

**ATHANASIE TRUȚIA
IULIAN IONIȚĂ
FLORIANA IOVA
GABRIEL STĂNESCU**

**SPECTROSCOPIE OPTICĂ,
ATOMICĂ ȘI MOLECULARĂ**

LUCRĂRI PRACTICE

Editura Universității din București

**ATHANASIE TRUȚIA
IULIAN IONIȚĂ**

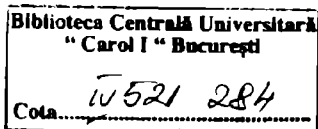
**FLORIANA IOVA
GABRIEL STĂNESCU**

SPECTROSCOPIE OPTICĂ, ATOMICĂ ȘI MOLECULARĂ

LUCRĂRI PRACTICE

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2003**

Referenți științifici: Prof. dr. **Iancu Iova**
Conf. dr. **Leontina Nasta**



652 12

B.C.U. "CAROL I" BUCUREȘTI



C20126730

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
Spectroscopie optică, atomică și moleculară: lucrări practice / Athanasie Truția, Floriana Iova, Iulian Ioniță, Gabriel Stănescu – București: Editura Universității din București, 2003
p.; cm.
Bibliogr.
ISBN 973-575-731-1

I. Truția, Athanasie
II. Iova, Floriana
III. Ioniță, Iulian
IV. Stănescu, Gabriel

535.33

CUPRINS

Prefață	5
Studiu introductiv.	
Principiile de bază ale tehnicilor spectroscopiei optice	7

Spectroscopie atomică

1. Spectrele metalelor alcaline în flacără	21
2. Analiza calitativă a oțelurilor în arc	30
3. Analiza cantitativă a oțelurilor în scânteie	36
4. Spectroscopie cu înaltă putere de rezoluție (Fabry-Perot)	45
5. Spectroscopie Zeeman	54
6. Spectroscopie atomică de absorbție	59

Spectroscopie moleculară

1. Analiza benzilor electronice de vibrație ale moleculei de CN	77
2. Structura de rotație a benzilor electronice de vibrație ale moleculei de CN	85
3. Determinarea temperaturii unei flăcări din spectrul de rotație al radicalului OH	91
4. Spectrul IR al moleculei de benzen	101
5. Spectrul Raman al moleculei de tetraclorură de carbon	114
6. Spectroscopie de fluorescență	126
7. Spectrocolorimetrie	133

Bibliografie	154
--------------	-----

PREFAȚĂ

Spectroscopia optică este una dintre cele mai precise, eficiente și răspândite metode de cercetare fundamentală și de analiză calitativă și cantitativă a materialelor. Ea cuprinde toate cele patru stări de agregare ale materiei și se aplică într-o mare varietate de activități de cercetare pură și aplicativă, industrială. Domenii ca astronomia, fizica, chimia, geologia, biologia, medicina, farmacia, ecologia, criminalistica, botanica, agricultura, petrochimia, metalurgia și lista poate continua, fac apel la această metodă, ca la una dintre cele mai utile sau, în multe cazuri, chiar unică și indispensabilă.

Spectroscopia optică și-a început existența exact acum 200 de ani (1802) prin Wollaston, urmat, ceva mai târziu, de Fraunhofer, Kirchoff și Bunsen, așa încât, pe la 1850 se știa ce elemente chimice se găsesc în soare și în alte stele. Dezvoltarea majoră a spectroscopiei a avut loc, însă, în ultimii 50 de ani. Astăzi; mijloacele care sunt utilizate în spectroscopie au un grad înalt de sofisticare, permițând analize automate, rapide, pe cantități infime de probe și cu precizii excepționale.

Dezvoltarea tehnologiei în general, ca și apariția tehnicii de calcul, au dus la creșterea enormă, nesperată în trecut, a spectroscopiei. Sunt de amintit, între noutățile din ultimii 20-30 de ani, quantometrele, absorbția atomică, transformata Fourier, plasma cuplată inductiv, laserul, mai ales cel acordabil, sau cu impulsuri foarte scurte, etc.

Catedra de optică spectroscopie, plasmă și laseri, s-a preocupat de răspândirea cunoștințelor de spectroscopie optică începând cu anii 30, prin dascălul multora dintre noi. Profesorul Eugen Bădărău, inițiatorul și sufletul acestui demers, care s-a preocupat cu pricepere și dăruire de instruirea multor generații de studenți, dar și a operatorilor din alte institute sau uzine. I-a urmat Prof. Margareta Giurgea, un dascăl desăvârșit și devotat. Apoi am venit noi, elevii lor, apoi elevii noștri, continuând pe aceeași linie.

Laboratorul de spectroscopie al catedrei noastre s-a dezvoltat relativ bine, de-alungul anilor, dacă ținem seamă de lipsa endemică a mijloacelor bănești. Din fericire au existat, totuși, două-trei "zvâcniri de generozitate" ale guvernanților timpurilor prin care am trecut. La asta s-a adăugat buna gospodărire a "averii" adunate

și tenacitatea cu care cadrele didactice au "vânat" transferuri de aparate de la alte institute sau laboratoare industriale, nu de puține ori comandate în necunoștință de cauză, adică, pentru ei, inutile. Așa se face că, astăzi, dotarea noastră este acceptabilă, asigurând, împreună cu profesionalismul și dăruirea cadrelor didactice, o bună instruire a studenților care se dedică acestei frumoase și deosebit de elegante și utile ramuri ale fizicii.

În țară există foarte multă aparatură spectrală și dacă n-ar fi atât de viu obiceiul unora dintre noi de a susține că se pricep la toate, fără a fi instruiți corespunzător, ar exista foarte multe posturi pentru absolvenții spectroscopiști ai facultății noastre, care sunt foarte bine pregătiți profesional, după cum o arată performanțele lor în laboratoarele din țară și mai ales din străinătate, peste tot unde ajung. Să sperăm că criteriile de calitate impuse de Europa, de care ne apropiem, vor schimba această stare de lucruri și ne vom găsi, fiecare, locul nostru, corespunzător meritelor profesionale reale pe care le avem.

Prof. dr. Ath. Truția

STUDIUL INTRODUCȚIV

PRINCIPIILE DE BAZĂ ALE TEHNICILOR SPECTROSCOPIEI OPTICE

Metodele spectroscopiei, de investigare a proprietăților materiei și a diverselor interacții ce apar la nivel cuantic, sunt astăzi unele din cele mai precise, sensibile și eficiente. Aceste metode se bazează, în principal, pe detecția radiației electromagnetice care provine de la, sau interacționează cu, sistemul studiat.

Sistemele cuantice izolate (atomi, molecule, complecși) sunt caracterizate prin stări energetice bine definite, a căror energie depinde de tăria interacțiilor ce se manifestă între diversele lor părți componente. Trecerea între aceste stări se realizează prin emisie sau absorbție de radiație electromagnetică. Radiațiile provenite de la un astfel de sistem sau radiațiile care au interacționat cu el, poartă informații asupra spectrului energetic caracteristic sistemului și, respectiv, asupra interacțiilor locale care l-au generat.

Tăria interacțiilor la nivelul sistemelor cuantice se întinde peste mai multe ordine de mărime, generând spectre energetice extrem de diverse. Plaja energiilor radiațiilor electromagnetice cu care sistemele pot fi studiate se întinde, și ea, peste mai multe ordine de mărime în scara frecvențelor (sau a lungimilor de undă) mergând din domeniul frecvențelor radio până în domeniul radiațiilor gamma.

În condițiile unei astfel de întinderi s-au studiat mai multe domenii de frecvențe de analiză, fiecare corespunzând unei clase limitate de fenomene, respectiv interacții implicate [1].

Pe de altă parte, chiar dispozitivele de producere, de transfer sau de detecție a radiației se bazează pe fenomene specifice unui anumit domeniu de frecvențe, deci sunt caracteristice acestuia și nu pot fi utilizate pentru un alt domeniu.

Ca urmare, pentru diversele domenii de frecvențe s-au dezvoltat metode spectroscopice specifice, bine delimitate, atât din punctul de vedere al tehnicii folosite cât și al tipurilor de fenomene studiate [2]. Printre aceste metode pot fi enumerate: rezonanța electronică de spin (RES), rezonanța magnetică nucleară (RMN), spectroscopia în infraroșu (IR), spectroscopia în ultraviolet-vizibil (UV-VIZ), spectroscopia de raze X, spectroscopia de raze gamma. Termenul de “spectroscopie”

folosit prima dată pentru domeniul optic al radiațiilor electromagnetice, s-a extins și asupra celorlalte domenii.

Într-un sens mai larg, ne referim la spectroscopia optică ca lucrând cu radiațiile electromagnetice ce se pot manipula cu mijloace optice: lentile, oglinzi, prisme, rețele de difracție, lame, etc.; domeniul spectroscopiei optice se întinde de la aproximativ $\lambda \sim 100 \text{ \AA}$ (raze X moi) la $\lambda = 1 \text{ mm}$.

Domeniul optic se împarte în următoarele subdomenii:

- ultravioletul de vid pentru gaze și vapori în domeniul $100 \text{ \AA} - 1150 \text{ \AA}$
- ultravioletul de vid pentru materia condensată în domeniul $1150 \text{ \AA} - 1850 \text{ \AA}$
- ultravioletul normal în domeniul $1850 \text{ \AA} - 4000 \text{ \AA}$
- vizibil în domeniul $4000 \text{ \AA} - 7500 \text{ \AA}$
- infraroșu apropiat în domeniul $0.75 \text{ \mu m} - 2.5 \text{ \mu m}$
- infraroșu mediu (normal) în domeniul $2.5 \text{ \mu m} - 50 \text{ \mu m}$
- infraroșu îndepărtat în domeniul $50 \text{ \mu m} - 1000 \text{ \mu m}$ (1mm)

În spectroscopia optica măsurătorile se pot face prin emisie, prin absorbție, prin luminescență și prin împrăștiere.

1. SPECTRE OPTICE. CLASIFICARE

Radiația provenind din diferite surse este de obicei policromatică, adică este compusă din radiații de diferite lungimi de undă.

Densitatea spectrală a fasciculului luminos la lungimea de undă λ , $I(\lambda)$ se numește intensitate absolută a “liniei” spectrale. Intensitatea relativă a liniei este:

$$I = \frac{I(\lambda)}{\Phi} \quad (1)$$

unde $\Phi = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda$

O diagramă care prezintă intensitatea relativă a “liniilor” funcție de lungimea de undă se numește spectrul radiației. După forma distribuției intensităților relative din spectrul radiației există trei tipuri de spectre: spectre de linii, spectre de benzi și spectre continue.

1.1. Caracteristicile spectrelor de linii

Spectrele de linii sau spectrele atomice (ionice) sunt obținute pentru atomi sau ioni în stare gazoasă sau vapori la presiuni relativ reduse (< 1 atm). Spectrele de linii constau din linii înguste, cu profil gaussian, situate la anumite lungimi de undă, între care intensitatea radiației este mică (Fig. 1 a și b).

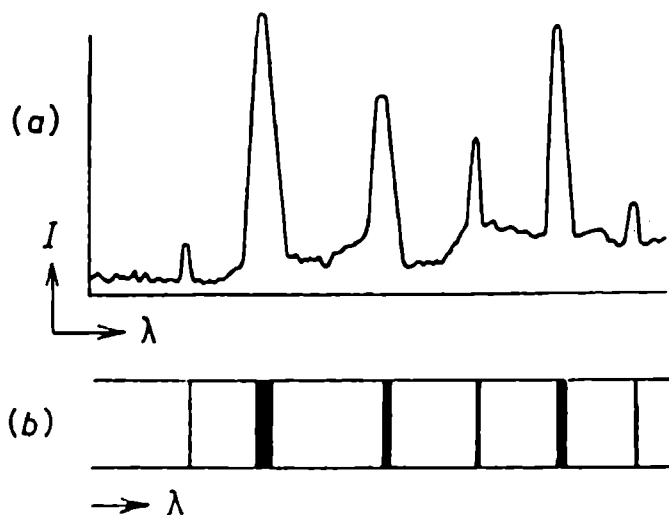


Fig.1

Linii spectrale înregistrate fotoelectric (a) și fotografic (b)

În general, spectrele de linii sunt compuse dintr-o mulțime de linii distribuite într-un mod aparent haotic. Numărul și intensitatea liniilor depind de condițiile experimentale și în particular de temperatura gazului. Cu cât temperatura este mai mare, cu atât mai mare va fi gradul de ionizare al atomilor și în consecință, numărul liniilor corespunzând atât atomilor cât și ionilor prezenți. Corespunzător, se face o diferență între “spectrele atomice” și “spectrele ionice” cu toate că trecerea de la unele la altele nu se face brusc, ci continuu.

Primele se obțin în general prin excitație în arc în timp ce ultimele se produc în special prin excitație în scânteie [3]. Din acest motiv, potrivit unei terminologii mai vechi și nu foarte exacte, aceste două tipuri de spectre se numesc “spectre de arc” și respectiv “spectre de scânteie”.

1.2. Caracteristicile spectrelor de benzi

Spectrele de benzi sau spectrele moleculare sunt obținute în cazul moleculelor excitate în stare gazoasă.

Pe spectrograme aceste benzi apar ca fâșii mai mult sau mai puțin largi, cu o margine relativ fină, iar cealaltă difuză, intensitatea scăzând puternic spre această margine (Figura 2).

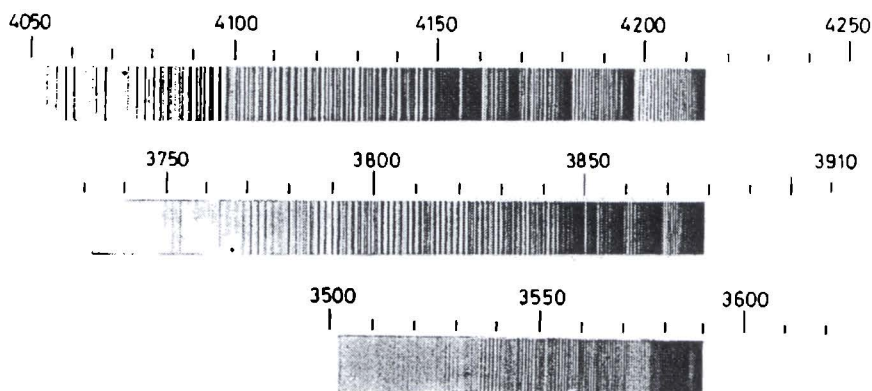


Fig.2

De fapt, aceste benzi sunt compuse din mai multe linii înguste care converg către un maxim de intensitate și care la o anumită lungime de undă dispar brusc. Această poziție în spectru se numește cap de bandă. Diferența dintre sistemele formate de linii în benzi și seriile spectrale de linii atomice este aceea că în benzi intensitatea crește spre capătul de bandă, în timp ce în seriile spectrale, intensitatea descrește spre limita seriei.

Există o anumită regularitate în apariția benzilor în spectru, astfel că se formează serii de benzi formate din câteva, până la sute de benzi, care nu numai că apar în regiuni spectrale diferite (IR, VIZIBIL, UV), dar care se și suprapun. În general, cu cât sunt mai complicate spectrele de benzi, cu atât mai complicată este structura moleculei. Evident, cele mai simple benzi se întâlnesc în cazul moleculelor biatomice.

1.3. Spectre continue

În spectroscopia de emisie, spectrul continuu, adică spectrul în care există o distribuție continuă a intensității în scala lungimilor de undă, apare ca o radiație de fond care interacționează cu spectrele de linii. În acest fel, se poate obține o valoare eronată a intensității la o anumită lungime de undă. Pe de altă parte, dacă radiația de

fond este prea puternică, anumite linii cu intensitate mai mică nu pot fi identificate. Există mai multe procese fizice care produc spectrele continue care formează "fondul". Se știe ca toate corpurile solide încălzite emit radiație, a cărei distribuție spectrală este dată de legea lui Planck.

Valoarea numerică a lungimii de undă la care se obține maximum de densitate energetică radiantă, dată de legea lui Wien, scade, când temperatura crește (Fig. 3).

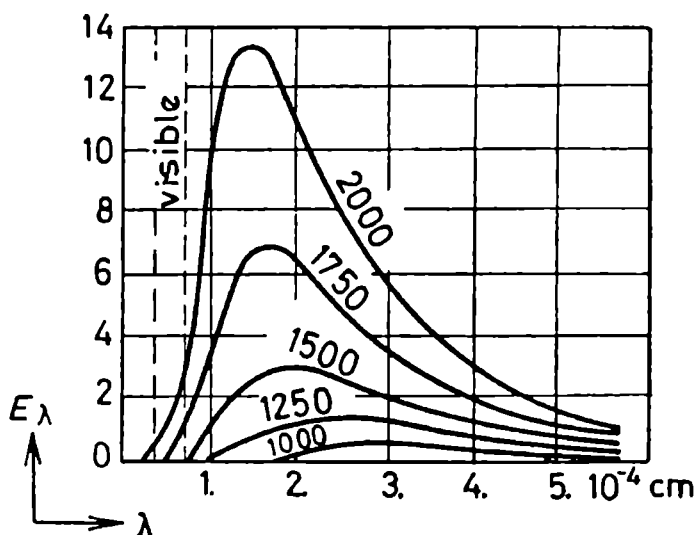


Fig.3

Spectrele continue pot fi emise nu doar de substanțe lichide și solide, ci și de atomi sau molecule excitate în stare gazoasă, în anumite condiții. Astfel, în cazul excitării în anumite condiții în tuburile de descărcare, un spectru continuu se contopește cu limita seriilor spectrale ale anumitor elemente (hidrogen, gaze nobile, metale alcaline) a cărui intensitate scade ușor spre lungimi de undă scurte.

Când presiunea gazului și intensitatea curentului care străbate tubul sunt mari, spectrul continuu din zona limitei seriei se extinde către lungimi de undă mai mari, aceasta fiind însoțită și de lărgirea liniilor. Spectrul continuu poate fi observat în spectrele moleculare ale oxigenului, hidrogenului, halogenilor, etc.

2. CARACTERISTICI ALE SPECTROSCOPIEI DE EMISIE

Sursa de lumină, în cazul analizei spectrale de emisie, este obținută prin excitarea substanței de analizat. În principiu, sursa ideală este una pentru care spectrul va conține liniile spectrale ale tuturor elementelor care alcătuiesc materialul respectiv.

Aceasta cerință este însă rar atinsă în practică. De exemplu, există dificultăți atunci când proba conține atât elemente metalice, care pot fi ușor excitate, cât și elemente nemetalice, dificil de excitat, sau când elemente ușor excitabile care trebuie determinate sunt prezente în cantități foarte mici (urme).

În cazul analizei spectrale calitative este posibil să se stabilească ce elemente sunt prezente chiar și numai printr-o inspecție vizuală a spectrului. În acest caz este suficient să avem o metodă de excitație suficient de sensibilă, astfel încât cele mai sensibile linii ale elementelor numite linii ultime să se poată observa în spectru [4].

În cazul analizei cantitative, nu este suficientă o metodă de excitație sensibilă, ci este important să obținem spectre reproductibile în aceleași condiții de excitație. În acest caz este necesar ca parametrii excitației de care depinde caracterul spectrelor să fie ei înșiși reproductibili.

Pentru obținerea spectrelor de emisie sunt folosite acele surse care dau spectre de linii. În cazul gazelor, atomii pot fi direct excitați, în timp ce în cazul solidelor sau lichidelor, materialul trebuie mai întâi vaporizat, astfel ca atomii obținuți în acest mod, uneori proveniți în urma disocierilor să poată fi apoi excitați. Există patru feluri de excitație în sursele utilizate în spectroscopia de emisie: [5]

- 1- excitație pur termică
- 2- excitație în arc
- 3- excitație în scânteie
- 4- excitație pur electrică.

Alături de aceste surse tradiționale, în ultimul timp se folosește în analiza spectrochimică laserul [6]. Radiația laser, direcționată pe suprafața probei, este absorbită și transformată în energie termică.

Aceasta conduce la evaporarea locală a probei și produce o microplasmă în imediata vecinătate a suprafeței iradiate. Radiația din microplasmă acționează ca sursă de lumină pentru analiza spectrală. Cu cât mai mare este densitatea de energie a radiației laser, care cade pe probă, cu atât mai mare este temperatura și deci gradul de ionizare al microplasmei.

Metoda excitației cu laser se utilizează în spectroscopia de emisie în următoarele cazuri:

- analize locale
- examinarea probelor lipsite de conducție electrică (sau slabă)

- examinarea materialelor care prezintă schimbări nereproductibile în compoziția chimică a suprafeței probei în timpul excitației
- în analize care se fac în atmosferă de gaz inert în care se produc compuși nevolatili în timpul excitației.

Radiația emisă poate fi analizată utilizând aparate spectrale cu prismă sau rețea, cele cu rețea fiind mai potrivite pentru o rezoluție mai mare. [4]

Detecția radiației se poate face prin trei metode:

1. Fotografică, folosind ca receptor placa spectrală fotografică (cazul spectrografului)
2. Fotoelectrică, folosind ca receptor celula fotoelectrică sau fotomultiplicatorul (cazul spectrofotometrului)
3. Vizuală, folosind ca receptor ochiul (cazul spectroscopului).

3. CARACTERISTICI ALE SPECTROSCOPIEI DE ABSORBȚIE

3.1. Regiunea UV-VIZ

Regiunea UV-VIZ este convenabilă în ceea ce privește sursele de lumină puternice în spectroscopia de absorbție. Regiunea VIZ este ușor acoperită de emisia termică a radiației, de exemplu dintr-un filament de wolfram, iar regiunea UV de emisia dintr-o lampă cu deuteriu la presiune înaltă care emite continuu sub 330 nm, datorită captării electronilor liberi cu energii cinetice diferite de către ionii D_2^+ .

Aspectul spectrului de absorbție în ultraviolet și vizibil este dependent de starea fizică a probei. Energiile electronului exterior (de valență) sunt considerabil influențate de interacțiile intermoleculare și de aceea proba trebuie să fie în fază gazoasă pentru ca spectrul să prezinte benzi foarte fine de absorbție (“linii”), prezise de teoria pentru atomi și molecule “izolate”. “Liniile” de absorbție foarte fine și intense ale atomilor în stare gazoasă, de exemplu în flacără, fac identificarea lor ușoară conducând la spectroscopia atomică de absorbție ca o metodă extrem de sensibilă a analizei cantitative.

Spectrofotometrul este aparatul spectral conceput pentru a măsura absorbția (extincția) sau transmisia radiațiilor optice de diferite lungimi de undă la trecerea printr-o probă.

Adăugând accesorii, pentru unele tipuri de spectrofotometre se pot efectua și alte tipuri de măsurători cum sunt cele de reflexie regulată sau difuză, de fluorescență, etc. Alte accesorii permit automatizarea diferitelor operații cum ar fi: citirea valorilor extincțiilor (sau transmisiilor) cu un computer sau pe un inscriptor, baleierea repetitivă automată a spectrului, schimbarea automată a probelor, etc.

În principiu, radiația optică, de lungimea de undă dorită, cade pe o oglindă rotitoare care o direcționează alternativ către proba de măsurat sau către proba de referință. Cele doua semnale converg apoi pe un fototub (Fig. 4). Radiația care ajunge la fototub, provenind de la proba de referință, este sensibil egală în intensitate cu cea incidentă pe probă (eliminând pierderile în probă și în solvent).

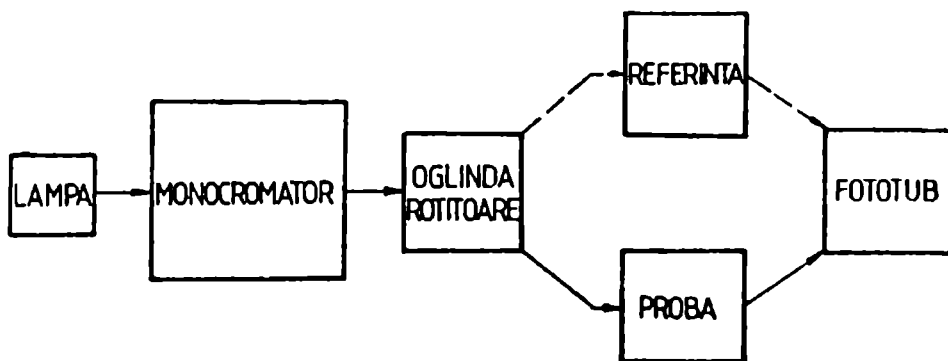


Fig.4

Mediile opace (metale, dielectrici) se pot aborda prin metoda reflexiei.

În cazul dielectricilor (cristale ionice, de exemplu) putem avea reflexie regulată, după legile reflexiei, dacă proba prezintă suprafețe optice, sau reflexie difuză în cazul suprafețelor rugoase [7]. În ambele cazuri, însă, radiația optică incidentă pătrunde în material înainte de a fi reflectată.

În cazul reflexiei difuze, o parte din fluxul care intră în probă este returnat la suprafața probei după absorbția și împrăștierea multiple de la marginea particulelor individuale ce compun proba (pulbere presată, de exemplu).

Atenuarea radiației prin absorbție se face conform legii Bouguer – Lambert:

$$I = I_0 e^{-k\bar{d}} \quad (2)$$

unde k - coeficientul de absorbție

\bar{d} - lungimea medie totală (dus-întors) a stratului penetrat.

Metoda reflexiei difuze se utilizează pentru măsurarea absorbției în cazul unor complecși care nu pot exista în soluție (insolubili).

Pentru obținerea spectrelor de reflexie difuză, în compartimentul probelor al unui spectrofotometru se plasează o sferă integratoare adaptată [8]. Studiile spectrofotometrice se efectuează prin metoda comparației, în care proba și etalonul constituie, simultan, părți ale peretelui sferei, egal iluminate.

În spectroscopia Raman, spectrul radiației împrăștiate de probă (de obicei, dar nu necesar, la 90° față de fascicolul incident) este analizat prin tehnicile spectrale obișnuite [9], scopul fiind detectarea oricărei radiații împrăștiate în afara celei excitatoare, deplasarea în frecvențe de la această radiație fiind corelată cu separarea stărilor vibraționale sau de rotație ale probei. Spectrometrele Raman utilizează ca sursă un laser de putere medie sau mare (peste 20 mW)

3.2. Regiunea IR apropiat și mediu

Regiunea IR în intervalul $0.8 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ (apropiat și mediu) cuprinde domeniul spectral ocupat de spectrul continuu de absorbție de joasă frecvență a materialelor (sticla, cuarț), datorită agitației termice a ionilor și moleculelor constituente. Substanțele cu spectrul continuu cel mai jos plasat în scara frecvențelor (lungimi de undă mari) sunt halogenurile alcaline, în special iodura de cesiu. Aceste halogenuri sunt folosite pentru confecționarea cuvelor sau a suporturilor pentru materiale solide. Din același motiv, în spectrofotometrele IR se folosesc rețele și oglinzi în locul prismelor și respectiv lentilelor.

În infraroșu sursa ideală ar fi corpul negru care, în comparație cu orice altă sursă, la aceeași temperatură are o putere de emisie maximă pentru orice lungime de undă. În practică, se folosesc corpuri solide, sub formă de vergea, încălzite electric până la incandescență: lampa Nerst (cu vergea din oxizi refractari) și sursa Globar (vergea din carbură de siliciu).

Pentru lungimi de undă mai mari se folosește lampa de cuarț cu vapori de mercur cu descărcare în arc la presiune înaltă [10].

Radiația IR nu poate fi detectată cu fotocelule deoarece frecvența radiațiilor din acest domeniu nu este suficientă pentru a scoate electroni din vreun metal. Cele mai folosite metode de detecție sunt:

- bolometrele în care radiația este direct absorbită de o rezistență, creșterea temperaturii rezultată fiind detectată ca o variație a valorii rezistenței;

- detectorii pneumatici (celulele Golay) în care radiația dilată un gaz producând modificări ale unei membrane care monitorizează cantitatea fluxului luminos care ajunge la detector, proporțională cu semnalul incident.
- termocuple cu răspuns rapid;
- detectori cuantici; aceștia sunt în esență fotocelule cu solid din care radiația scoate electroni nu în spațiul liber, ci în banda de conducție a unor semiconductori, în așa fel încât conductivitatea acestora se schimbă (măsurabil).

3.3. Regiunea IR îndepărtat

Tehnicile spectroscopiei IR, menționate, sunt aproape de nefolosit în regiunea IR peste 50 μm deoarece în acest domeniu, radiația termică nu mai este suficient de puternică, detecția este dificilă, iar rețelele de difracție nu mai sunt potrivite deoarece la aceste lungimi mari de undă ordinele de difracție se suprapun foarte mult.

Din aceste motive, acest domeniu spectral a fost multă vreme închis spectroscopiștilor. În ultimul timp însă, s-a dezvoltat o tehnică spectrală specială, care nu folosește tehnici dispersive (prisme sau rețele) și care utilizează întreaga energie transmisă de probă în regiunea studiată.

Aceasta este spectroscopia cu transformată Fourier (FTIR).

Spectrofotometrele FTIR permit obținerea spectrelor cu o mare sensibilitate și o foarte bună rezoluție. Teoretic, un astfel de spectrofotometru poate înregistra spectrul în domeniul $0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ cu o rezoluție de 1 cm^{-1} (domeniul spectral liber) cu un raport semnal/zgomot de 2000 de ori mai mare decât în cazul unui aparat dispersiv obișnuit [11].

Spectroscopia cu transformată Fourier se bazează pe interferență, adică pe dirijarea radiației în două fascicule coerente, supunerea unuia din fascicule unei anumite retardări în timp, adică crearea unei diferențe de fază între cele două fascicule și apoi suprapunerea lor pentru a produce un sistem de franje de interferență. Aplicarea ulterioară a transformatei Fourier asupra informației astfel obținute conduce la obținerea unui spectru de absorbție (sau transmisie) în accepție obișnuită [13].

Deoarece interferența a două fascicule monocromatice de radiație nu este posibilă decât dacă fasciculele sunt coerente, cel mai simplu mod de a obține un spectru pe aceasta cale este oferit de folosirea unui interferometru Michelson bazat pe

divizarea amplitudinii fasciculului provenit de la aceeași sursă. În figura 5 este reprezentat schematic un spectrofotometru cu transformată Fourier, de obicei cuplat cu un minicalculator.

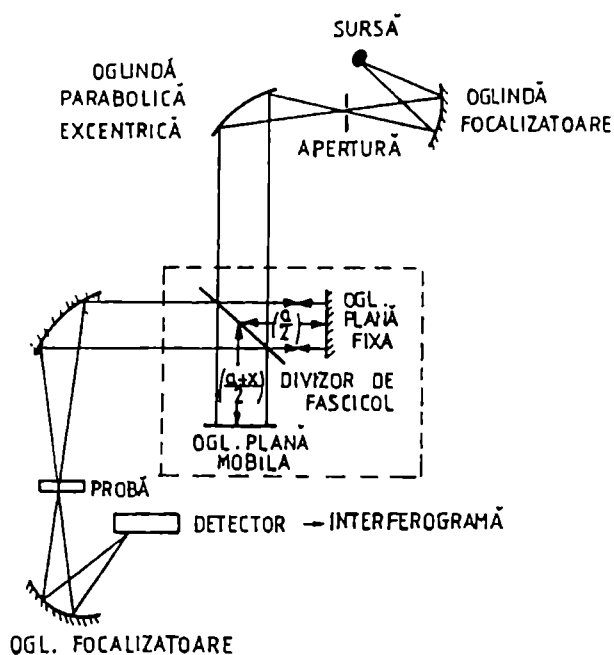


Fig.5

În prezent, spectrofotometrele cu transformată Fourier se folosesc nu numai în domeniul IR îndepărtat, ci și în IR mediu și apropiat [12].

Cu timpul, utilizarea aparatelor spectrale dispersive va fi restrânsă la scopuri de rutină, locul lor fiind luat de metodele nedisperive.

* *

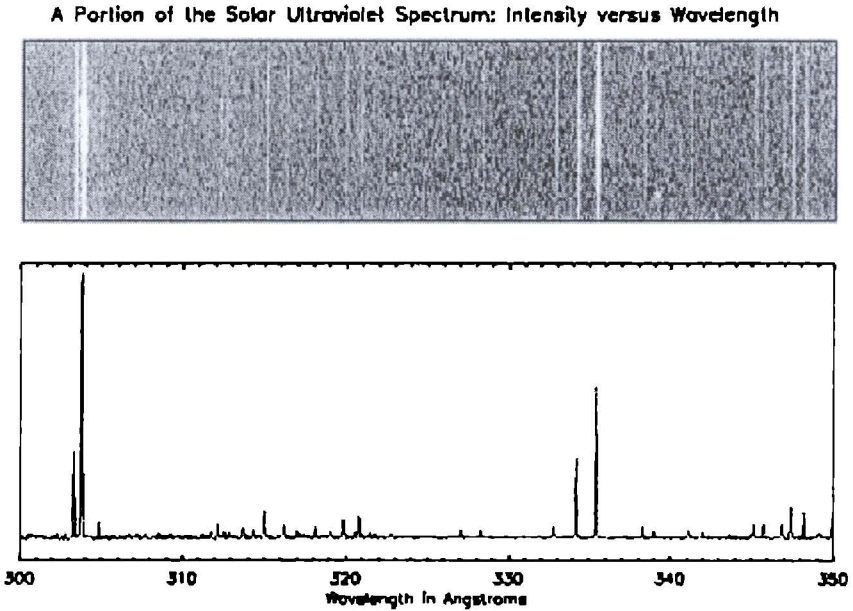
*

Recent, în domeniul spectroscopiei de absorbție atomică s-a dezvoltat o nouă și performantă tehnică, și anume spectroscopia de înaltă putere de rezoluție folosind ca sursă spectrală dioda laser. În acest fel, au putut fi evidențiate structuri hiperfine ale liniilor unor atomi ai metalelor alcaline [14].

SPECTROSCOPIE ATOMICĂ

1. SPECTRELE METALELOR ALCALINE ÎN FLACĂRĂ

De la prima descompunere a luminii Soarelui în radiațiile componente, realizată de **Isaac Newton** cu ajutorul prisme, și până la primele aplicații practice la analiza materiei a trecut mai bine de un secol. *Primele spectre de emisie* formate din câteva linii luminoase au fost obținute în *secolul al XVIII-lea* studiindu-se lumina emisă de flăcări în care se introduceau diverse substanțe.



Abia în 1859 **Gustav Kirchhoff** a ajuns la concluzia că fiecare substanță pură are spectrul său caracteristic punând *bazele analizei spectrale*. Au fost mulți cercetători care au intuit că fiecare element chimic are un spectru caracteristic unic, dar a fost foarte greu de demonstrat experimental din cauza dificultății obținerii de substanțe pure. Folosind substanțe purificate cu mare grijă Kirchhoff a demonstrat existența spectrelor caracteristice și a inițiat tehnica de analiză spectrală a compoziției chimice a materiei. În 1861 Kirchhoff și **Robert Bunsen** au analizat spectrul Soarelui și au identificat elementele chimice din Soare.

Spectrul obținut este rezultatul emisie sau absorbției de fotoni de către atomi sau molecule libere sau legate. În cazul atomilor aceștia au o schemă de nivele ca în figura 1 (nu este o schemă reală de nivele energetice). În condiții obișnuite atomul se află în starea energetică fundamentală, E_1 . Ca urmare a excitării atomului pe un nivel superior, printr-o metodă oarecare, el va reveni spontan pe o stare inferioară emițând un foton cu energia

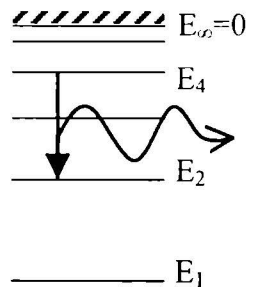


Fig. 1.

$$h\nu = E_i - E_j$$

Energiile E_i și E_j sunt specifice atomului respectiv și deci măsurând energia fotonului emis putem afla tipul de atom emițător.

În mod asemănător iradierea atomului cu fotoni cu aceeași energie produce trecerea acestuia de pe starea inferioară pe cea superioară. Cunosând energia fotonilor absorbiți se poate stabili tipul de atom absorbant.

Acesta este principiul de bază al spectroscopiei de emisie și, respectiv, de absorbție.

Spectrele de emisie sau absorbție obținute pe atomi liberi (gaze) sunt spectre de linii.

În cazul moleculelor lucrurile sunt mai complicate pentru că nivelele energetice ale moleculelor sunt date de o sumă de termeni: electronic, de vibrație și de rotație. Spectrele moleculare sunt mai bogate în linii atât de apropiate încât pot forma benzi. Dacă atomii sau moleculele formează așa-numita stare condensată (lichidă sau solidă) atunci spectrele de emisie sau absorbție sunt spectre de benzi (de regulă largi), pentru că atomii interacționează între ei și nu mai pot avea toți aceeași energie.

Din cele spuse rezultă aplicabilitatea aproape universală a spectroscopiei optice în mai toate domeniile de cercetare și aplicație practică, datorită sensibilității, preciziei mari, ușurinței relative cu care se obțin informațiile și pentru caracterul ei în general nedistructiv.

Izvoarele spectrale folosite în emisie sunt:

- flacăra
- arcul electric
- scânteia electrică
- torța de radio frecvență, cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea abreviată ICP (Inductively Coupled Plasma)
- scânteia laser.

În cazul **flăcării** și al torței **ICP** probele sunt aduse în soluție (apoasă) și, astfel, cele două metode au o calitate remarcabilă pentru analizele cantitative și anume **reproductibilitatea**. Dacă proba este solidă ea trebuie adusă în soluție prin procedee chimice cunoscute. Analiza soluțiilor are două mari avantaje:

- introducerea uniformă a probelor în sursă
- realizarea relativ ușoară a etaloanelor perfect controlate.

Introducerea probei lichide cuprinde mai multe etape:

- pulverizarea, adică formarea de aerosoli
- uscarea (cristalizarea) înseamnă evaporarea apei
- topirea microcristalelor formate
- evaporarea, care ar trebui să conducă la atomizarea probei, adică la disocierea moleculei.

Dispozitivele de pulverizare sunt destul de simple (Fig. 2). În cazul flăcării soluția este pulverizată cu ajutorul gazului comburant (oxigenul sau aerul), în cazul ICP pulverizarea se face cu gazul de descărcare (argonul), care fiind inert are avantajul că împiedică formarea de oxizi.

Randamentul pulverizării depinde de presiunea gazului și tensiunea superficială a soluției. El trebuie să fie mare (pentru a avea un consum mic de substanțe scumpe) și constant pentru o precizie a analizei cantitative. Soluțiile cu concentrații diferite au tensiuni superficiale diferite. Pentru o precizie mare a analizei trebuie ca etaloanele să aibă aceeași concentrație cu probele, ceea ce nu se poate. De aceea se poate realiza o soluție cu tensiune superficială constantă prin introducerea unui “tampon” neutru din punct de vedere chimic și spectral. De obicei se folosește o soluție de clorură de amoniu în apă (0,1 N).

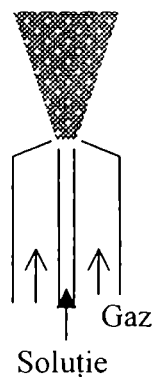


Fig. 2.

Un amestec de gaze poate fi folosit ca sursă spectrală dacă:

- nu are spectru propriu sau acesta este foarte redus,
- dacă se produce într-un volum limitat și este liniștit,
- dacă permite introducerea uniformă a mostrei,
- dacă nu are caracter nociv (condiție nu întotdeauna respectată).

