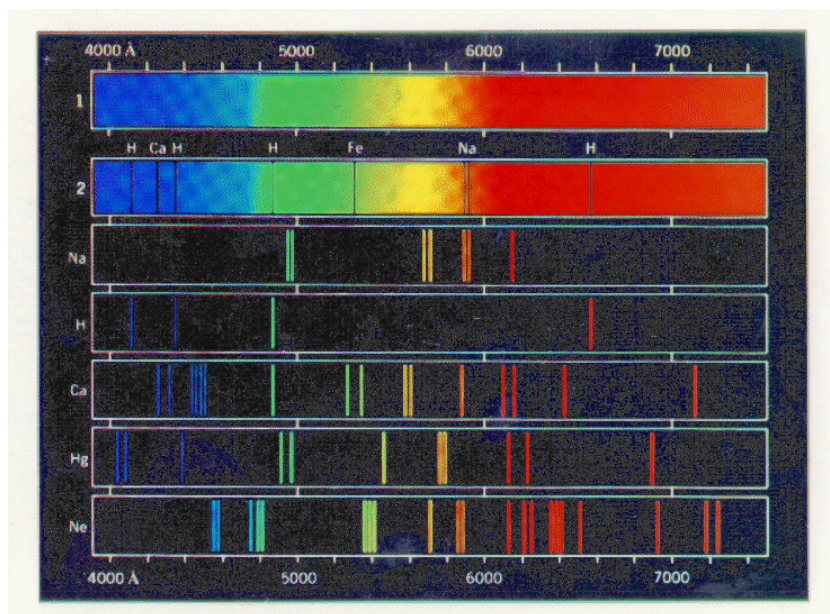
U čašicu donje grafitne elektrode preneti 30 – 50mg nepoznatog uzorka. Kao gornju elektrodu (katodu) koristiti grafitnu šipku. Probu ekscitirati jednosmernim lukom pri jačini struje od 8A.

Posle razvijanja, fiksiranja i sušenja ploče razgledati snimljene spektre na spektroprojektoru. Odrediti osnovne sastojke i primese u nepoznatom uzorku.

VEŽBA BR. 5

MERENJE RELATIVNIH INTENZITETA SPEKTRALNIH LINIJA

Cilj rada: *Upoznavanje sa opštim metodama fotografske fotometrije i njene primene u spektroskopiji za merenje relativnih intenziteta spektralnih linija*



KRATKA TEORIJA

Za merenje intenziteta svetlosti često se primenjuje metod fotografisanja. Taj metod je naročito cenjen kod merenja malih intenziteta, jer fotoploča sumira svetlosno dejstvo u

vremenu. Svi ostali vidovi foto-ili termoprijemnika pokazuju, u vidu električnih signala, odgovarajuće vrednosti snage svetlosnog fluksa tj., trenutne vrednosti, koji padaju na osetljivi deo prijemnika.

U osnovi fotografske fotometrije leži fakt da zacrnjenje, koje se javlja na osvetljenoj, razvijenoj i fiksiranoj fotoploči, zavisi, osim niza drugih faktora, od inenziteta svetlosti koja pada na nju.

Gustina zacrnjena se određuje na sledeći način: Neka svetlost od nekog pomoćnog konstantnog izvora svetlosti pada na obrađenu fotoploču. Označimo sa I - intenzitet svetlosti koja je prošla kroz zacrnjeni deo ploče, a I_0 -intenzitet svetlosti koja pada na fotoploču. Veličina $T = I/I_0$, se naziva *koeficijentom propuštanja (transparencije)* zacrnjenog mesta fotoploče. *Gustina zacrnjenja (absorbancija)* se određuje kao:

$$S = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_0}{I}. \quad (1)$$

Ona se meri pomoću *mikro-fotometra (mikro-denzitometra)*.

Osnovni zadatak svih fotografskih metoda kvantitativne spektralne analize je-određivanje relativnih intenziteta spektralnih linija, detektovanih na fotoploči ili filmu. U našem slučaju, upoznavanje sa metodom fotografske spektralne fotometrije se vrši na primeru merenja relativnih intenziteta spektralnih linija različitih serija u spektrima alkalnog metala-natrijuma (dubletna struktura spektra natrijuma), spektralnih linija žive (tripletna struktura), ili drugih elemenata i upoređivanje sa teorijskim vrednostima. U metodi je neophodno uzimati u obzir zavisnost foto-osetljivosti emulzije fotoploče od talasne dužine svetlosti.

Za određivanje relativnih intenziteta spektralnih linija, neophodno je dobiti fotografski snimak spektra koristeći *stepenasti atenuator (oslabljivač)*. *Stepenasti oslabljivač (gradacioni filter)* se sastoji od dva do deset polja, dobijenih nanošenjem sloja platine ili alumijuma različite debljine na kvarcnu ploču. Transparencija stepenica se obično definiše u procentima u odnosu na intenzitet svetlosti koji je prošao kroz čisti deo oslabljivača. Osvetljavanjem kroz filter ulaznog razreza, na različite delove razreza pada svetlost različitog intenziteta, pa je svaka linija, koja je mono-hromatska slika razreza, podeljena na stepenice različitog zacrnjenja.

Svaka linija dobijenog spektra može biti iskorišćena za dobijanje *karakteristične krive (krive zacrnjenja ili*

kalibracione krive) fotoploče. Za to je potrebno izabranu liniju fotometrirati po svim stepenima oslabljivača. Dalje se postavlja grafik zavisnosti zacrnenja S , od logaritma intenziteta, koji se određuje propusnošću stepenastog oslabljivača, izraženog u procentima.

Relativni intenziteti spektralnih linija se određuju pomoću dva metoda u zavisnosti od toga, koliko su blizu po talasnim dužinama:

1. spektralne linije su toliko blizu po talasnim dužinama da, u granicama tog dela spektra, smatramo da se svojstva fotoploče sa talasnom dužinom upadne svetlosti na menjaju. U tom slučaju imamo *monohromatsku fotometriju (homohromatsku fotometriju)*.

2. spektralne linije se nalaze u oblastima različite spektralne osetljivosti i različitog kontrasta fotoploče, tako da je neophodno uračunati promenu svojstava fotoemulzije od talasne dužine. U tom slučaju imamo *hetero-hromatsku fotometriju*.

U osnovi metode monohromatske fotometrije leži sledeći očevidan princip kojeg je formulisao Hartman: ***Ako dva svetlosna snopa istog spektralnog sastava izazivaju na datoj emulziji jednaka zacrnenja za isto vreme ekspozicije, to označava da su im i intenziteti isti.*** Prema tome, ako treba uporediti zračenja dveju spektralnih linija različitih intenziteta to je dovoljno odrediti, koliko puta je potrebno promeniti intenzitet jedne linije da bi zacrnenja oba dela spectra bila ista.

Neka imamo dve linije sa intenzitetima I_1 i I_2 , pri čemu je intenzitet prve linije veći tj., $I_1 > I_2$. Tada je :

$$I_2 = \alpha I_1, \quad (2)$$

gde je α – stepen slabljenja prve linije. U monohromatskoj fotometriji mogu se primeniti vizuelni i objektivni načini. U ovoj vežbi se koristi objektivni način fotografske fotometrije, gde se za merenje gustine zacrnenja primenjuju mikrofotometri. Vizuelni načini fotometriranja se koriste u radu sa stiloskopom i stilometrom.

Sve objektivne metode monohromatske fotometrije pretpostavljaju da je poznata karakteristična kriva osetljivosti fotoploče. U praktičnoj spektroskopiji za dobijanje ‘marke’ zacrnljenja, najčešće se primenjuje deveto-stepenasti oslabljivač koji daje mogućnost crtanja karakteristične krive za jednu ekspoziciju spektra. Za reprodukcione dijapozitivne i spektrografske ploče koje se koriste za naučne ciljeve, u značajnom intervalu kratkih talasnih dužina ($250 - 320nm$), može se uzeti da je kontrast fotoploče γ , konstantan. Prema tome, monohromatska fotometrija se može koristiti i za rastojanja između linija od nekoliko desetina nanometara. U dugotalasnoj, vidljivoj i kratkotalasnoj-ultravioletnoj oblasti spektra postoji ‘oštra’ zavisnost $\gamma = f(\lambda)$, tako da se monohromatska fotometrija može primenjivati samo za bliske po talasnim dužinama spektralne linije, kada se promene svojstava fotoploče može zanemariti.