Flacăra este o stare de plasmă creată prin reacția exoenergetică dintre doi compuși, de obicei gazoși. Unul este **carburantul**, gazul care arde, (de exemplu: metan, acetilenă, hidrogen, protoxid de azot) iar celălalt este **comburantul**, gazul care întreține arderea (aer, oxigen). Fiecare tip de amestec are proprietățile sale, cea mai importantă fiind temperatura, care crește în ordine de la amestecul gaz metan – aer, gaz metan – oxigen, acetilenă – aer, acetilenă – oxigen, protoxid de azot – aer, hidrogen - oxigen. Folosirea fiecăruia dintre amestecuri are avantaje și dezavantaje. O flacără “rece” are energie mică de excitare și deci un număr foarte mic de elemente produc spectre, dar și spectru propriu foarte slab, adică permite realizarea a ceea ce se

numește raport bun semnal/zgomot.

Fondul, care poate fi observat cu ajutorul unui spectroscop, este continuu și mai intens în partea roșie a spectrului vizibil, datorită impurităților din gaze (este radiația de corp negru emisă de particulele de carbon), și mai are o componentă violet-albastră, cauzată de emisia atomilor de carbon (nu este emisie de corp negru) și a moleculei OH. Dacă emisia impurităților poate fi redusă prin filtrarea gazelor, spectrul moleculei OH este o componentă naturală a emisiei flăcării. Fondul poate fi înlăturat foarte ușor prin folosirea unui filtru interferențial care lasă să treacă numai radiația dorită (plus fondul corespunzător intervalului spectral permis de filtru).

Funcționarea corectă a flăcării (liniștită, uniformă și în volum mic) se realizează prin reglarea debitelor celor două gaze cu ajutorul unor reductoare de presiune și ventile, dar și alegerii corespunzătoare a formei arzătorului. Fiecărui tip de amestec carburant-comburant îi corespunde un anumit tip de arzător. Schimbarea unui component (de exemplu trecerea de la oxigen la aer comprimat) neînsoțită de adaptarea arzătorului (diametrul și numărul găurilor din sita de la ieșirea din arzător) duce nu numai la deteriorarea condițiilor de analiză (de exemplu: flacără instabilă, zgomotoasă) dar și la pericol de explozie.

Comburantul (oxigen din butelie sau aer de la compresor) are în general debite mari. Presiunea de lucru este cuprinsă între 0,4 și 4 atm. Măsurarea presiunii comburantului se face cu manometre cu membrană sau cu mercur. Reducerea presiunii oxigenului de la zeci de atmosfere la presiunea de lucru se face cu reductoare de presiune. Carburantul are debite și presiuni de lucru mai mici, acestea măsurându-se cu manometre cu apă. Oxigenul este comburantul de preferat, pentru că permite obținerea unei temperaturi mai mari, dar și datorită purității sale mai avansate decât a aerului. El se obține prin distilarea fracționată a aerului. În cazul folosirii aerului comprimat se impune și utilizarea unor filtre de diferite tipuri, pentru reținerea nu doar a impurităților de tot felul prezente în aer cât mai ales a vaporilor de ulei din compresor. Uleiul de natură organică produce un fond luminos, care reduce sensibilitatea instrumentului. Au apărut însă și compresoare fără ulei.

Flacăra, din cauza temperaturii reduse (adică a energiei mici) și din cauza prezenței oxigenului, este folosită curent pentru analiza elementelor alcaline și alcalino-pământoase (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr...), care au potențiale mici de excitare.

Există și alte elemente cu potențiale de excitare mici, dar care nu pot fi analizate în flacără din cauza temperaturii mari de evaporare a probei sau a formării de oxizi,

sau din cauza energiei mari de disociere a moleculelor.

Disocierea este un fenomen esențial în analiza probelor lichide sau solide. În general avem de-a face cu o moleculă, de exemplu de tipul MX (M - metal alcalin, X - halogen), care la temperatura plasmă disociază. Dar elementele rezultate au tendința firească să recombine, deci există și reacția inversă. Se va stabili un echilibru între cele două reacții. Gradul de disociere poate fi evaluat de parametrul:

$$K = \frac{p_M \cdot p_X}{p_{MX}}$$

unde p este presiunea parțială a metalului, halogenului și, respectiv, compusului. Pentru metale alcaline (ex. $NaCl$) în apă introduse într-o flacără cu temperatura mai mică de 2400 K, practic toate moleculele de $NaCl$ sunt disociate. Disocierea se produce în urma ciocnirii moleculei de $NaCl$ cu altă moleculă ($NaCl$ sau gaz) în timp ce recombinația se face în urma ciocnirii unui atom de Na cu unul de Cl . Aceștia fiind foarte "diluți" în cazul flăcării probabilitatea ciocnirii lor este foarte mică și deci reacția este dezechilibrată spre dreapta.

Metalele alcalino-pământoase dau oxizi stabili în condițiile din flacără. Molecula inițială are de regulă energia de disociere comparabilă cu a halogenurilor alcaline (2-3 eV). Ea disociază ușor în flacără, dar imediat atomul metalic se unește cu oxigenul prezent totdeauna în flacără. Oxizii au energia de disociere ceva mai mare decât halogenurile. Deși un număr suficient de mare de molecule disociază, din cauza prezenței oxigenului în concentrație mare reacția inversă de recombinație este la fel de intensă. Deci atomii liberi alcalino-pământoși sunt foarte puțini (1-10 % din total).

Există elemente cu energia de excitare mică, dar care formează oxizi foarte stabili (cu energia de disociere mare).

Aparent flacăra nu este o sursă spectrală puternică, dar spectrul foarte sărac în linii permite folosirea doar a unui filtru interferențial, adică realizarea unui aparat de analiză extrem de ieftin și suficient de sensibil pentru câteva elemente. Flamfotometrul este cel mai răspândit aparat de analiză spectrală în laboratoarele din țară. Deși principial sunt la fel construite unele aparate au componente foarte performante (fotomultiplicatori, flacără de hidrogen, electronică de prelucrare a semnalului, etc.) și pot atinge limite de detecție foarte joase (de exemplu nanograme într-un m^3 de gaz).

ICP (Inductively Coupled Plasma) este o tehnică de emisie în care o probă adusă în soluție este introdusă într-o plasmă fierbinte de argon (aproximativ 8000°C) ca o ceață fină. Interacția dintre plasmă și probă produce stimularea elementelor din

probă pe stări excitate sau chiar ionizate. Ca urmare atomii și ionii emit energia excitatoare ca lumină. Fiecare element emite un spectru caracteristic de lungimi de undă. Intensitatea luminii emise depinde de concentrația elementului și se determină prin măsurarea intensității picurilor din spectrul de emisie.

Probele pot fi solide sau lichide. Probele solide necesită pregătirea probei și proceduri de dizolvare. Materialele organice nu pot fi analizate direct. Cantitatea minimă de probă: 1-2 g (solidă), 100 ml (lichidă).

Informațiile obținute: date cantitative, date calitative, posibilitatea identificării elementelor majore, minore și urme.

Sensibilitatea metodei este: ppm (părți per milion) și ppb (părți per bilion); precizie: 1-2%; acuratețe: 10%.

ICP-OES este cea mai folosită tehnică multi-element. Analizele sunt rapide, precise și de mare sensibilitate. Aplicațiile sunt diverse: apă potabilă, produse farmaceutice, produse alimentare, băuturi, sol, hrana animalelor, ape uzate.

Se poate folosi vederea radială sau axială a plamei (fig. 3). Aparatele care permit ambele

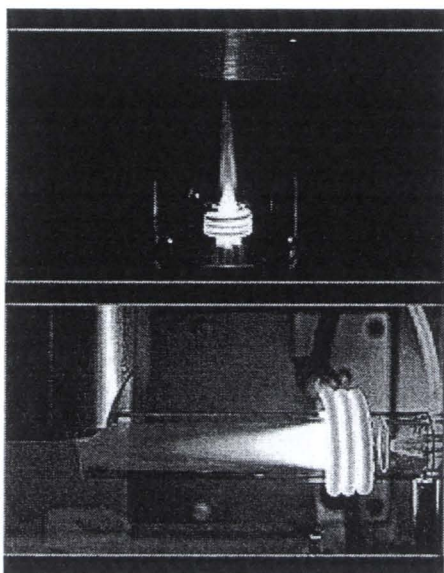


Fig. 3

modalități folosesc vederea radială pentru lungimile de undă mari și vederea axială pentru lungimile de undă mici. Din cauza independenței de efectele matriciale, este preferată configurația radială pentru analizarea unei mari varietăți de probe.

Configurația axială este superioară ca sensibilitate și limită de detecție.

În cazul torței ICP nu există impedimentele de la flacără din cauza temperaturii mari și a gazului neutru. Deci, se

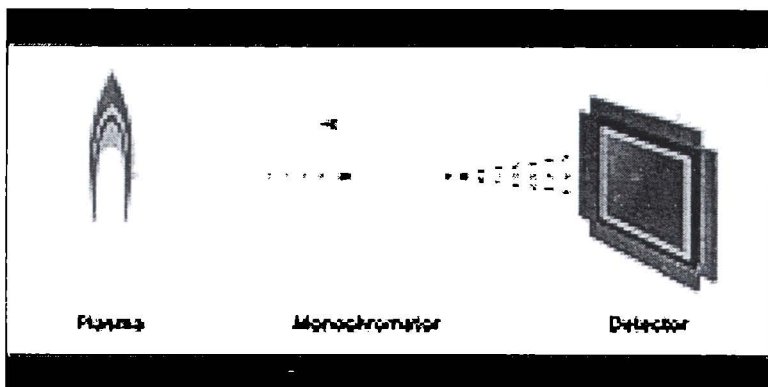


Fig. 4

pot analiza aproape toate elementele, în anumite condiții chiar și unele nemetale (sulf, fosfor). Dezavantajul torței ICP este spectrul foarte bogat în linii (inclusiv ionice) și

deci necesitatea unui aparat dispersiv foarte bun (dar scump). Interferențele spectrale există totuși.

Analiza calitativă este relativ simplă și presupune determinarea cât mai precisă a lungimilor de undă. Pentru aceasta este nevoie de un etalon care poate fi de exemplu Fe în cazul analizei cu ICP, pentru că acesta are linii foarte multe și bine studiate. La aparatele cu monocromator și detecție fotoelectrică este suficientă cunoașterea exactă a poziției motorului pas-cu-pas care rotește elementul dispersiv (rețeaua). Se recomandă verificarea din când în când a etalonării aparatului.

Aparatul de analiză în flacără din laborator este foarte simplu și se poate vedea în figura 5. În ciuda simplității sale el are o reproductibilitate remarcabilă. Aerul comprimat pulverizează soluția apoasă care conține proba și transportă aerosolii astfel formați până la arzător, unde are loc amestecarea cu gazul metan. Flacăra obținută, numai cu apă bidistilată, este albastră. Dacă apa este distilată numai o dată flacăra se îngălbenește din cauza prezenței sodiului. Distilarea simplă în sticlă (care este un silicat de sodiu) nu elimină sodiul. De aceea nu este necesară pregătirea unor probe de

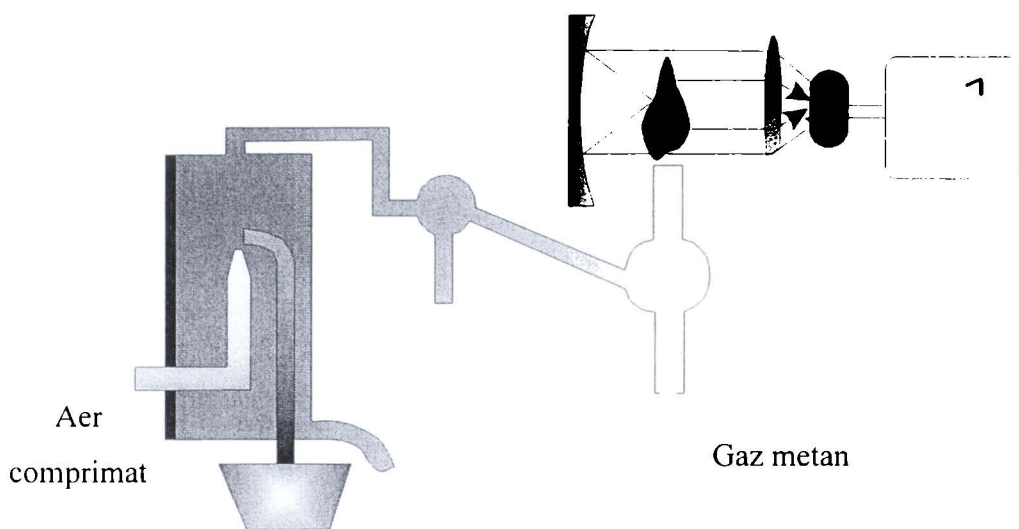


Fig. 5

Na pentru a vedea emisia acestuia. Cu ajutorul spectroscopului existent în laborator se poate observa emisia flăcării în aceste condiții vizualizând zona cea mai albastră a flăcării. Pe un fond foarte slab, care dispare în condițiile folosirii unei fante foarte înguste, se va vedea o singură linie galbenă, intensă. Ea corespunde radiației de la 589 nm emise de Na. Aducând linia în dreptul intersecției firelor oculare putem verifica

lungimea de undă pe tamburul care rotește prisma spectroscopului. Folosirea unei prisme cu dispersie mare ar permite vizualizarea a două linii (589 nm și, respectiv, 589,6 nm), pentru că emisia tuturor metalelor alcaline este formată din dubleți (datorită spinului electronului optic).

Folosirea unor soluții de KCl, LiCl, BaCl, SrCl, etc. permite vizualizarea emisiei atomilor de potasiu (roșu), litiu (roșu aprins), bariu și stronțiu (roșu) și determinarea lungimilor de undă ale liniilor. De fiecare dată va apare și linia galbenă a sodiului, care poate fi folosită ca un reper. Se poate face o estimare a limitei de detecție pe cale vizuală folosind soluții cu cantități de cloruri alcaline cântărite cu precizie, din ce în ce mai diluate.

Comparați rezultatele obținute cu cele din tabelele de linii spectrale. Veți observa că liniile găsite sunt de fapt așa-numitele “ultimele linii”, adică liniile cele mai intense ale oricărui element, liniile care dispar ultimele la micșorarea concentrației sau expunerii. Acestea sunt notate în tabele cu U1.

Analiza cantitativă

De regulă orice analiză cantitativă de precizie presupune folosirea etaloanelor (probe omogene cu concentrații cunoscute, bine determinate prin mai multe metode). Etaloanele trebuie analizate în aceleași condiții ca proba și cu ele se trasează curba de dozare (intensitate funcție de concentrație). Dacă diferența de concentrație între etaloane este mare, pentru a acoperi un domeniu larg de concentrații, atunci intensitatea se reprezintă în funcție de $\log c$.

Analiza cantitativă presupune măsurarea intensității radiației. În prezent măsurarea fotoelectrică este singura metodă folosită în analiza cantitativă. Deci radiația emisă de flacără este concentrată cu ajutorul unei oglinzi concave și a unei lentile pe un fotoelement. Înainte de a ajunge pe detector este filtrată cu un filtru interferențial corespunzător elementului de analizat. Curentul dat de fotodetector este măsurat de un galvanometru cu oglindă. Astfel, în final putem spune că există o relație între deviația galvanometrului și concentrația atomilor din soluția de analizat, prin intermediul multor mărimi pe care nu le cunoaștem. Nici măcar nu știm dacă relația este liniară. Cu toate acestea, dacă avem două soluții etalon, cu concentrații cunoscute și foarte apropiate de concentrația necunoscută, una mai mică și una mai mare, le măsurăm în aceleași condiții ca și proba și printr-o simplă interpolare putem calcula concentrația necunoscută. Evident că metoda presupune ipoteza existenței unei liniarități între concentrație și deviația galvanometrului, iar rezultatele sunt cu

atât mai precise cu cât cele două etaloane au concentrații mai apropiate.

În laborator se va determina potasiul. Partea cea mai laborioasă dar și pretențioasă este pregătirea etaloanelor.

1. Se cântărește cu balanța analitică KCl. Se dizolvă în apă distilată. Astfel se obține o soluție etalon, cu concentrația cunoscută, pe care o notăm simplu 1/1. Luând din aceasta o anumită cantitate care se amestecă cu apă distilată în raportul 1:1 se obține un al doilea etalon de concentrație 1/2. Procedând la fel cu al doilea se va obține un al treilea etalon de concentrație 1/4. Mai facem și un etalon de concentrație 1/8. Acest mod de producere a etaloanelor prin diluări succesive este mai precis decât prin cântărirea a patru cantități de KCl. Precizia se referă la realizarea liniarității.

2. După trecerea a circa 20 de minute de funcționare continuă a instalației în regim constant cu apă distilată și de iradiere a detectorului, se poate trece la măsurarea propriu-zisă. Mai întâi se citește deviația galvanometrului corespunzătoare apei distilate. Această valoare constituie fondul, pe care îl vom scădea de fiecare dată. Apoi se măsoară semnalul dat de fiecare soluție etalon în ordinea crescătoare a concentrației, pentru că semnalul dat de o soluție poate fi influențat de “urmele” lăsate de soluțiile măsurate anterior (“memoria” aparatului), chiar dacă între două măsurători aparatul a fost “spălat” cu apă distilată. Între măsurătorile soluțiilor etalon se măsoară și semnalul dat de apa distilată, care va fi scăzut din semnalul etaloanelor. La sfârșit se analizează o probă de apă, pentru determinarea conținutului de potasiu. Evident că și în cazul probei se scade fondul, adică semnalul dat de apa distilată.

3. Cu aceste date se trasează curba de dozare, adică deviație în funcție de concentrație. Folosind valoarea deviației se determină concentrația probei din curba de dozare. Dacă etaloanele au concentrații pe un interval larg se recomandă folosirea logaritmului pe abscisă, deși pentru obținerea unei precizii mari trebuie lucrat cu concentrații foarte apropiate de concentrația necunoscută.

În concluzie, spectroscopia de emisie în flacără este o metodă de analiză simplă dar foarte eficientă. Are o sensibilitate deosebită pentru anumite elemente și numeroase utilizări (industria farmaceutică, analize clinice, controlul alimentelor, apelor, industria semiconductorilor). Ca exemplu de ultimă aplicație este folosirea acestei tehnici pentru descoperirea porilor din instalații mari, voluminoase, unde utilizarea spectrometrelor de masă pentru scurgerile de heliu este foarte costisitoare.

2. ANALIZA CALITATIVĂ A OȚELURILOR ÎN ARC

2.1. GENERALITĂȚI

Scopul unei analize spectrale calitative este identificarea elementelor chimice care compun o probă, prin intermediul liniilor spectrale specifice.

În timp ce posibilitățile flăcării, ca sursă spectrală, sunt limitate la câteva elemente ușor excitabile, temperatura arcului normal (5500-8500 K) asigură o evaporare intensă a probei, care constituie electrozii descărcării, o disociere și o excitare, apreciabile, pentru aproape toate elementele.

În arc se realizează concentrații foarte mari de atomi ai probei, care asigură intensități apreciabile ale liniilor spectrale corespunzătoare, motiv pentru care arcul electric, în special cel în curent continuu, este cea mai bună sursă spectrală pentru detectarea urmelor, a impurităților, din probe. La temperatura arcului nu se produc prea multe ionizări ale atomilor probei (excepție făcând alcalinele și alte câteva elemente care se excită ușor chiar și în flacără). Din acest motiv, spectrele atomice se mai numesc spectre "de arc". Liniile spectrale "de arc" sunt fine (datorită valorilor moderate ale câmpurilor electrice și presiunilor), iar fondul spectral este relativ scăzut. Un inconvenient al arcului constă în distilarea probei: din electrozi se evaporă mai întâi elementele cu punct de evaporare scăzut, timp în care temperatura electrozilor rămâne aproape constantă, împiedicând evaporarea elementelor mai puțin volatile. Numai după evaporarea completă a acestor elemente, din partea în contact cu arcul a electrozilor, și încă o mică regiune din interiorul lor, începe evaporarea celor cu punct de evaporare mai ridicat, ș.a.m.d. Deci, se poate ca unele elemente, care există în probă, să nu apară în spectrogramă, fie din cauză că n-au ajuns să se evapore în timpul expunerii, fie pentru că s-au evaporat înainte de începerea înregistrării. Momentul pozei e important! [4]

2.2. OBȚINEREA SPECTROGRAMEI

Folosim ca sursă spectrală arcul electric cu electrozi construiți din mostra de studiat (oțeluri, fonte, diverse aliaje etc.). Ca aparat dispersiv vom folosi fie spectrograful Q-24 cu prismă de cuarț, fie spectrograful cu rețea plană PGS-2, ambele

potrivite domeniului spectral ultraviolet și vizibil, domeniu în care se găsește cele mai multe linii de analiză ale diferitelor elemente, iar drept receptor vom utiliza o placă fotografică.

Pentru analiza calitativă, fanta de intrare va fi destul de îngustă (5 – 10 μm) pentru a se evita suprapunerea liniilor foarte apropiate și a le stabili cu ușurință poziția în spectru, dar nu prea îngustă, pentru evitarea fenomenelor de difracție, care ar produce o lărgire a liniilor spectrale.

Toate liniile spectrale care apar în sursele uzuale, ale tuturor speciilor de atomi, sunt cunoscute și tabelate. Pentru a face o analiză calitativă este suficient să determinăm lungimile de undă ale liniilor emise de o mostră complexă și să căutăm în tabele apartenența lor. Deci o analiză calitativă implică măsurarea lungimilor de undă ale liniilor corespunzătoare mostrei. În vederea efectuării unor astfel de măsurători folosim un etalon de linii cu lungimi de undă cunoscute care este fierul.

Spectrele fierului se vor înregistra adiacent cu spectrele mostrelor și prin comparare se vor determina lungimile de undă ale liniilor elementelor necunoscute.

Cu toate că aparatul posedă un dispozitiv de deplasare a plăcii fotografice pe verticală, putându-se obține astfel mai multe serii de spectre pe o singură placă, în cazul analizei calitative este interzisă deplasarea plăcii (casetei) între înregistrările succesive ale fierului și probei, deoarece măsurătorile în ceea ce privește lungimile de undă ale liniilor caracteristice diverselor elemente chimice ar putea fi afectate de erori.

Înregistrarea adiacentă a spectrelor pentru analiza calitativă se face cu ajutorul diafragmei "Hartmann" care se așează în fața fantei spectrografului. Ea posedă 9 deschideri: 6 dintre ele dispuse pe diagonală, iar 3 dispuse vertical (fig. 1), înălțimea lor însumată fiind egală cu înălțimea fantei. Mai clar, înălțimea fantei de intrare a

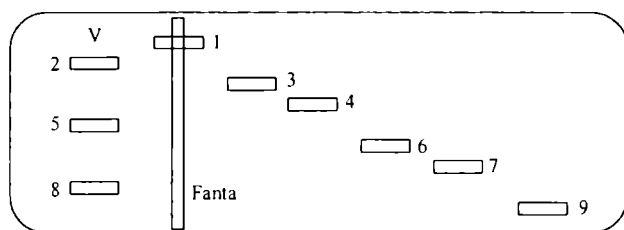


Fig.1

aparaturii spectrale este împărțită în 9 părți egale care pot fi făcute active în funcție de porțiunea utilizată din diafragmă. Alegerea deschiderii dorite din diafragmă se face la unele aparate cu ajutorul unui tambur exterior, care face să se perinde prin fața fantei

diferitele deschideri ale diafragmei, purtând notații specifice [17]. Prin deschiderile dispuse pe verticală 2, 5, 8, poziție notată cu V, se înregistrează o singură dată spectrul fierului, iar prin celelalte deschideri se fotografiază spectrele probelor a căror analiză calitativă o efectuăm. Astfel, fiecare spectru al unei probe necunoscute va avea alături un spectru al fierului. Există și alte tipuri de diafragme cum ar fi cele cu înălțime variabilă sau cele cu trepte succesive pe toată înălțimea fantei, așezate în același dispozitiv ce se află în fața fantei de intrare a spectrografului, dar diafragma Hartmann este cea mai potrivită scopurilor noastre.

Pe aceeași placă se fotografiază uneori și o scală gradată orientativ în lungimi de undă. După efectuarea înregistrării placa se dezvoltă și se usucă, urmând a fi analizată la microscopul comparator sau la spectroproiector.

2.3. INTERPRETAREA SPECTROGRAMEI

Dacă dorim să determinăm toate elementele care apar în probă (în afară de elementul etalon) vom efectua o analiză calitativă completă.

Dacă ne interesează conținutul probei pentru un anumit element, vom efectua o analiză calitativă parțială (sau de orientare).

Analiza calitativă completă

Spectrograma va trebui să cuprindă separat spectrele elementului etalon pur (în general, cel preponderent în probă – Fe – pentru oțeluri, de exemplu) și al probei de analizat. Aceste spectre vor fi înregistrate unul sub altul (adiacente) pe placa spectrală, folosind în fața fantei o diafragmă corespunzătoare, aleasă din setul cu care este dotat spectrograful (diafragma Hartmann în acest caz).

Observând spectrograma printr-un microscop comparator sau spectroproiector vom constata, în spectrul probei, prezența unor linii spectrale "necunoscute", alături de cele ale elementului etalon [4].

Cunoscând dispersia aparatului spectral înregistrator și folosind lungimile de undă ale elementului etalon (din fotografii), se pot determina, cu ajutorul microscopului comparator, lungimile de undă ale liniilor "necunoscute", fie prin interpolare liniară între două linii cunoscute ale fierului, fie prin trasarea curbei de dispersie a aparatului spectral.

În primul caz se observă încadrarea liniei necunoscute, a cărei lungime de undă λ_x vrem să o determinăm, între două linii ale fierului (fig.2). Liniile spectrale ale

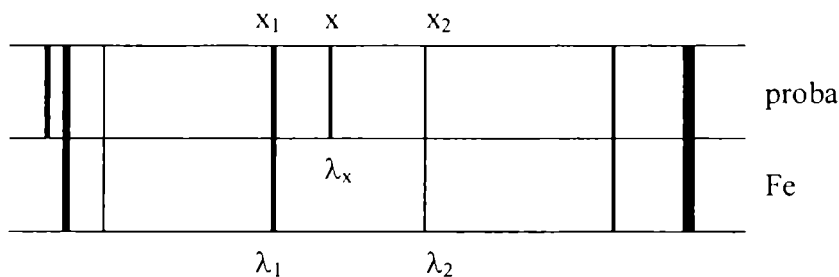


Fig.2

fierului se găsesc sub forma unor fotografii în care în dreptul fiecărei linii este înscrisă lungimea ei de undă cu o precizie de două zecimale (0,01 Å). Din aceste fotografii vom lua lungimile de undă ale liniilor fierului ce încadrează linia noastră, λ_1 , respectiv λ_2 .

Pe măsura microscopului comparator se mai găsește și o scală gradată care se deplasează solidar cu placa și care permite, prin intermediul unui sistem optic, măsurarea cu precizie de 0,001 mm a deplasărilor plăcii față de tubul microscopului.

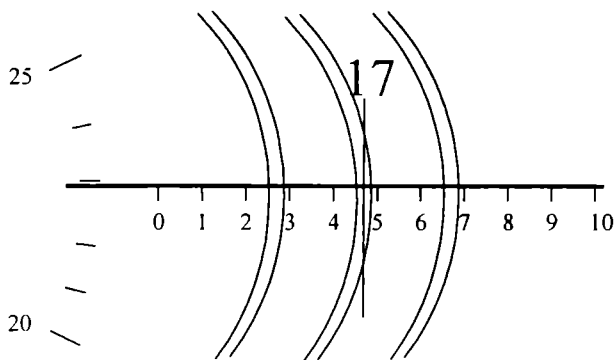


Fig.3

Fiecărei linii spectrale vizate prin microscop i se poate atașa o coordonată x măsurată pe aceasta scală cu o precizie de micron. Astfel, prin dispozitivul optic atașat scalei se citește mai întâi un număr, 17 pe fig.3, de pe scară. Acest număr are în dreptul său o linie verticală care intersectează scala orizontală, gradată de la 0 la 10, după o anumită diviziune, 4 aici. Până acum am citit 17,4. Mai avem de aflat încă două zecimale până la precizia de micron. Vom încadra linia verticală a lui 17 într-un dublet de arce de cerc ca în figura 3, rotind de șurubul atașat dispozitivului. Acum citim pe scala circulară din stânga următoarele două zecimale, 23 aici. Coordonata x citită va fi 17,423. În acest mod fiecărei linii, două ale fierului și una a elementului necunoscut, îi

atașăm o coordonată: x_1 , x_2 și, respectiv x . Cunoscând aceste coordonate și lungimile de undă ale liniilor fierului λ_1 și λ_2 , putem afla lungimea de undă a liniei necunoscute λ_x printr-o relație de interpolare, presupunând că, local, curba de dispersie este liniară. (aproximație bună fiindcă liniile sunt apropiate în spectru):

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) \quad (1)$$

A doua cale de determinare a lungimilor de undă a liniilor spectrale ce aparțin diverselor elemente din probă necesită trasarea curbei de dispersie a aparatului spectral $x=f(\lambda)$. Pentru aceasta se determină coordonatele x_i pentru mai multe linii ale fierului de lungimi de undă cunoscute din fotografii. Totodată se determină coordonatele x și pentru liniile necunoscute. Trasând acum curba de dispersie $x=f(\lambda)$ cu determinările făcute pentru liniile fierului, putem afla din grafic lungimile de undă ale liniilor necunoscute, câtă vreme am determinat coordonatele x ale lor.

Atribuirea acestor linii, de lungimi de undă măsurate, la elementele corespunzătoare, se face folosind tabelele speciale care cuprind toate liniile spectrale ale tuturor elementelor ce pot apărea, la excitarea în arc, în ordine descrescătoare a lungimii de undă (există părți ale atlasului care grupează pe elemente aceste linii spectrale).

Pentru o atribuire corectă ne vom orienta și după intensitățile liniilor observate pe placă, care vor trebui să corespundă celor înscrise în tabele. De asemenea vom lua în calcul o anumită eroare, inherentă oricărei măsurători experimentale, pe care va trebui să o estimăm și să o adăugăm în plus și în minus valorii determinate a lungimii de undă. Vom obține astfel un interval în jurul valorii măsurate a lungimii de undă și noi vom lua în considerare toate elementele care au linii spectrale cu lungimi de undă în acest interval, alcătuind pentru fiecare linie necunoscută o listă de elemente, linia aparținând însă numai unuia dintre ele.

Elementele din listă (se alcătuieste câte o listă pentru fiecare linie necunoscută) trebuie testate dacă ele se găsesc sau nu în probă, operație care se face prin urmărirea apariției în spectru a liniilor lor "ultime" – cele care dispar ultimele din spectru atunci când concentrația elementului respectiv tinde către zero (cele pentru care tranzițiile asociate sunt cele mai probabile). În tabelele de linii ultime (grupate pe elemente) ele sunt notate cu $U_1, U_2 \dots$, pentru tranzițiile atomice și cu $V_1, V_2 \dots$, pentru tranzițiile ionice. Dacă prima linie ultimă U_1 (în cazul că ea e situată în domeniul

spectral de lucru, dacă nu atunci ne folosim de U₂, etc) a unui element nu se găsește în spectrul probei e sigur că nu se găsesc nici celelalte și elementul respectiv nu se găsește sigur în probă, așa că îl tăiem din listă (il tăiem din toate listele pe care le-am alcătuit). Dacă prima linie ultimă există în spectru este bine, pentru o mai mare siguranță. Să căutăm încă una sau două linii ultime și, dacă le găsim, suntem siguri că acel element există în probă.

Procedăm la fel cu toate liniile necunoscute găsite. Până la urmă ajungem să decelăm toate elementele detectabile din probă, uneori chiar dacă un element este conținut în proporție foarte mică (uzual $10^{-5} - 10^{-6}$).

Analiza calitativă de orientare – parțială

În acest caz scopul lucrării este acela de a testa prezența în probă a elementului X. Aceasta se efectuează verificând prezența în spectru a liniilor sale "ultime" (U₁ mai întâi, dacă ea e situată în domeniul abordat, apoi, pentru verificare, încă 2-3 linii, U sau V). Mai operativ, în cazuri mai simple, această analiză se efectuează la un spectroproiector. Acesta proiectează imaginea mărită a spectrului înregistrat (al unui oțel de exemplu) peste fotografia, de aceeași mărime, a liniilor fierului dintr-un anumit domeniu spectral (cel dorit), fotografie pe care sunt notate și pozițiile liniilor diverselor elemente de aliere. (Fotografiile sunt făcute cu același tip de aparat spectral și sunt mărite în aceeași proporție). Se observă astfel, prin suprapunerea celor două imagini prezența (sau absența) liniei urmărite, adică a unui anumit element [4].

3. ANALIZA CANTITATIVĂ A OȚELURILOR ÎN SCÂNTEIE

3.1. GENERALITĂȚI

Analiza spectrochimică cantitativă se bazează pe ipoteza potrivit căreia concentrația oricărui element chimic din proba de analizat este aceeași, atât în stare solidă cât și în stare de vapori în spațiul descărcării.

O condiție absolut necesară a unei analize cantitative este constanța în timp a emisiei spectrale a sursei. Consacrarea descărcării în scânteie ca sursă pentru analizele cantitative s-a realizat odată cu folosirea unui motor sincron de întrerupere în circuitul electric al scânteii, asigurându-se astfel descărcarea condensatorilor la aceeași tensiune de încărcare. Aici evaporarea electrozilor este severă, și practic neselectivă în raport cu arcul. Temperatura în spațiul descărcării este mai mare decât a arcului (10000-30000 K), favorizând apariția liniilor ionice.

Intensitățile liniilor spectrale vor fi mai mici decât în cazul arcului datorită întreruperilor descărcării (timpul de excitare este de cel mult 10^{-3} din timpul de expunere). Disiparea vaporilor în timpul întreruperilor micșorează foarte mult densitatea atomilor probei în spațiul descărcării, fenomen necompensat de temperaturile mari din acest spațiu.

Datorită temperaturilor și presiunilor momentane ridicate, liniile spectrale se lătesc și se deplasează întrucâtva față de cele din flacără sau arc. Din aceste motive scânteia nu se recomandă pentru analize calitative – unde avem nevoie de linii intense, fine și precis localizate – și nu este potrivită, în nici un caz, pentru detectarea urmelor din probe.

Descărcarea în scânteie este potrivită pentru analizele cantitative, deoarece energia particulelor accelerate în câmpul electric dintre electrozi este suficientă pentru a produce evaporarea simultană a tuturor componentelor probei, repetându-se, în aceleași condiții, după fiecare întrerupere, ceea ce face să se păstreze în plasma descărcării concentrațiile elementelor din starea solidă (electrozi). Aceasta reprezintă, cum am mai spus, una din condițiile de bază ale analizei spectrale cantitative [4].

Legătura dintre intensitatea i a unei linii spectrale și concentrația c a speciei de atomi ce a emis acea linie este dată de relația:

$$i = m c^n \quad (1)$$

unde m și n sunt niște constante, care exprimă faptul că intensitatea unei linii spectrale depinde și de alți factori. Noi am evidențiat dependența de concentrație a intensității.

Pentru a efectua o analiză cantitativă precisă, adică pentru a stabili cât mai exact concentrația unui element din proba studiată, datorită fluctuațiilor din izvor, va trebui să lucrăm cu un element martor. Acesta va fi un al doilea element chimic din probă, de concentrație practic constantă, pentru toate probele, care să aibă o comportare paralelă cu a elementului de dozat, atât în ce privește evaporarea și disocierea, cât și excitarea și ionizarea, în condițiile variabile ale descărcării.

În acest scop se alege o pereche de linii – una pentru elementul de dozat și una pentru martor – numite linii omoloage, care îndeplinesc următoarele condiții: raportul intensităților lor este independent de condițiile din sursă, liniile nu sunt îndepărtate în spectru și nu diferă mult ca intensitate (ultimele două cerințe sunt legate de utilizarea plăcii fotografice ca receptor). Cu alte cuvinte, raportul intensităților liniilor trebuie să varieze numai atunci când variază concentrația unuia dintre elementele respective. Asemenea perechi de linii se aleg prin experiență [4].

Scriind relația (1) pentru fiecare din cele două elemente, notând cu indice x mărimile corespunzătoare elementului de dozat și cu indice 0 pe cele pentru martor, obținem raportul intensităților liniilor:

$$\frac{i_x}{i_0} = \frac{m_x c_x^{n_x}}{m_0 c_0^{n_0}} \quad (2)$$

Cum elementul martor este preponderent în probă, concentrația lui variind foarte puțin de la un etalon la altul față de elementul de dozat, putem considera $c_0 = \text{const.}$ (practic

100%) și notând $K = \frac{m_x}{m_0 c_0^{n_0}}$ (=const.) și $n = n_x = n_0$ (în cazul liniilor omoloage),

obținem prin logaritmare:

$$\lg \frac{i_x}{i_0} = \lg K + n \lg c_x \quad (3)$$

Relația (3) ne arată că între logaritmul raportului intensităților celor două linii alese și logaritmul concentrației elementului de dozat este o relație liniară, această dependență

($\lg \frac{i_x}{i_0} = f(\lg c_x)$) definind curba de dozare (aici o dreaptă). Având probe etalon de

concentrații cunoscute ale elementului de dozat putem trasa aceasta curbă de dozare.

Apoi pentru o probă oarecare (cu concentrația elementului de dozat necunoscută) măsurând raportul $\frac{i_x}{i_0}$ putem determina din curba de dozare concentrația necunoscută.

3.2. DETERMINAREA RAPORTULUI DE INTENSITĂȚI A DOUĂ LINII SPECTRALE

Raportul $\frac{i_x}{i_0}$ se determină ușor dacă avem la dispoziție receptori fotoelectrici,

însă în cazul arcului și scânteii electrice adeseori receptorul este placa fotografică. Principalul dezavantaj al folosirii plăcii fotografice îl constituie faptul că emulsia fotografică nu are un răspuns liniar, adică răspunsul (înnegrirea) nu este proporțional cu cauza (intensitatea radiației care a produs acea înnegrire), deci determinarea

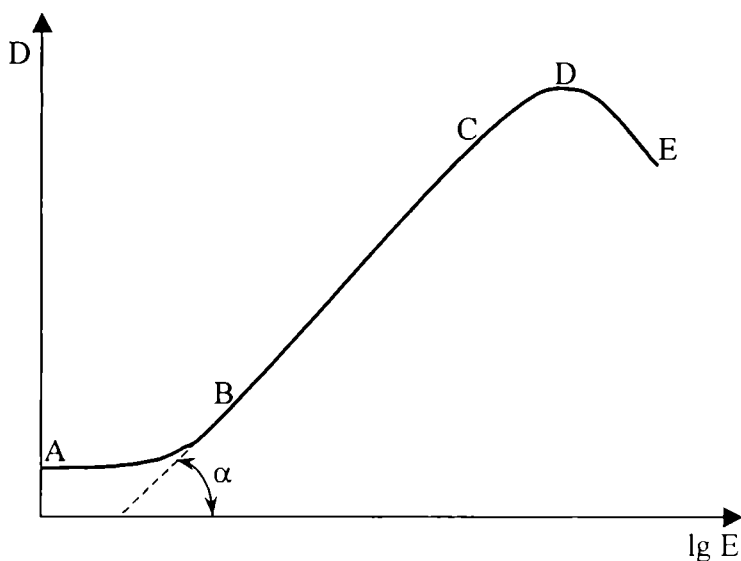


Fig. 1

raportului intensităților liniilor spectrale este o problemă. Rezolvarea ei se face prin trasarea curbei de înnegrire a plăcii fotografice. Aceasta reprezintă relația dintre înnegrirea D a plăcii fotografice și expunerea $E = i t$ (unde i este intensitatea liniei spectrale care a produs înnegrirea, iar t este timpul de expunere). O astfel de curbă este reprezentată în figura 1.

Se observă aici mai multe zone: AB – zona de subexpunere, BC – zona de expunere normală (liniară), CD – zona de supraexpunere și DE – zona de solarizare. Cea mai importantă zonă este BC unde înnegrirea este proporțională cu logaritmul intensității radiației ce a produs-o, factorul de proporționalitate fiind $\gamma = \text{tg } \alpha$, numit și

coeficient de contrast. Noi încercăm să ne situăm în această regiune a expunerilor normale atunci când facem înregistrarea, dar pentru că înnegrirea depinde de mai mulți factori (timpul de expunere, condițiile de dezvoltare, etc.) nu numai de intensitate nu putem să știm înainte dacă am efectuat înregistrarea (pentru o anumită linie) în această zonă. Din acest motiv trebuie să lucrăm cu un atenuator (filtru neutru) în trepte care așezat în fața fantei de intrare a spectrografului diminuează cu factori cunoscuți intensitatea radiației incidente, astfel încât pe placă ajung mai multe "intensități" ale unei linii a căror valoare absolută nu o cunoaștem, dar știm exact raportul lor dat de treptele atenuatorului. Fiecare dintre aceste radiații corespunzătoare aceleiași linii spectrale, dar atenuate de treptele filtrului, produce pe placă o anumită înnegrire, o parte din ele situându-se în zona de expunere normală și putem astfel trasa experimental curba de înnegrire având pe abscisă $\lg \tau$ (τ - transmisia atenuatorului pe treapta respectivă), ceilalți factori de care depinde expunerea, fiind constanți, dispar câtă vreme ne interesează doar rapoartele de intensități. Înnegrirea D se măsoară cu un microfotometru. Acesta trimite lumina de la un bec printr-o anumită linie spectrală de pe placă, lumină care diminuată de înnegrirea plăcii ajunge la un detector fotoelectric cuplat cu un galvanometru. Astfel înnegrirea plăcii produsă de o linie spectrală va fi:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

unde I_0 și I sunt deviațiile galvanometrului microfotometrului într-o zonă neimpresionată a plăcii (între linii) și, respectiv, în dreptul liniei căreia vrem să-i determinăm înnegrirea.

Folosind tehnica modernă și avantajele prelucrării computerizate a imaginilor putem înlocui cu succes microfotometrul cu un scanner prevăzut cu adaptor de transparență așa cum vom vedea ceva mai încolo.

Ducând curba de înnegrire pentru cele două linii (una a elementului de dozat, să zicem, mangan și cealaltă a martorului fier – care se alege întotdeauna ca martor pentru oțeluri) constatăm (dacă am lucrat corect) că zonele lor de expunere normală sunt paralele (fig. 2).

Pentru determinarea raportului intensităților celor două linii vom folosi metoda punctelor de egală înnegrire. La o aceeași înnegrire în zona de expunere normală cele două curbe de înnegrire determină pe abscisă două valori $\lg \tau_{Fe}$ și, respectiv, $\lg \tau_{Mn}$. Cum zona de expunere normală este o dreaptă putem scrie ecuația unei drepte pentru această zonă:

$$D = a \lg E + b \quad (5)$$

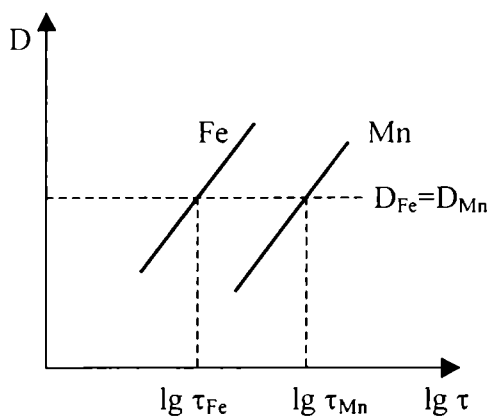


Fig. 2

unde a și b sunt constante (n.b. $a = \gamma$), iar $E = i t$ este expunerea (i este intensitatea radiației care a produs înnegrirea, iar t este timpul de expunere). În cazul nostru $i = i_0 \tau$ cu i_0 – intensitatea liniei, iar τ - transmisia atenuatorului. Punând condiția $D_{Fe} = D_{Mn}$ avem:

$$a \lg(i_{Fe} \tau_{Fe} t) + b = a \lg(i_{Mn} \tau_{Mn} t) + b \quad (6)$$

$$\lg(i_{Fe} \tau_{Fe}) = \lg(i_{Mn} \tau_{Mn}) \quad (7)$$

și în final:

$$\lg \frac{i_{Mn}}{i_{Fe}} = \lg \frac{\tau_{Fe}}{\tau_{Mn}} \quad (8)$$

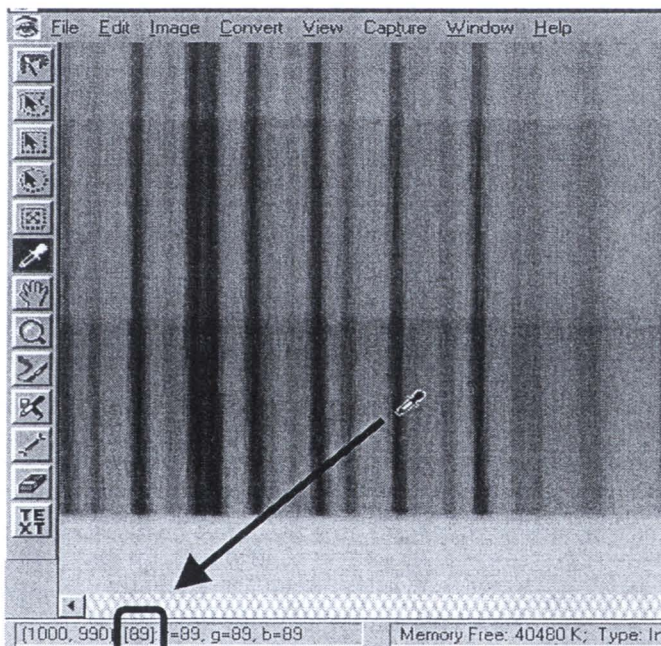
3.3. ÎNREGISTRAREA SPECTRULUI ȘI INTERPRETAREA SPECTROGRAMEI

Pentru înregistrarea spectrului se folosește ca sursă spectrală scânteia electrică, așa cum am spus, electrozii acestuia fiind chiar probele de studiat. Aparatul spectral folosit este spectrograful cu prismă Q-24. În fața fantei de intrare a spectrografului se așează atenuatorul cu 6 trepte (de transmisii 100%-4%, la distanțe egale în scara $\log \tau$). Aici este foarte important ca fanta să fie iluminată uniform astfel încât pe fiecare traptă a atenuatorului să cadă aceeași cantitate de radiație.

Se vor înregistra pe aceeași placă 4 spectre (3 pentru probele etalon de concentrație a manganului cunoscută, cu ajutorul cărora vom trasa curba de dozare, și unul pentru proba de concentrație a manganului necunoscută), condițiile de

înregistrare fiind aceleași pentru toate probele atât în ceea ce privește parametrii scânteii și ai spectrografului, cât și timpul de expunere și cel de preardere.

Se identifică în spectru cele două linii omoloage cu care vom lucra, una pentru mangan ($\lambda=2933.06\text{\AA}$) și una pentru fier ($\lambda=2926,59\text{\AA}$). Vom determina rapoartele intensităților celor două linii prin metoda descrisă în paragraful precedent. Pentru aceasta va trebui să aflăm înnegrirea produsă pe placă de fiecare din cele două linii pentru fiecare din cele 6 trepte de atenuare și pentru fiecare din cele 4 spectre înregistrate. Pentru aceasta se poate folosi un microfotometru sau, așa cum am spus, putem utiliza un scanner prevăzut cu adaptor de transparență care însă trebuie să aibe o rezoluție cât mai mare (minim 1200 dpi – rezoluție optică). Imaginea scanată are 256 de nivele de gri (deci ea nu trebuie scanată nici color, nici alb –negru). Nivelul 0 este negrul pur, iar nivelul 255 este albul pur. Se poate determina nivelul de gri al oricărui pixel al imaginii cu orice program de editare grafică (fig.3).



x y nivelul
de gri

Fig. 3

Nivelul de gri pentru o linie se află în acest mod parcurgând lățimea liniei cu cursorul și urmărind nivelul de gri minim (0 înseamnă cel mai negru). Acest nivel de gri este ceva echivalent (proporțional) cu deviația spotului galvanometrului de la microfotometru I. Pentru a afla înnegrirea mai trebuie să determinăm și fondul I_0 și aceasta se face măsurând nivelul de gri (maxim de aceasta dată, pentru că ne interesează locul unde este cel mai alb) într-o zonă lipsită de linii spectrale pe acea treaptă de atenuare.

Înnegrirea produsă de linie se află acum după relația (4). Pentru fiecare din cele 4 spectre vom întocmi un tabel de forma:

τ	$\lg \tau$	I_{Mn}	I_{Fe}	I_0	D_{Mn}	D_{Fe}
100						
40						

Cu datele din tabel vom figura perechea de curbe de înnegrire determinând, cu metoda descrisă mai sus, din grafic raportul $\lg \frac{i_{Mn}}{i_{Fe}}$ pentru fiecare spectru, deci pentru

fiecare din cele 4 probe (3 cu concentrația de mangan cunoscută și una cu concentrația necunoscută). Cu rezultatele pentru probele cunoscute vom duce dreapta de dozare

$\lg \frac{i_{Mn}}{i_{Fe}} = f(\lg c_{Mn})$, iar cu $\lg \frac{i_{Mn}}{i_{Fe}}$ pentru proba de concentrație necunoscută aflăm din

dreapta de dozare concentrația de Mn din aceasta.

3.4. COMPORTAREA INTENSITĂȚII UNOR LINII ATOMICE ȘI IONICE DIN SPECTRUL FIERULUI EXCITAT ÎN SCÂNTEIE ÎN FUNCȚIE DE CAPACITATEA (C) ȘI INDUCTANȚA (L) ALE GENERATORULUI DE SCÂNTEIE

Studiul intensității liniilor spectrale caracteristice atomilor sau ionilor dintr-o descărcare electrică în gaze, arată că ea depinde de temperatură, de concentrația particulelor emițătoare N_0 și de concentrația electronilor N_e , care joacă un rol important în procesul de excitare:

$$I = f(N_e; N_0; T)$$

Cum intensitatea curentului într-o descărcare electrică este direct proporțională cu concentrația electronilor $i \sim N_e$, se poate spune că intensitatea liniilor atomice și ionice depinde de intensitatea curentului din spațiul descărcării:

$$I \sim aj + bj^2$$

unde $j = i/A$ este densitatea de curent.

Experimental se constată că intensitatea momentană i a curentului ce străbate spațiul descărcării în scânteie crește cu capacitatea C a condensatorului generatorului (fig. 4) și tensiunea aplicată pe armăturile sale: $i \sim UC$ și scade proporțional cu perioada de oscilație $i \sim \frac{1}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{LC}}$. Rezultă de aici că intensitatea momentană i a curentului crește cu creșterea capacității C a condensatorului și scade cu creșterea

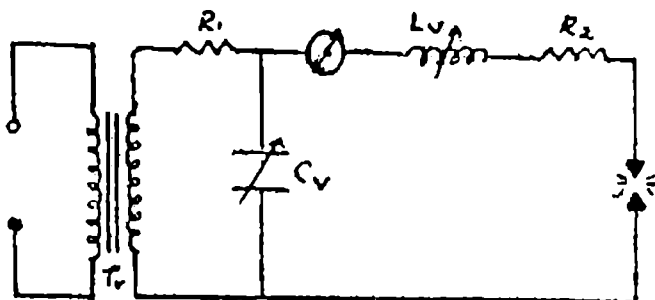


Fig. 4

inductanței L a generatorului de scânteie: $i \sim \sqrt{\frac{C}{L}}$.

Pornind de la considerațiile de mai sus se poate spune că, păstrând inductanța constantă și măbind capacitatea condensatorului generatorului și deci intensitatea curentului, crește numărul electronilor care interacționând cu atomii (sau ionii) de fier conduc la creșterea numărului de sisteme excitate Fe I (neutru) sau Fe II (ionizat). La dezexcitare, acestea emit fotoni caracteristici tranzițiilor lor, iar intensitatea emisiei crește. Când se păstrează capacitatea generatorului constantă și se mărește inductanța, scăzând intensitatea curentului și deci numărul electronilor care conduc la excitări ale particulelor, intensitățile liniilor atomice și ionice ale fierului scad.

În lucrare se utilizează:

- a) generatorul de scânteie HFO-1 care oferă posibilitatea de adaptare a caracteristicilor descărcării la problemele propuse, având o capacitate variabilă în trepte: 500/ 1500/ 3000/ 6000/ 12000/ 24000 pF și o inductanță variabilă în trepte: 0/ 0,02/ 0,08/ 0,3/ 1,5/ 5 mH;
- b) spectrograful Q-24;
- c) spectroproiectorul SP-2;
- d) microfotometrul rapid.

Modul de lucru

Studiul intensității aceluiași linii spectrale ale Fe I și Fe II obținute pentru capacități diferite ($L=\text{const.}$) și inductanțe diferite ($C=\text{const.}$) ale generatorului de scânteie HFO-1 cuprinde următoarele etape:

1 – Înregistrarea spectrelor Fe I și Fe II pe o placă fotografică cu ajutorul spectrografului Q-24 prin deschiderea centrală a diafragmei Hartmann la câțiva timpi de expunere (de ex. 10s, 20s) menținând capacitatea constantă și măbind inductanța și apoi invers.

2 – Alegerea a 6 linii spectrale ale Fe I și 6 ale Fe II corespunzătoare tranzițiilor pe același nivel inferior de energie ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelul 1.

Linii atomice (Fe I)		Linii ionice (Fe II)	
Nr.crt.	Lungime de undă (Å)	Nr.crt.	Lungime de undă (Å)
1	2606,82	1	2598,37
2	2689,21	2	2607,09
3	2699,11	3	2611,87
4	2711,65	4	2617,62
5	2728,02	5	2625,67
6	2735,48	6	2631,32

Tabelul 1

Identificarea lor pe spectrogramă se face cu ajutorul spectroproiectorului folosind fotografiile spectrului fierului pe care sunt notate lungimile de undă corespunzătoare liniilor.

3 – Microfotometrarea liniilor atomice și ionice ale fierului cu ajutorul microfotometrului în vederea trasării dependenței intensităților relative ale acestora (a căror măsură este înnegrirea măsurată) de capacitatea și inductanța generatorului de scânteie: $I = f(L)$ pentru C constant și $I = f(C)$ pentru L constant.

4. SPECTROSCOPIE CU ÎNALTĂ PUTERE DE REZOLUȚIE (FABRY-PEROT)

4.1. GENERALITĂȚI

Puterea de separare R (definită ca $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$), la aparatele cu prismă nu depășește

decât în cazuri excepționale valoarea de 10^4 , iar la aparatele cu rețea – 10^5 . Există însă în spectroscopie probleme care necesită o putere de rezoluție mult mai mare. Astfel, pentru studiul structurii fine și hiperfine a liniilor spectrale, sau al compozițiilor izotopice ale unor substanțe, sunt necesare puteri de separare de ordinul 10^6 - 10^7 . Pentru a obține astfel de performanțe, alături de aparatele spectrale dispersive, se folosesc rețele în trepte sau etaloane (sau interferometre) Fabry-Perot, al căror principiu de funcționare se bazează pe interferență multiplă.

Etalonul Fabry-Perot, cel mai des folosit pentru obținerea unei rezoluții spectrale înalte, este confecționat din două discuri de cuarț, sau sticlă, cu câte o față reflectătoare (metalizată), care acționează ca oglinzi puțin transparente, factorul de reflexie $\rho=92$ - 98% , (Fig.1). Spațiul dintre cele două suprafețe reflectătoare opuse, plan paralele, este fixat prin distanțoare de cuarț sau invar, care au grosimea cuprinsă între 1 și 50 mm (pot fi și mai mari), Fig.2.

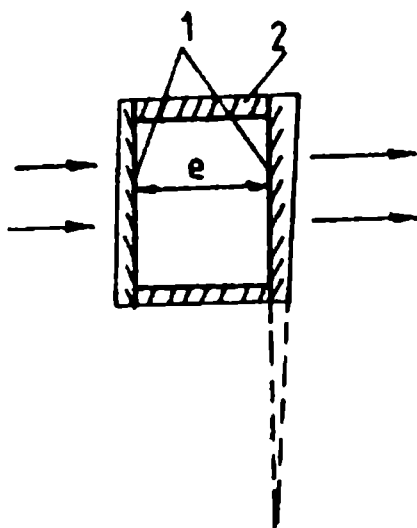


Fig.1

Plăcile reflectătoare, care au de obicei diametrul între 20 – 60mm, nu au fețe paralele ci fac între ele un unghi cam de 30 minute. Aceasta elimină reflexiile parazite, ce se produc pe suprafețele externe (nemetalizate) ale plăcilor, din câmpul interferențial, (Fig.1).

Dispersia luminii se bazează pe interferența razelor coerente reflectate pe cele două suprafețe oglindă, (Fig.2-a). Când raze paralele cad pe interferometru sub un unghi i , diferența de drum între razele vecine, care ies din etalon, este:

$$\delta = 2ne \cos i \quad (1)$$

unde e este distanța dintre suprafețele plan paralele reflectătoare ale etalonului (grosimea etalonului), iar n este indicele de refracție al materialului dintre plăci. Dacă este aer, $n=1$. Dacă razele coerente care părăsesc etalonul sunt strânse de o lentilă, în planul focal al acesteia, se vor observa inelele de interferență concentrice (numite "de egală înclinare") ale căror raze depind de unghiul de emergență (sau incidență), i , (Fig.2-b).

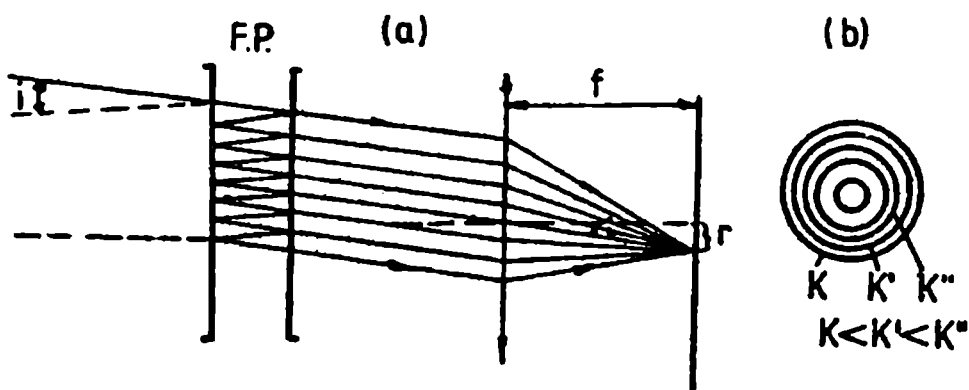


Fig.2

Se știe că pentru o diferență de drum egală cu un număr întreg de λ ($\delta=k\lambda$) se vor obține inele luminoase (maxime de interferență), iar în cazul în care $\delta=(2k+1)\lambda/2$ se vor obține inele întunecoase (minime de interferență). La centru ($i=0$):

$$2e = (k+\epsilon)\lambda \quad (2)$$

Ordinul de interferență la centru este, după cum se vede, maxim și în general neîntreg, ϵ fiind excedentul fracționar.

Dispersia unghiulară a etalonului este:

$$\frac{di}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda} \operatorname{tg} i \quad (3)$$

Ea nu depinde de grosimea etalonului.

Domeniul spectral liber, la centru (constanta etalonului), este:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d} \quad (4)$$

Puterea de separare este :

$$R = kN_{ef} \quad (5)$$

cu
$$N_{ef} = \frac{\pi\sqrt{r}}{1-r}$$

unde k este ordinul de interferență, iar N_{ef} , numărul efectiv de raze care contribuie la formarea inelelor prin interferență; r este coeficientul de reflexie al fețelor plan paralele cuprins, cum am spus, între aproximativ 92 și 98%.

4.2. TIPURI DE MONTAJE CU ETALON FABRY-PEROT

a) Cu înregistrare fotografică

Datorită domeniului spectral liber $\Delta\lambda$ foarte îngust al etalonului Fabry-Perot (de ordinul 10^{-2} Å), acesta trebuie cuplat cu un alt aparat dispersiv, a cărui fantă se deschide mai mult, sau cu un filtru interferențial. În Fig.3 se poate urmări schema dispozitivului experimental, compus dintr-un etalon FP și un spectrograf SP.

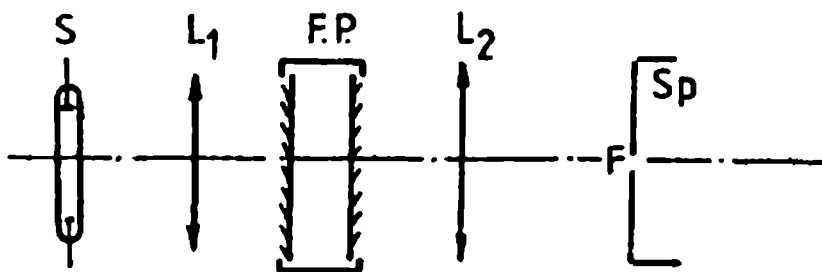


Fig.3

Sursa spectrală, S, trebuie să emită linii foarte fine. Ea poate fi un tub cu descărcare în vapori de Hg la presiune joasă, cu electrozi externi, excitarea făcându-se cu ajutorul unei surse de înaltă frecvență. Fluxul de lumină este proiectat de lentila L_1 pe etalonul FP. Figura de interferență este proiectată cu lentila L_2 pe fanta unui spectrograf cu putere medie de rezoluție. Etalonul trebuie bine centrat, adică imaginea inelelor trebuie centrată pe fantă în sensul că inelele trebuie să apară cu centrul pe mijlocul fantei, arcele de cerc de pe linia spectrală apărând la fel de clare de-o parte și de alta a centrului. Aceasta se face rotind în diverse direcții în spațiu, măsura pe care este

așezat etalonul și urmărind modul în care se schimbă poziția și punerea la punct a inelelor. În planul plăcii fotografice se vor observa liniile spectrale brăzdate de arce de cerc provenind de la inelele de interferență de diferite ordine.

b) Montaj cu înregistrare fotoelectrică

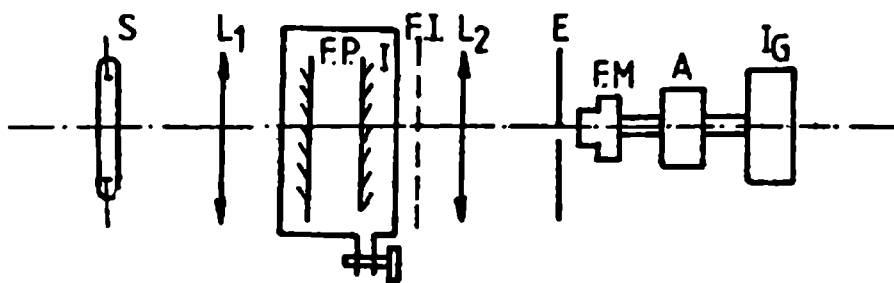


Fig.4

Etalonul FP este introdus în incinta I - o barocameră - în care poate fi variată presiunea gazului de lucru (aer, de exemplu, Fig.4). Filtrul interferențial FI (jucând rolul unui monocromator), lasă să treacă spre lentila L_2 doar una din liniile spectrale ale sursei, iar diafragma E, plasată în planul focal al lentilei, de deschidere sub 1mm, lasă să treacă pe fanta fotomultiplicatorului, FM, numai lumina din centrul figurii de interferență. Semnalul de la fotomultiplicator este amplificat și apoi înregistrat. Cum diferența de drum variază cu indicele de refracție, n , al mediului dintre plăcile etalonului (relația 1), acesta poate fi variat prin varierea presiunii în incinta I. După cum presiunea în barocameră va crește sau va scădea, din centrul figurii de interferență vor apărea sau vor dispărea inele, distribuția intensității $I_0=f(p)$, la înregistrator, fiind de forma prezentată în Fig.5-a - pentru o linie spectrală simplă, fără structură și Fig.5-b - pentru o structură fină, de dublet.

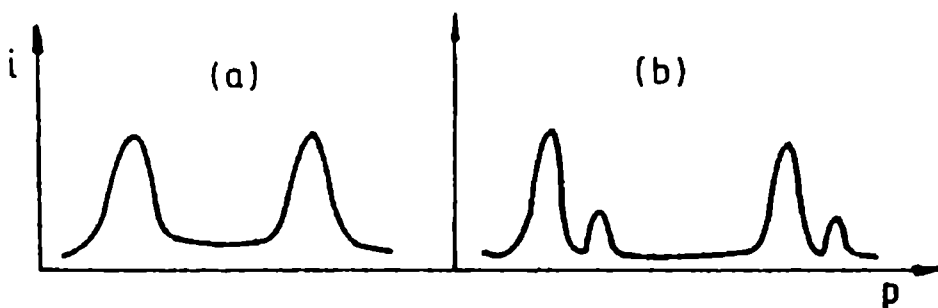


Fig.5

c) Montajul Fabry-Perot compus

Analizând relațiile (4) și (5) se observă că în timp ce rezoluția unui etalon FP crește cu creșterea ordinului de interferență, deci cu grosimea etalonului, dacă

observațiile se fac la centru, domeniul de lucru (domeniul spectral liber) scade. Într-o serie de cazuri însă se cer asigurate simultan condițiile de rezoluție foarte bună

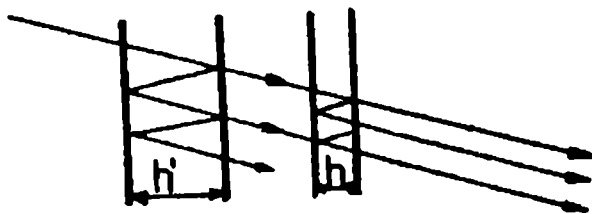


Fig.6

(componente foarte apropiate în spectrul de analizat) și de domeniu dispersiv mai mare (componente mai depărtate în spectrul de analizat). În aceste cazuri se folosesc două etaloane înseriate, de grosime h' și h respectiv, Fig.6.

Pentru radiația care trece prin primul etalon, al doilea trebuie să satisfacă condiția de maxim, altfel lumina se întoarce și trece prin primul etalon către izvor. Dacă raportul h'/h este un număr întreg m , între două maxime, care se suprapun, provenind din figurile de interferență ale celor două etaloane, se vor dispune m maxime ale etalonului de grosime mai mare care nu vor fi transmise de etalonul subțire.

În acest montaj se vor obține condițiile unei puteri de rezoluție mari, date de etalonul de grosime mare (maximele figurii de interferență vor fi foarte fine) și ale unui domeniu spectral liber, larg, condiționat de etalonul subțire. Dificultățile experimentale de realizare a acestui montaj sunt legate de reglarea foarte exactă a raportului grosimii etaloanelor pentru a se produce coincidența maximelor, de alinierea lor riguroasă, cât și de pierderile mari de intensitate care se produc la trecerea luminii prin cele două etaloane.

4.3. DETERMINAREA ORDINULUI DE INTERFERENȚĂ LA CENTRU

Spectrograma obținută cu un spectrograf cuplat cu un etalon F.P. pentru liniile spectrale ale mercurului cu lungimile de undă λ , λ' , λ'' , λ''' , va conține aceste linii brăzdate de arcele inelelor de interferență. Cu microscopul comparator se vor măsura diametrele primelor cinci inele de la centru.

Scriem relațiile etalonului pentru două inele alăturate, cu număr de ordine (față de centru), n și $n+1$ (de exemplu al doilea și al treilea, al treilea și al patrulea, etc.):

$$2e \cos i_{n+1} = (k-n-1) \lambda$$

$$2e \cos i_n = (k-n) \lambda \quad (6)$$

Alăturând relația pentru diferența de drum la centru, $2e = (k+\varepsilon)\lambda$, se obține, din acest sistem, relația următoare pentru ε :

$$\varepsilon = \frac{1 - \cos i_n}{\cos i_n - \cos i_{n+1}} - n \quad (7)$$

Pentru măsurători în apropierea centrului, unghiurile de incidență sunt mici și relația poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \frac{i_n^2}{i_{n+1}^2 - i_n^2} \quad (8)$$

Exprimată prin diametrele D ale inelelor corespunzătoare, relația (8) devine:

$$\varepsilon = \frac{D_n^2}{D_{n+1}^2 - D_n^2} - n \quad (9)$$

Relația de lucru (9) va permite determinarea excedentelor fracționare pentru fiecare din liniile spectrale utilizate: λ , λ' , λ'' , λ''' . Putem exprima ordinele la centru (neîntregi), pentru toate liniile spectrale, în funcție de una singură, întrucât se pot scrie relațiile:

$$2e = (k+\varepsilon)\lambda = (k'+\varepsilon')\lambda' = (k''+\varepsilon'')\lambda'' = (k'''+\varepsilon''')\lambda''' \quad (10)$$

sau,

$$k'+\varepsilon' = (k+\varepsilon)\lambda/\lambda'$$

$$k''+\varepsilon'' = (k+\varepsilon)\lambda/\lambda'' \quad (11)$$

$$k'''+\varepsilon''' = (k+\varepsilon)\lambda/\lambda'''$$

ε , ε' , ε'' , ε''' fiind excedentele găsite prin metoda pătratelor diametrelor inelelor de interferență, expusă mai sus.

Pentru găsirea ordinului întreg de interferență la centru, în cazul unei linii cu lungimea de undă λ , în funcție de care se calculează celelalte ordine de interferență, folosim, în primă aproximație, grosimea etalonului măsurată mecanic cu un grad ridicat de precizie.

Folosind relația (2), determinăm ordinul de interferență corespunzător, $k + \varepsilon$. Se calculează apoi și ordinele la centru pentru celelalte linii spectrale. Datorită impreciziei măsurătorilor mecanice, ordinul real la centru, poate să difere cu câteva unități față de cel calculat. De aceea, se întocmește un tabel, de genul celui prezentat în tabela 1, în care, în prima coloană, se dau valori ce diferă cu câte 1, 2, 3, ... unități,

în plus și în minus, față de ordinul de interferență, k , măsurat. În aceste coloane se trec valorile calculate pentru celelalte linii, așa cum indică capetele tabelului. Coincidența pe o linie orizontală a excedentelor fracționare, pentru toate radiațiile, cu cele calculate prin metoda pătratelor diametrelor, va atesta valoarea corectă a ordinului la centru (fracționar, în general). Partea întreagă a numărului respectiv este ordinul (întreg) de interferență la centru. Acest ordin poate fi folosit la determinarea grosimii etalonului, cu o precizie superioară măsurătorilor mecanice, precizie necesară pentru determinarea lungimilor de undă ale componentelor de structură hiperfină a unei linii spectrale.

Tabela 1

	$k'+\epsilon'$	$k''+\epsilon''$	$k'''+\epsilon'''$
$(k-3) + \epsilon$			
$(k-2) + \epsilon$			
$(k-1) + \epsilon$			
$k + \epsilon$			
$(k+1) + \epsilon$			
$(k+2) + \epsilon$			
$(k+3) + \epsilon$			

4.4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA STRUCTURILOR HIPERFINE ALE UNOR LINII SPECTRALE

Scriind relațiile diferențelor de drum pentru inelele cu numerele de ordin n și $n+1$, pornind de la centru (relațiile 6), în funcție de diametrele inelelor corespunzătoare, D , obținem relațiile:

$$D_{n+1}^2 = \frac{8F^2}{k + \epsilon} (n + 1 + \epsilon_1) \quad (12)$$

$$D_n^2 = \frac{8F^2}{k + \epsilon} (n + \epsilon_1) \quad (13)$$

unde F este distanța focală a lentilei de proiecție. Scăzând relația (13) din (12) obținem:

$$D_{n+1}^2 - D_n^2 = \frac{8F^2}{k_0} = \Delta \quad (14)$$

În relația (14) k_0 este ordinul de interferență la centru.

Presupunând că avem mai multe componente ale structurii și fiecare formează un sistem propriu de inele, vom avea corespunzător: $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$, etc. De notat că, întrucât diferențele în k_0 sunt practic ne semnificative, diferențele dintre pătratele diametrelor inelelor vecine vor fi aceleași pentru toate componentele:

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \dots = \Delta \quad (15)$$

Excedentele fracționare la centru pentru cele două componente se pot exprima cu ajutorul relației (9), ținând seamă de notația (14), ca fiind:

$$\varepsilon_i = \frac{(D_{k+1}^2)_i}{\Delta} - n \quad (16)$$

unde i este componenta spectrală.

Diferența excedentelor fracționare pentru două componente este:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{(D_{k+1}^2)_a - (D_{k+1}^2)_b}{\Delta} \quad (17)$$

Dar diferența dintre numerele de undă ale celor două componente este (din relația 2):

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2d} \quad (18)$$

Rezultă că:

$$(D_{k+1}^2)_a - (D_{k+1}^2)_b = 2d \cdot \Delta\tilde{\nu} \cdot \Delta = \text{const.} \quad (19)$$

Această diferență nu depinde de ordinul de interferență.

Pe baza celor stabilite mai sus se poate construi un tabel dreptunghiular (numit Tabelul lui Tolanski, după numele celui care l-a imaginat), prezentat schematic în tabela 2.

Pătratele diametrelor inelelor de diferite ordine, pentru diferite componente a, b, c, d, se introduc în locurile indicate de capetele de tabel. În tabel sunt trecute și diferențele Δ pentru ordinele vecine ale fiecărei componente, și diferențele δ dintre componentele vecine, din fiecare ordin.

Toate mărimile δ , pe o linie orizontală, trebuie să fie aceleași. Se calculează valorile medii $\langle \delta_{ab} \rangle$, $\langle \delta_{bc} \rangle$, $\langle \delta_{cd} \rangle$, ..., ca și valoarea medie $\langle \Delta \rangle$. Din relația (19) diferențele dintre lungimile de undă ale componentelor de structură vor fi date de relațiile:

$$(\Delta\tilde{\nu})_{ab} = \frac{\langle \delta_{ab} \rangle}{2d \langle \Delta \rangle} ; (\Delta\tilde{\nu})_{bc} = \frac{\langle \delta_{bc} \rangle}{2d \langle \Delta \rangle} ; (\Delta\tilde{\nu})_{cd} = \frac{\langle \delta_{cd} \rangle}{2d \langle \Delta \rangle} \quad (20)$$

Tabela 2

Componenta Spectrală	Numărul de ordine al inelului								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	D_{1a}^2	Δ_{12}	D_{2a}^2	Δ_{23}	D_{3a}^2	Δ_{34}	D_{4a}^2	Δ_{45}	D_{5a}^2
	δ_{ab}		δ_{ab}		δ_{ab}		δ_{ab}		δ_{ab}
B	D_{1b}^2	Δ_{12}	D_{2b}^2	Δ_{23}	D_{3b}^2	Δ_{34}	D_{4b}^2	Δ_{45}	D_{5b}^2
	δ_{bc}		δ_{bc}		δ_{bc}		δ_{bc}		δ_{bc}
C	D_{1c}^2	Δ_{12}	D_{2c}^2	Δ_{23}	D_{3c}^2	Δ_{34}	D_{4c}^2	Δ_{45}	D_{5c}^2
	δ_{cd}		δ_{cd}		δ_{cd}		δ_{cd}		δ_{cd}
D	D_{1d}^2	Δ_{12}	D_{2d}^2	Δ_{23}	D_{3d}^2	Δ_{34}	D_{4d}^2	Δ_{45}	D_{5d}^2

Metoda descrisă este una din cele mai sistematice metode de calcul a diferențelor între numerele de undă ale componentelor de structură hiperfină a unei linii spectrale și, în prealabil, de atestare a acestei structuri [4].

5. SPECTROSCOPIE ZEEMAN

Introducere

Stările de energie ale atomilor hidrogenoizi depind exclusiv de numărul cuantic principal n , cărora le corespund spectre de linii simple [2], în toate problemele practice. Dacă analizăm însă spectrele acestor atomi cu aparate dispersive având putere mare de rezoluție, precum etaloanele Fabry-Perot, se observă amănunte care depind de numărul cuantic azimutal, l , constând dintr-o structură fină a stărilor, respectiv a liniilor spectrale corespunzătoare. Dependența de l a stărilor, despicarea lor pentru diverse valori l și același n , este însă evidentă la toți atomii mai grei, cu un electron extern și pături complete, sau cu mai mulți electroni pe ultima orbită, chiar în cazul utilizării aparaturii spectrale uzuale.

Nu există nici un atom liber ale cărui stări să se descompună însă după valorile diferite ale numărului cuantic m , proiecțiile lui l . Aceasta se întâmplă numai într-un câmp extern.

Despicarea stărilor, și deci a liniilor spectrale, ale unui atom sub influența unui câmp magnetic extern H se numește efect Zeeman. Mărimea despicării depinde de intensitatea câmpului magnetic și de parametrii atomului în cauză.

Teoria efectului Zeeman arată că pot exista două grupe mari de efecte în cadrul acestui fenomen: efectul Zeeman normal și efectul Zeeman anormal.

În primul caz are loc despicarea liniilor spectrale în trei componente, se produce în câmpuri magnetice slabe și se referă exclusiv la stări de singlet ($S=0$, $2S+1=1$). Deci nu se aplică atomilor cu un singur electron optic ale căror linii sunt dubleți ($2S+1 = 2$) sau celor care nu au astfel de stări. Efectul Zeeman anormal se împarte în două categorii: în câmp slab sau în câmp tare. El se observă la atomi care nu au stări de singlet. În cazul câmpului slab despicările sunt relativ complexe. La câmpuri intense despicările se simplifică din nou, devenind asemănătoare cu cele ale efectului Zeeman normal.

Efectul Zeeman normal

Conform teoriei, numărul de componente în care se descompun singleții (stările cu spinul $S = 0$) depinde de numărul cuantic orbital L (de fapt J , numărul cuantic total este cel care contează, dar aici $S = 0$ și deci $J = L$). Astfel, în câmp magnetic H slab termenii de singlet suferă următoarele modificări:

1S_0 nu se despică,

1P_1 se despică în trei subnivele,

1D_2 se despică în cinci subnivele,

1F_3 se despică în șapte subnivele.

Diferența ΔE , între oricare două astfel de componente consecutive, este dată de relația:

$$\Delta E = -\mu_B H \quad (1)$$

sau

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{e}{4\pi m_0 c^2} H = \tilde{\nu}_L \quad (1')$$

în care μ_B este momentul magnetic unghiular (magnetonul Bohr), m_0 masa de repaus a electronului, e sarcina lui, c viteza luminii în vid, iar $\tilde{\nu}_L$ este frecvența Lorentz. Deci despicările în câmp sunt egale pentru toate stările (nu depind de L).