Razmotrimo za početak metodu određivanja relativnih intenziteta bliskih spektralnih linija iz jedne karakteristične krive. Traženi ili pomoćni spektar se fotografise kroz stepenasti oslabljivač i iz jedne spektralne linije se crta karakteristična kriva za datu oblast spektra. Na mikro-fotometru se mere zacrnljenja traženih linija S_1 i S_2 . Ovde mogu nastati sledeći slučajevi:

1. Intenziteti para analitičkih linija leže u oblasti normalnih zacrnljenja tj., merena zacrnljenja se nalaze na pravolinijskom delu karakteristične krive. Tada se gustine zacrnljenja fotografisanih linija na istoj ploči izražavaju jednačinama $S_1 = \gamma \log I_1 - i_1$, za prvu liniju talasne dužine λ_1 ; $S_2 = \gamma \log I_2 - i_2$, za drugu liniju talasne dužine λ_2 . Oduzimajući ih, dobijamo razliku zacrnljenja:

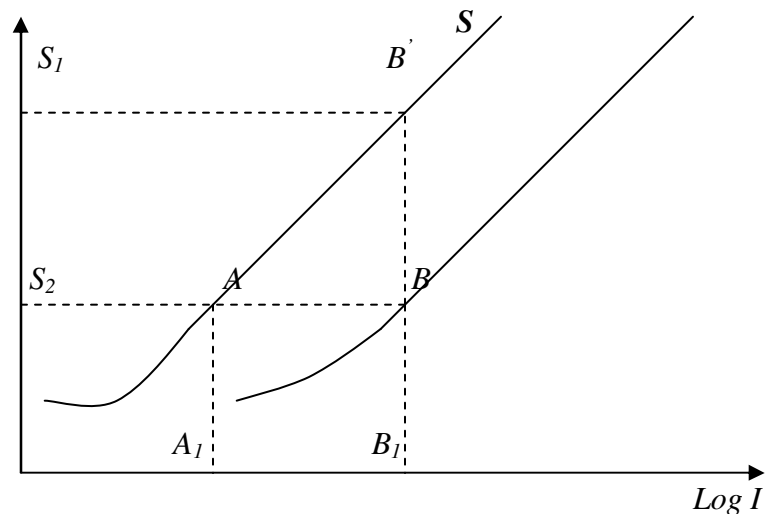
$$\log R = \log \frac{I_1}{I_2} = \frac{S_2 - S_1}{\gamma} = \frac{\Delta S}{\gamma}, \quad (3)$$

jer je $i_1 = i_2$.

2. Jedna ili obe linije imaju zacrnljenje van lineranog dela. Tada se za svaku vrednost zacrnljenja S_1 i S_2 , sa karakteristične krive očitavaju vrednosti apcisa. Rastojanje između projekcija A i B na apscisi ($\log I_1$ i $\log I_2$), uzeto u razmeri apscise, daje, odmah, logaritam relativnih intenziteta dveju merenih linija, tj., logaritam relativnih intenziteta se određuje kao razlika logaritama intenziteta dveju linija:

$$\log R = \log \frac{I_1}{I_2} = \log I_1 - \log I_2. \quad (4)$$

Razmotrimo sada određivanje relativnih intenziteta iz dve karakteristične krive. Taj način daje bolju tačnost ali je zato procedura merenja duža. Za merenje intenziteta dveju spektralnih linija iz dve karakteristične krive, neophodno je da se 'marke' zacrnenja nalaze u samom traženom spektru, tj., treba fotografisati traženi spektar kroz devetostepeni filter i za svaku liniju nacrtati njoj karakterističnu krivu. Ako su analitičke linije blizu po talasnim dužinama tada će karakteristične krive, jednake po formi, biti pomerene jedna u odnosu na drugu na skali intenziteta, kako je pokazano na slici.



Slika 1. Određivanje relativnih intenziteta dveju spektralnih linija

Razmera po apscisi je ista za sve-ona se daje gradacijom oslabljivača. Neka je intenzite prve linije veći od intenziteta druge tj., $I_1 > I_2$. To se odražava tako što će karakteristična kriva prve linije biti iznad druge. Pravolinijski delovi obe karakteristične krive će pri tom biti paralelni.

Za prelaz od zacrnenja ka intenzitetima, koristimo se osnovnim principom fotografske fotometrije: za jednake spektralne sastave i jednake ekspozicije na jednoj te istoj fotoploči, pri identičnim uslovima, ista zacrnenja mogu izazvati jednaki intenziteti svetlosti.

Povucimo pravu, paralelnu apscisi, tako da ona seče obe karakteristične krive u pravolinijskom delu. Jedno te isto zacrnjenje se postiže na obema linijama pri različitim stepenima njihovog slabljenja. Očigledno je odnos intenziteta linija jednak obrnutoj veličini odnosa propusnosti stepenastog oslabljivača koji dovodi do jednog te istog zacrnjenja S . Pošto apscisa predstavlja logaritam propusnosti oslabljivača, lako se vidi da je odsečak AB jednak odsečku A_1B_1 , iznosi $\log R = \log(I_1/I_2)$. Na taj način, kada postoje dve karakteristične paralelne krive za dve bliske spektralne linije, logaritam relativnih intenziteta se određuje rastojanjem između krivih duž apscise.

Neka su zacrnjenja dveju ispitivanih linija, na nekom stepenu slabljenja, jednaka S_1 i S_2 . Nanesimo ta zacrnjenja na karakteristične krive: S_1 – na prvu; S_2 – na drugu. Tako dobijamo tačke B i B' . Zajedno sa tim, zacrnjenje S_2 na prvoj krivoj daje tačku A . Na taj način mi smo došli do šeme za određivanje logaritma relativnih intenziteta iz jedne karakteristične krive. U tom slučaju odsečak AB , koji određuje pomeraj druge krive u odnosu na prvu, odgovara logaritmu relativnih intenziteta dveju linija. Taj metod daje mogućnost određivanja I_1/I_2 , na celoj krivoj a ne samo u jednoj tački, kao kod prvog slučaja, jer se rastojanje između krivih može uzeti na bilo kojoj visini po ordinati. Zato drugi metod daje mogućnost dobijanja neke srednje vrednosti iz nekoliko merenja na račun 'peglanja' greški merenja S , za različite tačke krive, što može dati tačniju vrednost za $\log R$.

U nekim slučajevima, oko merene linije se uočava neprekidni fon koji uvećava gustinu zacrnjenja linije. Za dobijanje pravilnih rezultata, neophodno je isključiti taj fon, što može biti urađeno imajući karakterističnu krivu. Ako su izmereno zacrnjenje linije zajedno sa fonom S_{L+F} , a zacrnjenje fona oko nje S_F (preporučuje se merenje poslednje veličine sa obe strane linije i uzimanje srednje vrednosti), to se po tim zacrnjenjima iz karakteristične krive određuju vrednosti $\log I_{L+F}$ i $\log I_F$. Prelazeći ka inverznoj operaciji logaritmiranja dobijaju se intenziteti u vidu $I_L = I_{L+F} - I_F$. U nekim slučajevima je potrebno izmeriti odnos intenziteta linije prema fonu. Tada sa karakteristične krive po vrednostima S_{L+F} i S_F , se odmah dobijaju $\log R_1 = \log I_{L+F} - \log I_F$, dalje, $R_1 = I_{L+F} / I_F = (I_L + I_F) / I_F = I_L / I_F + 1$.

Na kraju:

$$R = \frac{I_L}{I_F} = \frac{I_{L+F}}{I_F} - 1. \quad (5)$$

Hetero-hromatska fotometrija je opšti slučaj fotografske fotometrije koja omogućuje rešavanje problema merenja relativnih intenziteta u spektralnim oblastima sa različitom spektralnom osetljivošću fotoploče. Za pravilnu ocenu relativnih intenziteta je neophodno uračunati:

- Promenu spektralne osetljivosti i koeficijenta kontrasta fotoploče u zavisnosti od talasne dužine;
- Različitu apsorpcionu sposobnost spektralnog uređaja za različite talasne dužine.

Hetero-hromatska fotometrija može biti ostvarena na dva načina pri obaveznom uzimanju u obzir promenu osetljivosti fotoploče sa talasnom dužinom zračenja. Da bi uračunali promenu osetljivosti i koeficijenta kontrasta fotoploče od talasne dužine, dovoljno je znati krivu spektralne osetljivosti emulzije.

Analizirajmo prvi način. Neka dve spektralne linije, talasnih dužina λ_1 i λ_2 , imaju intenzitete I_{λ_1} i I_{λ_2} . Pri fotografisanju spektra uzorka koga istražujemo kroz stepenasti oslabljivač, oni daju zacrnjenja u spektru S_1 i S_2 , respektivno. Iz dobijenih snimaka za svaku liniju crtamo karakteristične krive koje, u opštem slučaju, imaju različite vrednosti koeficijenta kontrasta γ . Korišćenjem krivih, neophodno je preći sa zacrnjenja S_1 i S_2 ka zacrnjenju čija vrednost je jednaka jedinici. Za to je potrebno odrediti koeficijente r_{λ_1} i r_{λ_2} sa kojima je potrebno pomnožiti intenzitete I_{λ_1} i I_{λ_2} , da bi novi intenziteti $I_{\lambda_1}r_{\lambda_1}$ i $I_{\lambda_2}r_{\lambda_2}$, davali zacrnjenja $S = 1$.