Datorită faptului că regula de selecție pentru numărul cuantic magnetic m este $\Delta m = 0$ sau ± 1 , rezultă că în spectru nu pot exista decât trei componente, indiferent de numărul de subnivele magnetice (Fig. 1). Deci vor exista: o linie nedeviată cu frecvența $\tilde{\nu}_0$ și două linii deviate față de linia fără câmp, adică în general:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \frac{e}{4\pi m_0 c^2} H$$

Observate cu filtre polarizante, cele trei componente prezintă amplitudini având comportări specifice: linia centrală notată de obicei cu π , cea nedeviată, la o observare perpendiculară pe câmpul

magnetic, apare polarizată în lungul câmpului H , iar celelalte două, σ , sunt polarizate perpendicular pe câmp. Dacă observarea spectrului se face în lungul liniilor câmpului magnetic extern (printr-o gaură practică în polii magnetului), numai cele două componente laterale se văd. Ele sunt polarizate circular spre dreapta și respectiv spre

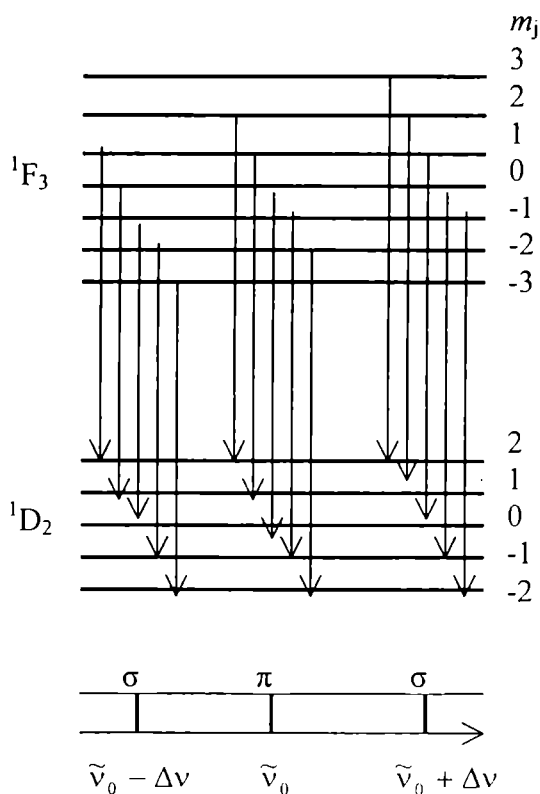


Fig. 1

stânga. În acest caz componenta centrală, corespunzătoare tranzițiilor cu $\Delta m = 0$, nu se vede, din cauză că amplitudinea vectorului electric E din componenta unde electromagnetice vibrează chiar în direcția de observare și deci are componente nule în orice direcție dintr-un plan perpendicular pe această direcție.

Efectul Zeeman anormal

Cazul câmpului slab

Se aplică atomilor cu multiplicități de spin mai mari decât unu, adică cu termeni de dublet, triplet, etc. Noțiunea de câmp slab se referă la o despicare în câmp mai mică decât despicările naturale în atomul liber. În acest sens, limita până la care câmpul magnetic este considerat slab este variabilă de la un atom la altul. Astfel, un câmp magnetic de 10000 Oerstezi este un câmp tare pentru hidrogen, care are despicări naturale $\Delta\lambda \approx 0,1 \text{ \AA}$, iar unul de 50000 Oerstezi este considerat a fi slab în cazul sodiului, care are despicări naturale $\Delta\lambda \approx 6 \text{ \AA}$.

Interacția dintre momentul magnetic unghiular total $\vec{\mu}_j$ și intensitatea câmpului magnetic \vec{H} se exprimă prin relația:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{H} \quad (2)$$

Interacția dintre momentul magnetic orbital $\vec{\mu}_l$ și momentul magnetic de spin $\vec{\mu}_s$ provoacă precesia vectorilor $\vec{\mu}_l$ și $\vec{\mu}_s$ în jurul rezultantei $\vec{\mu}_j$. Când se calculează energia (2) de interacție (considerată ca o perturbare a stărilor atomului liber, fără câmp), se utilizează funcțiile de undă ale acestor stări, neperturbate de câmp. Prin urmare, funcțiile de undă nefiind funcții proprii ale hamiltonianului problemei complete (perturbate), ceea ce se obține prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger sunt valori medii. Făcând media lui $\vec{\mu}_j$ avem două componente de discutat: μ_{\perp} și μ_{\parallel} (perpendicular și, respectiv, paralel cu \vec{H}). Prima componentă se anulează prin mișcarea de precesie, iar a doua este chiar media momentului total $\vec{\mu}_j$, $\vec{\mu}_j$. Se obține astfel expresia:

$$\vec{\mu}_l = \mu_{\parallel} = \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} \left[\frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] = \frac{eh}{4\pi m_0 c} \sqrt{j(j+1)} g \quad (3)$$

unde g este factorul Landé dat de:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (4)$$

Factorul Landé poate fi calculat pentru orice stare, având numerele cuantice date. În tabelul 1 sunt prezentate valorile lui g pentru atomi și stări care vor fi folosite în partea experimentală.

Tabelul 1

Termen	L	J		
		1	2	3
S	0	2,000	-	-
P	1	1,500	1,500	-
D	2	0,500	1,167	1,333

Scriind media $\bar{\mu}_j$ sub forma:

$$\mu_{\bar{j}} = \mu_B g \sqrt{j(j+1)} \quad (3')$$

energia suplimentară câștigată de o stare în câmp magnetic este:

$$\Delta E = -\mu_j H = \mu_B g \sqrt{j(j+1)} H \cos(\vec{j} \cdot \vec{H}) \quad (5)$$

Condițiile cuantificării spațiale impun expresiei $\sqrt{j(j+1)} \cos(\vec{j} \cdot \vec{H})$, care este egală cu m , valorile:

$$m = j, j-1, \dots, -(j-1), -j$$

și, deci, energia suplimentară câștigată în câmp magnetic se poate scrie simplificat:

$$\Delta E = \mu_B g m H \quad (6)$$

Această expresie conduce la $2j+1$ sub-nivele distincte, rezultate din ridicarea degenerării stării inițiale (fără câmp). Aspectul spectrului depinde și de regulile de selecție care guvernează tranzițiile: $\Delta m = 0, \pm 1$. Dacă se ia deplasarea Lorentz ca unitate se obține:

$$\Delta \tilde{\nu} = m_1 g_1 - m_2 g_2 \quad (7)$$

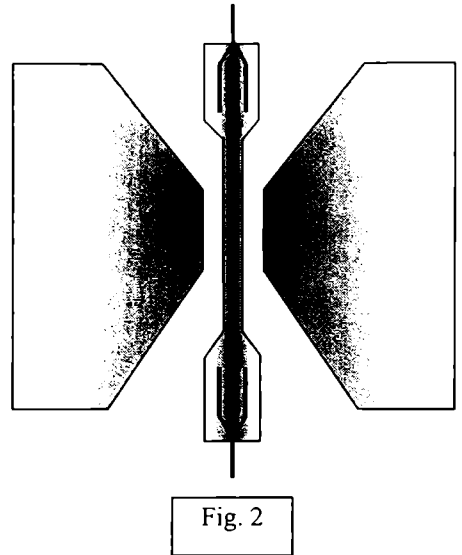
reprezentând distanța în scara numerelor de undă între două componente ale spectrului.

Cazul câmpului tare

Aici se ajunge la același tip de despicări ca la efectul Zeeman normal, adică o despicare în trei a componentelor spectrale (despicarea nivelelor este dată de valoarea lui l) având numerele de undă: inițial $\tilde{\nu}_0$ ($\Delta \tilde{\nu} = 0$) și deplasate $\tilde{\nu}_0 \pm \Delta \tilde{\nu}$ ($\Delta \tilde{\nu} = \pm \mu_B H$).

Partea experimentală

Se utilizează un electromagnet “Dr. Weiss” în cazul nostru. Acesta poate produce un câmp de 20000 Oerstezi între polii săi conici, pe o porțiune mică a spațiului. Distanța dintre electrozi va fi de circa 8 mm, Fig. 2. Între aceștia se va introduce, pe rând, câte un tub de descărcare, cu secțiunea centrală mică (sub 8 mm), alimentat de la o sursă de curent continuu sau de înaltă frecvență, conținând He și, respectiv, Hg. Spectrele emise în timpul descărcării de către aceste tuburi, fără câmp



magnetic și la diverse valori ale intensității acestuia, vor fi înregistrate cu aparatul cu rețea PGS-2. Pentru o înregistrare comodă se va face o proiecție a regiunii centrale a tubului de descărcare pe fanta de intrare a spectrografului, utilizând o lentilă potrivită.

Se vor studia despicerile liniei $\lambda = 6678 \text{ \AA}$ la He și liniile $\lambda_1 = 5461 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 4359 \text{ \AA}$ și $\lambda_3 = 4047 \text{ \AA}$ la Hg, atât în ceea ce privește aspectul general al despicerilor cât și al distanțelor dintre componente.

6. SPECTROSCOPIE ATOMICĂ DE ABSORBȚIE (AAS)

1. Considerații teoretice

Coefficientul de absorbție și lărgimea unei linii de absorbție

Atunci când o radiație de frecvență ν și intensitate I_ν^0 cade perpendicular pe un mediu absorbant, de exemplu un gaz conținut într-o cuvă obișnuită de grosime l , o parte din intensitatea lui va fi absorbită, intensitatea transmisă fiind

$$I_\nu = I_\nu^0 e^{-k_\nu l} \tag{1}$$

unde k_ν este un coeficient pozitiv numit "coeficient de absorbție" al mediului, corespunzând frecvenței ν .

Pentru gaze monoatomice, când stările energetice ale atomilor sunt foarte bine definite și spectrul constă din linii fine, intensitatea radiației (dată de o sursă cu spectrul continuu) transmise de flacără este distribuită ca în figura 1. În figura 2 este arătată o curbă tipică de absorbție atomică $k_\nu = f(\nu)$. k_ν prezintă un maxim foarte ascuțit la o anumită frecvență ν_0 și este zero la distanță mică de ν_0 . În jurul frecvenței ν_0 curba prezintă o anumită "lărgime" definită prin distanța pe axa ν , între cele două puncte în care k_ν este $(1/2)k_{\nu_0}$ distanță care se numește semilărgimea liniei de absorbție și se notează cu $\Delta\nu$.

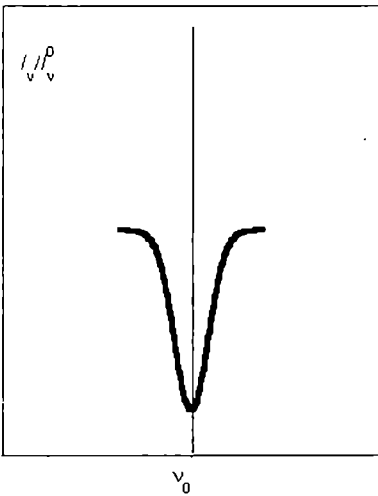


Fig 1

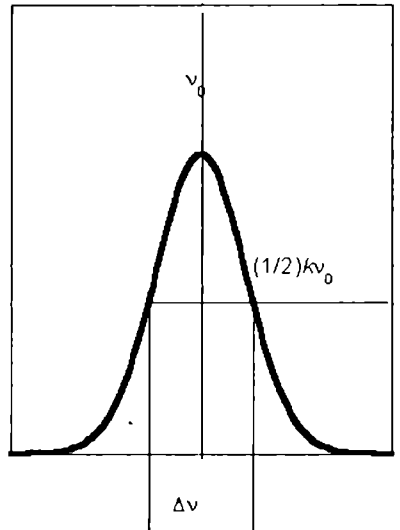


Fig 2

Valoarea intrinsecă a lărgimii liniilor spectrale, așa cum apar ele din procesul emisiei la atomi complet izolați și în repaus, măsurată în scara lungimilor de undă, este de circa 10^{-4} Å. Fenomenele care se produc în timpul și după emisia radiației de

către atom măresc însă valoarea lui $\Delta\lambda$ (corespunzător lui $\Delta\nu$) cam cu două ordine de mărime, adică lărgimea practică a unei linii spectrale la temperatura flăcării și presiunea atmosferică este de 10^{-2} Å.

Principalele efecte care fac să apară o asemenea modificare sunt: lărgirea prin presiune și lărgirea Doppler.

Pentru lărgirea prin presiune (prin ciocniri), datorită prezenței moleculelor sau/și atomilor străini ai mostrei (lărgire Lorentz)

$$\Delta\nu_L = 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}n'\sqrt{\frac{RT}{\mu}}\left(\frac{\sigma + \sigma'}{2}\right)^2 \quad (2)$$

unde n' este numărul de atomi sau molecule străine (neparticipante la procesul de absorbție) din unitatea de volum, μ masa redusă a atomului de gaz străin în raport cu aceea a atomilor absorbanți ($1/\mu = 1/M + 1/M'$), σ și σ' sunt diametrele celor două feluri de atomi sau molecule (mostră-tampon).

Semilărgimea pentru efectul Doppler (lărgire datorită mișcării atomului) este

$$\Delta\nu_D = 2\frac{\sqrt{2R\ln 2}}{c}v_0\sqrt{\frac{T}{M}} = 7.15 \cdot 10^{-7}v_0\sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3)$$

unde T este temperatura absolută a mediului în care se găsesc atomii absorbanți, M este masa atomică a particulelor absorbante, R este constanta universală a gazelor, iar c este viteza luminii.

De exemplu, la $T = 2500$ K și $M = 39,1$ (potasiu), $\Delta\nu \approx 5,72 \cdot 10^{-6} \cdot v_0$. Liniei fine $\lambda_0 = 4044,1400$ Å a potasiului îi corespunde $v_0 = 7,418140816 \cdot 10^{14}$ s⁻¹. Atunci $\Delta\nu = 4,243176547 \cdot 10^9$ s⁻¹, iar $\nu = v_0 + \Delta\nu = 7,418183248 \cdot 10^{14}$ s⁻¹ sau $\lambda = 4044,1169$ Å și deci $\Delta\lambda = 0,023$ Å, ceea ce reprezintă semilărgimea Doppler a liniei în condițiile date.

Ordinul de mărime pentru suma acestor lărgimi și a altora mai puțin însemnate, măsurată în lungimi de undă, la temperaturi de 2000-3000 K este de 10^{-10} cm (10^{-2} Å).

Absorbția integrată

Indiferent de procesul fizic responsabil de lărgire, se poate arăta că integrala coeficientului de absorbție, pe domeniul în care el e diferit de zero, este proporțională cu numărul N al atomilor speciei absorbante din unitatea de volum

$$\int k_\nu d\nu = kN \quad (4)$$

k fiind dat de caracteristicile atomului care absoarbe radiația, adică el este cunoscut.

Din relația (4) se poate calcula valoarea lui N dacă absorbția integrată poate fi măsurată. Dar această măsurătoare este foarte dificilă și formula nu se folosește pentru analize spectrochimice decât în cazuri excepționale, când putem face măsurători absolute asupra efectelor. Ar trebui să avem un aparat spectral cu o putere de rezoluție enormă (≥ 500000) pentru a putea separa fasciculele incidente cu $\Delta\lambda \leq 10^{-2}$ Å din sursa continuă. Noi nu vom utiliza această metodă.

Coeficientul central de absorbție

Un alt mod de a obține numărul N din măsurători de absorbție este determinarea coeficientului de absorbție k^0 în centrul liniei de absorbție. k^0 se poate scrie în funcție de absorbția integrală și semilărgimea liniei astfel

$$k^0 = b \frac{2}{\Delta\lambda} \int k dv \quad (5)$$

unde b depinde puțin de procesul fizic de lărgire.

Dacă Δv este independent de N , k^0 este proporțional cu N ca și absorbția integrală și putem scrie

$$k^0 = b \frac{2}{\Delta v} k N \quad (6)$$

unde b ia valori între 0,318 și 0,467 și se stabilește în fiecare caz prin încercări separate.

Valorile relative ale lui N pot fi obținute măsurând k^0 sau mai exact $I_{\nu_0}^0$ și I_{ν_0} , adică intensitatea radiației care a trecut prin flacăra fără atomii mostrei (“cuva cu solvent”) și, respectiv, intensitatea radiației care a trecut prin flacăra cu atomii mostrei (“cuva cu soluție”) la frecvența ν_0 , pe care le introducem în relația (1).

Sursa de radiații monocromatice

În scopul obținerii lui k^0 e necesar să trimitem prin mediul absorbant (flacăra) o radiație strict centrată pe frecvența de absorbție ν_0 și a cărei semilărgime Δv să fie foarte mică ($\leq 1/10$) în comparație cu aceea a liniei de absorbție ce urmează a fi măsurată (Fig. 3). Din fericire frecvențele centrale de emisie și de absorbție ale atomilor de o specie atomică dată coincid, cu toate că semilărgimile lor diferă.

În scopul măsurării lui k^0 la frecvența ν_0 caracteristică unui element, o cale este să folosim o sursă primară care conține același element cu al mostrei din flacără, dând o linie de emisie exact la frecvența ν_0 , dar foarte fină.

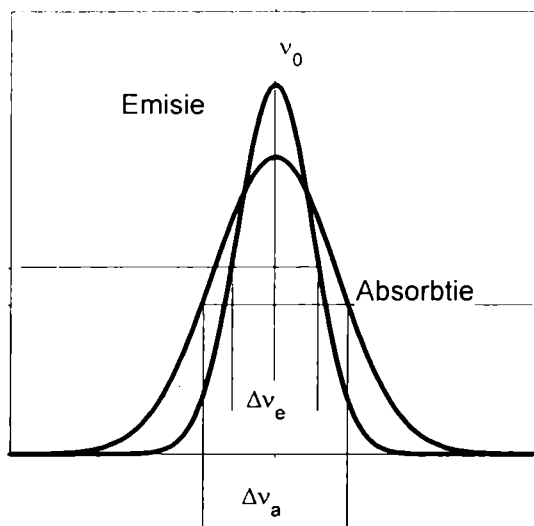


Fig. 3

Sursele de emisie care produc linii destul de fine sunt tuburile de descărcare la joasă presiune cu catod cavitat. Uneori răcirea acestora până la temperatura azotului lichid este necesară, dar aceasta se întâmplă numai în cazul unor experimente științifice de mare finețe.

Măsurarea coeficientului de absorbție k^0

Pentru determinarea precisă a concentrației speciei absorbante de atomi din flacără este necesar ca emisia de radiații din sursa primară să fie constantă. Această radiație este focalizată pe mediul absorbant în care atomii liberi ai mostrei sunt generați în mod riguros controlat și reproductibil. Măsurând $I_{\nu_0}^0$ și I_{ν_0} pentru câteva soluții de concentrații cunoscute se poate trasa o curbă de calibrare. Din relațiile (1) și (6) se vede că $\log(I_{\nu_0}^0 / I_{\nu_0}) = f(N)$ este o funcție liniară.

Absorbția atomică se observă aproape exclusiv la liniile de rezonanță, atunci când atomul trece din starea fundamentală de energie E_0 în prima sau următoarele stări excitate de energie E_1, E_2, E_3 etc. Numărul N din ecuațiile (2)-(6) devine astfel numărul de atomi ai elementului aflați în starea fundamentală N_0 .

Emisia aceleiași linii e rezultatul tranziției din stările excitate E_1, E_2, E_3, \dots pe starea fundamentală E_0 . Intensitatea acestor linii de emisie este proporțională cu

populația nivelelor excitate N_1, N_2, N_3, \dots

În continuare ne vom ocupa de prima linie. Concluziile vor fi valabile și pentru celelalte.

La echilibru termic, raportul N_1/N_0 este dat de distribuția Boltzmann

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{E_1}{kT}} \quad (7)$$

unde g_1 și g_0 sunt ponderile statistice ale nivelelor implicate.

La temperatura relativ scăzută a flăcării N_1 este foarte mic față de N_0 și se poate considera că numărul total de atomi este practic N_0 . Acest fapt conduce la superioritatea metodei de absorbție atomică față de emisia atomică, pentru că metoda de absorbție este mai sensibilă decât emisia aproximativ în raportul N_0/N_1 .

Unul dintre exemplele cele mai convingătoare este analiza zincului, a cărui linie de rezonanță nu apare la emisia în flacără, în timp ce la absorbție sensibilitatea este aceeași ca pentru sodiu la emisie.

Absorbția este independentă de temperatura flăcării, dacă moleculele mostrei sunt dissociate toate și atomii liberi nu intră în combinații, în timp ce intensitatea emisiei depinde puternic de temperatură.

Pentru cazul particular al liniilor de rezonanță, semilărgimea $\Delta\nu$ este independentă, de N , dacă N nu e prea mare. Când N crește experiența arată că $\Delta\nu$ crește de asemenea, rezultând de aici o neproportionalitate între k și N . Reprezentarea $\log(I_{\nu_0}^0/I_{\nu_0}) = f(N)$ nu mai este o dreaptă, ci prezintă o ușoară curbură spre abscisă.

Analiza se poate face folosind și tranzițiile între nivelele 0 și 2, 0 și 3, etc. La concentrații mari, când reabsorbția este supărătoare, se recomandă folosirea absorbțiilor care nu implică nivelul fundamental (1 și 2, 1 și 3). Sensibilitatea este mult mai mică, dar relația dintre concentrație și semnalul optic este liniară.

2. Tehnica de absorbție atomică

În cazul spectrometriei de absorbție atomică în flacără (FAAS = Flame Atomic Absorption Spectrometry)) se folosește o flacără de aer/acetilenă sau N_2O /acetilenă pentru a evapora solventul și a disocia proba în atomii componenți. Tehnica se bazează tot pe legea Beer-Bouguer-Lambert. Schema bloc a unui aparat de AAS este prezentată în figura 4 și cuprinde lampa cu catod cavitărilor, flacăra, monocromatorul și

detectorul.

Lumina de analiză este emisă de o lampă cu descărcare și catod cavitat. Catodul este un cilindru închis într-o parte și deschis în cealaltă parte, unde este situat anodul, de forma unui inel coaxial

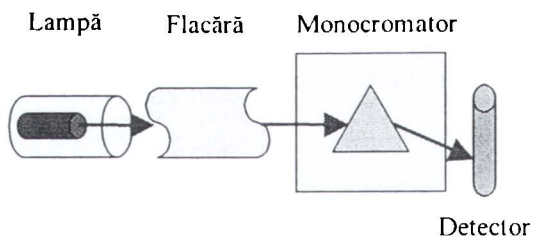


Fig.4

cu cilindrul (Fig. 5). Pe suprafața interioară a catodului este depus un strat din elementul (sau elementele) pentru analiza căruia este făcută lampă. Între catod și anod se produce o descărcare electrică în gazul rarefiat din lampă, adică o plasmă. Ionii pozitivi din descărcare bombardează suprafața catodului și îl pulverizează

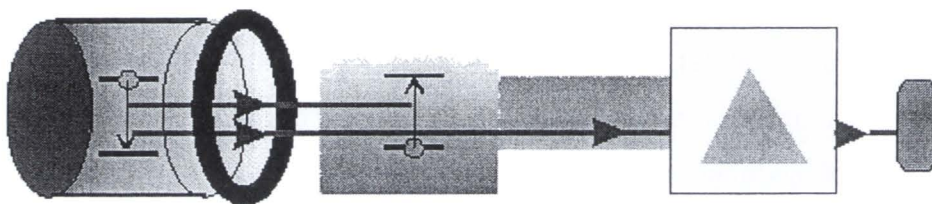


Fig. 5

(sputtering). În acest fel atomii elementului de pe suprafață sunt aduși în descărcare și datorită ciocnirilor sunt excitați pe diferite nivele. Prin dezexcitare emit mai multe radiații printre care și cea de rezonanță. Catodul lămpii emite lumină specifică elementului depus pe suprafața catodului. Lumina trece prin flacăra ce conține atomi liberi. Dacă în flacăra sunt atomi de aceeași natură cu cei de pe suprafața catodului, atomii absorb o parte din lumina lămpii. Cantitatea de lumină care este absorbită de probă este direct proporțională cu concentrația elementului în stare fundamentală din proba aspirată. Absorbția probei este măsurată de detector și folosită pentru a calcula concentrația elementului în probă. Măsurătorile se fac în general pe radiația de rezonanță (corespunzătoare tranziției care implică nivelul fundamental) pentru care metoda este cea mai sensibilă. Această tehnică permite cuantificarea cantității unui element specific prezent într-o probă. În acest caz trebuie o pregătire a probei. De regulă aceasta presupune dizolvarea unei probe solide într-o soluție acidă.

Temperatura flăcării este suficientă pentru atomizarea metalelor alcaline și a majorității metalelor grele. Limitele de detecție pot ajunge în domeniul sub-ppm. Viteza de determinare a unui element este mare, dar pentru mai multe elemente este lentă pentru că necesită schimbarea lămpilor. De regulă se pot face 1-10 elemente pe o determinare.

Unele probe pot prezenta interferențe de matrice, chimică sau de ionizare. Dacă este recunoscută fiecare interferență poate fi controlată pentru a obține analize de încredere.

Există elemente refractare precum V, Zn, Mo și B care nu pot fi analizate în flacără, compușii lor fiind greu de disociați.

Se produce o gamă foarte largă de lămpi spectrale (Fig. 6): cu catod cavitat unielement sau multielement, lămpi de mare intensitate cu descărcare fără electrozi. Iată lista cu lămpile

unielement produse de Perkin Elmer: Al, Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ga, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Na, Ne, Ni, Nb, Pb, Pd, P, Pt, Pr, Re, Rh, Ru, Sb, Sm, Sc, Se, Si, Sr, Sn, Ta, Te, Tb, Tl, Tm, Ti, W, V, Yb, Y, Zn, Zr.



Fig. 6

Absorbție atomică cu cuptoraș de grafit și efect Zeeman (Zeeman GFAA)

Această tehnică de lucru are o sensibilitate de 1000 de ori mai mare decât FAAS. Pentru atomizarea probei în locul flăcării se folosește un tub de grafit care conține proba și care este încălzit prin trecerea curentului electric. Lungimea de undă rezonantă aleasă de la lampa spectrală trece prin centrul tubului de grafit, plin acum cu probă vaporizată. Elementul atomizat absoarbe în timp energie de la radiația luminoasă. Aria de sub curba Absorbanță-Timp este cel mai adesea parametrul folosit pentru a determina concentrația dintr-o curbă de calibrare. O variantă și mai sensibilă este AA cu efect Zeeman, care folosește liniile spectrale absorbite și despicate într-un câmp magnetic intens. Această despicare poate fi folosită pentru a compensa aproape două unități de absorbanță a fondului (amintiți-vă că absorbanța este o mărime logaritmică!).

Tubul de grafit este confecționat dintr-o singură bucată de grafit (Fig. 7). Poate fi neacoperit sau acoperit pirolitic, pentru că grafitul normal este poros. Materialul pirolitic asigură o sensibilitate mărită datorită porozității reduse. În interior poate avea

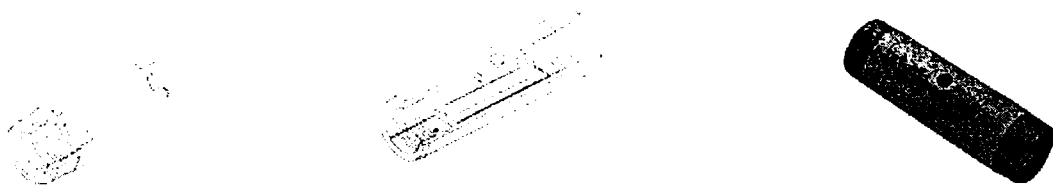


Fig.7

ESM Photograph of a Pyrocoated Tube
400x Magnification

o platformă de forme diferite, în care se pune proba.

Tubul de grafit cu platformă integrată este în totalitate acoperit pirolitic furnizând o excepțională reproductibilitate. Platforma de formă sferică permite introducerea a 50 µl de probă. Se poate lucra cu elemente volatile dar și nevolatile, chiar refractare datorită vitezei mari de încălzire a tubului și platformei. Este foarte rezistent la majoritatea matricilor agresive, cum ar fi acizii concentrați.

În spațiul închis din tubul de grafit se obține o densitate mare de atomi și un timp de staționare mai lung decât în flacără, astfel încât se îmbunătățește limita de detecție până la 1000 de ori. Zeeman GFAA este o tehnică foarte sensibilă, care poate aduce date despre câțiva **microlitri de probă care conține picograme** (10^{-12} g) din elementul de interes. Una din trăsăturile cele mai puternice este posibilitatea de a măsura elemente care sunt dificil/imposibil de măsurat cu ICP-MS (spectrometrul de masă cu plasmă cuplată inductiv), un aparat recunoscut în general ca mult mai sensibil decât AAS. De asemenea, metoda este capabilă să analizeze un domeniu foarte larg de matrici anorganice și organice fără necesitatea unui pre-tratament. Într-o determinare se pot face 1-6 elemente.

FAA este o tehnică de analiză în stare staționară în timp ce Zeeman GFAA este o tehnică tranzientă (cu evoluția semnalului în timp).

Exemple de aparate produse de aceeași firmă (Perkin Elmer) pentru cele două tehnici de lucru: PE 5000 AA și PE 4100ZL Zeeman GFAA.

Trăsăturile tehnicii de AA

- AA cu flacără utilizează mililitri de substanță, iar AA cu cuptoraș folosește numai 20 microlitri de probă. De aceea, de multe ori este necesară modificarea concentrației probei. Pot fi necesare diluări apoase cu un acid potrivit, agenți de suprimare sau chiar modificări ale matricii.

- Informații despre probă:

- De volum – cantitatea care poate fi trecută în soluție și atomizată
- Date cantitative
- Date calitative

- Informații despre element – ambele metode permit determinarea concentrației unui element sau a prezenței unui element într-o probă. Aproape toate elementele pot fi determinate.

- Timpul de colectare a datelor: sub 1 minut. Timpul necesar unei analize tipice: pregătirea probei consumă majoritatea timpului, măsurat în minute sau ore în majoritatea cazurilor.

- Sensibilitatea: aceasta depinde de element, dar uzual este în domeniul ppm (părți per milion = 10^{-6}) pentru AA cu flacără și în domeniul ppb (părți per bilion = 10^{-9}) pentru AA cu cuptoraș. Tehnicile de concentrare a probei permit detectarea unor nivele mult mai mici.

- Precizia: este în funcție de condițiile de pregătire, de element și de instrument.

- Corectitudinea: depinde de tehnica de pregătire a probei ca și de element.

Teoretic se definește sensibilitatea ca o concentrație a elementului necesară producerii unui semnal de absorbție de 1% (0,0044 unități de absorbanță). Aceasta este dependentă de elementul ales ca și de alte variabile.

3. Principiul de măsurare

Monocromatorul este de tip Czerny-Turner cu oglindă (Fig. 8), distanța focală 500 mm, lățimea fantei 0-2 mm, înălțimea fantei 20 mm, având fantele de intrare și ieșire cuplate și reglabile. Rețeaua de difracție este plană, având dimensiunile de 54×54 mm, cu o

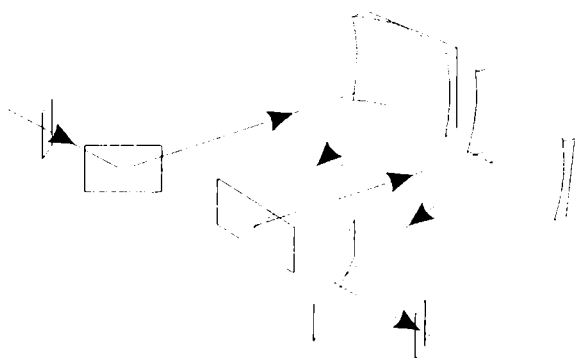


Fig. 8

densitate a trăsăturilor de 1300 tr/mm. Asigură o dispersie de 1,5 nm/mm, lungimea de undă blaze (de strălucire maximă) 300 nm și lucrează în domeniul spectral 190-800 nm. Există două filtre: de ordin 1 WK 38 (1-400 nm) și de ordin 2 OA 59 (începând de la 700 nm), pentru evitarea suprapunerilor de spectre.

Debitmetrele sunt două: unul pentru aer comprimat 100-800 l/h și altul pentru acetilenă 20-220 l/h sau propan 3-25 l/h.

Pulverizatorul este cu fantă inelară din inox, necesarul de lichid pentru o determinare fiind 0,3 ml, la un consum de 3,5 ml/min.

Lămpile cu catod cavitărilor au caracteristicile următoare: tensiune de aprindere 700 V, curent de regim 2,5-15 mA, 4 contacte (1-catod și 3-anod), diametrul catodului 5 mm, lungimea lămpii 130 mm, diametrul ferestrei 38 mm.

Detectorul este un fotomultiplicator cu 10 trepte, sensibil la albastru, putând fi

înlocuit cu FM sensibil la roșu.

Alte date tehnice ale părții electronice de prelucrare și măsurare:

- Amplificatorul: sensibilitate la deviație maximă 10^{-9} A; amplificare în 11 trepte: domeniul de măsură 0-100% 1:1, 50-100% 2:1, 80-100% 5:1, 90-100% 10:1. Ieșiri: 1 – tensiune, $U_a = 100$ mV, $R_i = 600$ Ω , pentru înregistrator liniar sau calculator; 2- tensiune, $U_a = 775$ mV, $R_i = 5$ k Ω , pentru înregistrator de extincție liniară. Instrument de măsură cu 3 scale: liniară (0-100), extincție logaritmică (0-1,5) și curentul lămpii (0-16 mA).

- Compensare automată a punctului de 0, a punctului 100, sau a oricărui punct de pe scală.

- Constante de timp: 0,5, 1, 2, 4, 10 s.

Arzătorul pentru absorbție este cu trei fante 50*0,45 mm.

Arzătorul pentru emisie este de tip Meker cu 58 găuri (1 mm) pentru acetilenă și 90 găuri (1,4 mm) pentru propan. Acesta se montează numai în cazul în care se fac numai măsurători de emisie.

Cu spectrofotometrul AAS1 se pot efectua **măsurători de absorbție cât și de emisie atomică**. În ambele cazuri este vorba de măsurători relative, adică la baza determinărilor stau curbe standard (**curbe de dozare**) ale unor probe cu o compoziție și o concentrație cunoscută (**etalioane**).

Proba lichidă se pulverizează și aerosolul astfel produs este dirijat într-o flacără de acetilenă-aer sau propan-aer. Elementele din soluție ajung în starea atomică fundamentală. Atomii absorb preferențial radiațiile cu acele lungimi de undă, care corespund tranzițiilor din starea fundamentală. Linia de rezonanță cu o lărgime spectrală extrem de mică necesară pentru absorbție este dată de o lampă cu catod cavitat, al cărei material catodic constă din elementul ce urmează a fi determinat. Legile cantitative din domeniul spectrofotometriei moleculare sunt valabile și în acest caz.

Fluxul luminos al radiației de fond a flăcării ajunge prin monocromatorul cu rețea la fotomultiplicator. După amplificarea sensibilă la fază (amplificatorul este acordat pe frecvența chopperului și comandat de către acesta) semnalul este redresat și aplicat aparatului de măsură. Emisia lămpii este modulată cu curent alternativ 300 Hz. Amplificatorul răspunde numai la acest semnal radiativ, astfel încât radiația de fond a flăcării nu produce nici o influență asupra rezultatului măsurătorii.

Pentru măsurătorile de emisie se folosesc atomii aflați în stare excitată. Numărul lor depinde de temperatura flăcării, de energia de excitare a elementului și este în majoritatea cazurilor mult mai mic (cel puțin de 10000 de ori) decât numărul de atomi în stare fundamentală. Atomii excitați pot emite radiație caracteristică elementului respectiv. Semnalul luminos este modulată mecanic cu un chopper de 300 Hz.

4. Descrierea aparatului

Aparatul este format din câteva blocuri: de alimentare cu gaze, optic, electronic.

4.1 O flacără bine **reproductibilă și constantă** este premisa pentru analiza cantitativă. Alimentarea cu acetilenă și cu aer trebuie să se facă cât se poate de constant la valoarea reglată. În acest scop se folosesc reglatoare de gaze cu funcționare automată. Se folosesc reductoare de presiune cu două trepte. Prima treaptă se conectează la butelie iar a doua este în aparat. Pe partea frontală din stânga a carcasei aparatului se află mânerul în formă de stea pentru supapele de închidere (12, 14, 16), iar pe peretele din stânga șuruburile de reglaj pentru reglajul de precizie a presiunii aerului (17), propanului (15) și respectiv acetilenei (13).

O supapă de siguranță montată pe conducta de alimentare a gazelor face ca trecerea gazelor să fie permisă numai dacă aerul comprimat are o anumită presiune prestabilită. Astfel, este împiedicată alimentarea aparatului într-o succesiune greșită sau este întreruptă în cazul întreruperii accidentale alimentării cu aer, prevenindu-se întoarcerea flăcării.

Debitmetrele (9, 10, 11) funcționează după următorul principiu: într-o țevă de sticlă cu o mică conicitate gazul care trece ridică un plutitor, ce se poate deplasa liber, astfel încât o anumită secțiune de măsură corespunde fluxului variabil de gaz.

Folosirea unei acetilene impurificate duce la colorarea flăcării în alb-gălbui în loc de albastru-pal, ceea ce mărește deviația la măsurarea în gol. Astfel scade sensibilitatea de măsurare și precizia. Purificarea acetilenei este avantajoasă și pentru a preveni formarea de cruste pe arzător. Purificarea se face prin barbotarea acetilenei într-un vas cu acid sulfuric concentrat (95-97%). Colorarea flăcării în galben, mărirea semnalului de fond și înnegrirea acidului sunt semne că acidul sulfuric s-a consumat și trebuie schimbat. În general o butelie recent umplută produce colorarea flăcării și este necesară barbotarea cu acid.

Pulverizarea se face cu ajutorul aerului comprimat care creează o depresiune, ce aspiră soluția și o pulverizează sub forma unor picături fine ca de ceață. Aerosolul se

lovește de o sferă de ciocnire, care determină fragmentarea în continuare a picăturilor. Eliminarea picăturilor mari este foarte importantă pentru stabilitatea flăcării și a obținerii unei concentrații constante de atomi-probă în flacără. În vasul de amestec picăturile mari se separă din ceața fină și curg în vasul colector. Tot aici ceața fină se amestecă cu gazul de ardere și apoi ajunge la arzător, unde este aprinsă flacăra.

Poziția arzătorului poate fi ajustată lateral și vertical în fascicolul de radiație cu ajutorul celor două discuri zimțate (136, 137). În plus arzătoarele se pot roti cu un unghi până la 90°.

4.2 Există două lentile care reproduc catodul lămpii pe partea de început a flăcării. În continuare radiația lămpii este dirijată în monocromator cu oglinzi cilindrice. Prin deplasarea tubului cu lentile radiația poate fi trecută de trei ori prin flacără, ca și cum lungimea flăcării ar fi de trei ori mai mare și șansele ca radiația lămpii să fie absorbită sunt mai mari. În acest fel se poate obține o limită de detecție mai bună. Izolarea termică a monocromatorului asigură să nu se producă o deviație sensibilă a lungimii de undă.

4.3 Blocul electronic conține un amplificator, două surse pentru lămpi și o sursă pentru fotomultiplicator. Amplificatorul și sursele lămpilor lucrează în regim de modulație la 300 Hz. Amplificatorul are două reglaje: treapta de amplificare și constanta de timp. Sensibilitatea fotomultiplicatorului poate fi reglată în trepte prin modificarea tensiunii de alimentare.

5. Măsurarea

În cazul schimbării lămpilor trebuie făcută alinierea pentru fiecare lampă.