Po definiciji, spektralna osetljivost O_λ , monohromatskog zračenja je inverzna veličina osvetljenosti H_λ (izraženoj u $J \cdot m^{-2}$), koja daje gustinu zacrnenja za $S = 1$, nad fotografskim zacrnenjem neosvetljenog dela S_0 :

$$O_\lambda = \frac{1}{H_\lambda}. \quad (6)$$

Na osnovu te formule, za nove intenzitete možemo napisati $O_{\lambda_1} / O_{\lambda_2} = H_{\lambda_2} / H_{\lambda_1} = (I_{\lambda_2} r_{\lambda_2}) / (I_{\lambda_1} r_{\lambda_1})$.

Na kraju, za relativni intenzitet dveju spektralnih linija λ_1 i λ_2 imamo

$$R = \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{r_{\lambda_2}}{r_{\lambda_1}} \cdot \frac{O_{\lambda_2}}{O_{\lambda_1}}, \quad (7)$$

ili posle logaritmovanja

$$\log R = \log \frac{r_{\lambda_2}}{r_{\lambda_1}} - (\log O_{\lambda_1} - \log O_{\lambda_2}). \quad (8)$$

U gornjem izrazu r_{λ_1} i r_{λ_2} se mere iz karakterističnih krivih za obe talasne dužine. Razlika logaritama koji se nalaze u zagradi se određuje iz krive spektralne osetljivosti fotoploče koja se obično daje u vidu $\log O_\lambda$. Ali na taj način se ne postiže velika tačnost, jer se koristimo sa ranije određenom krivom spektralne osetljivosti primenjene fotografske emulzije i smatramo da se relativni vid spektralne osetljivosti slabo menja pri promeni uslova fotografisanja spektra i obrade fotoploče. Određivanje krive spektralne osetljivosti za fotoploču u datoj vežbi je suviše složen zadatak. Sa uračunavanjem neizbežnih gubitaka u optičkom sistemu, izraz (7) je potrebno pomnožiti sa odnosom koeficijenata propuštanja $\tau_{\lambda_1} / \tau_{\lambda_2}$ optičkog sistema, uključujući sistem za osvetljavanje ulaznog proreza spektrografa i sam spektrograf. Drugi način heterohromatske fotometrije primenjuje standardni izvor svetlosti za koji je poznata relativna raspodela zračenja u spektru. Tada se vrši upoređivanje intenziteta merenih linija sa delovima kontinualnog spektra na tim istim talasnim dužinama. U svojstvu standardnog izvora kontinualnog spektra se primenjuju:

- crno telo, čija se kriva raspodele energije može odrediti teorijski;
- izvori kontinualnog spektra, npr., trakasta (*band*) iskalibrisana lampa;

- stabilni linijski izvor;
- svetlost Sunca.

U tom slučaju, za merenje relativnih intenziteta, na jednu fotoploču se fotografiše spektar standardnog izvora, spektar ispitivanog optičkog sistema i 'marke zacrnljenja' (stepenasti oslabljivač).

Neposredno merenje relativnih intenziteta se vrši na sledeći način. Iz dobijenih spektara se crtaju karakteristične krive koje odgovaraju talasnim dužinama merenog para linija. Koristeći se karakterističnom krivom date linije, određuje se odnos intenziteta linije I_λ i dela kontinualnog spektra lampe te iste talasne dužine tj., u granicama svake talasne dužine imamo

$$r_{\lambda_1} = \frac{I_{\lambda_1}}{E_{\lambda_1T}^o \Delta\lambda_1}; \quad r_{\lambda_2} = \frac{I_{\lambda_2}}{E_{\lambda_2T}^o \Delta\lambda_2}, \quad (9)$$

gde su $E_{\lambda_1T}^o$ i $E_{\lambda_2T}^o$ –energije kontinualnog spektra lampe za merene talasne dužine u intervalu $\Delta\lambda = 0,1nm$ (energija u spektru crnog tela); r_λ –relativni intenzitet.

U spektralnom aparatu koji ima rešetku za disperzioni element, dobijamo prost izraz za odnos intenziteta

$$R = \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{E_{\lambda_1T}^o}{E_{\lambda_2T}^o} \cdot \frac{r_{\lambda_1}}{r_{\lambda_2}}. \quad (10)$$

APARATURA I POSTUPAK PRI RADU

Izbor spektrografa za monohromatsku fotometriju zavisi pre svega od rastojanja između izabranih spektralnih linija. U ovoj vežbi se koristi spektrograf velike disperzije i moći razlaganja (karakteristike se mogu videti u *Instrukcije za rad sa spektrografom PGS-2*). Preporučuje se uraditi monohromatsku fotometriju za sledeću grupu linija (po izboru)

- za triplet magnezijuma *Mg II*

$$294,97nm (a^5S_2 - z^5P_3^0)$$

$$293,92nm (a^5S_2 - z^5P_2^0)$$

$$293,30nm (a^5S_2 - z^5P_1^0)$$

- za dublet aluminijuma *Al I*

$$396,25nm ({}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2})$$

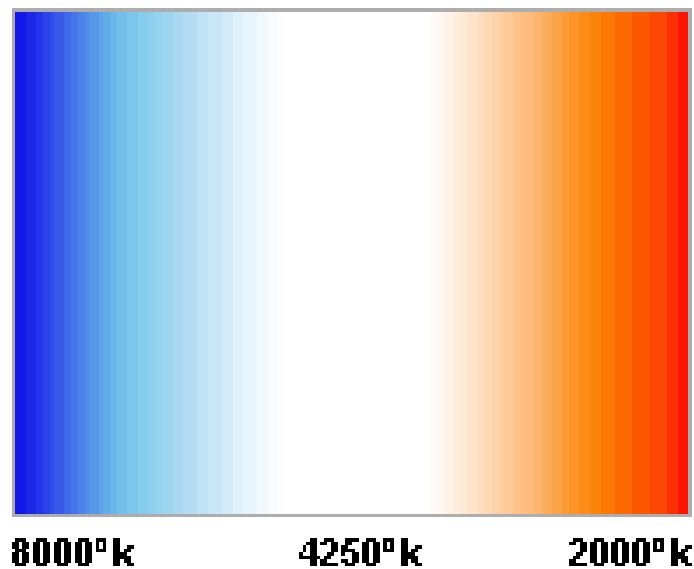
$$394,40nm (^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}).$$

Za merenje absorbancije se koristi denzitometar. Princip rada denzitometra je opisan u *Vežbi br.3*. Konkretna rad sa denzitometrom MD-100 je opisan u ***Instrukcije za rad sa miktodenzimetrom MD-100***.

VEŽBA BR. 6

ODREĐIVANJE TEMPERATURE ELEKTRONA U PLAZMI OPTIČKIM METODOM

Cilj rada: Određivanje temperature elektrona u plazmi merenjem relativnih intenziteta spektralnih linija.



KRATKA TEORIJA

Za određivanje parametara električnih pražnjenja u gasovima, osim metoda sonde, često se u merenjima koriste optičke metode koje omogućuju izučavanje svojstava pražnjenja bez narušavanja procesa koji se u njima odvijaju.

Sušтина optičkih metoda izučavanja plazme se sastoji u registrovanju absolutnih ili relativnih intenziteta spektralnih linija, njihovih širina, oblika itd. U ovoj vežbi se određuje temperatura elektronskog gasa putem merenja relativnih intenziteta atomskih i jonskih linija u emisionim spektrima.

Pri proticanju elektronske struje kroz gas, elektroni i joni dobijaju energiju od električnog polja i predaju je okolnim česticama. Pri tome se odvijaju procesi pobuđivanja atoma, jona i molekula, disocijacija, jonizacija itd. Istovremeno sa procesima koji zahtevaju dovođenje energije, odvijaju se dezaktivacija pobuđenih stanja, rekombinacija elektrona, jona i atoma. Ti procesi mogu proizaći iz trojnih sudara, sudara druge vrste kao i procesi koji dovode do odavanja energije putem kvantnog zračenja. Tako se objašnjava zračenje plazme u vidu spektralnih linija i kontinualnog spektra.

Stanje realne plazme pri proizvoljnom pritisku se određuje:

1. koncentracijom čestica svih vrsta N_i ;
2. funkcijama raspodele svih čestica po brzinama $f_i(v)$;
3. naseljenošću pobuđenih nivoa N_k ;
4. prostornom raspodelom navedenih veličina.

Dobiti informaciju o svim karakteristikama u opštem slučaju je veoma teško. Poznato je, međutim, da je vreme uspostavljanja ravnoteže među česticama koje se nalaze u datom stanju mnogo manje od vremena izmene energije između ansambala čestica različitih

stanja. To daje mogućnost određivanja stacionarnih stanja takvih ansambala sa nekom temperaturom koja karakteriše srednju energiju čestica tih ansambala.