Înainte punerii în funcțiune se verifică dacă acul indicator este exact pe "0". Citirea precisă se face folosind coincidența cu imaginea sa în oglindă. Se introduce ștecherul în priză și se pornește aparatul (116). Întrerupătorul (126) pentru SEV se reglează pe 4, (133) pentru constanta de timp pe 0,5 s, amplificarea pe 1, domeniul de măsură 0-100, lățimea fantei se reglează cu (108) la "010" (0,01 mm). Lampa se alege cu (121) și (127): pentru o singură lampă se reglează 121 pe "0" iar 127 pe numărul lămpii dorite, pentru două lămpi 121 și 127 pe numerele lămpilor dorite (121 este pentru lampa a doua). Lungimea de undă se reglează cu 138. Apoi se variază tensiunea SEV până când instrumentul dă o deviație medie. Se reglează fin lungimea de undă până se obține o deviație maximă a indicatorului. Din lățimea fantei se reglează acul pe 100 diviziuni.

Se dă drumul la compresor, se deschide supapa 16 și se reglează debitul cu 17.

Atenție: întotdeauna se pornește întâi aerul și apoi acetilena. Ordinea este obligatorie, în caz contrar existând riscul unei explozii, care ar putea distruge aparatul și produce un accident grav. Se deschide robinetul principal al buteliei de acetilenă, apoi robinetul mic al reductorului, se deschide supapa 12 iar prin înșurubarea lui 13 se reglează fin debitul de acetilenă la circa 100 l/h. Apoi se închide pentru scurt timp 12, pentru a permite evacuarea gazelor din camera de pulverizatorului și arzător, se deschide din nou și se aprinde flacăra. Înaintea începerii măsurătorii propriu-zise solventul (apa distilată) se pulverizează timp de 10 minute.

Oprirea aparatului se face prin aceleași operații executate în ordine inversă. **Acetilena se închide mai întâi** de la robinetul buteliei, pentru ca sistemul de conducte să nu rămână sub presiune. Aerul este lăsat încă 3 minute să pulverizeze apă distilată pentru a spăla sistemul și apoi încă 2 minute să-l usuce.

5.1 Absorbție

Se pornește aparatul, se aduce lampa dorită în traiectoria radiației. Timpul de încălzire a lămpii pentru stabilizarea emisiei este de 20 minute. Se pune în funcțiune arzătorul (10 minute încălzire). În acest timp se pulverizează solventul. Se reglează lungimea de undă, se introduce filtrul de ordin la $\lambda > 400$, respectiv la $\lambda > 700$ nm. Se reglează fanta pe 0,1 mm, amplificarea 134, tensiunea SEV 126, constanta de timp 0,5 s, scala. Curentul lămpii se reglează cu 117-120 sau 128-131 și se apasă pe 114 sau 115 pentru valoarea curentului la indicator.

Compensarea scalei. În general valoarea T=100% corespunde solventului pur. Această compensare se face automat, aspirând solventul și apăsând 113 pentru compensare automată. Dacă nu e posibilă această operație există două situații: instrumentul nu deviază și se majorează lățimea fantei și amplificarea, instrumentul indică > 100 și se micșorează aceiași parametri. Analog se procedează în poziția “[▼]111, în acest caz putându-se regla cu butonul rotativ 109 și apăsând 113 orice punct de referință.

Dacă se lucrează în apropierea limitei de detecție se deschide fanta mai mult decât este normal, reducându-se amplificarea și/sau tensiunea SEV. În acest caz zgomotul electric este redus și se poate lucra cu constanta de timp mică, citirea făcându-se rapid.

Debitul de acetilenă se variază între 10 și 120 l/h până se obține absorbția maximă.

Sensibilitatea măsurătorilor se obține prin: curentul lămpii redus, lățime mică a fantei.

Un raport bun semnal/zgomot rezultă folosind: o tensiune SEV mică, amplificare redusă.

Tabelul 1 indică valorile experimentale recomandate:

Element	λ (nm)	I (mA)	Amplificare	SEV	Lățime fantă
Ca	422,7	7,5	2	5	0,03
Cu	324,75	5	2	4	0,03
Fe	248,4	7,5	2	4	0,06
Mg	285,2	2,5	1	4	0,05
Pb	217,0	5	3	4	0,06
Zn	213,9	10	2	4	0,04
Mn	279,5	12	2	4	0,034
Ni	232,0	7,5	2	4	0,10
Cr	367,9	7,5	2	4	0,04

Tabelul 2 indică sensibilitatea și limita de detecție pentru aparatul AAS I

Element	Sensibilitate (ppm)	Limita de detecție mg/l (= ppm)
Ca	0,05	0,007
Cu	0,04	0,003
Fe	0,08	0,008
Mg	0,003	0,0003
Pb	0,10	0,07
Zn	0,009	0,005

Pentru absorbții mici, sub 0,2, este indicat să se extindă scala 50-100%, 80-100%, 90-100%. În domeniile extinse se va citi transmisia.

Stabilirea curbei de etalonare (dozare)

Măsurarea se începe cu soluția standard cea mai puțin concentrată. Între două măsurători se va pulveriza solventul pur care trebuie să dea $T = 100$.

Analiza soluției probă

Se păstrează toate reglajele aparatului folosite la stabilirea curbei de etalonare. Întâi se pulverizează solvent pur și se verifică valoarea de 100% care poate fi ajustată automat. Apoi se aspiră soluția probă și se notează valoarea măsurată. Concentrația

elementului se determină din curba de etalonare.

Valorile de sensibilitate din tabelul 2 (definite drept concentrația la care se obține o absorbantă de 0,01) și limita de detecție (definită drept concentrația care dă o deviație dublă față de valoarea fondului) sunt primele indicii pentru modul în care trebuie să se facă optimizarea parametrilor de reglaj.

5.2. Emisie

Arzătorul se înlocuiește cu unul de tip Meker. Se comutează pe emisie: 107→E. Lămpile sunt deconectate automat. Se alege un filtru de ordin la $\lambda > 400$. Se alege lungimea de undă dorită, se reglează fanta, SEV, amplificarea. Pentru aceasta se pulverizează soluția standard de concentrația cea mai mare pentru care instrumentul trebuie să indice 100.

Compensarea. Se pulverizează soluția de “zero” și cu butonul “0” 135 se aduce acul indicator în poziția zero. Compensarea exactă se poate face și automat. Întrerupătorul 111 se aduce în poziția “0” și se apasă 113 pentru compensare automată. Atunci când nu se atinge sau se depășește domeniul de reglare trebuie să se modifice puțin poziția butonului 135, urmând ca apoi să se apese din nou 113. Apoi soluția standard cu concentrația cea mai mare se aspiră, iar cu butonul “100” 132 se reglează valoarea de 100.

Optimizarea. Linia aleasă pentru analiză trebuie să fie:

1. cât mai intensă,
2. cât mai puțin influențată de liniile vecine.

Dacă linia este intensă putem lucra cu soluții diluate. Avantaje: scade influența vâscozității și a tensiunii superficiale; scade depunerea de cruste pe arzător. Dacă linia nu poate fi separată de liniile perturbatoare, atunci se renunță la ea în favoarea alteia cu intensitate mai mică, dar neperturbată.

Debitele de gaze se reglează astfel încât deviația instrumentului de măsură să fie maximă folosind una dintre soluțiile standard și cu o amplificare medie. Se va evita apariția de margini galbene în jurul conului albastru, care semnifică un exces de gaze de combustie. Se reglează capul arzătorului pentru a obține deviația maximă. Se reglează SEV și lărgimea fantei, doi parametri interdependenți. Reducerea lărgimii fantei duce la îmbunătățirea raportului linie/fond. Pentru analize simple se va lucra cu fanta mai largă pentru a nu solicita amplificarea.

Trasarea curbei de etalonare Se procedează ca la absorbție.

Analiza soluției de probă Se procedează ca la absorbție.

SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ

1. ANALIZA BENZILOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE ALE MOLECULEI DE CN

1.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Pentru a studia spectrele de vibrație ale moleculelor se ia mai întâi în considerare (ca o primă aproximație) modelul oscilatorului armonic, care presupune că fiecare atom are o mișcare oscilatorie armonică. În cazul moleculei biatomice se poate arăta că mișcarea celor doi atomi se poate reduce la mișcarea vibratorie armonică a unui singur punct material în jurul poziției de echilibru. În acest caz energia potențială este o funcție simplă de distanța dintre nuclee, r :

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (1)$$

care este o parabolă, reprezentată cu linie întreruptă în fig.1. Energia nivelelor de vibrație, ce se obține din rezolvarea ecuației lui Schrödinger, va fi:

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

iar termenii spectrali corespunzători:

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \tilde{\nu}_v \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

unde $\tilde{\nu}_v$ este numărul de undă de vibrație, iar v este numărul cuantic de vibrație ($v=0,1,2,\dots$). Regula de selecție

fiind $\Delta v = \pm 1$, iar termenii spectrali fiind echidistanți, rezultă că spectrul va fi format dintr-o singură linie, indiferent între care stări are loc tranziția.

Pentru explicarea spectrelor moleculare în care apar benzi cu structură mai complexă avem, așadar, nevoie de un model mai bun decât oscilatorul armonic.

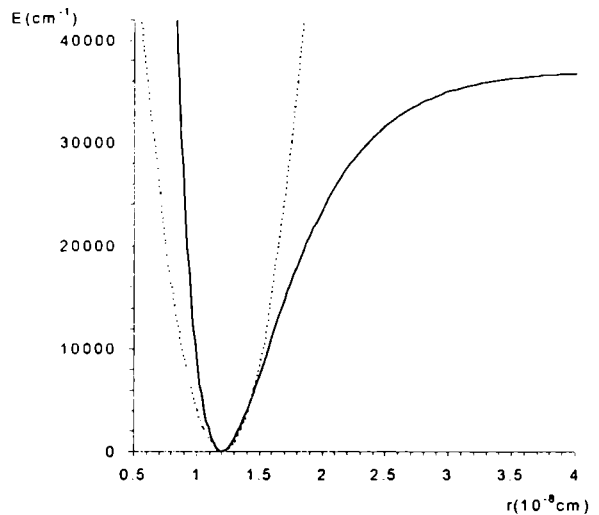


Fig.1

Dacă am lua ca energie potențială a oscilatorului o curbă de forma celei reprezentate cu linie plină în fig.1 am fi mai aproape de realitate. O astfel de curbă este cel mai bine reprezentată de funcția lui Morse:

$$U(r) = E_c + D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \quad (4)$$

unde E_c este energia electronilor cu nucleele fixe, iar β și D_e sunt constante pozitive ce urmează a fi determinate. Constanta D_e este energia totală de disociere a moleculei măsurată de la minimumul curbei potențiale. Conform mecanicii cuantice, valorile energiei oscilatorului anarmonic sunt date de relația:

$$E_v = h\nu_v \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_v \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5)$$

Termenii spectrali de vibrație $G(v)$ vor fi:

$$G(v) = \tilde{\nu}_v \left(v + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_v \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6)$$

unde χ_e este constanta de anarmonicitate. Nivelele de vibrație nu mai sunt echidistante, ci se înghesuie pe măsură ce crește v . În cazul când acestui oscilator i se dă o energie care corespunde unui nivel ce se află deasupra asimptotei, înseamnă că cei doi atomi ai moleculei se depărtează unul de altul la o distanță mare, iar forța de atracție dintre ei devine nulă: molecula se disociază. Energia D_0 necesară ca oscilatorul să treacă de la nivelul fundamental $v=0$, la nivelul

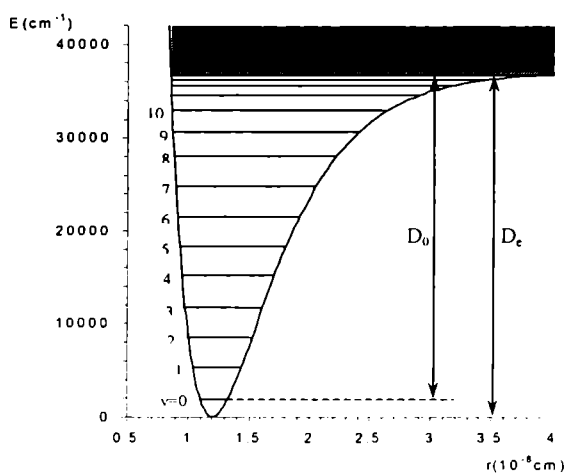


Fig.2

asimptotei se numește energie de disociere. În figura 2 se dă curba energiei potențiale și nivelele de vibrație și se arată care e energia de disociere. Se poate calcula energia de disociere măsurată de la minimumul curbei de potențial D_e punând condiția:

$$\frac{dG(v)}{dv} = 0 \quad (7)$$

$$\tilde{\nu}_v - 2\tilde{\nu}_v \chi_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2} \right) = 0 \quad (8)$$

de unde

$$v_{\max} = \frac{1}{2\chi_e} - \frac{1}{2} \quad (9)$$

v_{\max} fiind numărul cuantic de vibrație corespunzător ultimului nivel discret de energie.

Energia de disociere se va obține înlocuind pe v_{\max} în expresia energiei:

$$D_e = hcG(v_{\max}) \quad (10)$$

deci

$$D_e = \frac{hv_v}{4\chi_e} \quad (11)$$

Energia reală de disociere D_0 este de fapt:

$$D_0 = D_e - G(0) \quad (12)$$

dar diferența este foarte mică, așa că se poate calcula D_e ca energie de disociere [15].

Regula de selecție în cazul oscilatorului anarmonic este $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ pentru tranziții între nivele de vibrație ale aceleiași stări electronice (dispuse în domeniul spectral IR) și $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ în cazul tranzițiilor între nivele de vibrație de pe stări electronice diferite. La acest din urmă caz ne vom referi în continuare. În cadrul acestei lucrări se vor înregistra și prelucra spectre din domeniul vizibil-UV care sunt datorate interacției dintre stările electronice și cele de vibrație.

Energia totală a unei molecule biatomice este dată de suma a trei componente:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (13)$$

unde E_e este energia stării electronice, E_v energia stării de vibrație și E_r energia stării de rotație a acelei molecule. Termenul spectral corespunzător este:

$$T = T_e + G_v + F_j \quad (14)$$

Numărul de undă al unei linii spectrale oarecare poate fi scris în acest caz:

$$\tilde{\nu} = T' - T'' = (T_e' - T_e'') + (G_{v'} - G_{v''}) + (F_{j'} - F_{j''}) \quad (15)$$

sau numărul de undă reprezintă suma a trei componente:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (16)$$

Pentru o tranziție electronică data termenul $\tilde{\nu}_e = (T_e' - T_e'')$ este o constantă. Pe de altă parte neglijând rotația, rămâne:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + G(v') - G(v'') \quad (17)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_v \chi_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \tilde{\nu}_v \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_v \chi_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (18)$$

cu $\Delta v = v' - v'' = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ cum s-a arătat mai sus. În figura 3 sunt reprezentate două stări electronice cu nivelele lor de vibrație. Tot aici se observă și tranzițiile între aceste stări. Totalitatea tranzițiilor reprezentate printr-o formulă ca cea de mai sus constituie un sistem de benzi. Benzile care au aceeași stare superioară ($v' = \text{ct.}$) și stări inferioare diferite formează o progresie în v'' (v'' este variabil). Invers, o grupare pentru care v'' este același, iar v' este variabil formează o progresie în v' . Progresiile de

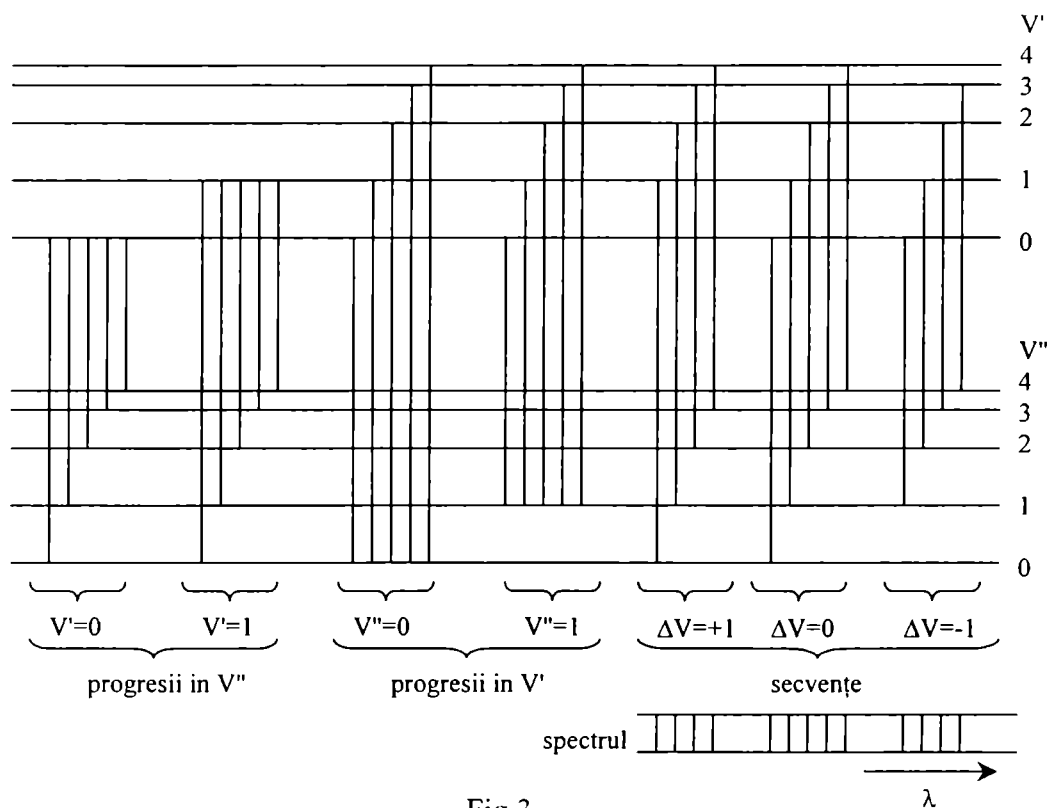


Fig.3

benzi se observă atât în absorbție cât și în emisie. Studiind spectrul de absorbție al unui gaz la temperatura camerei se observă că, în general, apare numai progresia v' ce corespunde lui $v''=0$. Explicația este că la această temperatură marea majoritate a moleculelor se află pe cel mai de jos nivel de vibrație ($v''=0$) al stării electronice fundamentale. E posibil ca și în emisie să apară o singură progresie, iar acesta este cazul unui gaz iluminat cu o radiație a cărei energie este egală cu cea corespunzătoare tranziției moleculelor pe un nivel de vibrație al unei stări electronice superioare, gazul absorbind complet acea radiație. Moleculele astfel excitate pot trece pe diferite nivele v'' ale stării electronice inferioare, dând naștere unei progresii v'' de emisie. Fenomenul acesta se numește fluorescență. Dacă excitarea are loc pentru mai multe nivele de vibrație ale stării electronice superioare vor apare mai multe progresii atât în

v' cât și în v'' iar în spectru acestea se amestecă. Astfel în spectru se evidențiază o serie nouă de grupări de benzi numite secvențe. În fiecare secvență diferența $\Delta v = v' - v''$ este constantă. Benzile unei secvențe apar în spectru relativ apropiate între ele așa cum se vede și în figura 3.

Numerele de undă dintr-un sistem se așează în tabelul lui Deslandres (sau schema capetelor de benzi), (vorbit de capete de benzi pentru că vibrația este însoțită de rotație, care formează coada acestora), în care benzile fiecărei progresii în v' sunt puse într-o linie orizontală ca în tabelul 1. Astfel progresiile în v'' sunt coloane, iar secvențele sunt diagonalele din stânga-sus spre dreapta-jos.

		$\tilde{\nu}$					
		←					
$v' \backslash v''$	0		1		2		3
0	$\tilde{\nu}_{00}$	Δ_1''	$\tilde{\nu}_{01}$	Δ_2''	$\tilde{\nu}_{02}$	Δ_3''	$\tilde{\nu}_{03}$
	Δ_1'		Δ_1'		Δ_1'		Δ_1'
1	$\tilde{\nu}_{10}$	Δ_1''	$\tilde{\nu}_{11}$	Δ_2''	$\tilde{\nu}_{12}$	Δ_3''	$\tilde{\nu}_{13}$
	Δ_2'		Δ_2'		Δ_2'		Δ_2'
2	$\tilde{\nu}_{20}$	Δ_1''	$\tilde{\nu}_{21}$	Δ_2''	$\tilde{\nu}_{22}$	Δ_3''	$\tilde{\nu}_{23}$
	Δ_3'		Δ_3'		Δ_3'		Δ_3'
3	$\tilde{\nu}_{30}$	Δ_1''	$\tilde{\nu}_{31}$	Δ_2''	$\tilde{\nu}_{32}$	Δ_3''	$\tilde{\nu}_{33}$

Tabelul 1

Diferența dintre două linii va fi dată de:

$$\Delta_{v'} = \tilde{\nu}_{v'v''} - \tilde{\nu}_{v'-1,v''}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{v'} &= \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_v \chi_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \tilde{\nu}_v'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_v \chi_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &\quad - \tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_v \left(v' - 1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_v \chi_e' \left(v' - 1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{\nu}_v'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_v \chi_e'' \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (19) \\ &= \tilde{\nu}_v \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu}_v \chi_e' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \tilde{\nu}_v \left(v' - 1 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\nu}_v \chi_e' \left(v' - 1 + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &= \tilde{\nu}_v - 2\tilde{\nu}_v \chi_e' v' \end{aligned}$$

Așadar, diferența dintre două linii nu depinde de v'' (v' fiind dat) și este aceeași de-alungul aceluiași două linii ale tabelului. Acest fapt este o măsură a corectitudinii așezării datelor în tabel. La fel stau lucrurile cu diferența dintre coloane. În urma unui calcul analog se obține:

$$\Delta_{v''}'' = \tilde{\nu}_{v',v''-1} - \tilde{\nu}_{v',v''} \quad (20)$$

$$\Delta_{v''}'' = \tilde{\nu}_{v''}'' - 2\tilde{\nu}_{v''}''\chi_c'' v''$$

Secvențele se așează în tabelul lui Deslandres pe diagonale, diagonala principală conținând secvența $\Delta v=0$ care de regulă este cea mai intensă din spectru. Un astfel de spectru arată ca în figura 4, în care este reprezentat spectrul de emisie de benzi al moleculei CN și indicate secvențele care apar.

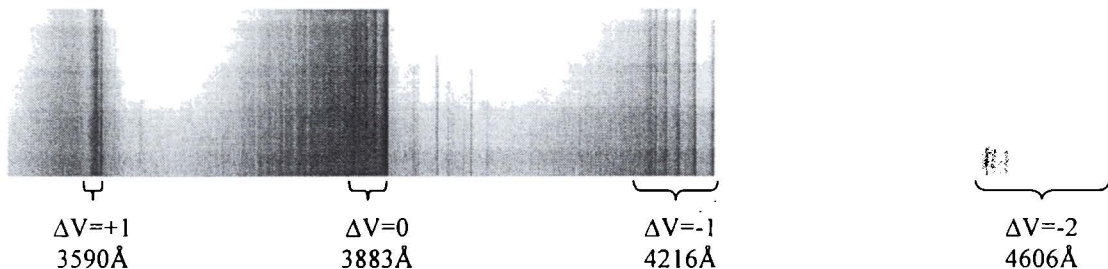


Fig.4

Se observă aici 3 benzi la 3590Å, 5 benzi la 3883Å, 6 benzi la 4216Å și 6 benzi la 4606Å. Spectrul acestei molecule va fi înregistrat și prelucrat în lucrarea de față.

1.2. ÎNREGISTRAREA SPECTRELOR ȘI PRELUCRAREA DATELOR

Molecula de CN este o moleculă instabilă și ia naștere în plasma unui arc electric între electrozi de cărbune, în atmosferă liberă, când, datorită temperaturii ridicate, se produce o reacție de sinteză între atomii de C și N.

Secvențele de bază ale acestei molecule se dispun în domeniul ultraviolet și vizibil al spectrului, iar rezolvarea lor în capete de bandă se poate realiza cu un aparat spectral cu putere de rezoluție mijlocie. În acest scop se folosește un spectrograf PGS-2, cu rețea plană. Ca spectru de referință se folosește spectrul fierului.

După înregistrarea atât a spectrului probei cât și cel de referință, cu acesta din urmă se trasează curba de dispersie (care în cazul nostru e o dreaptă) în domeniul 3300Å-4600Å. Cu ajutorul microscopului comparator se determină lungimile de undă ale benzilor din cele patru secvențe amintite mai sus. Se calculează apoi numerele de undă (în cm^{-1}) ale benzilor de mai sus. Aceste numere de undă se introduc apoi în tabelul lui Deslandres așezând secvența mai intensă pe diagonala principală. Tabelul se poate realiza într-o foaie Excel cum se vede și în figura 5. Acest lucru permite

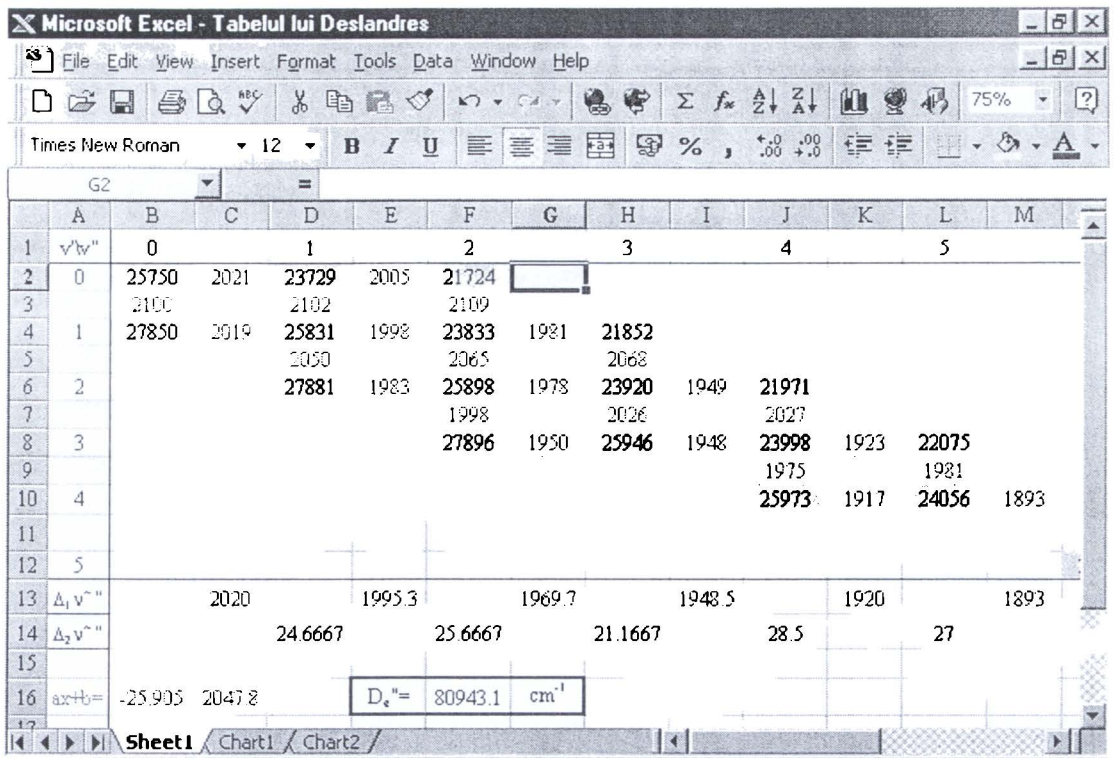


Fig.5

efectuarea cu ușurință a calculelor și chiar recompletarea ulterioară a tabelului cu un nou set de date. Astfel diferențele între linii și între coloane se realizează scriind în

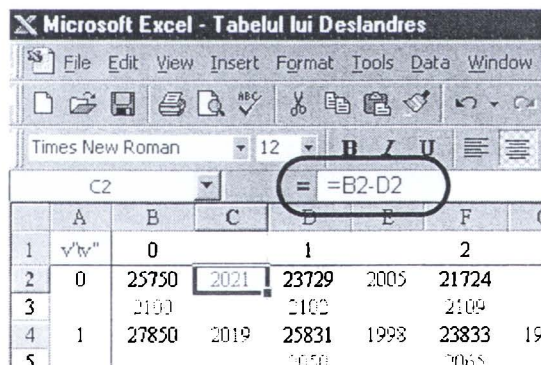


Fig.6

bara de formule o formulă simplă ca cea pentru celula C2 din figura 6 și apoi copiind aceasta formulă în toate celulele ce trebuie să conțină diferențe între coloane. La fel pentru linii. Se verifica pe tabel constanța acestor diferențe. În cazul în care diferențele nu sunt egale, în limita erorilor experimentale, se introduce altă secvență pe diagonala principală și se fac

din nou diferențele până când se obțin valori constante. De asemenea se fac și diferențele de ordinul II care și ele trebuie să fie constante. Diferențele de ordinul I se reprezintă grafic în funcție de v' , respectiv de v'' , lucru care se poate face tot în Excel prin Insert-Chart. Interpolând cu o dreaptă obținem din intersecția cu ordonata pe \tilde{v}_v , iar din pantă pe $2\tilde{v}_v \chi_e$, atât pentru ' cât și pentru ". Parametrii dreptelor se introduc în foaia Excel cu funcția LINEST introdusă într-o "array formula" cum se poate vedea și

în figura 7. Din parametrii dreptelor se calculează D_e' și D_e'' în cm^{-1} cu relația

$$D_e'[\text{cm}^{-1}] = \frac{\tilde{\nu}_v}{4\chi_e}$$

aflate se va calcula v_{max} , energia stărilor de vibrație pentru fiecare valoare a lui v (în cm^{-1}) și se va trasa curba de potențial a moleculei de CN atât ca oscilator armonic cât și ca oscilator anarmonic, cunoscând distanța dintre nuclee la echilibru ($r_e=1.15\text{\AA}$) și constantele

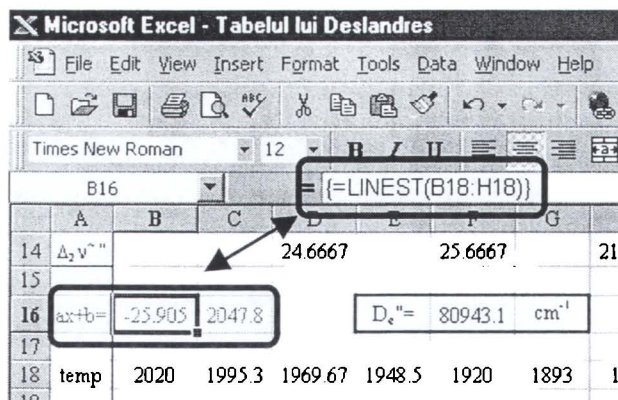


Fig.7

ce apar, aflate cu formulele:

$$k = 4\pi^2 \mu c^2 \tilde{\nu}_v^2 \quad [\text{dyne/cm}] \quad (21)$$

și, respectiv:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu \tilde{\nu}_e}{D_e h}} \quad (22)$$

unde μ este masa redusă a moleculei, iar D_e se măsoară în cm^{-1} .

2. STRUCTURA DE rotație a benzilor electronice de vibrație ale moleculei de CN

2.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Fiecare nivel de vibrație al fiecărei stări electronice a moleculei este însoțit de un șir de nivele de rotație. Numărul de undă rezultat dintr-o tranziție între două nivele de rotație de pe stări electronice diferite se poate scrie sub forma:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (1)$$

Dacă tranziția are loc între stări electronice distincte atunci aceste numere de undă se dispun în domeniul vizibil sau ultraviolet al spectrului. În acest caz al liniilor spectrale de rotație, termenii electronic și de vibrație sunt aceiași (tranzițiile se realizează între două nivele de vibrație date, fiecare nivel de vibrație fiind situat pe o stare electronică dată), iar cantitatea $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v$ din relația de mai sus este constantă pentru toate aceste tranziții. Frecvențele care rezultă din astfel de tranziții constituie o singură bandă, $\tilde{\nu}_0$ fiind originea benzii. Numerele de undă ale acestei benzi vor fi:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + F(j') - F(j'') \quad (2)$$

unde j' și j'' sunt numerele cuantice de rotație ale stărilor superioară, respectiv inferioară, $F(j')$ și $F(j'')$ sunt termenii de rotație corespunzători. Valorile termenilor de rotație sunt date de o formulă corespunzătoare rotatorului nerigid și giroscopului simetric:

$$F_v(j) = B_v j(j+1) + (A - B_v)\Lambda^2 - D_v j^2(j+1)^2 \quad (3)$$

Aici termenul ce-l conține pe Λ^2 este constant pentru un nivel de vibrație dat al unei stări electronice date și va fi în întregime neglijat în continuare (acesta poate fi introdus în $\tilde{\nu}_0$ sau se poate considera că termenul de rotație se măsoară de la nivelul ce are $j=0$). De asemenea în cele ce urmează vom neglija termenul de corecție ce îl conține pe D_v . Ceea ce rămâne din interacția vibrație-rotație este dependența constantei de rotație B_v de numărul cuantic de vibrație, cele două constante B (corespunzătoare stării superioare, respectiv inferioare) putând fi mult diferite câtă vreme starea superioară, respectiv inferioară corespund unor nivele electronice diferite. Luând în considerare toate acestea avem:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'_v j'(j'+1) - B''_v j''(j''+1) \quad (4)$$

unde constantele de rotație sunt date de formula:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad (5)$$

cu μ - masa redusă a moleculei, iar r - distanța dintre nuclee ($I = \mu r^2$ - momentul de inerție al moleculei pe starea de vibrație respectivă).

În ceea ce privește regulile de selecție, ele sunt aceleași ca la modelul giroscop simetric. În cazul în care numărul cuantic Λ asociat momentului cinetic $\bar{\Lambda}$ al electronilor în jurul axei internucleare este diferit de zero cel puțin în una din cele două stări electronice, regula de selecție este: $\Delta j = j' - j'' = 0, \pm 1$. În acest caz banda are trei ramuri R, Q, P. În cazul în care $\Lambda=0$ în amândouă stările electronice, deci în cazul tranzițiilor ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$, regula de selecție este $\Delta j = \pm 1$. În acest caz banda electronică are numai două ramuri R ($\Delta j=1$) și P ($\Delta j=-1$) [18]. Aceasta este și situația spectrului pe

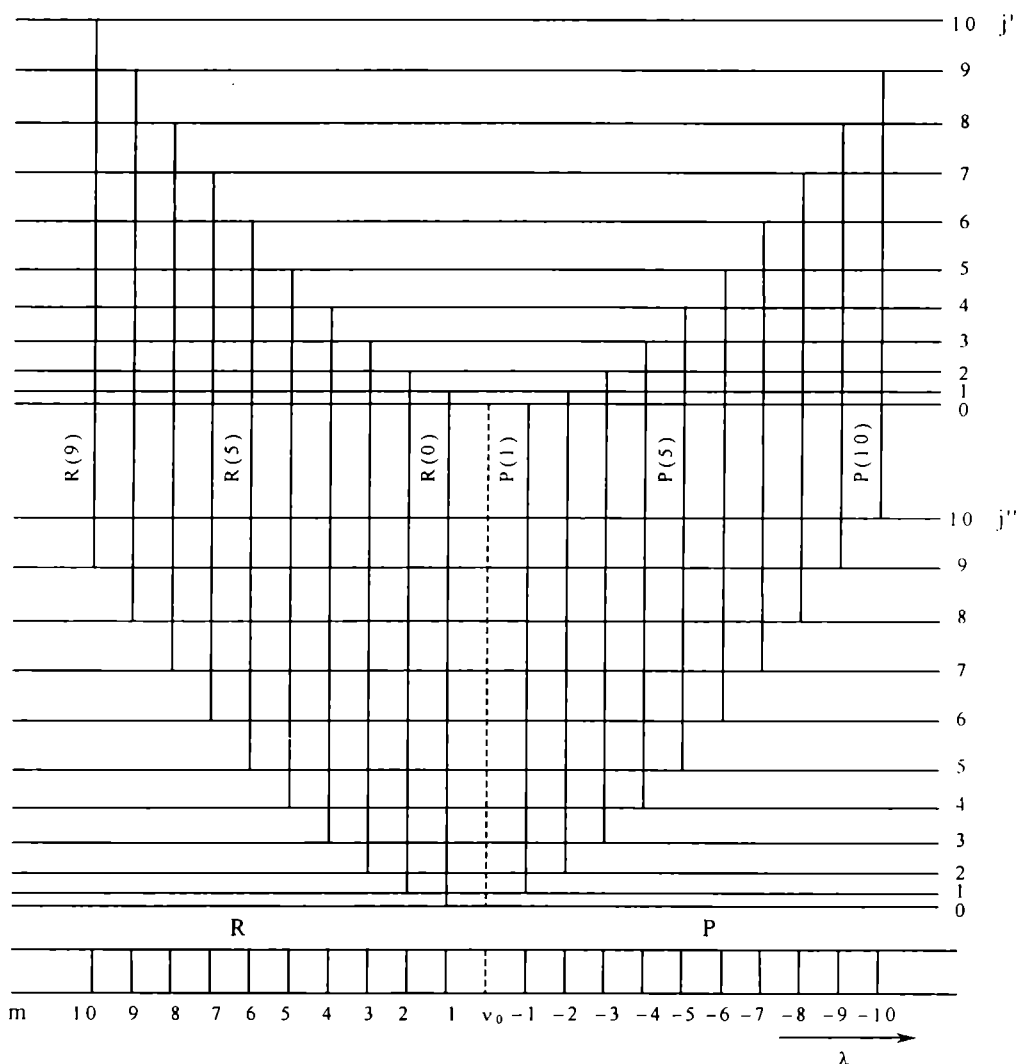


Fig. 1

care îl vom înregistra și prelucra în lucrarea de față (molecula de CN, banda cu capătul la 3883,4Å).

În figura 1 sunt reprezentate, pe schema de nivele energetice, tranzițiile corespunzătoare ramurilor R și P.

Astfel pentru ramura R avem $\Delta j = +1$ și notând $j' = j+1$ și $j'' = j$ rezultă:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_0 + B'_v(j+1)(j+2) - B''_v j(j+1) \\ &= \tilde{\nu}_0 + B'_v j^2 + B'_v 3j + B'_v 2 - B''_v j^2 - B''_v j\end{aligned}\quad (6)$$

deci

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)j + (B'_v - B''_v)j^2 \quad \text{cu } j=0,1,2,\dots \quad (7)$$

iar pentru ramura P cu $\Delta j = -1$ și $j' = j-1$ și $j'' = j$:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B'_v j(j-1) - B''_v j(j+1) \quad (8)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B'_v + B''_v)j + (B'_v - B''_v)j^2 \quad \text{cu } j=1,2,3,\dots \quad (9)$$

Cele două ramuri R și P pot fi reprezentate de o singură formulă:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2 \quad (10)$$

unde $m = -j$ pentru ramura P (cu valorile $m = -1, -2, -3, \dots$) și $m = j+1$ pentru ramura Q (cu

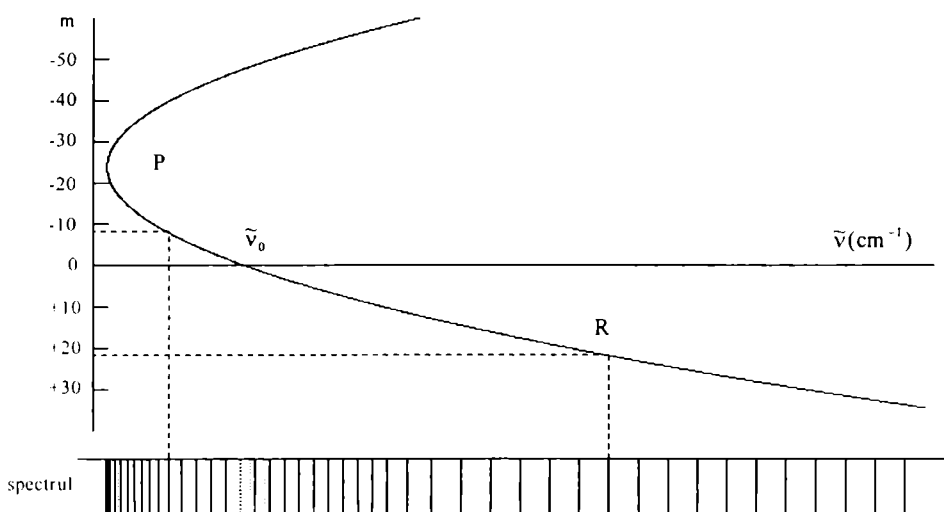


Fig. 2

valorile $m=1,2,3,\dots$). Avem așadar o singură serie de linii din care lipsește una (lacuna bandei) la $m=0$ ($\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$). Grafic, acest tip de bandă se reprezintă printr-o parabolă (parabola Fortrat) ca în figura 2. Vârful parabolei se află în ramura P dacă coeficientul $(B'_v - B''_v)$ al termenului m^2 este pozitiv, ceea ce înseamnă că, în acest caz, distanța internucleară este mai mică în starea superioară decât în starea inferioară.

Din această figură se vede foarte bine cum se formează capul de bandă. Vârful parabolei corespunde capului de bandă. Liniile spectrale corespunzătoare ramurii parabolei de deasupra vârfului sunt desenate punctat în spectrul teoretic din figură și apar în spectru doar în anumite condiții. Un astfel de spectru pentru banda 3883,4Å (0-0) a moleculei de CN se poate vedea în fig. 3. Se observă cele două ramuri R și P.

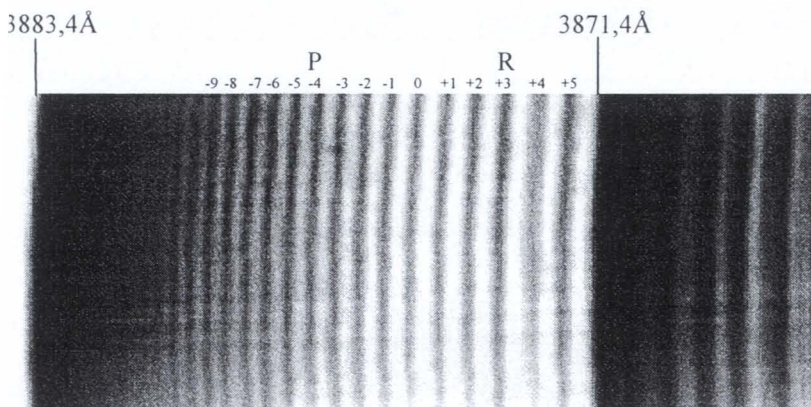


Fig.3

Capul de bandă se află în acest caz în ramura P, iar a 6-a linie a ramurii R se suprapune peste capul de bandă de la 3871,4Å (banda 1-1). De altfel această bandă acoperă parțial componentele superioare ale ramurii R. Din diferențele de ordinul I și II dintre numerele de undă ale liniilor succesive se pot obține constantele de rotație pentru fiecare din stările de vibrație între care are loc tranziția, B'_v , respectiv B''_v . Astfel:

$$\Delta_1 \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{m+1} - \tilde{\nu}_m = 2B'_v + 2(B'_v - B''_v)m \quad (11)$$

și

$$\Delta_2 \tilde{\nu} = \Delta_1 \tilde{\nu}_{m+1} - \Delta_1 \tilde{\nu}_m = 2(B'_v - B''_v) \quad (12)$$

După cum se vede $\Delta_2 \tilde{\nu}$ este o constantă. În practică acest lucru e valabil în limita erorilor experimentale.

2.2. ÎNREGISTRAREA SPECTRULUI ȘI PRELUCRAREA DATELOR

Așa cum am mai spus vom studia banda de la 3883,4Å a moleculei de CN. Excitarea moleculei are loc în plasma unui arc electric în aer. Adiacent spectrului CN se înregistrează și spectrul de referință al Fe, excitat tot în regim de arc. Pentru rezolvarea structurii de rotație se folosește un spectrograf cu rețea PGS-2 [4].

Se trasează curba de dispersie în domeniul 3870-3900Å cu ajutorul microscopului comparator prin stabilirea relației dintre lungimile de undă ale liniilor Fe și poziția acestora pe scala microscopului. Folosind curba de dispersie se determină lungimile de undă ale liniilor ce intră în structura de rotație a acestei benzi și apoi se calculează numerele de undă corespunzătoare.

Atribuirile numărului m se fac ținând cont că a 6-a componentă a ramurii R se suprapune peste celălalt cap de bandă de la 3871,4Å, deci linia de lângă acest cap de bandă va avea $m=5$ și apoi m scade pe măsură ce ne îndreptăm către 3883,4Å.

	C	D	E	F	G
1	m	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_1 \nu$	$\Delta_2 \nu$	
2	5	25825.67	4.75	0.10	
3	4	25820.91	4.65	0.32	
4	3	25816.26	4.33	0.35	
5	2	25811.93	3.98	0.02	
6	1	25807.95	3.96	0.07	
7	0	25803.98	3.89	0.35	
8	-1	25800.09	3.54	0.11	
9	-2	25796.55	3.43	0.04	
10	-3	25793.12	3.39	0.35	

Fig.4

Se fac diferențele între componentele consecutive ($\Delta_1 \tilde{\nu}$) și apoi diferențele de ordinul doi ($\Delta_2 \tilde{\nu}$). Acest lucru se poate face într-o foaie Excel, ca în figura 4, unde se vor face și toate calculele ulterioare. Așa cum se vede pentru $\Delta_1 \tilde{\nu}$ se introduce în celula din coloana sa ca formulă (deci cu = în față în bara de formule) diferența dintre celulele corespunzătoare din coloana numerelor de undă. O dată scrisă o astfel de formulă se copiază apoi în toate celulele din coloană. Pentru $\Delta_2 \tilde{\nu}$ se procedează la fel.

Valorile constantelor de rotație B'_v și B''_v se obțin având în vedere relațiile deduse anterior $\Delta_1 \tilde{\nu}$ și $\Delta_2 \tilde{\nu}$. Astfel din valoarea medie a lui $\Delta_2 \tilde{\nu}$ se obține $2(B'_v - B''_v)$, iar din reprezentarea grafică a lui $\Delta_1 \tilde{\nu}$ în funcție de m , din ordonata la origine a dreptei respective se obține $2B'_v$. Evident că o dată introduse datele în foaia Excel e foarte simplu să se reprezinte $\Delta_1 \tilde{\nu}$ în funcție de m prin Insert → Chart → Chart Type: XY (Scatter) și apoi se aleg coloanele ce trebuie reprezentate pe axa x și

pe axa y . Pentru a obține ecuația dreptei în meniul Chart → Add Trendline → Type: Linear (sau altceva dacă e cazul), iar în Options se bifează "Display equation on chart". Acum având parametrii dreptei se pot obține constantele de rotație B'_v și B''_v direct din ei, astfel că nu mai e nevoie de diferențele de ordin doi. De altfel lucrând în acest mod se poate face chiar graficul \tilde{v} în funcție de m și, cu o interpolare polinomială (de gradul 2 firește) foarte ușor și precis de făcut de către calculator, se pot obține direct parametrii parabolei Fortrat, deci constantele de rotație.

Cu valorile lui B'_v și B''_v se calculează momentul de inerție I și apoi r , știind că $\mu_{CN} = 1,072 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.

Din reprezentarea parabolei Fortrat se obține m al capului de bandă și valoarea lui \tilde{v}_0 .

3. DETERMINAREA TEMPERATURII UNEI FLĂCĂRI DIN SPECTRUL DE ROTAȚIE AL RADICALULUI OH

3.1. GENERALITĂȚI

Temperatura unei surse spectrale, în general, și a flăcării, în particular, se poate determina măsurând rapoartele de intensități ale unor radiații, atomice sau moleculare, emise de acea sursă. O condiție care trebuie respectată este că plasma izvorului să fie în echilibru termodinamic, ceea ce se și întâmplă la toate flăcările utilizate în spectroscopie.

În condițiile echilibrului termodinamic este valabilă legea de distribuție Maxwell-Boltzmann, care spune cum sunt distribuiți atomii, sau moleculele, pe diversele lor stări permise de energie, E_i , unicul parametru al izvorului, de care depinde această distribuție, fiind temperatura. În toate cazurile (linii atomice, ionice, benzi de vibrație sau de rotație ale moleculelor, radicalilor, etc.) intensitatea I , a radiației emise într-un proces spontan de către entitatea cuantică excitată într-o flacără, care se găsește la o temperatură absolută T , este dată de o relație de forma:

$$I = A_{ij} N h \nu_{ij} a_i Q e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1)$$

unde:

A_{ij} este probabilitatea de tranziție între stările i și j ;

N – numărul total de atomi sau molecule din unitatea de volum;

h – constanta lui Planck;

ν_{ij} – frecvența radiației emise;

a_i – ponderea statistică a stării excitate i (la atomi notată, de obicei, cu g și egală ca valoare cu $2l+1$, l fiind numărul cuantic azimutal); egală cu 1 pentru stările moleculare de vibrație; egală cu $2j+1$ (unde j este numărul cuantic de rotație) în cazul stărilor moleculare de rotație;

$$Q = \frac{1}{\sum_s a_s e^{-\frac{E_s}{kT}}} - \text{suma de stare, extinsă la toate nivelele de energie}$$

semnificativ ocupate în condițiile din flacără;

k – constanta lui Boltzmann, iar

E_i – energia de excitare a stării superioare, i .

3.2. LINII SPECTRALE ATOMICE (IONICE)

Posibilitatea măsurării temperaturii unei surse spectrale este dată de legătura dintre aceasta (temperatura) și intensitatea radiației sursei, emise conform relației (1).

Dacă radiațiile de măsurat sunt două linii spectrale atomice, I_1 și I_2 , vom avea, în acord cu (1):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} \quad (2)$$

de unde prin logaritmarea obținem,

$$\ln \frac{I_1}{I_2} = \ln \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} - \frac{\Delta E}{kT} \quad (3)$$

iar de aici temperatura:

$$T = \frac{\Delta E}{k \left(\ln \frac{A_1 g_1 \nu_1}{A_2 g_2 \nu_2} - \ln \frac{I_1}{I_2} \right)} \quad (4)$$

I_i și ν_i se măsoară, celelalte mărimi fiind cunoscute din literatură.

În relația de mai sus A , g și E se referă la nivelele superioare din perechile care dau liniile 1 și 2, nivelul inferior fiind comun.

Pentru a realiza o determinare precisă a temperaturii sursei spectrale, folosind numai două radiații monocromatice, trebuie ca acestea să fie suficient de îndepărtate în spectru (peste 1 eV), pentru a estompa erorile de măsurare a intensităților liniilor. Această cerință este însoțită însă de un neajuns: receptorii uzuali de radiații sunt selectivi, adică răspund diferit la frecvențe (lungimi de undă) diferite, ceea ce implică nevoia de a cunoaște curba de sensibilitate a receptorului. Aceasta (sensibilitatea) se poate determina utilizând un bec cu filament de wolfram, alimentat cu un curent constant, corelat, într-un mod cunoscut, cu temperatura lui și știind lărgimea benzii pasante a monocromatorului, la fiecare lungime de undă. Apoi, este de preferat ca liniile spectrale folosite să nu fie linii de rezonanță (care implică nivelul fundamental), pentru că în aceste cazuri intensitățile sunt afectate de procesul de reabsorbție, ceea ce falsifică intensitățile măsurate, dacă concentrația atomilor emițători este mare; altfel nu există neajunsuri.

Metoda de determinare a temperaturii izvoarelor spectrale utilizând rapoarte de intensități ale unor linii spectrale atomice (ionice), este ușor aplicabilă plasmelor cu temperaturi mari (peste 5000 K), fiindcă acolo se excită multe dintre nivelele superioare ale atomilor și , deci, putem găsi două linii depărtate în spectru și care aparțin aceleiași serii, fără intervenția nivelului fundamental.

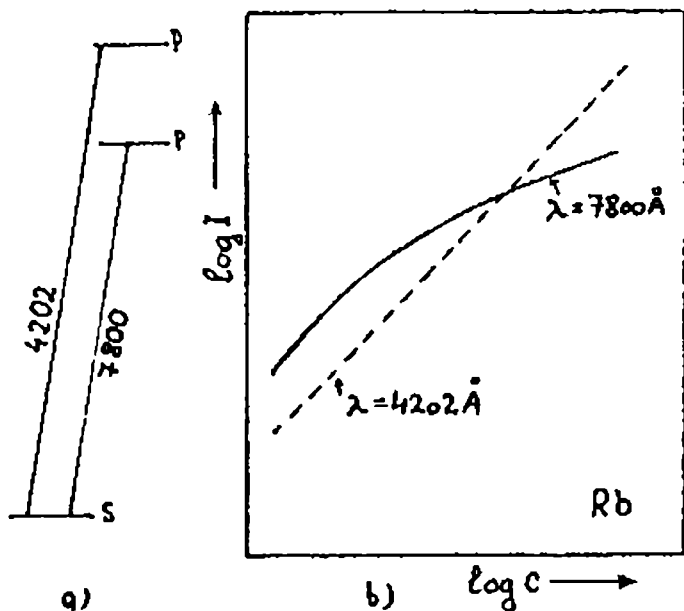


Fig.1

În cazul flăcărilor, de cele mai multe ori sub 3500 K, trebuie să lucrăm cu elemente ușor excitabile cum sunt alcalinele. Aici însă abia se excită prima și eventual a doua stare superioară a atomilor. Radiațiile emise de flăcări rezultă, aproape

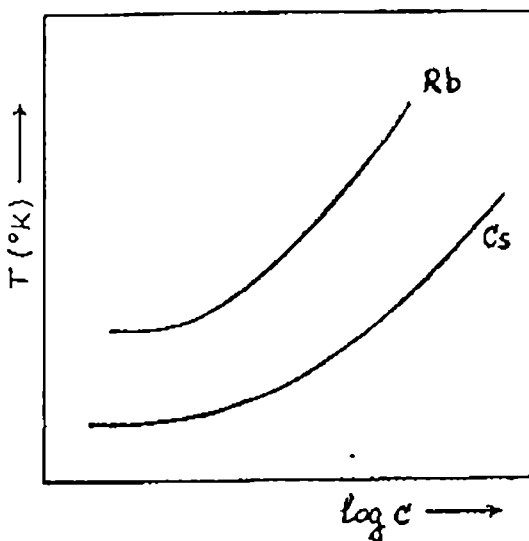


Fig.2

exclusiv, din tranziții pe nivelul fundamental, ceea ce înseamnă că acestea prezintă fenomenul de reabsorbție, care falsifică intensitățile liniilor spectrale în mod diferit, după energia lor, mai puternic pe cele de energie mică, figura 1.

Dacă se lucrează la concentrații foarte mici ale elementului "spion" (cu liniile căruia se determină temperatura flăcării), reabsorbția dispare (scade) și rezultatele măsurătorilor tind către valorile lor reale, figurile 1 și 2, și în astfel de condiții liniile spectrale atomice pot servi la determinarea corectă a temperaturii izvoarelor reci, 2000 – 5000 K.

3.3. BENZI MOLECULARE DE VIBRAȚIE

Stările de vibrație ale moleculelor, pe nivele electronice distincte, se pot excita relativ mai ușor decât liniile spectrale ale atomilor și deci spectrele electronice de vibrație pot fi folosite la determinarea temperaturii flăcărilor. Intensitatea radiațiilor s-ar scrie în acest caz sub forma:

$$I = A_{ij} N h \nu_{ij} a_i Q e^{-\frac{G(v)}{kT}} \quad (5)$$

unde $G(v)$ este energia de vibrație pe starea cu numărul cuantic v , iar $a_i = 1$, deoarece stările de vibrație nu sunt degenerate. Operațiile de măsurare ar decurge ca în cazul precedent, cu deosebirea că selectivitatea receptorului intervine mai puțin, datorită lărgimii mai mici a domeniului spectral în care apar radiațiile (capetele de bandă de vibrație sunt răspândite pe un domeniu spectral de câteva zecimi de electron volt). Datorită acestui fapt, precizia determinării rapoartelor intensităților este aceeași, fiind impusă de metodă, în timp ce diferența dintre ele scade foarte mult. Aici mai intervine o sursă de erori, datorită posibilității de suprapunere a unor benzi, ducând la falsificarea intensității componentelor de vibrație, deci la modificarea valorii măsurate.

Se pot atenua erorile într-o anumită măsură, determinând intensitățile mai multor componente și făcând o medie grafică a temperaturii măsurate, dar rareori se utilizează vibrația în experimentele de măsurare a temperaturii.

3.4. BENZI MOLECULARE DE ROTAȚIE

Temperatura izvoarelor relativ reci, ca flăcările, se determină mai ales prin măsurarea distribuției de intensitate între componentele unei benzi de rotație.

În acest scop se folosește, mai întotdeauna, banda radicalului neutru OH având capul la 3064Å, componentele sale de rotație întinzându-se până la aproximativ 3200Å. Lărgimea mică a domeniului (de fapt se utilizează o regiune de cca. 100 Å a spectrului, 0,125 eV, între componentele extreme) ne scutește de a mai lua în considerare selectivitatea receptorului (este, totuși, nevoie să ne asigurăm că el nu are o variație abruptă de sensibilitate în acest domeniu). Imprecizia introdusă prin îngustarea domeniului spectral este apreciabil compensată prin mulțimea punctelor măsurate (10 – 20 determinări distincte, la λ diferite) prin care se poate trage o dreaptă, cu o pantă destul de bine definită, legată direct de temperatura sursei. Un neajuns important constă în existența mai multor ramuri ale benzii OH de la 3064 Å, notate cu R, P și Q (la rândul lor având diferiți indici – adică există mai multe benzi R, mai multe P și respectiv Q). Pentru a le separa este nevoie de un aparat spectral cu o putere de rezoluție foarte mare (peste 100 000). Când separarea completă nu este

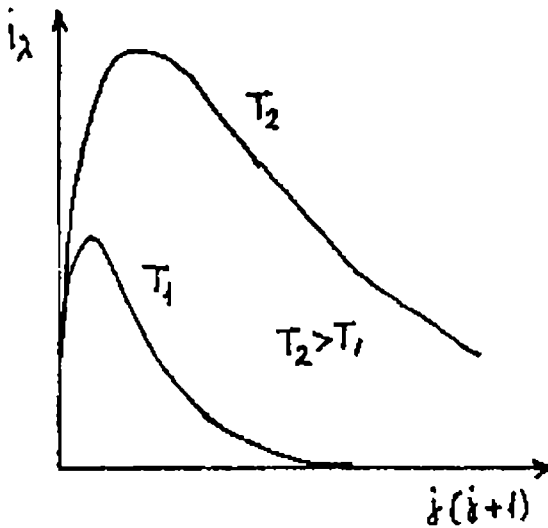


Fig.3

posibilă, din cauza rezoluției ceva mai mici a aparatului spectral, se vor căuta componentele care apar izolat în spectru, deci care nu sunt influențate de prezența altora în același loc. Lucrul acesta se vede după aspectul spectrului înregistrat și înălțimea curbelor corespunzătoare: ele sunt mici la j (numărul cuantic de rotație)

mici. cresc treptat și apoi scad uniform, înfășurătoarea maximelor având aspectul din figura 3.

În tabela 1 sunt date pozițiile componentelor de rotație ale benzii de vibrație 0-0 ($v'=0, v''=0$), rezultată din tranziția electronică $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ în ramura Q_1 , având în vedere că acestea apar ceva mai izolate, între celelalte. Nu cu toate componentele acestei ramuri se întâmplă acest lucru. Mai izolate în spectru sunt componentele având numărul de rotație j egal cu 4, 6, 8, 10, 13, 14, 15, 16 și 19, la o rezoluție relativ scăzută (50 000 – 70 000). Numai acestea vor fi luate în considerare, celelalte ignorându-se (dacă rezoluția este mai bună, se pot lua mai multe componente, criteriul fiind puritatea lor, adică lipsa de influențe străine).

Intensitatea componentelor oricărei benzi (ramuri) și în particular ale ramurii Q_1 , a benzii 0-0, tranziția $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$, este dată de o formă ușor modificată a relației (1):

$$I = A_{j,j''} N h \nu_{j,j''} (2j+1) Q e^{-\frac{hcBj(j+1)}{kT}} \quad (6)$$

sau mai pe scurt,

$$I = C i e^{-\frac{Bhc}{kT} j(j+1)} \quad (6')$$

unde B este constanta de rotație a moleculei, i este factorul de tranziție (egal cu $(2j+1)A_{j,j''}$), iar C este o constantă de proporționalitate (egală cu $N h \nu_{j,j''} Q$). valoarea lui i , care este funcție de j , se stabilește teoretic pentru diverse tipuri de nivele electronice între care au loc tranzițiile și pentru diverse ramuri ale benzilor. Valorile corespunzătoare în cazul nostru sunt date în tabela 1.

j	j(j+1)	$\lambda(\text{\AA})$	i	log i
1	2	3078.430	0.563	-0.249
2	6	79.962	1.065	0.027
3	12	81.526	1.582	0.119
4	20	83.262	2.100	0.324
5	30	85.182	2.640	0.421
6	42	87.326	3.160	0.500
7	56	89.720	3.690	0.567
8	72	92.383	4.200	0.623
9	90	95.329	4.730	0.673
10	110	98.575	5.160	0.712
11	132	3102.132	5.740	0.758
12	156	06.009	6.290	0.798
13	182	10.212	6.803	0.833
14	210	14.759	7.310	0.863
15	240	19.663	7.822	0.893
16	272	24.916	8.334	0.920
17	306	30.542	8.751	0.942
18	342	36.567	9.351	0.971
19	380	42.987	9.800	0.991
20	420	49.851	10.363	1.015
21	462	54.643	10.889	1.037
22	506	64.833	11.375	1.056
23	552	72.990	11.881	1.074
24	600	81.643	12.385	1.093
25	650	90.849	12.888	1.111
26	702	3200.469	13.392	1.270

Tabela 1

Logaritmând și rearanjând expresia (6'), obținem:

$$\frac{k}{hcB} \ln \frac{I}{i} = \ln C' - \frac{1}{T} j(j+1) \quad (7)$$

Reprezentând grafic $\frac{k}{hcB} \ln \frac{I}{i}$ funcție de $j(j+1)$, obținem o dreaptă a cărei pantă ne dă $\frac{1}{T}$, adică inversul temperaturii sursei.

3.5. PARTEA EXPERIMENTALĂ

3.5.1. Dispozitivul experimental

Sursa spectrală cu care se va excita banda radicalului neutru OH va fi o flacără aer-acetilenă, F, figura 4, aleasă pentru constanța în timp excepțională a radiației ei și pentru faptul că radicalul OH există în mod natural în ea, datorită umidității atmosferei (deci nu trebuie să fie introdus). În plus, capacitatea de excitare a flăcării

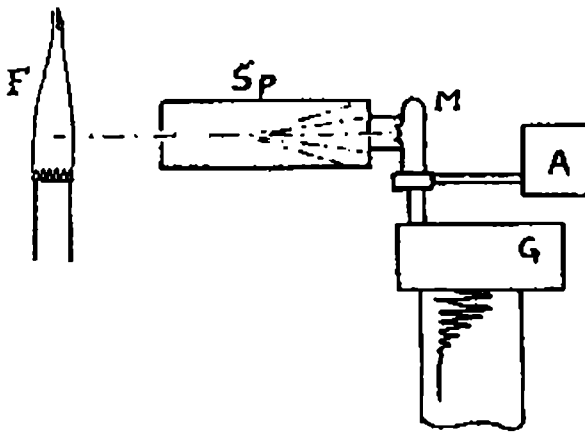


Fig.4

aer-acetilenă este potrivită acestui scop: spectrul corespunzător este suficient de intens și foarte constant în timp.

Aparatul dispersiv utilizat este un spectrograf cu rețea plană, PGS-2 (Plan-Gitter-Spectrograf-2), Sp, produs de firma "Zeiss", cu o putere de rezoluție acceptabilă (cca. 90 000) și cu o dispersie liniară reciprocă satisfăcătoare (3,7 Å/mm), dacă se lucrează cu rețeaua de 1302 tras./mm.

Înregistrarea spectrului se va face cu un galvanometru înregistrator de tip GRVAC, G, produs de firma "Sefram", prin intermediul unui fotomultiplicator, FEU-18A (URSS), M, alimentat de un generator, Pho-1, "Zeiss", A. Dispozitivul înregistrator va fi cuplat cu rozeta de variație a lungimilor de undă emergente din spectrograf, care va lucra ca un monocromator (în locul plăcii fotografice se va pune

un ecran opac, cu o fantă verticală, fantade ieșire a monocromatorului, în spatele căreia se așează fotomultiplicatorul).

Evident, se poate lucra cu o placă fotografică, ca receptor.

3.5.2. Prelucrarea datelor experimentale

- Se va etalona monocromatorul în lungimi de undă, prin înregistrarea unui spectru cunoscut, de exemplu a liniilor Hg, sau Fe.
- Se înregistrează apoi spectrul flăcării aer-acetilenă, pe domeniul 3050Å-3200Å.
- Se izolează în spectru componentele după forma înfășurătoarei maximelor lor, conform figurii 3 și se stabilește valoarea lui j pentru fiecare dintre ele.
- Se calculează $\frac{k}{hcB} \ln \frac{I}{i}$ pentru fiecare astfel de componentă, luându-l pe I egal cu înălțimea deviației respective, față de baza spectrului, iar pe i din tabela 1, B fiind constanta de rotație a moleculei OH: $B = \frac{h}{8\pi^2 c I'}$
- Rezultatele se trec în tabela 2 și apoi se reprezintă grafic relația,

$$\frac{k}{hcB} \ln \frac{I}{i} = f[j(j+1)] \quad (7')$$

figura 5.

Tabela 2

j	$j(j+1)$	$\frac{k}{hcB} \ln \frac{I}{i}$
4	20
6	42	
8	72	
10	110	
13	182	
14	210	
15	240	
16	272	
19	380

- Din panta dreptei se va deduce temperatura flăcării.

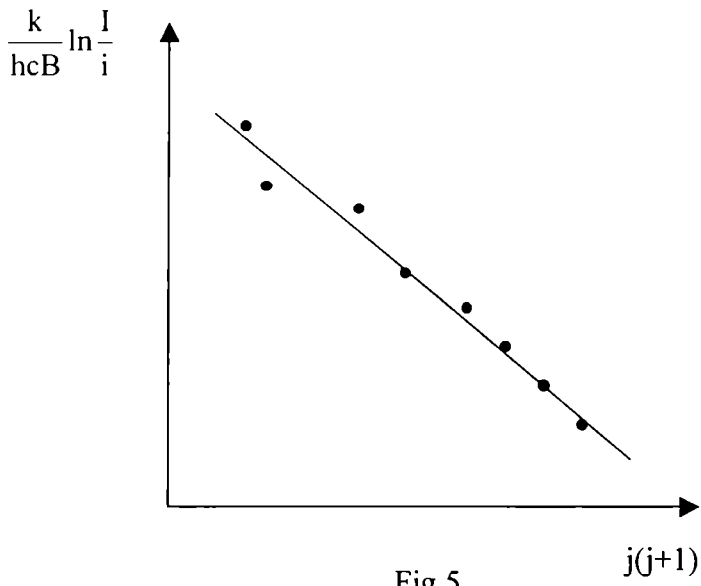


Fig.5

- Se va discuta rezultatul, în legătură cu eventualele abateri de la valoarea reală a temperaturii care, în cazul flăcării aer-acetilenă, este de cca. 2600 K [17].

4. SPECTRUL IR AL MOLECULEI DE BENZEN

Spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR) constă în măsurarea intensității absorbției de radiație IR de către o probă la diferite lungimi de undă. Radiația din IR mijlociu ($2.5 - 50 \mu\text{m}$, $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) are suficientă energie pentru a excita vibrațiile moleculare pe nivele energetice mai înalte. **Lungimile de undă ale majorității benzilor de absorbție în IR sunt caracteristice diferitelor tipuri de legături chimice**, astfel încât spectroscopia IR are cea mai mare utilitate în analiza calitativă a moleculelor organice și organometalice. Spectroscopia în IR este folosită pentru a confirma identificarea unei componente particulare și ca metodă ajutătoare în determinarea structurii unor noi molecule sintetizate (alături de spectroscopia RMN și spectroscopia de masă).

Mecanismul absorbției în IR

Elementul de matrice al tranziției dipolar electrice este:

$$R = \langle X_i | \mu | X_j \rangle$$

unde X_i și X_j sunt funcțiile de undă care descriu stările inițială și, respectiv, finală, iar μ este operatorul asociat momentului de dipol electric:

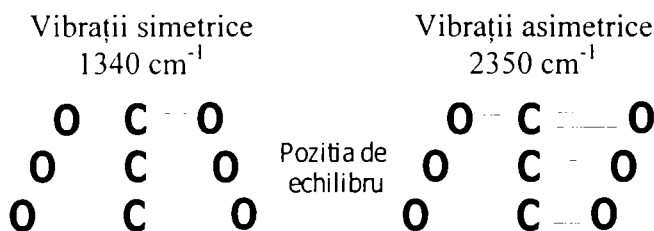
$$\mu = \mu_0 + (r-r_e)(d\mu/dr) + \dots \text{ termeni de ordin superior.}$$

μ_0 este momentul de dipol permanent, care este constant. Deoarece $\langle X_i | X_j \rangle = 0$, expresia lui R se simplifică:

$$R = \langle X_i | (r-r_e)(d\mu/dr) | X_j \rangle$$

Concluzia este că trebuie să apară o modificare a momentului dipolar electric în timpul vibrației pentru ca molecula să absoarbă radiație IR.

Exemple de benzi de absorbție active și inactive în CO_2



Nu există nici o modificare a momentului dipolar în timpul vibrațiilor simetrice și astfel banda de la 1340 cm^{-1} nu se observă în spectrul de absorbție în IR (deformarea simetrică se numește inactivă IR). Deformarea asimetrică modifică momentul de dipol și astfel banda de la 2350 cm^{-1} apare în spectrul de absorbție în IR.

Această deformare se numește deformare activă IR.

O altă tehnică de spectroscopie vibrațională este spectroscopia Raman. Aceasta are un mecanism diferit, dar aduce informații **complementare** absorbției în IR, potând fi puse în evidență benzi care nu apar în spectrul de absorbție.

Așa cum am menționat deja absorbția în domeniul IR de mijloc este folosită pentru detecția tipurilor de legături chimice. Există două regiuni în spectrele de absorbție în IR:

- **Domeniul grupărilor funcționale**, care se situează între 4000 și 1300 cm^{-1} . În această regiune benzile sunt caracteristice unor grupări funcționale specifice moleculelor organice, grupări care pot fi prezente în orice moleculă.
- **Domeniul “amprentelor”**, care se situează între 1300 și 900 cm^{-1} . În această porțiune a spectrului energia benzilor de absorbție variază **în funcție de structura moleculei**.

În tabelul 1 sunt prezentate câteva dintre grupările funcționale mai comune și energia lor caracteristică de absorbție. În cărțile de chimie organică se pot găsi tabele cu mult mai multe grupări.

Tabelul 1

Gruparea	Legătura	Energia aprox. (cm^{-1})
Hidroxil	O-H	3610-3640
Amine	N-H	3300-3500
Inele aromatice	C-H	3000-3100
Alchene	C-H	3020-3080
Alcani	C-H	2850-2960
Nitrili	$\text{C}\equiv\text{N}$	2210-2260
Carbonil	$\text{C}=\text{O}$	1650-1750
Amine	C-N	1180-1360

Instrumentație

Din punct de vedere instrumental aparatele de absorbție IR se împart în două categorii diferite:

- aparate cu dispersie,

- aparate cu transformată Fourier.

Deși încă sunt mai răspândite aparatele cu dispersie sunt înlocuite cu cele cu transformată Fourier.

Sursele obișnuite de radiație IR sunt lămpile cu filament, sursele Nernst, sursele Globar. Toate acestea se bazează pe emisia termică de radiație. Diferențele dintre ele sunt de natură constructivă, de natura materialelor folosite și de aici de domeniul spectral acoperit. Lămpile cu filament de wolfram sunt folosite numai pentru domeniul IR apropiat (NIR). Lampa Nernst are o construcție simplă și se folosește curent în aparatele ce lucrează în domeniul IR mijlociu. Este formată dintr-un tub de ceramică (alumină) lung de 3 cm și cu diametrul de 3 mm (dimensiunile depind de producător), dopată cu pământuri rare. Încălzirea se face cu un filament de wolfram trecut prin mijlocul tubului de alumină. Lampa Globar are o bară de carbură de siliciu, care necesită fie un sistem de preîncălzire pentru ajungerea la temperatura la care carbura de siliciu devine conductoare electric, fie un sistem de încălzire cu aer fierbinte. Are o stabilitate mai mare a emisiei, putere mai mare, dar e mult mai scumpă.

Detectorii sunt variați și pot fi de tip:

- termoelectric
- semiconductor.

Aparatele mai vechi folosesc ca detectori receptoare termice. Indiferent de tip, energia radiației se acumulează în el sub formă de căldură, care se transformă în semnal electric. Au marele avantaj că răspunsul electric nu depinde de lungimea de undă a radiației incidente (sunt neutri). Semiconductorii sunt cei mai folosiți detectori în aparatele noi. Ei trebuie să aibă energia benzii interzise foarte mică, adaptată domeniului energetic pe care sunt folosiți. Cele mai folosite materiale sunt PbS și HgCdTe răcit cu azot lichid (numit și MCT). Sunt avantajoase pentru că au sensibilitatea mult mai mare și viteză mare de răspuns.

Spectrofotometrele de IR cu dispersie folosesc monocromator cu rețea de difracție pentru a dispersa radiația cu lungimi de undă diferite. Chiar dacă sunt înlocuite de aparatele FTIR, mai au câteva aplicații specifice, cum ar fi monitorizarea unei singure lungimi de undă pentru a măsura cinetica unei reacții rapide. În figura 1 este prezentată schema de principiu a unui spectrofotometru IR cu dispersie.

Așa cum se vede din figură elementul dispersiv este o rețea de difracție. Mai există în exploatare aparate cu prismă, dar acestea nu se mai comercializează pentru

că prismele de IR sunt făcute din materiale scumpe și sensibile (higroscopice): halogenuri alcaline (NaCl, KBr, CsI, LiF, CaF₂, KRS-5). Deoarece tehnologia de fabricație a rețelele de difracție prin reflexie este foarte bine controlată, pot fi făcute și holografic. suprafețele metalice au un coeficient de reflexie care nu depinde de lungimea de undă, dispersia liniară este aproximativ constantă, acestea au înlocuit total prismele în aparatele moderne.

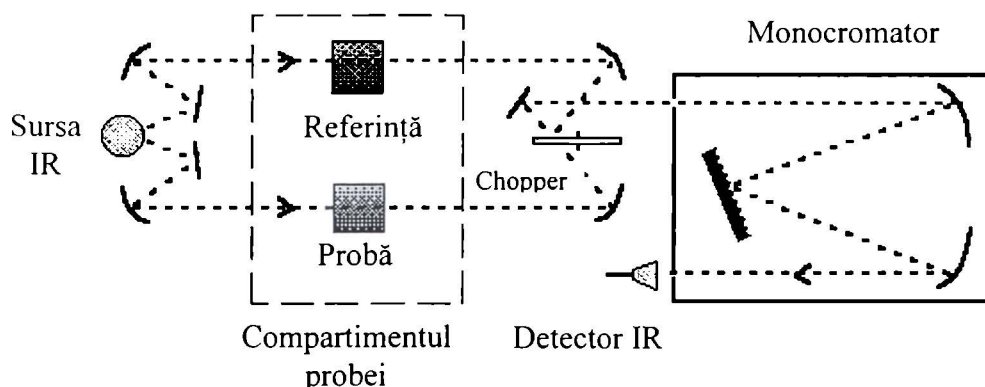
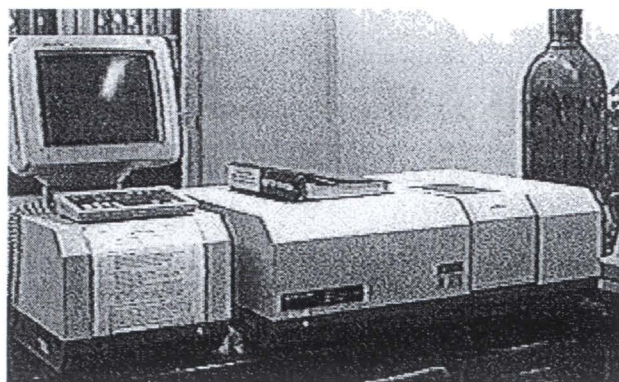


Fig. 1

Majoritatea spectrofotometrelor moderne de IR folosesc tehnica transformatei Fourier (FTIR). Componenta principală este un interferometru Michelson. Una dintre oglinzile interferometrului se mișcă și astfel se modifică figura de interferență obținută în planul detectorului. Figura de interferență este foarte complicată pentru că prin interferometru trec simultan toate radiațiile IR emise de sursă și nu doar o radiație monocromatică. În plus ele nu au aceeași intensitate pentru că unele sunt absorbite de probă. Spectrul de absorbție funcție de numărul de undă (cm^{-1}) se obține prin transformarea Fourier a interferogramei, care este o funcție de mișcarea oglinzii (cm). În acest tip de aparat spectrul de referință este înregistrat separat de spectrul probei, memorat de calculator și scăzut ulterior din spectrul probei.

Imaginea unui spectrometru de absorbție FTIR



Spectroscopia de infraroșu apropiat (NIR) constă în măsurarea spectrului de absorbție al unei probe în domeniul $800 - 2.5 \mu\text{m}$ ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Energia radiației din acest domeniu este suficientă pentru a excita armonice înalte și alte combinații ale vibrațiilor moleculare situate la energii mari. Spectroscopia NIR este folosită tipic pentru măsurători cantitative ale grupărilor funcționale, în special O-H, N-H și C=O. Limitele de detecție sunt de obicei 0,1% și tehnica este foarte mult folosită în caracterizarea produselor farmaceutice, agricole, polimerilor și pentru analizele clinice.

Ca aparatură pentru spectroscopia NIR se folosesc spectrometre UV-Viz cu domeniul de lucru extins până la $2,5 \mu\text{m}$. Sursa de radiație este lampa cu filament de wolfram și halogen care există deja în aparat, dar ca detector se folosește de obicei un detector cu PbS. Cuvele pot fi de sticlă sau cuarț, iar solvenții folosiți sunt CCl_4 și CS_2 . Este o tehnică folosită curent la monitorizarea on-line a proceselor de producție.

Aparatul existent în laboratorul nostru este un **Specord 71 IR** cu domeniul spectral $4500 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Sursa este de tip Nernst (1), elementul dispersiv este o prismă (16) de NaCl, iar detectorul (22) este de tip termoelectric. Monocromatorul de tip Czerny-Turner (14-19) are prisma montată în sistem Littrow, care permite o dublă dispersie. Schema optică a acestui aparat este prezentată în figura 2.