1. Raspodela 'teških' čestica po brzinama je, po pravilu, Maxwell-ova sa karakterističnom temperaturom gasa T_g :

$$f_i(v) = 4\pi N_i \left(\frac{m_i}{2\pi k T_g} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_i v^2}{2kT_g}}, \quad (1)$$

gde je N_i – koncentracija; m_i – masa čestice; v – brzina čestice date vrste.

2. Raspodela elektrona po brzinama se može znatno razlikovati od Maxwell-ove, naročito u oblasti visokih energija. U tom slučaju elektronima ne treba 'pripisivati' bilo kakvu temperaturu. Ali, za ne suviše jaka polja i ne suviše male pritiske, osnovni deo elektrona se može opisati 'ravnotežnom' raspodelom (1), gde umesto m_i , treba da stoji m_e , a umesto T_g , temperatura elektrona T_e . Temperatura elektrona može biti znatno veća od temperature gasa.

3. Za naseljenost datog energetskog nivoa čestice sa energijom E_k , može se koristiti Boltzmann-ova raspodela:

$$N_k = N_0 \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{E_k}{kT_p}}, \quad (2)$$

gde je N_0 – naseljenost osnovnog nivoa; g_0 i g_k – statističke težine ili stepen degeneracije osnovnog i k – tog pobuđenog nivoa; T_p – temperatura pobuđivanja datog nivoa. Ako su temperature pobuđivanja nekoliko nivoa iste, tada su naseljenosti tih nivoa u ravnoteži sa temperaturom T_p .

4. Mogu se uvesti, takođe, i druge karakteristične temperature. Na primer, naseljenosti grupe nivoa u odnosu na naseljenost osnovnog stanja se ne mogu opisati jednačinom (2), ali se odnos naseljenosti za bilo koji par stanja iz te grupe može opisati Boltzmann-ovom raspodelom sa jednom istom temperaturom. U tom slučaju govorimo o temperaturi raspodele. Neravnotežna koncentracija elektrona

ili jona date vrste se može opisati jednačinom ravnotežne jonizacije (Saha jednačina) sa karakterističnom temperaturom jonizacije.

Za plazmu koja se nalazi u termičkoj ravnoteži su sve navedene temperature iste. Takav slučaj je tipičan za pražnjenja na visokim pritiscima i velikim jačinama struje. Na pritiscima, reda veličine $10^5 Pa$ (jedna atmosfera) i srednjim jačinama struje pražnjenja (nekoliko ampera), postoji ravnoteža samo između nekih stanja. Tako se atomi pobuđuju, uglavnom, pri sudaru sa elektronima, zbog čega je temperatura pobuđivanja atoma i jona praktično jednaka temperaturi elektronskog gasa. Metod relativnih intenziteta omogućuje određivanje temperature pobuđivanja a samim tim i temperaturu elektrona.

Pobuđeni atomi (joni, molekuli) prelaze u niže energetske stanje spontano ili indukovano pod dejstvom polja zračenja. Intenzitet indukovanog zračenja je proporcionalan lokalnoj gustini energije zračenja i u uslovima izučavanog pražnjenja je zanemarljivo mali. Na taj način, spektralna linija koja nastaje pri prelasku elektrona sa nivoa k na nivo i sa učestanošću:

$$v_{ki} = \frac{E_k - E_i}{E}, \quad (3)$$

se karakteriše sa verovatnoćom spontanog prelaza A_{ki} . Verovatnoća A_{ki} , određuje deo atoma koji prelaze sa datog nivoa k na nivo i u jedinici vremena. Intenzitet zračenja sa datom linijom, tj., izračena energija u $1s$ iz $1cm^3$ prozračne plazme je dat kao:

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h v_{ki}. \quad (4)$$

Pri postojanju reasorpcije intenzitet veoma složeno zavisi od veličine i forme zapremine gasa koji zrači, tako da je tačno merenje nemoguće. Treba primetiti da je zadatak rešiv pri prelazu na plazmu velike optičke gustine, ali je analiza takve vrste mnogo složenija nego u nego u slučaju optički 'prozračne' plazme.

Da bi povezali intenzitet zračenja sa temperaturom, neophodno je u formuli (4), napisati zavisnost $N_k(T)$. Ako su u plazmi ostvareni uslovi za koje je temperatura pobuđivanja jednaka temperaturi elektronskog gasa T_e , to iz izraza (2) i (4) sledi:

$$I_{ki} = N_0 \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{E_k}{kT_e}} A_{ki} h \nu_{ki}, \quad (5)$$

gde se za veličine ν_{ki} , A_{ki} , g_k , g_i , g_0 , N_0 , E_k , uzimaju vrednosti odgovarajućih prelaza u atomima, molekulima ili jonima. Na taj način, merenjem intenziteta I_{ki} , u absolutnim jedinicama, može se odrediti T_e . ali, tačno merenje absolutnih intenziteta spektralnih linija je povezano sa velikim eksperimentalnim teškoćama. Osim toga, u mnogim slučajevima su poznate samo relativne verovatnoće prelaza.

U osnovi metode merenja temperature plazme, koju je razradio Ornstein, leži spektroskopsko određivanje temperature iz merenja intenziteta spektralnih linija. Suština metode se sastoji u sledećem: posmatraju se dve linije, koje su nastale pri prelazu između pobuđenih nivoa $k \rightarrow i$ i $l \rightarrow m$, jedne vrste čestica (atoma, jona sa različitim stepenom jonizacije itd.,).

Ako naseljenosti svih tih nivoa zadovoljavaju Boltzmann-ovu raspodelu (2) sa jednom istom temperaturom pobuđivanja T_e , to, pišući izraz (5) za obe linije i kombinujući ih, dobijamo:

$$\frac{I_{ki}}{I_{lm}} = \frac{g_k}{g_l} \cdot \frac{A_{ki}}{A_{lm}} \cdot \frac{\nu_{ki}}{\nu_{lm}} e^{-\frac{E_k - E_l}{kT_e}}. \quad (6)$$

Ovde je uzeto u obzir da je osnovno stanje za date čestice jedne vrste isto. Da bi obrada rezultata po formuli (6) bila korektna, neophodno je izabrati takve linije koje ispunjavaju uslov:

$$\Delta E_{lk} = E_l - E_k \geq 1eV. \quad (7)$$

Merenjem odnosa intenziteta dveju linija može se odrediti temperatura T_e , po formuli (6). Za dobijanje tačnijih rezultata u praksi se vrše merenja za veći broj linija sa različitim $\Delta E = E_k - E_l$ i obrada se vrši na osnovu jednačine:

$$\log \frac{I_{ki}}{I_{lm}} = \log \frac{A_{ki} g_k}{A_{lm} g_l} \cdot \frac{\lambda_{lm}}{\lambda_{ki}} - \frac{5040}{T_e} (E_k - E_l). \quad (8)$$

Uvodeći oznake $P_{ki} = g_k / g_0 A_{ki} h \nu_{ki}$ i $P_{lm} = g_l / g_0 A_{lm} h \nu_{lm}$, formulu (8) možemo predstaviti u obliku:

$$\log \frac{I_{ki}}{I_{lm}} = \log \frac{P_{ki}}{P_{lm}} - \frac{5040}{T_e} (E_k - E_l), \quad (9)$$

gde je veličina E , izražena u elektronvoltima.

Linearnost dobijenog grafika svedoči da je ispunjen uslov (2), a tangens ugla naklona određuje temperaturu elektrona T_e .

Veličina:

$$\log \frac{I_{ki}}{I_{lm}} = \frac{\Delta S}{\gamma} \quad (10)$$

se određuje metodom fotografske fotometrije. Ovde je ΔS – razlika gustine zacrnjenja spektralnih linija; γ – koeficijent kontrasta.

Umesto verovatnoće prelaza A_{ki} , često se koristi jačina oscilatora f_{ik} , koji pokazuje efikasnost realnih atoma ka apsorpciji kvanta energije u odnosu na klasični oscilator.

Jačina oscilatora je povezana sa verovatnoćom prelaza relacijom

$$f_{ik} = \frac{g - k}{g_i} \cdot \frac{m_e c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2} A_{ki}. \quad (11)$$

Korišćenjem (11), formula (8) dobija oblik:

$$\log \frac{I_{ki}}{I_{lm}} = \log \frac{f_{ik} g_i}{f_{ml} g_m} \cdot \frac{\lambda_{lm}^3}{\lambda_{ki}^3} - \frac{5040}{T_e} (E_k - E_l). \quad (12)$$

U ovom radu se vrše merenja sa linijama bakra i gvožđa koje stvaraju pare materijala elektroda (metali). Treba primetiti da, uopšteno govoreći, u plazmi pražnjenja postoji neravnomerna u prostoru raspodela parametara, između ostalih i temperature elektrona. Da bi odredili lokalne vrednosti T_e , potrebno je vršiti merenje u delovima plazme koji se nalaze na različitim rastojanjima od ose luka i dalje, rešavanjem *Abel-ove jednačine*, može se odrediti radijalna raspodela temperature. U ovom eksperimentu, na ulazni razrez spektrografa, je fokusirano zračenje iz dela zračenja koje se nalazi oko ose luka tako da merena temperatura elektrona odgovara nekoj srednjoj, po zapremini, temperaturi. Ta srednja temperatura se malo razlikuje od temperature na osi, jer najveći udeo u zračenju daje zona oko ose, koja ima najveću temperaturu.