De la sursă sistemul optic (oglinzile 2, 3 și 9, 10) formează două fascicule:

- fascicolul care trece prin referință (5), a cărei intensitate este reglată de "pieptenele" (în engleză "comb") 4,
- fascicolul care trece prin probă (11).

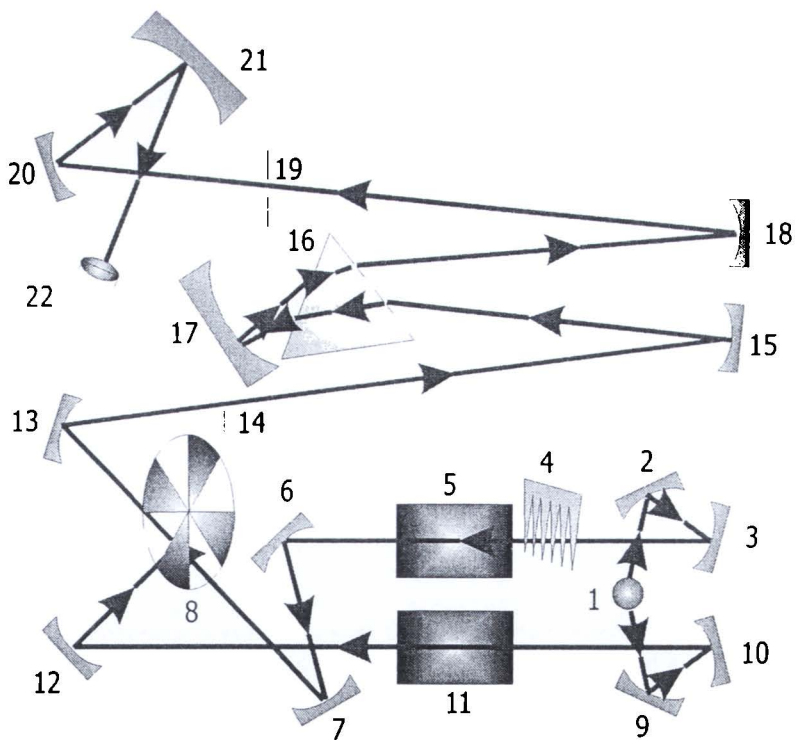


Fig. 2

Pieptenele atenuează fascicolul referință până când devine egal cu fascicolul probă. Deplasarea mecanică a pieptenului produce deplasarea acului înregistratorului, cu care este cuplat, înscriind direct spectrul.

Cele două fascicole vor urma același drum datorită chopperului cu oglindă (8). Frecvența chopperului este mică (12,5 Hz) din cauza vitezei mici de răspuns a detectorului. Tot chopperul este cel care dă semnalul de comutare pentru demodulator. Acesta nu face doar redresarea semnalului alternativ cu frecvența de 12,5 Hz ci și comutarea între cele două semnale.

Partea experimentală

1. Prima sarcină experimentală este **verificarea spectrofotometrului**. Aceasta se face măsurând spectrul de absorbție al unei foite de polistiren. Polistirenul are benzi multe și destul de înguste, astfel încât este recunoscut ca un material foarte bun pentru verificarea spectrofometrelor de IR. Benzi ale **polistirenului** folosite pentru etalonare în domeniul $650-3500\text{ cm}^{-1}$ sunt date în tabelul alăturat.

Alte substanțe folosite curent pentru etalonarea aparatelor sunt:

- inden, mai precis un amestec de 98% inden + 0,8% camfor + 0,8% ciclohexanonă,
- triclorbenzen, care are benzi până la 4700 cm^{-1} .

2. În partea a doua se vor **înregistra spectrele** câtorva substanțe organice foarte bine studiate: **benzenul și toluenul**. Pentru aceasta se vor folosi substanțe fără urme de apă. Deși benzenul și apa nu sunt miscibile, benzenul de puritate p.a. (pro analisi)

are urme de apă. Substanțele de măsurat sunt introduse în cuve cu ferestre de NaCl cu ajutorul unei seringi, având grijă să nu rămână bule de aer în interior. Cuvele speciale de IR cu ferestre groase de NaCl trebuie manevrate cu foarte multă grijă fiind higroscopice. Se vor folosi mănuși și nu se va sufla spre ele. La sfârșitul lucrului substanțele sunt scoase tot cu ajutorul seringii. În calea fascicolului de referință se va

Grosimea stratului (mm)	Poziția benzii (cm^{-1})
0,007	698,9
0,07	906,7
0,07	1028,0
0,07	1069,1
0,07	1154,3
0,07	1181,4
0,03	1494,9
0,007	1601,4
0,07	1801,6
0,07	1871,0
0,07	1944,0
0,07	2850,7
0,007	2924,0
0,007	3027,1

pune o cuvă identică, dar goală.

3. Așa cum am amintit spectrul IR este determinat de structura moleculelor care constituie substanța respectivă. De aceea spectrele IR sunt utilizate pentru identificarea substanțelor. Într-un laborator bine organizat aceasta se face rapid prin compararea spectrului obținut cu o serie de spectre etalon existente în baza de spectre a calculatorului cu care este dotat aparatul. Numărul și calitatea spectrelor din biblioteca de spectre determină prețul acesteia, care în general este foarte ridicat. Dacă utilizatorul nu cumpără și o bibliotecă de spectre, atunci va trebui să-și facă singur una, oricât de rudimentară ar fi ea, dar folosind numai substanțe foarte pure. În IR o impuritate, chiar în concentrație foarte mică, poate fi activă optic și să introducă benzi noi în spectrul substanței studiate. Este ceea ce se întâmplă în această lucrare de laborator, pentru realizarea căreia se folosesc substanțe destul de pure, dar nu suficient pentru scopul urmărit. Calitatea rezultatelor, și deci șansa de acreditare a unui laborator, depinde de calitatea acestei baze de date.

Hidrocarburile aromatice prezintă absorbții caracteristice în regiunea 3000 - 3100 cm^{-1} (vibrațiile de valență ale legăturii C-H), 650 - 900 cm^{-1} (vibrațiile de deformare C-H), 1450 - 1650 cm^{-1} (vibrațiile de valență ale legăturii C-C). Deși absorbțiile din hidrocarburile aromatice se suprapun cu absorbțiile alchenelor, identificarea inelului aromatic nu prezintă dificultăți, dacă se ține seamă de poziția și intensitatea benzilor în regiunile menționate

În Tabelul 1 sunt prezentate datele din Herzberg, care pot fi folosite pentru identificarea benzenului în diferite amestecuri.

$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Notațiile Herzberg	Simetria	Intensitatea
671	ν_4^{HL}	A_{2u}	Puternică
793	$\nu_{17} + \nu_{20}$	A_{2u}	F. slabă
962	-	-	F. slabă
1037	ν_{14}^{Hf}	E_{1u}	Puternică
1143	$\nu_7 - \nu_{20}$	E_{1u}	F. slabă
1240	$\nu_{11} + \nu_{20}$	E_{1u}	F. slabă
1485	ν_{13}^{CC}	E_{1u}	Puternică
(1529)	$\nu_4 + \nu_{11}$	E_{1u}	-

1617	$\nu_{14} + \nu_{18}$	E_{1u}	Slabă
(1669)	$\nu_2 + \nu_4$	A_{2u}	-
1807	$\nu_{18} + \nu_{19}$	A_{2u}	Medie
1906	$\nu_{11} + \nu_{14}$	A_{2u}	F. slabă
1964	$\nu_{11} + \nu_{19}$	E_{1u}	Medie
2288	$\nu_{10} + \nu_{17}$	E_{1u}	Slabă
2856	$\nu_9 + \nu_{17}$	E_{1u}	F. slabă
3045	$\nu_{13} + \nu_{16}$	E_{1u}	Puternică
3073	$\nu_2 + \nu_{16} + \nu_{18}$	E_{1u}	Slabă
3095	ν_{12}^{CH}	E_{1u}	Puternică

4. Interpretarea spectrului IR al benzenului prin teoria grupurilor

Măsurătorile în IR pe probă în stare lichidă sau în stare de vapori vor evidenția o serie de benzi cu intensități diferite. Ne vom ocupa mai ales de cele mai intense, situate la 671 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 3045 cm^{-1} și 3099 cm^{-1} (ultimele incomplet rezolvate), sau mai simplu, din ultimele două o luăm doar pe cea de la 3099 cm^{-1} . În afară de acestea, apar și alte benzi, de intensități mai mici, mai ales în proba lichidă.

Spectrele I.R. măsurate pot fi interpretate mai ușor dacă se vor compara cu cele ale moleculei C_6D_6 , din Herzberg [15]. Ne vom servi în efectuarea analizei spectrelor și de intensitățile relative ale componentelor, înscrise în tabelele 122 și 123 din aceeași lucrare.

Modelul moleculei de benzen are forma unui hexagon, cu atomii de carbon situați în vârfurile lui. În teoria grupurilor se spune că simetria ei este D_{6h} . Stările electronice provin din cele ale atomilor de carbon și anume din stările p_z ale acestora. Orbitalii p_z sunt orientați perpendicular pe planul moleculei. Deoarece orbitalii p sunt antisimetrice funcțiile de undă ale stărilor electronice moleculare vor fi toate antisimetrice. Aceasta se întâmplă pentru că molecula de benzen, având centru de inversie, nu amestecă stările de parități diferite.

Ne interesează tranzițiile de dipol electric care sunt cele mai intense. Momentul de dipol electric este tot antisimetric, așa încât **orice integrală de tranziție** de tipul:

$$\pi = \int \Psi_f \hat{P} \Psi_i d\tau \quad (1)$$

va fi nulă, integrandul comportându-se antisimetric. (Ψ_f și Ψ_i fiind f.d.u. ale stărilor finală și inițială.) Rezultă că nici o tranziție de acest tip nu este permisă când este vorba de momentul de dipol electric P (care produce, în toate cazurile, benzile de absorbție cele mai intense).

Experimental se constată că benzenul are benzi de absorbție (în ultraviolet și în infraroșu) și deci regula de selecție amintită nu este riguros valabilă.

Asemenea relaxări se produc din cauza cuplajului vibronic. Prin urmare, pentru a explica spectrul electronic al moleculei de benzen, este nevoie să cunoaștem modurile normale de vibrație ale moleculei de benzen și simetriile stărilor electronice. Spectrul I.R. și Raman vor fi explicate tot prin intermediul vibrațiilor moleculare.

Să începem cu stările electronice. Când am calculat stările unielectronice ale moleculei de benzen am văzut că cei șase orbitali atomici p_z , produc patru stări moleculare având simetriile: a_{2u} , b_{2g} , e_{1g} și e_{2u} [16, pag.185, fig.100]. Două dintre aceste stări sunt de legătură, a_{2u} și e_{1g} și ocupate cu 2 respectiv 4 electroni. Celelalte două stări, de antilegătură, sunt neocupate. Din cele două ocupate trebuie să construim stările multielectronice moleculare. Acest lucru se poate face pe două căi: luând produsul $(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ pentru starea fundamentală și $(a_{2u})^2(e_{1g})^3e_{2u}$ la stările excitate ale moleculei, sau considerând formalismul atomului unificat, care e mai simplu, dar se aplică numai stării fundamentale. În acest din urmă caz considerăm că cei șase orbitali p_z , ocupați fiecare cu câte un electron, sunt de fapt cei șase orbitali p ai unui atom (inclusiv spinul). Astfel, molecula de benzen este echivalentă, în starea ei fundamentală, cu un atom liber având ultima pătură, de tip p , complet ocupată cu electroni, cum este atomul de neon, adică un atom cu configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6$. Evident că starea fundamentală a acestui atom trebuie să fie 1S_g deoarece toate momentele (orbitale și de spin) sunt compensate ($L = 0$, $S = 0$). Tabela de corelare [16] ne spune că în simetria D_{6h} , căreia îi aparține molecula de benzen, o stare 1S_g se transformă în $^1A_{1g}$, adică ea este o bază pentru reprezentarea total simetrică a grupului. Deci, starea electronică fundamentală, multielectronică, a moleculei de benzen are simetria $^1A_{1g}$. Pentru ca (1) să poată avea loc, trebuie să ne convingem că tranziția $e_{1g} \rightarrow e_{2u}$, în schema unielectronică, este posibilă prin mecanismul schimbării dipolului electric molecular, care este cel mai eficient. Astfel, trebuie să luăm în considerare produsele:

$$e_{1g} a_{2u} e_{2u} = e_{1g} e_{2u} = b_{1u} + b_{2u} + e_{1u}$$

$$e_{1g} e_{1u} e_{2u} = e_{1g}(b_{1g} + b_{2g} + e_{1g}) = e_{2g} \dots a_{1g}$$

în care termenii mijlocii sunt reprezentările generate de componentele dipolului electric, a_{2u} pentru z și e_{1u} pentru x, y . Se vede imediat că a doua relație asigură tranziția, deoarece produsul conține reprezentarea total simetrică a_{1g} .

Există și alte scheme de excitare în diagrame unielectronice, ca de pildă tranziția $e_{1g} \rightarrow b_{2g}$. Dacă facem produsele corespunzătoare pentru a găsi momentul tranziției vedem că aceasta nu poate avea loc. Alte combinații, cum sunt $a_{2u} \rightarrow e_{2u}$ sau $a_{2u} \rightarrow b_{2g}$ sunt de asemenea nerealizabile, prima din cauza parității, a doua din cauza energiei implicate, care este foarte mare și iese din domeniul optic.

Prin urmare vom considera numai tranziția $e_{1g} \rightarrow e_{2u}$ (1) și vom construi schema multielectronică din această configurație, exclusiv. Pentru a afla acum simetriile stărilor multielectronice excitate, va trebui să efectuăm produsul reprezentărilor unielectronice, scris mai înainte și vom găsi:

$$(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 e_{2u} = e_{1g}^3 e_{2u} = 3B_{1u} + 3B_{2u} + 5E_{1u} \quad (2)$$

Vom avea deci trei stări multielectronice, cu simetriile găsite mai sus. Dacă luăm însă în considerare și spinul, atunci, fiecare dintre termenii spectrali (2) vor putea fi atât singleți cât și tripleți, având în vedere că cei doi electroni sunt pe stări diferite:

$${}^1B_{1u}, {}^3B_{1u}, {}^1B_{2u}, {}^3B_{2u}, {}^1E_{1u}, {}^3E_{1u}$$

Amintindu-ne că starea fundamentală are simetria ${}^1A_{1g}$, să vedem dacă pot exista tranziții electronice de dipol electric (prin absorbție optică), într-o astfel de moleculă. În simetria \underline{D}_{6h} , coordonatele spațiale, proporționale cu dipolul electric, sunt baze ale reprezentărilor: A_{2u} , coordonata z și E_{1u} , coordonatele x și y , ca înainte. Astfel vom avea de calculat reprezentările integranzilor momentelor de tranziție scrise cu părțile spațiale ale f.d.u. pentru cele două cazuri (direcția z și planul xy):

$$\begin{array}{llll} z & \rightarrow & A_{1g}A_{2u}B_{1u} & = & B_{2g} \\ x,y & \rightarrow & A_{1g}E_{1u}B_{1u} & = & E_{2g} \\ z & \rightarrow & A_{1g}A_{2u}E_{1u} & = & E_{1g} \\ x,y & \rightarrow & A_{1g}E_{1u}E_{1u} & = & A_{1g}+A_{2g}+E_{2g} \\ z & \rightarrow & A_{1g}A_{2u}B_{2u} & = & B_{1g} \\ x,y & \rightarrow & A_{1g}E_{1u}B_{2u} & = & E_{2g} \end{array}$$

Prima observație este aceea că rezultatele tuturor produselor sunt pare ("gerade"), ceea ce înseamnă că numai moduri normale "gerade" pot relaxa regula spațială de selecție. A doua, că o singură tranziție este parțial permisă din punctul de vedere al simetriei spațiale a stărilor electronice: $A_{1g}E_{1u}E_{1u}$, în care este cuprinsă reprezentarea total simetrică. Calculând energia acestor stări cu spin constatăm că ordinea este cea dată în figura 3 [7], în care au fost trecute și componentele dipolului electric. Deci există o singură tranziție (1780 Å) permisă spațial și de spin. Totuși noi observăm și alte două benzi la 2020 Å și 2580 Å. Mecanismul relaxării spațiale

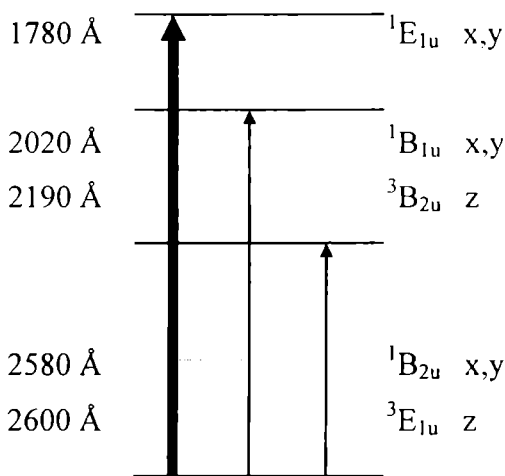


Fig. 3.

constă în vibrațiile moleculare. Acestea reprezentate prin modurile normale de vibrație, figura 4, vor interfera cu produsele (3) și vor induce relaxări.

Modurile normale ale grupului D_{6h} sunt :

$$2A_{1g} \quad A_{2g} \quad 2B_{2g} \quad 4E_{2g} \quad E_{1g} \quad A_{2u} \quad 2B_{1u} \quad 2B_{2u} \quad 2E_{2u} \quad 3E_{1u}$$

Examinând modurile normale de vibrație vedem că relaxarea se produce de către modurile B_{2g} și E_{2g} (atât după z cât și după x,y), producându-se banda de la 2020 Å, și numai E_{2g} (după x,y) pentru 2580 Å.

Benzile de la 3390 Å, 2600 Å și 2190 Å sunt interzise spațial și de spin și nu există nici un mecanism care să înlăture această interdicție.

Să trecem acum la spectrul I.R. al moleculei de benzen. Pentru a corela benzile observate cu tranziții de dipol electric, trebuie să vedem care tranziții sunt imaginabile în general. Dacă toate m.n.v. sunt în starea fundamentală atunci simetria va fi A_{1g} . De aici pot avea loc tranziții către oricare dintre stările excitate ale m.n.v.. Pentru aceasta integranzii trebuie să fie baze pentru reprezentarea total simetrică. Deoarece fundamentala generează pe A_{1g} , totul depinde de ceilalți doi factori: momentul de dipol electric și starea finală. Rezultă că pentru a avea benzi în I.R. este necesar ca reprezentările m.n.v. să fie identice cu cele ale momentului de dipol electric. Dipolul electric generează reprezentările A_{2u} și E_{1u} . Din lista reprezentărilor m.n.v. se vede că avem un singur mod din prima categorie și trei din a doua. Rezultă că pot exista cel

mult patru benzi. Noi am observat cinci. Deci, trebuie să existe și altă explicație. Cea mai plauzibilă este rezonanța, fenomen prin care energia de excitare a unui mod coincide (este aproape egală) cu aceea a altui mod.

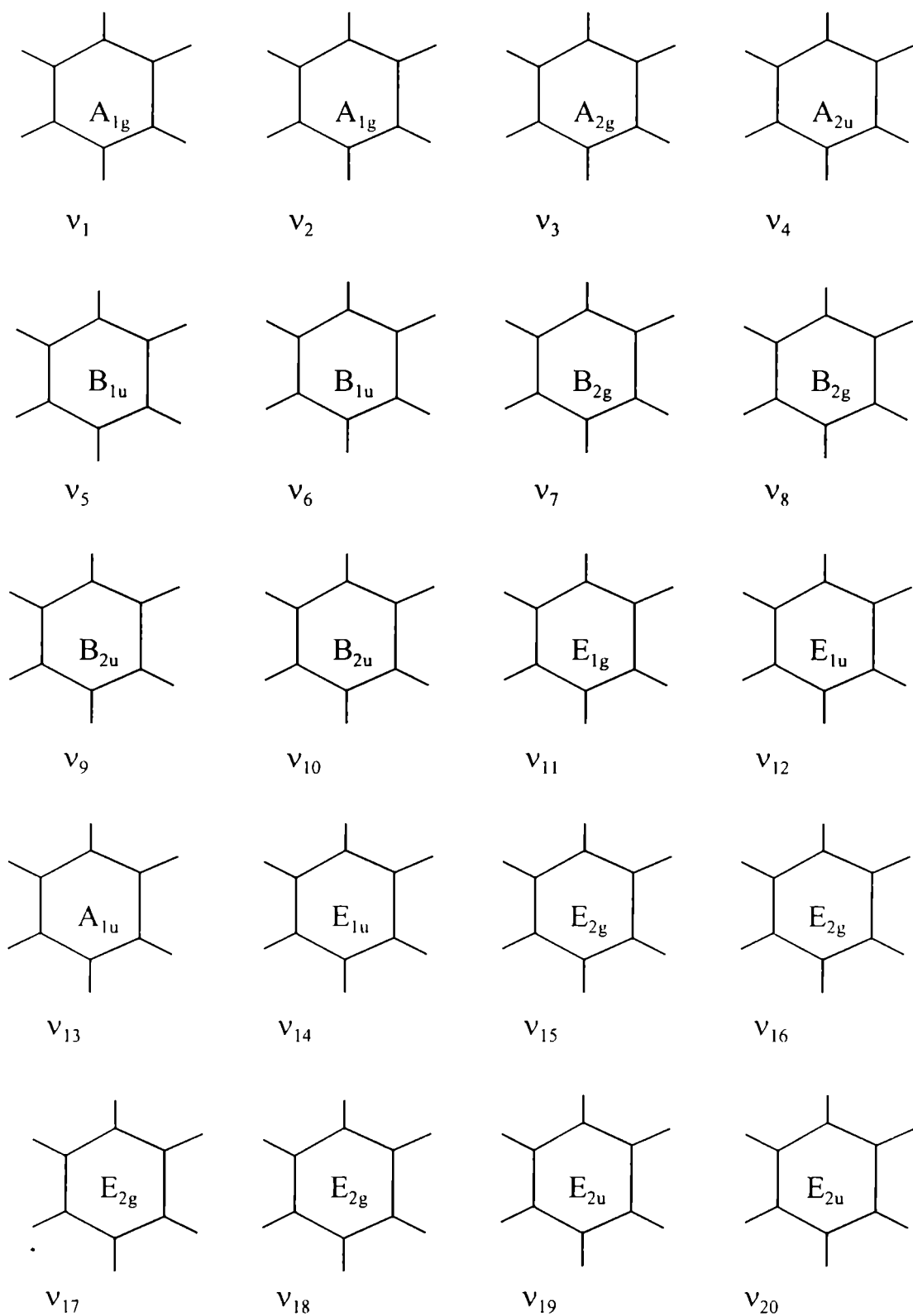


Fig. 4.

Din tabela 123 din [15] se vede că e vorba de ν_{12} pe de o parte și $\nu_{13} + \nu_{14}$ pe de alta. Ele au aceeași simetrie, E_{1u} . Dintre benzile măsurate, numai dubletul 3045-3099 cm^{-1} poate fi interpretat ca implicând o rezonanță, din cauză că acele componentele sunt mai apropiate și mai slabe (probabilitatea de tranziție simultană este mai mică decât aceea a unei tranziții independente). Ne-au rămas tranzițiile către A_{2u} și $2E_{1u}$. Din tabela lui Herzberg pentru C_6H_6 și C_6D_6 , rezultă că banda cea mai puțin sensibilă la schimbarea lui H cu D este cea situată la 1485 cm^{-1} (1333 cm^{-1}). Din figura conținând m.n.v. rezultă că această bandă trebuie să fie datorată lui ν_{13} , care are simetria E_{1u} , aceasta neimplicând mișcări ale atomilor de H respectiv D. Ne-au rămas două benzi și două moduri: 671 cm^{-1} și 1037 cm^{-1} respectiv ν_4 și ν_{14} , cu simetriile A_{2u} și E_{1u} . Nici una dintre ele nu cuprinde variații C-C, ci numai C-H (C-D) așa încât nu se poate spune care-i care. Totuși examinând tabela 123 [15] vedem, din combinațiile în care intră ν_4 și ν_{14} , că ν_4 are frecvența mai mică. Se mai pot face rapoarte de intensitate între componente, care le pot departaja.

5. SPECTRUL RAMAN AL MOLECULEI DE TETRACLORURĂ DE CARBON

5.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Când un fascicul de lumină trece printr-o substanță o parte din lumina ce pătrunde în substanță este împrăștiată în toate direcțiile. Acestui fenomen i se spune în general difuzie sau împrăștiere a luminii. Dacă lumina incidentă este o radiație monocromatică de o anumită lungime de undă, în spectrul luminii difuzate apar pe lângă linia spectrală corespunzătoare radiației incidente (radiație împrăștiată prin efect Rayleigh) și linii spectrale de alte lungimi de undă, mai mari sau mai mici față de lungimea de undă a radiației incidente (excitatoarea). Acest fenomen a fost observat prima dată de fizicianul indian Raman (1928) și se numește fenomen Raman. Radiațiile cu lungimi de undă mai mari (frecvențe mai mici) decât ale excitatoarei se numesc linii Stokes (mai intense), iar cele de lungimi de undă mai mici (frecvențe mai mari) decât ale excitatoarei se numesc linii anti-Stokes (în general mult mai slabe). Din punctul de vedere al intensității trebuie spus ca atât liniile Stokes cât și liniile anti-Stokes sunt mult mai slabe decât radiația Rayleigh împrăștiată cu aceeași lungime de undă ca radiația incidentă. Componentele Raman Stokes și anti-Stokes sunt simetrice față de excitatoare în scara numerelor de undă. Diferența dintre numerele de undă ale liniilor Raman și ale radiației excitatoare nu depinde de lungimea de undă a excitatoarei, dar depinde de natura substanței difuzante, mai precis de structura moleculară a acesteia.

a. Teoria clasică a fenomenului Raman. Un atom sau o moleculă constituie fiecare un sistem care conține sarcini electrice compensate. Dacă un astfel de sistem se introduce într-un câmp electric de intensitate \vec{E} , sub acțiunea acestui câmp, centrul sarcinilor electrice negative se deplasează față de cel al sarcinilor pozitive – în sistemul atomic se induce astfel un dipol electric. Momentul \vec{p} al acestui dipol electric este proporțional cu intensitatea \vec{E} a câmpului electric, adică

$$|\vec{p}| = \alpha |\vec{E}| \quad (1)$$

în care polarizabilitatea α depinde de natura moleculei. Mărimea momentului dipolului indus depinde de orientarea sistemului față de direcția vectorului \vec{E} . În general, direcțiile celor doi vectori \vec{p} și \vec{E} nu coincid decât în cazul când \vec{E} este paralel cu axele de simetrie ale sistemului.

Când o moleculă este iluminată cu lumină monocromatică de frecvență ν , molecula se află într-un câmp electric periodic de intensitate $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu t$. Acest câmp electric induce în moleculă un dipol electric al cărui moment variază cu frecvența ν și care face ca molecula să emită o radiație de aceeași frecvență - radiație Rayleigh.

Când atomii moleculei vibrează, distanța internucleară variază cu frecvența ν_v , ca urmare și polarizabilitatea variază cu aceeași frecvență, conform relației:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin 2\pi\nu_v t \quad (2)$$

în care α_0 este polarizabilitatea în poziția de echilibru a atomilor, iar α_1 amplitudinea variației polarizabilității în timpul vibrației. Înlocuind această valoare a lui α în (1) se obține:

$$\vec{p}_\nu = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu t + \alpha_1 \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu t \sin 2\pi\nu_v t \quad (3)$$

sau

$$\vec{p}_\nu = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_v)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_v)t]. \quad (4)$$

Această relație arată că momentul dipolului indus variază atât cu frecvența ν a radiației incidente, cât și cu frecvențele $(\nu - \nu_v)$ și $(\nu + \nu_v)$; ca urmare, în spectrul difuzat trebuie să apară, de o parte și de alta a liniei ν nedeplasate, câte o linie spectrală la distanțe spectrale egale cu frecvența ν_v a vibratorului armonic. Întrucât $\alpha_1 \ll \alpha_0$, intensitățile liniilor deplasate sunt mult mai slabe decât ale celei nedeplasate.

Polarizabilitatea depinde însă și de orientarea moleculei în câmpul electric, așa că datorită rotației moleculei polarizabilitatea variază periodic conform relației:

$$\alpha' = \alpha'_0 + \alpha'_1 \sin 2\pi 2\nu_r t \quad (5)$$

în care α'_0 este polarizabilitatea medie, iar α'_1 amplitudinea variației polarizabilității la rotație. Deoarece polarizabilitatea este aceeași pentru amândouă sensurile vectorului \vec{E} , ea variază periodic cu o frecvență $2\nu_r$, dacă ν_r este frecvența de rotație a moleculei.

Substituind în (1) și facând aceleași transformări trigonometrice ca și în cazul precedent, se obține:

$$\bar{p}_r = \alpha'_0 \bar{E}_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \alpha'_1 \bar{E}_0 [\cos 2\pi(\nu - 2\nu_r)t - \cos 2\pi(\nu + 2\nu_r)t] \quad (6)$$

Această relație arată că momentul dipolului indus variază atât cu frecvența ν a radiației incidente, cât și cu frecvențele $(\nu - 2\nu_r)$ și $(\nu + 2\nu_r)$; ca urmare, trebuie să apară un spectru Raman de rotație. Deoarece, conform mecanicii clasice, ν_r poate avea orice valoare, ar trebui să apară un spectru Raman continuu de fiecare parte a liniei nedeplasate, fapt care nu este însă confirmat de experiență [18].

b. Teoria cuantică a fenomenului Raman. Fenomenul Raman se poate explica ușor pe baza teoriei corpusculare a luminii. La întâlnirea unui foton de energie

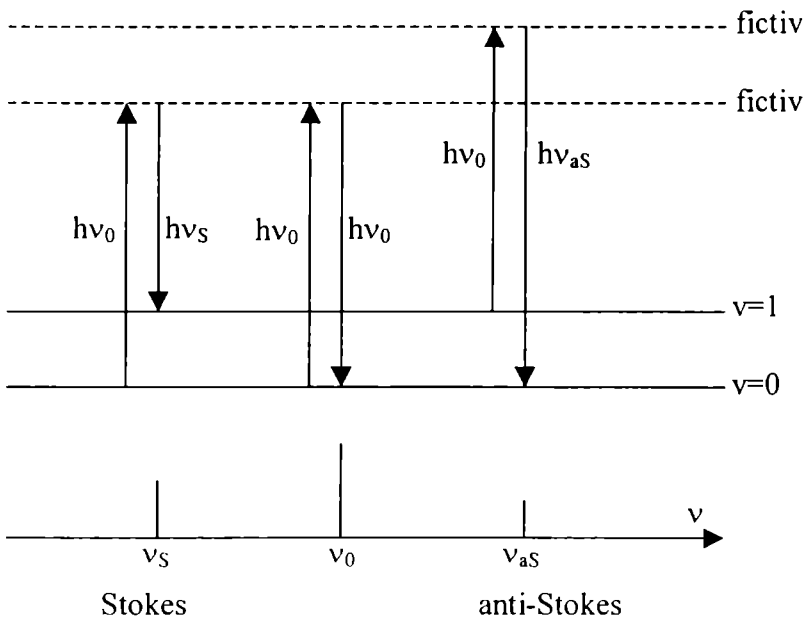


Fig. 1

$h\nu_0$ cu o moleculă poate avea loc fie o ciocnire elastică, fie una neelastică. În primul caz, după ciocnire, fotonul își poate schimba direcția, dar are aceeași energie, deci în spectru va apărea frecvența ν_0 care caracterizează tocmai radiația incidentă și suntem în cazul difuziei clasice Rayleigh. În cazul ciocnirii neelastice, fotonul poate fie să cedeze o parte din energia sa moleculei, fie să ia energie de la moleculă. Dar conform teoriei cuantice, variația energiei moleculei este strict cuantificată, prin urmare spectrul radiației difuzate în urma unei astfel de ciocniri va fi unul discret, nu unul continuu (fotonul nu poate ceda sau primi orice cantitate de energie, ci numai o cantitate corespunzătoare tranziției moleculei de pe o stare energetică pe alta). Să

intrăm în intimitatea acestui fenomen și să considerăm nivelele de vibrație reale ale moleculei și un nivel superior fictiv, tratând difuzia ca pe o pseudo-absorbție [17]. Astfel dacă înainte de ciocnire molecula se afla pe nivelul fundamental cu $v=0$ și în urma ciocnirii rămâne pe același nivel ne aflăm în cazul ciocnirii elastice, deci al difuziei Rayleigh, iar fotonul rămâne cu energia sa inițială $h\nu_0$. Dacă însă în urma ciocnirii (neelastice de această dată) molecula trece pe un nivel superior de energie ($v=1$), fotonul difuzat va avea energie (deci și frecvență) mai mică decât cel incident. Astfel se explică existența liniilor Raman de frecvențe mai mici, liniile Stokes. În figura 1 se arată intuitiv un astfel de proces în doi pași: absorbția luminii pe un nivel superior fictiv și apoi reemisia acesteia cu energie mai mică (Stokes), egală (Rayleigh) sau mai mare (anti-Stokes). Trebuie subliniat că un astfel de proces nu are loc în realitate. Cuanta $h\nu_0$ nu este absorbită de către moleculă. Spectrele de difuzie Raman se obțin, de obicei, pentru substanțe care posedă stări de energie în infraroșu, iluminându-le cu o radiație vizibilă. Prin urmare, tranzițiile către nivelele electronice superioare (fictive) arătate în figura 1, nu înseamnă absorbția luminii, ci numai excitarea moleculei pe o anumită stare de vibrație (în infraroșu) și difuzarea restului cuantei incidente. Difuzia luminii nu constă în două acte succesive, absorbția și emisia, ci constă într-un singur act ce se produce instantaneu. În acest sens remarcăm că orice excitatoare, de orice lungime de undă, produce același efect Raman (cu condiția ca energia cuantelor să fie mai mare decât diferența între două nivele de vibrație sau de rotație ale moleculei), deci nu este vorba de implicarea radiației reemise într-un proces de excitare ca la absorbție. Totuși, un astfel de proces ca cel arătat în figura 1, este foarte util în înțelegerea lucrurilor. Astfel, bilanțul energetic într-un asemenea proces ca cel descris pentru componentele Stokes se scrie:

$$h\nu_0 = h\nu_s + \Delta E \quad (7)$$

unde ΔE este diferența de energie dintre cele două stări ale moleculei (în acest caz stările cu $v=0$, respectiv $v=1$). De aici frecvența componentei Stokes:

$$\nu_s = \nu_0 - \frac{\Delta E}{h} \quad (8)$$

este cum se vede mai mică decât frecvența excitatoarei.

În al treilea caz, al liniilor anti-Stokes, molecula se găsește deja pe o stare excitată și, în urma ciocnirii, fotonul preia de la moleculă această energie, cuanta difuzată având o energie mai mare decât cea incidentă:

$$h\nu_0 + \Delta E = h\nu_{aS} \quad (9)$$

iar frecvența componentei anti-Stokes:

$$\nu_{aS} = \nu_0 + \frac{\Delta E}{h} \quad (10)$$

este mai mare decât frecvența radiației incidente. Din aceste relații se vede și așezarea simetrică în spectru față de excitatoare a liniilor Stokes și anti-Stokes.

În ceea ce privește intensitatea liniilor anti-Stokes (mult mai mică decât a liniilor Stokes), teoria cuantică explică destul de ușor acest lucru. Intensitatea liniilor anti-Stokes este legată de popularea stărilor excitate ale moleculelor, care la temperatura camerei, este destul de mică, fiind guvernată de distribuția Boltzmann

$e^{-\frac{E}{kT}}$, astfel încât marea majoritate a moleculelor se află pe starea fundamentală.

c. Spectrul Raman la molecula biatomică. Apariția spectrului Raman este condiționată de variația polarizabilității, fiind independentă de prezența momentului de dipol permanent. Din studiul elementelor de matrice ale polarizabilității rezultă atât acest lucru cât și regula de selecție pentru numărul cuantic de vibrație v , care pentru oscilatorul armonic este aceeași ca în cazul spectrului infraroșu:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (11)$$

ceea ce arată că sunt posibile tranziții numai între nivele de energie adiacente [18].

Pentru rotator regula de selecție pentru numărul cuantic de rotație j este alta decât în infraroșu și anume:

$$\Delta j = 0, \pm 2 \quad (12)$$

Când vorbim de aceleași (sau alte) reguli de selecție ca în infraroșu avem în vedere tranzițiile pe care le poate face molecula și nu obținerea de aici a frecvențelor radiațiilor emergente din probă. Astfel în cazul infraroșu din diferența de energie a nivelelor moleculei (conform regulii de selecție) se obțin frecvențele radiației emise. Aplicând regula de selecție în cazul spectrului Raman vom obține diferența de energie între cuanta excitatoare și liniile Raman (Stokes sau anti-Stokes). Diferența $\Delta\nu$ dintre frecvența uneia dintre liniile din spectrul Raman al unei substanțe și dintre frecvența liniei excitatoare se numește frecvență Raman și depinde de structura moleculei substanței împrăștiătoare și de natura atomilor care alcătuiesc acea moleculă. Astfel în cazul oscilatorului armonic, ținând cont de regula de selecție de mai sus deplasarea liniei Raman de vibrație va fi:

$$|\Delta\tilde{\nu}| = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}_v \quad (13)$$

unde ν_v este frecvența proprie de vibrație a moleculei biatomice. Relația de mai sus arată că deplasarea liniei Raman este egală cu frecvența benzii infraroșii a oscilatorului armonic. Depinzând numai de polarizabilitate, spectrul Raman de vibrație apare atât la moleculele biatomice polare cât și la cele nepolare, deci și la acelea care nu au spectru infraroșu.

d. Spectrul Raman la molecule poliatomice. Deși procedeele de calcul și consecințele sub aspect cantitativ ale proceselor ce au loc în cazul efectului Raman în molecule poliatomice diferă de cele pentru molecule biatomice, tratarea calitativă a problemei se face în același mod.

Pentru o moleculă poliatomică cu N nuclee numărul modurilor normale de vibrație este de $3N-6$ dacă molecula este neliniară și de $3N-5$ dacă molecula este liniară. Orice mișcare vibratorie reală, oricât de complicată ar fi, se poate reprezenta ca o suprapunere de vibrații normale. Simetria modurilor normale de vibrație corespunde reprezentărilor ireductibile ale grupului punctual din care face parte molecula. Pentru a afla câte moduri normale de vibrație aparțin fiecărei reprezentări ireductibile ale grupului molecular trebuie doar să aflăm reprezentarea reductibilă (doar caracterele ei) care este generată prin aplicarea operațiilor grupului (de fapt o singură operație pentru fiecare clasă) setului de vectori cartezieni de deplasare situați în fiecare atom al moleculei. Acest proces de aflare a caracterelor acestei reprezentări reductibile este mult simplificat prin recunoașterea faptului ca vectorii deplasări de la un atom la altul în urma aplicării unei operații de simetrie nu contribuie la caracterul reprezentării, deoarece nu dau elemente diagonale nenule. După aflarea caracterelor reprezentării reductibile aceasta se descompune în reprezentări ireductibile din care în final eliminăm translațiile și rotațiile prin consultarea tabelii de caractere a grupului căruia îi aparține molecula. Rezultatul final este o listă de reprezentări ireductibile ale grupului de simetrie al moleculei (suma dimensiunilor lor este egală cu numărul modurilor normale de vibrație), astfel că fiecărui mod normal de vibrație îi corespunde un anumit tip de simetrie. Putem astfel determina simetria modurilor normale de vibrație fără a cunoaște forma lor geometrică ceea ce-i suficient pentru abordarea problemelor de tranziție spectrală [16].