Postupak pri merenju

U radu se određuje srednja vrednost temperature lučnog pražnjenja u jednosmernom i naizmeničnom luku na atmosferskom pritisku u sledećim varijantama:

I-po relativnim intenzitetima emisionih linija jedanput jonizovanog atoma gvožđa $F_e II$, (neophodne konstante su date u tabeli 1.);

II-po relativnim intenzitetima emisionih linija nejonizovanih atoma bakra CuI ;

III-po relativnim intenzitetima emisionih linija nejonizovanih atoma gvožđa $F_e I$.

Za određivanje temperature, biraju se takve spektralne linije koje ne bi bile samoabsorbovane u pražnjenju od sopstvenih atoma. Pri korišćenju čistih gvozdenih ili bakarnih elektroda, takve su slabe spektralne linije koje odgovaraju prelazima na visokoležeće nivoe.

Potrebni podaci za gornje radne formule se nalaze u tablicama.

Vežba br. 7

FLUORIMETRIJSKA, APSORPCIONA I REFLEKSIONA SPEKTRALNA ANALIZA

Cilj rada: *Upoznavanje sa osnovnim principima apsorpcione i fluorescentne spektroskopije*



KRATKA TEORIJA

Luminescencija je takvo zračenje za koje je interval vremena između apsorpcije kvanta svetlosti koji pobuđuje molekul (atom) i emisije kvanta svetlosti, kao rezultat obrnutog prelaza molekula u osnovno stanje, veći od perioda oscilovanja svetlosnog talasa. Luminescentni procesi se sastoje iz tri stepena: apsorpcije energije; promene energetskog stanja i emisije. Između apsorpcije i emisije kvanta dešavaju se procesi čije vreme trajanja je veće od perioda oscilacija svetlosnog talasa. Time se luminescencija razlikuje od raznih vidova rasejanja.

Luminescencija se klasifikuje po vremenskim karakteristikama svetlosti, po tipu pobuđivanja i po tipu transformacije energije. Po dužini vremena trajanja emisije zračenja razlikujemo luminescenciju sa brzim gašenjem (*florescenciju*), i dugovremensku luminescenciju (*fosforescenciju*). Razlika u dužini trajanja zračenja je uslovljena

različitim procesima u molekulu, od momenta njegovog pobuđivanja do emisije kvanta svetlosti. Ta podela je uslovna i tačna granica ne postoji.

Proces apsorpcije energije naziva se pobuđivanje (ekscitacija) luminescencije. U zavisnosti od načina pobuđivanja ustanovljena je podela na: **fotoluminescenciju** (pobuđivanje svetlošću); **radioluminescenciju** (ozračivanje jonizujućim zračenjem); **elektroluminescenciju** (pobuđivanje električnim poljem); **triboluminescenciju** (pobuđivanje mehaničkom interakcijom, npr., drobljenjem); **hemiluminescenciju** (pobuđivanje hemijskim reakcijama). Radioluminescencija se dalje deli na rentgenoluminescenciju, katodoluminescenciju, jonoluminescenciju, α – luminescenciju. Po mehanizmu transformacije energije razlikuju se **rezonansna, spontana, indukovana i rekombinaciona** luminescencija. Ti mehanizmi se razlikuju jedan od drugog po karakteru prelaza molekula sa početnog pobuđenog nivoa na nivo sa koga se emituje kvant svetlosti. Ako početni pobuđeni nivo i nivo sa koga se vrši zračenje pripadaju istom molekulu (atomu), reč je o spontanoj luminescenciji. Ako ti nivoi, još, predstavljaju isti nivo, tada imamo slučaj rezonansne luminescencije. Jasno je da su u tom slučaju energije apsorbovanog i emitovanog kvanta iste. Pri spontanoj luminescenciji, u većini slučajeva, energija emitovanog kvanta je manja od apsorbovanog (stoksova luminescencija). Ali, postoji verovatnoća za i tzv., antistoksovu luminescenciju kada posle pobuđivanja, kao rezultat sudara pobuđenog molekula sa drugim molekulima, molekul povećava vibracionu energiju. U tom slučaju energija emitovanog kvanta je veća od energije apsorbovanog.

Ako u procesu prelaza sa početno pobuđenog nivoa, molekul prelazi na metastabilni nivo, luminescencija se oštro smanjuje. Da bi je stimulisali, neophodno je dodati molekulu neku energiju, na primer u vidu kvanta svetlosti, da bi molekul prešao na nivo iz koga je moguće ostvariti emisiju. Takva luminescencija se naziva indukovana ili metastabilna.

Najprostiji slučaj apsorpcije nastaje kada paralelan snop monohromatskog zračenja prolazi kroz planparalelnu apsorpcionu sredinu. Ako se zanemari refleksija na površini sredine ($R = 0$), ukupan proces apsorpcije se tada sastoji iz elementarnih procesa apsorpcije u planparalelnim elementarnim slojevima beskonačno male debljine dx , u kojima se apsorpcija vrši ravnomerno, usled homogenosti sredine.

Nosioci luminescentnih procesa mogu da budu atomi, molekuli i kristalne rešetke. Prema tome, pravi se razlika između atomske, molekulske i luminiscencije čvrstih tela.

Posle apsorpcije energije, sistem se izvesno vreme nalazi u pobuđenom stanju. Vreme boravka u pobuđenom stanju se naziva *vreme života pobuđenog stanja* τ . Procesi kod kojih je $\tau \approx 10^{-9} s$, se nazivaju *fluorescentni*. Kada je vreme pobuđenog stanja reda veličine mikro-sekunde i veće koristi se termin *fosforescencija*.

Luminiscencija je makroskopska pojava i posledica je mnoštva mikroskopskih procesa koji se odvijaju u atomima, molekulima ili kristalnoj rešetci. Uprošćena kvantomehanička šema luminescentnih procesa u molekulu je prikazana na slici.

Energetska stanja molekula mogu biti *singletna* (S) ili *tripletna* (T) i predstavljena su kao dva posebna sistema. Osnovno stanje molekula je uvek singletno.

Zakoni apsorpcije i apsorpciona spektrofotometrija Kad svetlosni fluks I_0 monohromatskog snopa (svetlosni mono-hromatski fluks I_0 – energija koju svetlosni talas određene talasne dužine pronese kroz jedinicu površine, normalne na vektor brzine svetlosti, u jedinici vremena; jedinica u SI: $1W \cdot m^{-2}$) dospe normalno na plan-paralelan sloj substance se deli na reflektovani (I_R), apsorbovani (I_A), i transparentni fluks (I_T).

Na osnovu zakona o održanju energije se dobija relacija

$$I_0 = I_R + I_T + I_A, \quad (1)$$

odnosno,

$$I_R / I_0 + I_A / I_0 + I_T / I_0 = 1. \quad (2)$$

Koeficijent $R = I_R / I_0$ određuje refleksionu sposobnost sloja i naziva se *spektralni koeficijent refleksije*. Shodno tome je *spektralni koeficijent apsorpcije* $A = I_A / I_0$ a *spektralni koeficijent transparentnosti* $T = I_T / I_0$. Ovi koeficijenti zavise od talasne dužine svetlosti, temperature sloja, njegovog hemijskog sastava, stanja i prirode površine. Povezani su očiglednom relacijom

$$R + T + A = 1. \quad (3)$$

Za analizu ovih pojava koriste se sledeći modeli: *absolutno crno telo* ($R = T = 0$; $A = 1$), *absolutno belo telo* ($R = 1$; $A = T = 0$), *sivo telo* ($A < 1 = const.$). Karakteristična svojstva ovih modela ne zavise od talasne dužine svetlosti.

Spektralnom analizom reflektovanog i transparentnog fluksa pri osvetljavanju tela polihromatskom svetlošću, mogu da se dobiju važne informacije o strukturi i stanju tog tela. Apsorpciona spektrofotometrija se bavi spektralnom analizom transparentnog fluksa,

polazeći od pretpostavke da je, pod određenim uslovima, refleksija fluksa na površini supstance zanemarljiva ($R = 0$). Poređenjem transparentnog fluksa I_T , sa upadnim fluksom I_0 , dobijaju se posredne informacije o apsorbovanom fluksu I_A , koji je funkcija mikrostrukture supstance i njena specifična kvalitativna i kvantitativna karakteristika.

Najprostiji slučaj apsorpcije nastaje kada paralelan snop monohromatskog zračenja prolazi kroz planparalelnu homogenu apsorpcionu sredinu. Ako se zanemari refleksija sa površine sredine ($R = 0$) ukupan proces apsorpcije se sastoji iz elementarnih procesa apsorpcije u planparalelnim elementarnim slojevima beskonačno male debljine dx , u kojem se apsorpcija vrši ravnomerno, usled homogenosti sredine. Pri prolazu kroz takav sloj upadni spektralni fluks oslabi za iznos dI , koji je proporcionalan upadnom fluksu I , debljini sloja dx i konstanti k , koja iskazuje apsorpcionu sposobnost sredine (linearni koeficijent apsorpcije):

$$dI = -k \cdot I \cdot dx. \quad (4)$$

Apsorpciona spektrofotometrija se bavi spektralnom analizom transparentnog fluksa, polazeći od pretpostavke da je, pod određenim uslovima, refleksija fluksa na površini supstance zanemarljiva. Njena kvalitativna i kvantitativna primena se zasniva na zakonima apsorpcije. Svi spektrofotometrijski podaci se izražavaju u vrednostima dveju promenljivih:

- Intenzitet-koji pokazuje posredno ili neposredno sposobnost apsorpcije supstance. Ona može da bude izražena: transparentijom, procentnom transparentijom ($t = 100T$), linearnim apsorpcionim koeficijentom, koeficijentom apsorpcije, itd. Poželjno je da se uzmu veličine koje ne zavise od specifičnih uslova merenja (dužine optičkog puta, koncentracije rastvora, itd.) Zato se za čvrsta tela i tečnosti obično koristi linearni koeficijent apsorpcije ili koeficijent apsorpcije a za rastvore analogni koncentracioni koeficijenti.
- Talasna dužina-za koju se odnosi vrednost intenziteta.

Zavisnost ove dve promenljive, date grafički ili tabelarno, predstavlja apsorpcioni spektar supstance. On je specifična karakteristika supstance i služi za njeno kvalitativno

utvrđivanje. Talasne dužine apsorpcionih maksimuma se najčešće koriste pri njenom kvantitativnom određivanju.

Kada se određuje apsorpcioni spektar čvrste supstance, uzorak se obradi kao planparalelna pločica i postavlja normalno na paralelan snop zračenja u spektralnom uređaju. Ako je supstanca tečna ili u rastvoru, stavlja se u kivetu sa uglačanim, prozračnim planparalelnim stranama.

Kod preciznih merenja treba otkloniti efekte koji potiču od refleksije gde se menja indeks prelamanja (granične površine pločica, zidovi kiveta), od apsorpcije zidova kiveta i od apsorpcije rastvarača.

Za otklanjanje efekata koji su posledica refleksije na površinama (kod pločica i kiveta), odnosno apsorpcija zidova kiveta, koriste se dva uzorka različitih debljina. Na osnovu *Lambertovog zakona*, može se pokazati da je u tom slučaju odnos transparentnih fluksova I_1 i I_2 za dve različite debljine apsorbera d_1 i d_2 , jednak odnosu transparentnog fluksa I_T , za debljinu apsorbera $d = d_1 - d_2$ i upadnog fluksa I_0 , kod kojih su odstranjeni pomenuti efekti.

Za otklanjanje apsorpcije rastvarača se koristi sličan postupak zasnovan na *lambertovom zakonu*. Pored kivete sa rastvorom se uzima identična kiveta sa rastvaračem (slepa proba).

Izbor izvora zračenja kao i vrste kivete za rastvore zavisi od spektralnog područja u kome se radi. U vidljivoj oblasti kao izvor se koristi stabilisana lampa sa usijanim volframovim vlaknom, dok se u ultraljubičastoj oblasti koriste specijalne gasne cevi (vodonična i dr.). Kivete u ultraljubičastoj oblasti moraju biti od kvarca.

Kada se radi u širokom spektralnom području mora se uzeti u obzir i spektralna osetljivost foto-detektora, jer oni nisu podjednako osetljivi u svim delovima spektra. U apsorpcionoj spektraofotometriji, pošto se meri odnos fluksova, spektar ne treba korigovati zbog ovog efekta, ali umanjenje osetljivosti fotodetektora u nekoj oblasti dovodi do uvećanja relativne greške merenja. Zbog toga se radno područje pokriva sa dva-tri detektora različitih spektralnih karakteristika i prelaz sa jednog na drugi se obavlja na frekvenciji gde se njihove osetljivosti poklapaju.

Refleksiona spektrofotometrija se bavi spektralnom analizom reflektovanog svetlosnog fluksa, dajući kvalitativne i kvantitativne informacije o «boji tela». Naime, reflektovani

fluks koji ima specifičnu spektralnu distribuciju izaziva u oku posmatrača specifičnu psiho-fizičku senzaciju koju nazivamo bojom tela. Analiza reflektovanog fluksa se vrši specijalno podešenim spektrofotometrima u kojima se uzorak posredno homogeno osvetljava u specijalnim sfernim komorama monohromatskom svetlošću, koja se izdvaja iz svetlosnog snopa izvora pomoću definisanog disperzionog sistema (monohromatora). Reflektovana svetlost sa uzorka se vodi na fotodetektor (foto'elija, fotomultiplikator) i obično registruje u vidu strujnog signala čiji je intenzitet proporcionalan reflektovanom monohromatskom fluksu. Ako se zatim umesto uzorka stavi standard čiji je spektralni koeficijent refleksije jednak jedinici u celoj oblasti refleksije (apsolutno belo telo), fotodetektor daje struju koja je proporcionalna upadnom spektralnom fluksu. Odnos ovih dvaju signala je ravan spektralnom koeficijentu refleksije uzorka.

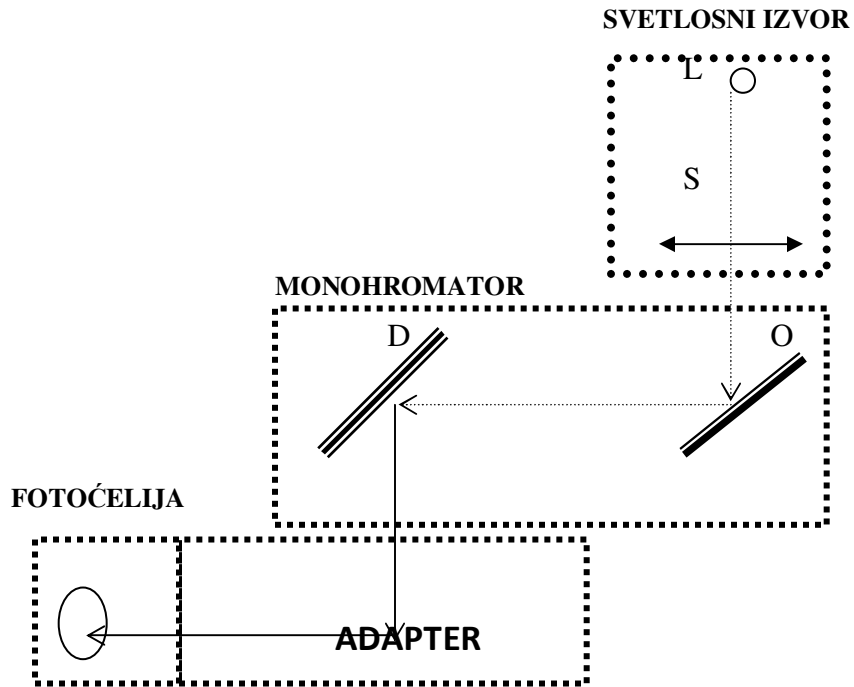
Ovaj koeficijent zavisi od talasne dužine svetlosti, hemijskog sastava uzorka, stanja i prirode površine i komplementaran je koeficijentima apsorpcije i transparentije. Merenjem spektralnog koeficijenta refleksije za određeno talasno područje se dobija relativni spektar supstance u tom području (grafička ili tabelarna zavisnost spektralnog koeficijenta refleksije od talasne dužine, talasnog broja ili frekvencije). Ovaj spektar, zajedno sa apsorpcionim spektrom, specifična je karakteristika nekog uzorka a informacije koje on daje su značajne za tumačenje različitih fizičkih i hemijskih osobina toga sistema.

APARATURA

Aparatura koja se koristi u ovoj vežbi je univerzalni spektrofotometar *SPEKOL*, koji se posebnim adapterima može koristiti za apsorpcionu, refleksionu i fluorescentnu spektroskopiju (vidi sliku).

Svetlost živine lampe (L) se fokusira sočivom (S) i ogledalom (O) na ulazni razrez monohromatora. Kolimatorsko sočivo usmerava paralelan snop zraka na difrakcionu rešetku (D), drugo kolimatorsko sočivo fokusira razloženu svetlost (spektar) u ravan izlaznog razreza. Talasna dužina svetlosti koja prolazi kroz izlazni razrez je određena uglom rešetke u odnosu na upadnu svetlost, koji se menja selektorom talasnih dužina. Svetlost izabrane talasne dužine se fokusira u centar uzorka koji se nalazi u odgovarajućem adapteru. Gasna fotoćelija (F) služi za detekciju apsorpcionog, fluorescentnog ili refleksionog spektra u zavisnosti od adaptera koji je montiran.

Mernim instrumentom se ne meri apsolutni intenzitet svetlosti već relativni-u odnosu na određeni standard.



Slika 1. Blok šema SPEKOLA

POSTUPAK PRI RADU

Instrukcije za radom sa uređajem se nalaze u Laboratoriji.

VEŽBA BR. 8

FRANK-HERCOV EKSPERIMENT

Cilj rada *Frank-Hercov eksperiment (1913, Nobelova nagrada 1926) demonstrira i potvrđuje kvantnu tepriju. Student, ponavljajući ovaj eksperiment, potvrđuje Borovu hipotezu o kvantizaciji (diskretnosti) atomskih pobuđenih energetskih nivoa.*

KRATKA TEORIJA

Raderfordov eksperiment iz 1908. godine je pokazao da je pozitivno naelektrisanje atoma koncentrisano u malom prostoru u centru atoma. To je dovelo do potvrde tzv., Planetarnog modela atoma u kom je atom opisan kao sistem gde se elektroni kreću po orbitama oko masivnog jezgra, slično planetama oko Sunca. Iako je ovaj model uspešno opisao rasejanje projektila pod velikim uglovima u Raderfordovom eksperimentu, imao je i znatne nedostatke. Naime, usled ubrzanog kretanja elektrona u atomu (krivolinijske putanje), atom bi trebao neprekidno da emituje kontinualno elektromagnetno zračenje i na kraju bi elektroni, zbog gubitka energije usled zračenja, vrlo brzo »pali« u jezgro (10^{-10} s). Dakle, posledice koje proističu iz ovog modela ne samo da nisu potvrđene već su i suprotstavljene eksperimentalnim činjenicama, tj., spektar atoma razređenih gasova je diskretan a ne kontinualan.

Dve godine posle Raderfordovog eksperimenta Nils Bor je predložio, u to vreme nekonvencionalno rešenje za gore navedene protivrečnosti. U Borovom modelu elektroni se i dalje kreću po eliptičnim orbitama, ali samo određenim i to onim koje zadovoljavaju kriterijum da je ugaoni moment impulsa elektrona jednak celom broju Plankove konstante \hbar . Elektroni mogu da se kreću između tih orbita apsorbujući ili emitujući u određenim dopuštenim porcijama. Frank i Herz su postavili eksperiment da bi potvrdili Borovo

predviđanje u slučaju transfera energije u sudarima slobodnih elektrona i elektrona koji su vezani u atomu.

Frank-Hertzov Eksperiment je baziran na ekscitaciji (pobuđenju) atoma razređenog gasa sa nižeg na viši energetski nivo, prilikom sudara sa »sporim« elektronima. Šema procesa se može predstaviti na sledeći način:



gde slobodni elektron e prilikom sudara sa atomom A izvrši elastični sudar, praktično ne menjajući svoju enegiju, (prva relacija u (1)), ili neelastični sudar (druga relacija u (1)), pri kojoj slobodni elektron gubi svoju energiju, predajući je atomu.

Kao rezultat eksperimenta se pokazalo da:

- Pri brzinama elektrona, manim od neke kritične, odvijaju se elstični sudari, tj., elektroni praktično ne predaju atomu svoju energiju, nego se odbijaju od njega, menjajući samo pravac svoje brzine;
- Pri brzinama, koje su dostigle kritičnu brzinu, sudari su neelastični, tj., elektron gubi svoju enegiju i predaje je atomu, koja pri tome prelazi u drugo stacionarno stanje veće energije.

Na taj način, atom, ili uopšte ne prima energiju (elastični sudar) ili je prima samo u određenim količini jednakoj razlici energija tih dvaju stanja.

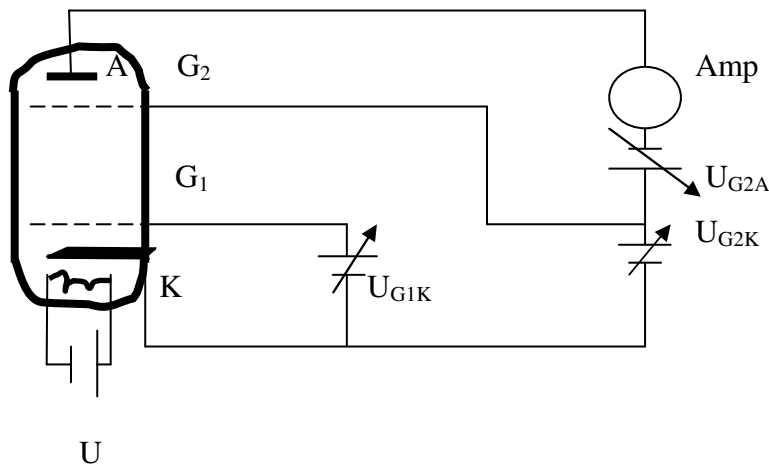
ŠEMA EKSPERIMENTA I PRINCIP RADA

Glavni element ovog eksperimenta je elektronska cev punjena argonom na niskom pritisku. Slika 1. Pokazuje simbole svih elektroda i napona na njima. Napon, oko 4.5V je doveden između prve mrežne elektrode G_1 (grid) i katode K da bi se eliminisao efekat prostornog naelektrisanja rasejanih elektrona na katodi.

Kada vlakno greje katodu, zbog prolaska struje kroz njega, dolazi do emitovanja elektrona (termo-elektronska emisija). Ti se elektroni ubrzavaju u električnom polju (razlikom potencijala) između druge mreže G_2 i katode, dobijajući sve više i više

energije. Na početku je energija elektrona mala zbog malog priloženog napona između mreže G_2 i katode. Prema tome, razmena energije je mala čak i ako se elektroni sudare sa atomima.

Struja na anodi (I_A) se formira sa elektronima koji prodiru kroz mrežu G_2 , i uvećava se sa uvećanjem napona U_{G_2K} . Kada U_{G_2K} dostigne prvi ekscitacioni potencijal atoma argona, elektroni se sudaraju sa argonovim atomima blizu duge mreže (neelastični sudari) i predaju atomima argona svu energiju koju su dobili u električnom polju.



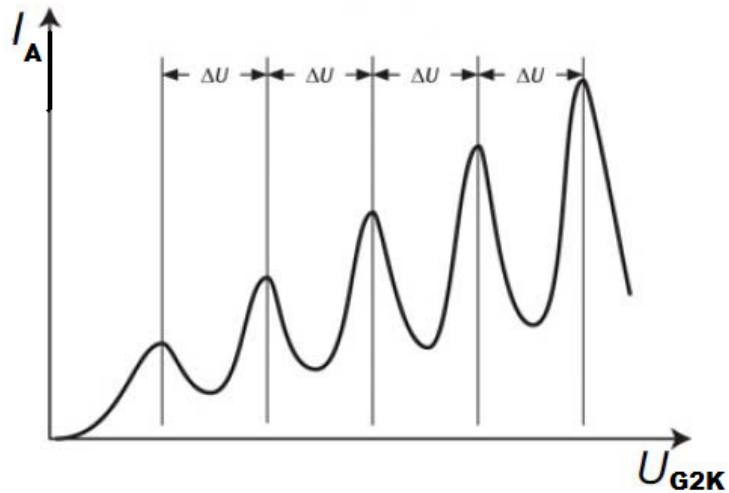
Slika 1. Šema Frank-Hercove cevi

Prema tome, atomi argona su pobuđeni iz osnovnog na prvi ekscitacioni nivo. S druge strane, elektroni koji su izvršili transfer energije atomima argona ne mogu savladati obratno polje između druge mrežne elektrode i anode i samim tim će biti zaustavljeni na mrežnoj elektrodi G_2 . Kao rezultat će se struja I_A smanjiti.

Sa povećanjem napona U_{G_2K} , energija elektrona ponovo raste tako da oni ponovo mogu savladati obratno polje i dostići do anode. To će se manifestovati ponovnim rastom struje I_A , dok napon U_{G_2K} ne dostigne dvostruku vrednost prvog ekscitacionog potencijala atoma argona. Tada će elektroni između mreže G_2 i katode K ponovo izgubiti svoju energiju zbog drugog neelastičnog sudara izazivajući drugo smanjenje struje I_A .

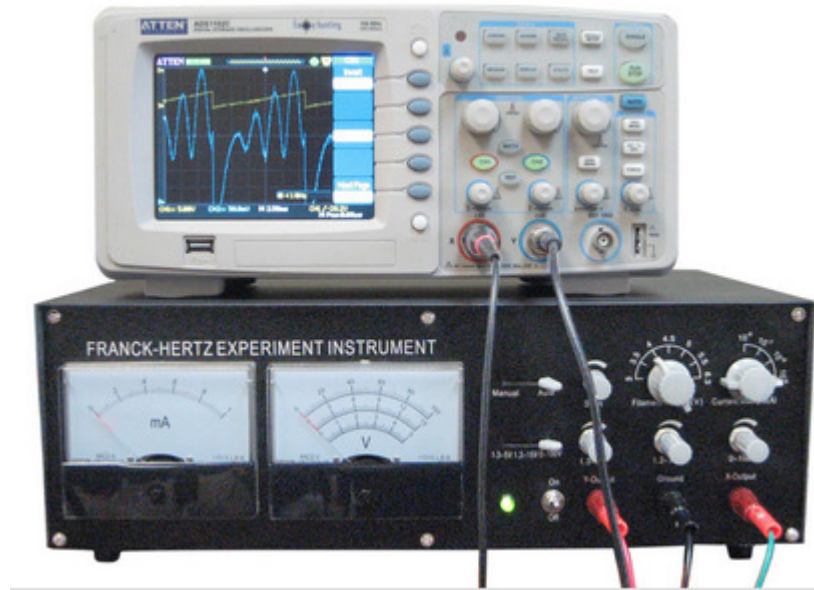
Crtajući grafik $I_A-U_{G_2K}$ (slika 2), može se naći potencijalna razlika između dva susedna pika ili dva susedna minimuma, koja predstavlja vrednost prvog ekscitacionog potencijala atoma argona. Ovaj eksperiment ilustruje da spori elektroni u cevi se sudaraju sa atomima argona, pobuđujući ih sa nižeg na viši energetske nivo. Merenjem argonovog

prvog ekscitacionog potencijala, koji je konstanta i iznosi 11,62V, mi demonstriramo postojanje Borovih atomskih nivoa, sa značenjem da je apsorbirana ili emitovana energija diskretna.



Slika 2. Grafik zavisnosti struje anode u funkciji ubrzavajućeg napona

Praktičan rad



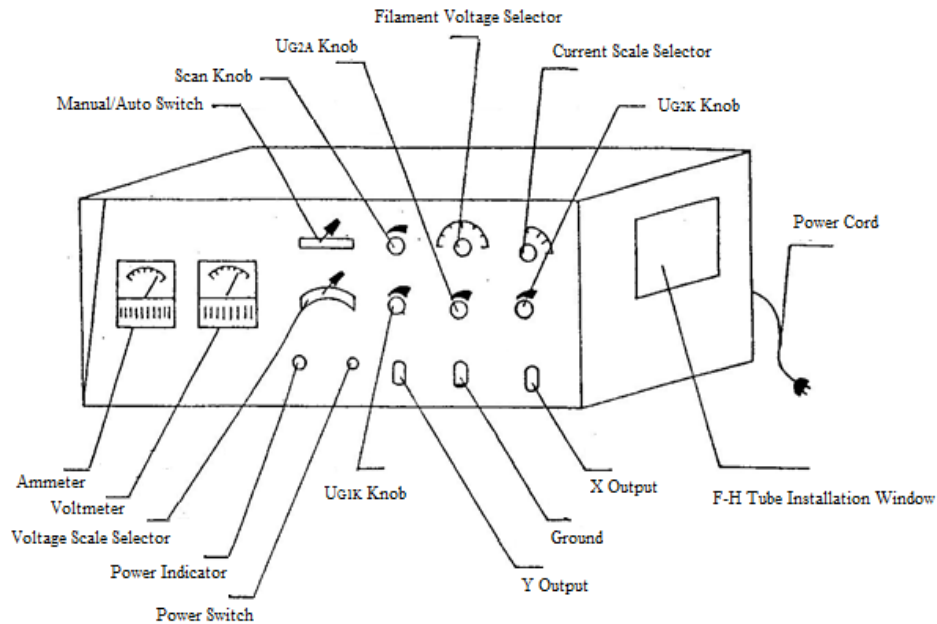
Pre bilo kakvog rada pročitati upozorenje!!!

UPOZORENJE!

- 1.) Pre promene vrednosti napona U_{G1K} , U_{G2A} i U za vreme eksperimenta, okrenite dugme U_{G2K} do kraja u smeru suprotnom kazaljke na satu.
- 2.) Napon U na vlaknu se može postaviti na 3V, 3.5V, 4V, 4.5V, 5V, 5.5V ili 6.3V. Uvek započeti sa malim naponom na vlaknu. Ako je očitana vrednost na manometru (manuelni režim rada) suviše visoka ili je amplituda talasa na osciloskopu (automatski režim rada) u zasićenju (saturaciji), to znači da je anodna izlazna struja suviše velika. U tom slučaju se napon na vlaknu mora smanjiti. Optimalni naponi na vlaknu u manuelnom i automatskom režimu mogu biti različiti. Posle promene napona na vlaknu, pričekati jedan-dva minuta da se instrument stabilizuje.
- 3.) Za vreme eksperimenta (manuelni mod), kada napon za ubrzavanje elektrona (U_{G2K}) pređe 60V, treba pažljivo nadgledati pokazivanje ampermetra. Ako očitavanje na ampermetru naglo poraste, smanjiti brzo napon U_{G2K} , da bi se izbeglo oštećenje cevi.

4.) Nikada ne menjati »**current scale selector**« dok je instrument uključen. Kada se jedinica isključuje, pokazna strelica na instrumentu će se momentalno spustiti i biti ispod nule.

Instrukcije pri radu



Slika 3. Šema aparature

- 1.) Okrenuti četiri dugmeta za regulaciju napona u smeru suprotnom kazaljci na satu do minimuma;
- 2.) Priključiti uređaj na mrežni napon;
- 3.) Postaviti »**Manual/Auto**« prekidač na »**Manual**«, »**Scan**« dugme okrenuti do kraja u smeru suprotnom kazaljci na satu, »**Filament Voltage**« selektor na $U_H=4.0\sim 4.5V$, i »**Current Scale Selector**« na 10^{-8} ;
- 4.) Postaviti »**Voltage Scale Selector**« na $1.3\sim 5V$, i rotirati U_{G1K} dugme dok voltmetar ne pokaže $2.5V$ ($U_{G1K}=2.5V$);
- 5.) Postaviti »**Voltage Scale Selector**« na $1.3\sim 15V$, i rotirati U_{G1K} dugme dok voltmetar ne pokaže $4.5V$ (odbijajući napon $U_{G2A}=4.5V$);
- 6.) Postaviti »**Voltage Scale Selector**« na $0\sim 100V$, i rotirati U_{G2K} dugme dok voltmetar ne pokaže $0V$ (ubrzavajući napon $U_{G2K}=0V$);
- 7.) Rotirati U_{G2K} dugme i posmatrati vrednosti na voltmetru i ampermetru. Kako se U_{G2K} (ubrzavajući napon) povećava, ampermetar će očitavati periodično pikove i

»doline«. Zapisati odgovarajuće vrednosti za struju i napone i nacrtati I_A-U_{G2K} grafik;

8.) Postaviti »Manual/Auto« prekidač na »Auto«, i konektovati izlaze aparature X, Y i uzemljenje na osciloskop. Postaviti skanirajući mod osciloskopa na »external X«. Podesiti X i Y pomeraj i X skaliranje osciloskopa ako je neophodno. Okrenuti »Scan« dugme uređaja i posmatrati talasnu formu na osciloskopu. U tom slučaju je dugme za podešavanje ubrzavajućeg napona deaktivirano. Okrenuti »Scan« dugme do kraja u smeru kazaljke na satu (sada je skenirajući napon na maksimumu 50V), meri horizontalno rastojanje od dva susedna pika u podeocima na mreži osciloskopa i konvertirati u napon koristeći referentni testerasti napon na osciloskopu. (Notirati, da napon na izlaznom terminalu nije stvarni skanirajući napon. Horizontalna dužina po podeoku skanirajućeg ciklusa testerastog napona reprezentuje maksimalni napon od 50V). Dobijena vrednost je prvi ekscitacioni potencijal argonovog atoma.

10) Ako se koristi digitalni osciloskop sa USB portom, eksperimentalni podaci se mogu transferovati iz osciloskopa u PS za procesiranje. Da bi se odredila lokacija svakog lokalnog minimuma (»doline«) ili maksimuma (pik) sa velikom tačnošću, segment podataka oko svakog minimuma ili maksimuma bi trebalo fitovati sa kvadratnim polinomom koristeći Exel, na način pokayan niže:

$$I_p = aV_{G2K}^2 + bV_{G2K} + c \quad (2)$$

Prema tome, lokacija svakog minimuma ili maksimuma se nalazi kao:

$$(V_{G2K})_{\min/\max} = -\frac{b}{2a}. \quad (3)$$

Korišćenjem određenih lokacija minimuma/maksimuma, prvi ekscitacioni potencijal atoma argona se može odrediti.

Koristeći dobijenu vrednost za I ekscitacioni potencijal, izračunati Plankovu konstantu h iz formule $h=eV_1\lambda/c$ (gde su $e=1.602 \times 10^{-19}C$, $\lambda=106.7nm$, $c=3 \times 10^8 m/s$) i uporedi sa tačnom vrednošću $h=6.626 \times 10^{-34} Js$.