Vom aplica cele spuse mai sus pentru molecula de tetraclorură de carbon CCl_4 (fig.2) pe care o vom studia în această lucrare.

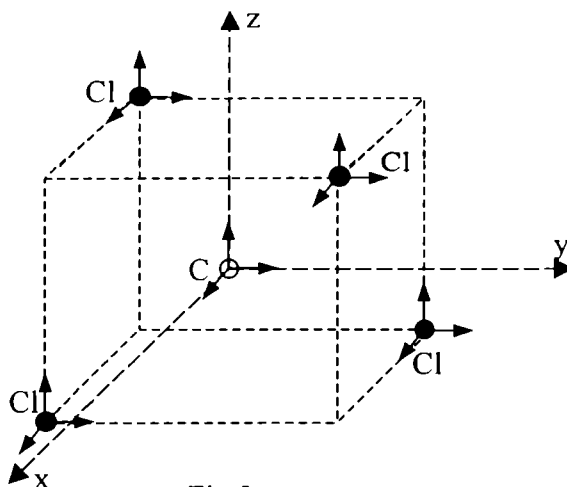


Fig.2

Molecula de CCl_4 aparține grupului \underline{T}_d pentru care avem tabela de caractere (tabela 1).

\underline{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\Sigma_d$	I	II
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Tabela 1

Prin aplicarea operațiilor de simetrie ale grupului vectorilor cartezieni atașați fiecărui atom (avem aici 15 vectori, deci reprezentarea generată de ei va avea dimensiunea 15) și evaluând caracterele matricilor de transformare (matrici 15×15) a acestor vectori sau, mai simplu, ținând cont de regula de mai sus privitoare la mutarea vectorilor de la un atom la altul în urma unei operații (operația se aplică numai vectorilor, atomii rămânând fiși) obținem următoarea reprezentare reductibilă:

\underline{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\Sigma_d$
Γ	15	0	-1	-1	3

Tabela 2

Această reprezentare se descompune în reprezentări ireductibile:

$$\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2 \quad (14)$$

Uitându-ne în partea dreaptă a tabelii de caractere putem ușor elimina translațiile (de simetrie T_2) și rotațiile (de simetrie T_1) ceea ce rămâne fiind vibrații adevărate:

$$\Gamma_{\text{vibr}} = A_1 + E + 2T_2 \quad (15)$$

Aflăm așadar că molecula de tetraclorură de carbon are o vibrație nedegenerată de simetrie A_1 (ν_1), una dublu degenerată de simetrie E (ν_2) și două triplu degenerate de simetrie T_2 (ν_3 și ν_4). De notat că vibrațiile degenerate au frecvențe egale (de exemplu modurile normale de vibrație ν_{2a} și ν_{2b} , care împreună formează o bază pentru reprezentarea E , au aceeași frecvență ν_2).

Nivelele de energie de vibrație pentru o moleculă poliatomică; considerând vibrațiile normale ale moleculei ca vibrații armonice, sunt date de o formulă de forma:

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = \sum_i \tilde{\nu}_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad (16)$$

unde ν_i este numărul cuantic de vibrație al modului normal i , $\tilde{\nu}_i$ este frecvența (în cm^{-1}) acestui mod normal de vibrație, iar d_i este gradul de degenerare ($d_i=1$ pentru vibrațiile nedegenerate, $d_i=2$ pentru cele dublu degenerate, ...). Depinzând de mai multe numere cuantice de vibrație (câte unul pentru fiecare mod normal de vibrație dacă nu e degenerat) nivelele de vibrație ale moleculei poliatomice sunt mult mai multe decât la molecula biatomică, diferitele serii de nivele de vibrație suprapunându-se, în consecință și tranzițiile între aceste nivele sunt mult mai complicate. Astfel avem atât în spectrul infraroșu cât și în spectrul Raman tranziții la care unul din numerele cuantice de vibrație variază cu o unitate sau mai mult (dacă se ia în considerare și influența anarmonicității) sau tranziții la care variază simultan câteva numere cuantice. Când fiecare $\nu_i=0$ molecula se află pe starea fundamentală de vibrație. De aici o tranziție către o stare pentru care doar un singur mod normal este excitat în starea cu $\nu_i=1$, toate celelalte moduri normale rămânând pe starea fundamentală ($\nu_j=0$ pentru $j \neq i$) se numește fundamentală în vibrația normală a i -a. Dacă un mod singur este dublu excitat ($\nu_i=2$) acea tranziție se numește prima armonică a fundamentalei, dacă este triplu excitat ($\nu_i=3$) se numește a doua armonică. Tranzițiile în care mai multe moduri sunt excitate simultan se numesc benzi de combinație (sau tonuri de combinație). Acestea sunt de două tipuri: unele care au numărul de undă egal cu suma numerelor de undă a două sau mai multe fundamentale

sau armonice, având ca stare inferioară a tranziției starea fundamentală de vibrație și care se numesc benzi de sumă, iar celelalte care rezultă din tranziții în care starea inițială de energie nu este starea fundamentală de vibrație și care se numesc benzi de diferență (tranziții calde) deoarece de multe ori numărul de undă al tranziției este de forma $\tilde{\nu}_k - \tilde{\nu}_i$ (evident trebuie ca $\tilde{\nu}_k > \tilde{\nu}_i$), dar exista și benzi de diferență de tipul $2\tilde{\nu}_k + \tilde{\nu}_j - \tilde{\nu}_i$ sau chiar $2\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_i$ ($v_i=1 \rightarrow v_i=2$; $v_j=0$ pentru $j \neq i$, în ambele stări). Există cazuri în care armonicele și benzile de combinație sunt interzise, după cum există cazuri când fundamentalele sunt interzise, iar armonicele și benzile de combinație ale acelorași vibrații sunt permise. Despre regulile de selecție vom vorbi în cele ce urmează.

Funcțiile de undă ale modurilor normale de vibrație sunt, în cazul vibrațiilor armonice, date de:

$$\Psi_{v_i} = N_i e^{-\frac{\alpha_i \xi_i^2}{2}} H_{v_i}(\sqrt{\alpha_i} \xi_i) \quad (17)$$

unde N_i este o constantă de normare, $\alpha_i = \frac{2\pi\mu v_i}{\hbar}$ cu v_i – frecvența modului al i-lea, μ – masa redusă a moleculei, ξ_i – coordonata normală de vibrație a aceluia mod, iar H_{v_i} este polinomul Hermite de ordinul v_i , v_i fiind numărul cuantic de vibrație al modului normal respectiv [15,16]. Primele polinoame Hermite sunt date de relațiile:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \end{aligned} \quad (18)$$

Funcția de undă vibrațională totală este dată de produsul funcțiilor de undă ale tuturor modurilor normale de vibrație.

Pentru a stabili regulile de selecție trebuie să evaluăm integrale de forma:

$$\int \Psi' \hat{P} \Psi d\tau \quad (19)$$

unde Ψ și Ψ' sunt funcțiile de undă ale stărilor inițială și finală ale moleculei, iar \hat{P} este un operator care în cazul spectrului infraroșu al moleculei poate fi înlocuit cu coordonatele carteziane x , y sau z , iar în cazul spectrului Raman cu una din funcțiile pătratice de coordonate, adică x^2 , y^2 , z^2 , xy , yz , xz , pe care le găsim în tabelele de caractere alături de reprezentările pe care le generează (eventual în combinații ca x^2-y^2). O astfel de integrală este diferită de zero, deci tranziția este permisă, dacă

produsul direct al reprezentărilor pentru care sunt baze cei trei membri ce formează integrandul este sau conține reprezentarea total simetrică (A_1 sau similară). Revenind la funcțiile de undă pentru stările de vibrație să observăm că funcția de undă a stării fundamentale ($v_i=0$ pentru toate modurile) este bază pentru reprezentarea total simetrică fiind un produs de polinoame Hermite de ordin 0 (deci egale cu 1) și un produs de exponențiale care sunt total simetrice din punctul de vedere al simetriei. Pentru prima stare excitată a unui mod normal de vibrație (v_i) funcția de undă este un produs de exponențiale (aceleași ca mai înainte care sunt total simetrice) și polinomul Hermite de ordinul 1 pentru modul normal al i -lea, care are simetria acestui mod normal de vibrație. Așadar pentru a stabili dacă o tranziție fundamentală este activă sau nu în infraroșu trebuie să efectuăm produsul dintre reprezentările pentru care sunt baze x , y sau z (și asta știm din tabela de caractere a grupului) și reprezentarea corespunzătoare modului normal implicat. Apoi vedem dacă reprezentarea rezultată este cea total simetrică sau în cazul în care este reductibilă dacă reprezentarea total simetrică se află printre componentele rezultate în urma descompunerii. Dacă însă ținem cont de regula conform căreia un produs de două reprezentări ireductibile este (sau conține) reprezentarea total simetrică dacă și numai dacă cele două reprezentări sunt identice, atunci lucrurile se simplifică și mai mult și putem spune că o tranziție fundamentală este activă în infraroșu dacă reprezentarea căreia îi este bază respectivul mod normal de vibrație este aceeași pentru care este bază una (cel puțin) dintre coordonatele carteziane. Pentru spectrul Raman vom avea în loc de coordonatele carteziane produsele de coordonate, cum am mai spus, care sunt componente ale tensorului polarizabilitate. În acest caz regula devine: o tranziție fundamentală este activă Raman dacă reprezentarea modului normal implicat este aceeași cu una pentru care este bază una din componentele tensorului polarizabilitate. Revenind la molecula de CCl_4 putem acum stabili foarte ușor regulile de selecție atât pentru spectrul infraroșu cât și pentru spectrul Raman cunoscând simetria modurilor normale de vibrație și privind tabelul de caractere al grupului \underline{T}_d . Se vede de aici că sunt active în infraroșu doar fundamentalele de simetrie T_2 , deci v_3 și v_4 . În spectrul Raman vor apărea deplasări Raman pentru toate fundamentalele deoarece produsele (și combinații) de coordonate sunt baze pentru A_1 , E și T_2 exact simetriile modurilor normale de vibrație.

5.2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Se va înregistra spectrul Raman la tetraclorura de carbon (CCl_4) lichidă. Pentru aceasta se folosește ca sursă de lumină un laser He-Ne cu $\lambda=6328 \text{ \AA}$ de cca 40mW. Radiația acestuia prezintă pe lângă avantajul monocromaticității, al concentrării bune a fasciculului pe probă și pe fanta monocromatorului și pe acela al intensității mari a fasciculului laser. Ca aparat spectral se folosește un dublu monocromator GDM-1000. Ca receptor se utilizează un fotomultiplicator al cărui semnal este amplificat de către un amplificator acordat pe frecvența de 287,5 Hz, aceeași cu cea a chopperului ce întrerupe fasciculul laser înainte ca acesta să ajungă pe probă, sistem care ne permite să amplificăm doar semnalul util, lăsând neamplificate eventualele influențe parazite. Înregistrarea spectrului poate fi făcută fie cu înregistratorul potențiomtric K-101, fie cu un calculator cuplat cu sistemul de măsură printr-o interfață serială.

Spectrul constă din 8 linii cu deplasările prezentate în tabela 3, unele dintre ele prezentându-se și ca linii Stokes și ca linii anti-Stokes.

Deplasări Raman (cm^{-1})	Atribuire	Intensitate
145	$\nu_1-\nu_4 [T_2]$	foarte slabă
217	$\nu_2 [E]$	intensă
314	$\nu_4 [T_2]$	intensă
434	$2\nu_2 [A_1+A_2+E]$	foarte slabă
455,1	$\text{CCl}^{35}_2 \text{Cl}^{37}_2$	} foarte intensă
458,4	$\text{CCl}^{35}_3 \text{Cl}^{37} \nu_1 [A_1]$	
461,5	CCl^{35}_4	
762	$\nu_3 [T_2], \nu_1+\nu_4 [T_2]$	slabă
790,5	/	
1539	$2\nu_1+2\nu_4 [A_1+E+T_1+T_2]$	foarte slabă

Tabela 3

Frecvența radiației excitatoare este 15803 cm^{-1} astfel că se pot calcula frecvențele liniilor Raman Stokes și anti-Stokes. Unele dintre liniile din tabela 3 sunt

extrem de slabe (145 , 434 și 1539 cm^{-1}) ele fiind interpretate ca suprapuneri de linii de frecvențe diferite (linii de combinație). O frecvență de 1539 cm^{-1} nu poate exista ca fundamentală în CCl_4 , frecvența de vibrație a complexului diatomic CCl fiind 844 cm^{-1} . Astfel vor rămâne 4 sau 5 linii Raman-active (4 dacă admitem ca dublet liniile de la 762 și $790,5\text{ cm}^{-1}$). O structură fină a liniilor se poate datora unei devieri de la simetria tetraedrică și amestecului de izotopi [15].

Din spectru se va verifica simetria liniilor Stokes și anti-Stokes față de linia excitatoarei în scara frecvențelor. De asemenea, se vor determina frecvențele proprii de vibrație din infraroșu pentru tetraclorura de carbon.

6. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENȚĂ

Terminologie:

Atomii, moleculele, sau solidele care sunt excitate pe nivele energetice înalte pot trece radiativ sau neradiativ pe nivele energetice mai joase. Dacă popularea nivelului superior se face termic, prin încălzire la peste 2000 K, atunci dezexcitarea radiativă se numește simplu **emisie**. Dacă emisia se produce în urma populării nivelului superior prin alte mijloace decât temperaturile înalte se numește **luminescență**.

Termenul de luminescență poate avea o semnificație mai largă. În funcție de modul de excitare există:

- **fotoluminescență** (excitare cu lumină)
- **electroluminescență** (excitarea unui material solid prin aplicarea unui câmp electric),
- **electronoluminescență** (excitarea cu un fascicol de electroni),
- **chemiluminescență** (în urma unor reacții chimice se obțin molecule în stare excitată,
- **termoluminescență** (depopularea termică a nivelelor capcană situate în apropierea benzii de conducție a unui cristal, urmată de recombinație radiativă)
- **bioluminescență** (emisie de lumină de către unele organisme, pești de adâncime, etc., cel mai cunoscut exemplu fiind licuriciul),
- **triboluminescență** (produsă de frecare)
- **radioluminescență** (excitarea se face cu radiații ionizante).

În cazul luminescenței nu trebuie ca energia fotonului emis să fie egală cu energia absorbită, spre deosebire de emisie. De exemplu în cazul fotoluminescenței este absorbit un foton cu frecvența ν_{abs} și este emis un foton cu frecvența ν_{emis} . În majoritatea cazurilor $\nu_{\text{emis}} < \nu_{\text{abs}}$ (emisie Stokes), dar pot exista și cazuri în care $\nu_{\text{emis}} > \nu_{\text{abs}}$ (emisie anti-Stokes). Aceste două fenomene se produc de regulă în stare solidă sau lichidă, pentru că cineva trebuie să preia diferența de energie. În cazul cristalelor diferența de energie este preluată de rețea, mai precis de fononi.

Dacă se măsoară intensitatea radiației emise se constată că fenomenul de luminescență nu se produce instantaneu. La scara fenomenelor atomice este un

fenomen de durată, având un **timp de creștere** (rising time) și un **timp de descreștere** (decay time) sau **stingere**. Timpul de stingere se mai numește timp de viață și este un parametru foarte important al materialelor luminescente, pentru că permite descoperirea fenomenelor implicate în acest mecanism. El se definește ca timpul necesar pentru ca intensitatea emisie să scadă la $1/e$ din valoarea ei inițială. În general stingerea se consideră un fenomen cu o evoluție exponențială, dar stingerea globală este ne-exponențială pentru că mai multe fenomene concură simultan la stingerea luminescenței.

În funcție de timpul de stingere se poate face o nouă divizare în **fluorescență** (timpuri de stingere mai mici de 10^{-8} s) și fosforescență (timpuri de stingere mai lungi de 10^{-8} s). Valoarea de 10^{-8} s nu trebuie luată ca o barieră rigidă în clasificarea unui fenomen. De asemenea sunt lucrări în care se folosește doar termenul de luminescență, altele în care se folosește termenul de fluorescență, deși se referă la același lucru. În general cercetătorii din domeniul solidului (cristale semiconductoare sau izolatori) folosesc termenul general de luminescență pentru a defini emisia de lumină a unui material, poate și pentru că, în funcție de calitatea materialului și de dopanți, timpul de emisie poate varia cu multe ordine de mărime.

În cazul atomilor liberi, pentru atomii excitați într-o sursă de temperatură ridicată emisia luminii se numește emisie atomică iar pentru atomii excitați cu lumină se numește **fluorescență atomică**. În cazul moleculelor emisia se numește **fluorescență** dacă tranziția se produce între stări cu același spin și **fosforescență** dacă tranziția se produce între stări cu spini diferiți. Ca tehnică de lucru se numește fluorescență moleculară atunci când măsurătorile sunt făcute cu aparate compacte și fluorescență laser când sursa de excitație (laser) este situată în afara aparatului.

Fluorescența este fenomenul de conversie al luminii cu o anumită lungime de undă în lumină de altă lungime de undă (de regulă mai mare); un exemplu de aplicație al fluorescenței este iluminarea cu radiație UV a unor vopsele, al căror pigment o absoarbe și o convertește în lumină vizibilă (verde, galben, roșu); face parte din grupul fenomenelor de fotoluminescență.

Fluorescența stă la baza mai multor tehnici analitice:

- Spectroscopie de fluorescență atomică (AFS – Atomic Fluorescence Spectroscopy)
- Spectroscopie de fluorescență moleculară
- Fluorescență indusă laser (LIF - Laser Induced Fluorescence)

Atenție! Termenul de fluorescență este folosit în această carte cu referire strictă la domeniul optic: ultraviolet, vizibil și infraroșu. Termenul de fluorescență se mai folosește și în cazul conversiei radiației X, în acest caz metoda de analiză numindu-se fluorescență de raze X sau fluorescență X (X-ray Fluorescence = XRF), o metodă de analiză foarte răspândită.

Multe materiale chimice, biochimice și biologice, precum celule și țesuturi vii, prezintă fluorescență. Intensitatea fluorescenței descrește în timp, după încetarea iluminării excitatoare, într-o scală temporală care merge uzual de la picosecunde la nanosecunde. Moleculele din materialele fluorescente responsabile de emisia fluorescentă se numesc fluorofori.

A devenit o practică comună marcarea compușilor ne-fluorescenți cu fluorofori (“labeling”), de exemplu prin conjugare chimică covalentă, aceștia devenind fluorescenți. Această strategie permite aplicarea metodei fluorescenței la studiul unei mari varietăți de fenomene fizice și biologice.

Emisia fluorescenței poate fi caracterizată cu câțiva parametri: intensitate, lungime de undă (spectre de excitare și de emisie), polarizare, timp de viață și randament cuantic. Toți acești parametri pot fi sensibili la micro-înconjurarea fluoroforului. Astfel, această informație poate fi folosită în scopuri de detecție sau analitice. Temperatura, pH-ul, polaritatea, vâscozitatea, legaturile, difuzia rotațională, energia de transfer și alte procese fotofizice și fotochimice pot afecta unul sau mai mulți dintre acești parametri.

Emisia luminii de către atomi sau molecule poate fi folosită pentru a măsura cantitatea de substanță emițătoare din probă. Relația dintre intensitatea fluorescenței și concentrația speciei emițătoare este:

$$I = k * \eta * P_0 * [1 - 10^{-(\epsilon * b * c)}]$$

unde I este intensitatea măsurată a fluorescenței, k este un factor geometric al montajului experimental, η este eficiența cuantică, P_0 este puterea radiantă a sursei excitatoare, ϵ este coeficientul de absorbție molară, b este drumul optic parcurs prin probă, c este concentrația speciei emițătoare. ϵ , b și c sunt aceleași cu cele folosite în legea Beer-Lambert.

Dezvoltând în serie ecuația de mai sus și neglijând termenii de ordin superior obținem:

$$I = k * \eta * P_0 * (2,303 * \epsilon * b * c)$$

Această relație este valabilă la concentrații mici ($<10^{-5}$ M) și arată că

intensitatea fluorescenței este proporțională cu concentrația speciei.

Determinarea concentrației necunoscute din intensitatea fluorescenței emise de probă necesită calibrarea fluorimetrului cu un standard pentru a determina k și η sau folosirea unei curbe de calibrare.

Multe dintre limitările legii Beer-Lambert afectează fluorimetria cantitativă. Fluorescența este susceptibilă la efecte de filtrare interioară. Aceste efecte includ absorbția excesivă a radiației (efect pre-filtru) și auto-absorbția fluorescenței de rezonanță atomică (efect post-filtru).

În anumite situații măsurătorile de fluorescență pot înlocui măsurătorile de absorbție, având o sensibilitate mult mai mare, deoarece fluorescența are un fond foarte scăzut. Pentru moleculele care pot fi excitate rezonant cu ajutorul unui laser, se poate excita selectiv o anumită specie pentru a evita interferențele. Astfel, fluorescența este folosită pentru a studia structura electronică a moleculei și a face măsurători cantitative. Există aplicații analitice diverse precum monitorizarea concentrației diferitelor faze gazoase din atmosferă, flăcări și plasmă. LIDAR-ul este o aplicație a fluorescenței moleculare.

În general fluorescența moleculară folosește ca sursă de excitație un laser acordabil cu colorant, care de fapt este tot o substanță fluorescentă cu randament mare. Există și posibilitatea răcirii moleculelor pentru a reduce lărgirea Doppler și a efectuării unor măsurători de înaltă rezoluție. Metodele de răcire sunt foarte diferite și complexe: fascicule moleculare, expandarea liberă a jeturilor, sticlă sau matrici cristaline criogenizate.

Fenomenul de fluorescență este prezent la multe substanțe organice, mai ales la coloranți. Aceștia au un randament foarte mare al fluorescenței, astfel încât sunt folosiți în multe aplicații, inclusiv la realizarea laserilor acordabili cu coloranți.

Materialele organice au o densitate mare de electroni π , care posedă următoarele proprietăți:

- sunt slab legați de restul moleculei,
- se excită fără greutate,
- excitarea nu poate fi pierdută ca energie de vibrație a moleculei.

În acest fel fluorescența acestor materiale are randament mare.

Schema de nivele ale unei molecule de colorant organic poate fi reprezentată ca în figura 1.

Starea fundamentală este un singlet (S_0) pentru că electronii unei astfel de

molecule sunt împerechiați. La excitare absorbția principală apare datorită tranzițiilor între S_0 și stările superioare de singlet S_1, S_2, S_3 .

Stările de triplet sunt situate mai jos decât cele de singlet conform regulii lui Hund și datorită interdicției de intercombinație se excită slab prin absorbție.

Absorbția principală este $S_0 \rightarrow S_1$. Ea determină cea mai importantă **fluorescență** $S_1 \rightarrow S_0$. Absorbția $S_0 \rightarrow S_1$ poate fi urmată de o fluorescență de pe S_2 , dar mult mai probabil este ca molecula să treacă imediat, **neradiativ**, pe S_1 , datorită ciocnirilor.

Deci, indiferent care este energia de

excitație, fluorescența se face de pe nivelul S_1 . Aceasta verifică legea lui Kasha: nivelul de fluorescență este cel mai de jos din cele cu multiplicitatea specificată. Consecințele legii sunt foarte importante: spectrul de emisie, timpul de fluorescență și eficiența cuantică a fluorescenței sunt aproximativ independente de starea inițială, excitată.

Spectrul de luminescență poate da informații despre nivelele de vibrație ale stării electronice cea mai de jos.

O trăsătură importantă a fluorescenței este aceea că spectrul de emisie a fluorescenței este imaginea “în oglindă” a spectrului de excitare (de absorbție). Asemănarea este cu atât mai bună cu cât structurile de vibrație ale nivelelor fundamentale și excitate sunt similare.

Eficiența fluorescenței este micșorată de existența proceselor neradiative. Există două categorii de procese neradiative:

- cele care sunt responsabile de relaxarea neradiativă către starea fundamentală S_0 ,
- cele care sunt responsabile de tranziția de intercombinație către T_1 .

Coloranții organici au eficiență mare de fluorescență datorită structurii lor planare, rigide. La creșterea temperaturii se pierde rigiditatea și crește ponderea tranzițiilor neradiative. De exemplu, eficiența ($\eta = \text{rata de tranziție radiativă} / \text{rata de}$

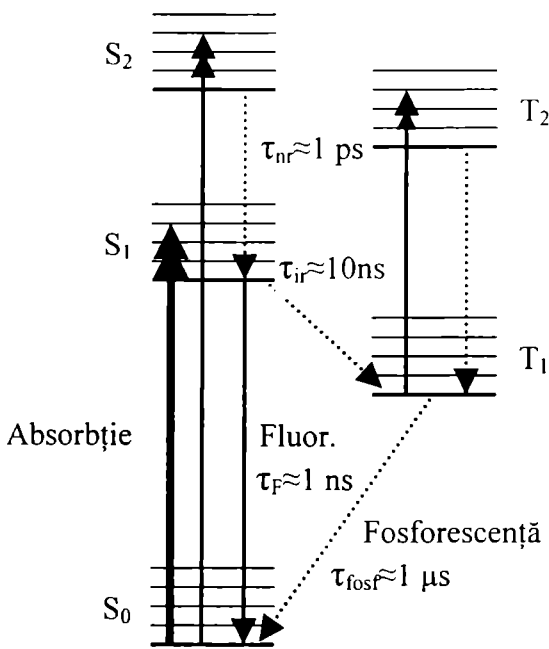


Fig. 1

tranziție neradiativă) rodaminei B în alcool etilic este de 100% la temperaturi scăzute și de 40% la 25°C.

Vibrațiile de valență ale hidrogenului, atașat grupărilor cromofore, au frecvența potrivită pentru a produce tranziția de pe cel mai coborât nivel vibrațional S_1 spre cel mai înalt nivel vibrațional S_0 , urmată de relaxarea neradiativă spre cel mai coborât nivel de vibrație S_0 . Mecanismul este cu atât mai eficient cu cât diferența de energie S_1-S_0 este mai mică.

Dacă o parte a moleculei este donoare de electroni poate apărea un transfer de sarcină între moleculă și gruparea cromoforă excitată, astfel încât excitația electronică se pierde.

Existența unui atom greu în grupările cromofore duce la creșterea cuplajului spin-orbită, astfel încât regula de selecție $\Delta S = 0$ nu mai este respectată.

Fluorescența poate fi “stinsă” datorită unor procese importante.

1. Intensitatea fluorescenței depinde de starea fizică a probei. La lichide diluate excitația poate trece de la o moleculă la alta printr-un proces rezonant. Unii solvenți pot favoriza formarea de dimeri sau trimeri de la o anumită concentrație în sus a colorantului. La rodamina B în apă spectrul de excitare depinde de concentrația de rodamină, apărând un proces de dimerizare, care reduce eficiența fluorescenței.

2. Interacția de transfer de sarcină se datorează prezenței în soluție a unor anioni ca I^- , Br^- , Cl^- . La rodamina B extincția se datorează sarcinii pozitive ce însoțește gruparea cromoforă și care interacționează cu anionul.

3. Interacții de transfer de energie:

- transfer radiativ rezonant între molecula de colorant excitată și moleculele mediului, dacă nivelele de energie au valori corespunzătoare;
- transfer neradiativ de rază scurtă (6-15 Å), care duce la formarea unui complex cu viață scurtă. Complexul se poate forma între molecula de colorant excitată (în starea S_1) și o altă moleculă de colorant, în starea fundamentală (excimer), sau o moleculă de solvent în starea fundamentală (exciplex). Acest proces poate fi reprezentat astfel:



- transfer neradiativ de rază lungă (20-60 Å) bazat pe interacția dipol-dipol. Procesele neradiative de transfer sunt mult influențate de difuzie.
- Substituirea unui atom ușor cu un atom greu aparținând solventului, care

conduce la favorizarea tranzițiilor de intercombinație.

4. Formarea de agregate moleculare nefluorescente, sub acțiunea coagulantă a extincțiilor cu fenolul, timolul, polifenolii.

Partea experimentală

Studiul fluorescenței rodaminei B se face folosind

- un monocromator
- o sursă de lumină cu bec cu filament și sistem optic de proiecție,
- un suport special pentru cuve adaptat pentru observarea la 90° a fluorescenței,
- un fotodetector.

Observarea fluorescenței se face perpendicular pe direcția fascicolului incident pentru a elimina influența acestuia fără folosirea filtrelor.

Se trasează spectrul de excitație pentru soluții de rodamină cu concentrații de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} g/ml.

Din soluția de rodamină de 10^{-4} g/ml se vor realiza 6 soluții având concentrații variabile de fenol, începând cu $6 \cdot 10^{-2}$ g/ml în jos. La lungimea de undă corespunzătoare maximului din spectrul de excitație se va trasa curba $I_{\eta} = f(c_{\text{inhib}})$ pentru a se pune în evidență efectul soluției de fenol asupra fluorescenței rodaminei.

7. SPECTROCOLORIMETRIE

Introducere

Culoarea este o senzație. Ea este ceea ce simțim atunci când retina ochiului nostru este sub influența unei radiații optice vizibile, adică a uneia care are lungimea de undă situată între 380 și 780 nm (chiar 360-830 nm, dacă intensitatea este foarte mare).

Culoarea este esențialmente un fenomen fiziologic (subiectiv) dar noi, ca fizicieni, îl transformăm în unul "obiectiv" pentru a-l putea măsura.

Nu este scopul nostru să tratăm toate detaliile părții matematice ale problemei. Vrem doar să menționăm unele aspecte fenomenologice care sunt, în mod deosebit, interesante atât în procesul educațional-instructiv, cât și în unele aplicații industriale.

Măsurarea culorii este o problemă interdisciplinară. Ea se bazează pe *Legile lui Grassman*. Acestea spun, între altele, că pentru a reproduce o anumită culoare sunt necesare trei mărimi, de exemplu, alte *trei culori, etaloane*, liniar independente (adică fără a se putea obține una dintre ele din combinațiile celorlalte două) și fără a fi nevoie să ținem seama de compoziția lor spectrală (ele pot fi mono- sau poli- cromatice și pot proveni din combinații diferite). Ele mai spun că culorile sunt *aditive*, într-un sens larg: de aceeași nuanță sau de nuanțe diferite.

Reproducerea culorilor

Reproducerea unei culori se realizează iluminând una dintre jumătățile unui câmp fotometric *) (o suprafață albă având o reflectanță difuză, văzută de către ochi), cu radiația optică a cărei culoare urmează a fi reprodusă, iar cealaltă jumătate cu un amestec (prin adiție, superpoziție), a trei culori de referință, de exemplu R(Roșu), V(Verde) și I(Indigo), care se variază cantitativ până la egalarea culorilor celor două jumătăți ale câmpului fotometric. Putem scrie, vectorial, după ce egalarea menționată mai sus a fost realizată, că o culoare C (=c'C) este reprodusă aditiv, de către cele trei culori de referință, sub forma:

$$c'C = r'R + v'V + i'I \quad (1)$$

*) Mai obișnuit se utilizează câmpul fotometric care subîntinde un unghi solid de 2° (de fapt între 0° și 4°). Există un al doilea standard, pentru 10° (sau peste 4°).

unde c' , r' , v' și i' sunt valorile (cantitățile) fiecăreia dintre culorile implicate (numite și *excitații tricromatice*), iar C , R , V și I sunt vectorii unitari corespunzători. Aceasta poate fi reprezentată grafic ca în fig.1, unde se văd atât aspectele calitative cât și cele cantitative ale culorii C . Aici, fiecare direcție este o altă culoare. Cu cât ne îndepărtăm mai mult de originea O , în lungul axelor, cu atât avem mai multă culoare, de aceeași nuanță însă. Acesta este "*Spațiul Culorilor*" (tridimensional).

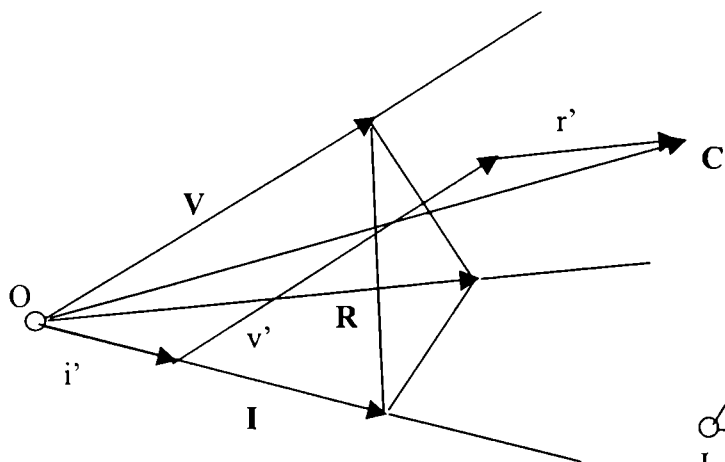


Fig. 1

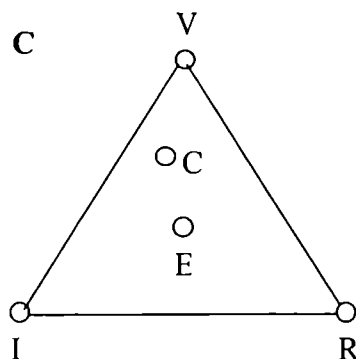


Fig. 2

Noi nu suntem interesați, de fapt, în *câtă* culoare avem, ci mai degrabă în *ce* culoare trebuie să fie reprodusă, adică ne interesează direcția lui C . Acest lucru poate fi indicat printr-un punct pe o suprafață bine aleasă. Din acest motiv tăiem cele trei axe RVI cu un plan situat acolo unde avem culorile unitare, definind un triunghi cu colțurile în RVI și cu un punct în el, reprezentând culoarea C . Acesta este "*Triunghiul Culorilor*" și având în vedere că direcțiile culorilor etalon sunt practic arbitrare, le alegem astfel încât să avem un triunghi echilateral, fig.2 și 3. Fiecare punct în interiorul, sau uneori în exteriorul, acestui triunghi reprezintă o culoare unitară specifică și nu mai trebuie să lucrăm cu vectori, vom lucra numai în triunghi (bidimensional), cu toate că avem trei parametri, r' , v' , i' , care, acum, sunt excitațiile tricromatice pentru reproducerea unității de culoare (oricare).

Acum putem scrie:

$$C = \frac{r'}{c'}R + \frac{v'}{c'}V + \frac{i'}{c'}I = rR + vV + iI \quad (2)$$

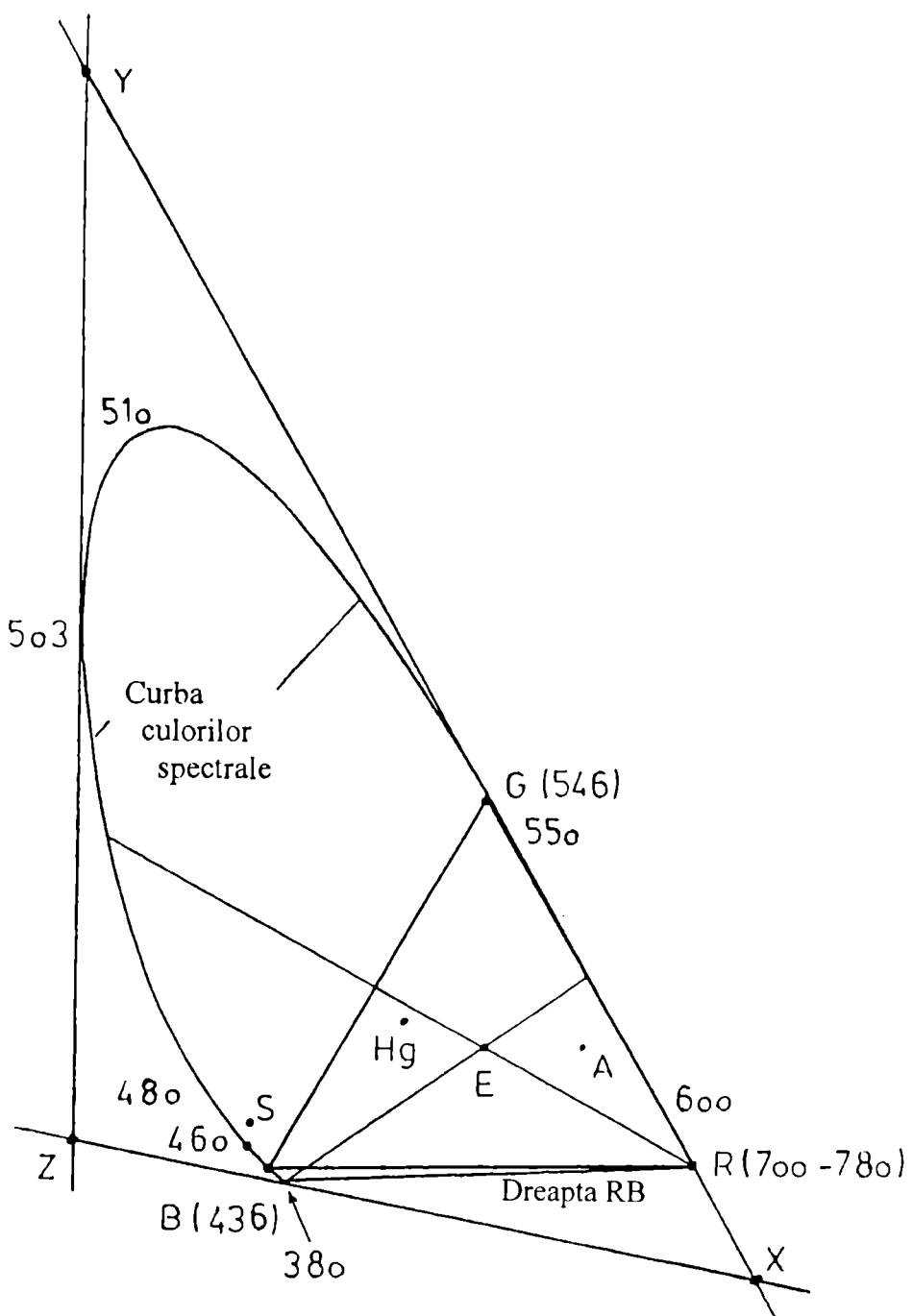


Fig.3

unde $r' + v' + i' = c'$ și $r + v + i = 1$, (r, v, i , se mai numesc și *coeficienți tricromatici* (sau *coordonate tricromatice*)).

Făcând toate acestea, am utilizat unități "*Fotometrice*", dar este mult mai util să folosim un sistem specific de unități, numit "*Tricromatic*". Un mod convenabil de a construi un astfel de sistem este acela de a conveni că "*culoarea albă*"^{*}), notată cu E , trebuie să se obțină din amestecul unor cantități egale din cele trei culori de referință. Această convenție fixează noile *unități tricromatice*. Cu alte cuvinte luăm atâta, din fiecare culoare R, V și I , cât este nevoie pentru a reproduce culoarea albă și în acest caz spunem că cantitățile găsite sunt egale între ele (ceea ce fotometric nu este adevărat), adică $r=v=i=1/3$ și punem punctul corespunzător, E , în centrul de greutate al triunghiului. Cele trei culori de referință sunt situate în colțurile triunghiului^{**}).

În triunghiul culorilor fiecare culoare de referință are valoarea 1 în colțul ei și zero pe latura opusă (cu o distribuție liniară) și dincolo de laturi (valorile negative), iar punctul corespunzător culorii albe este la 0,333 de fiecare latură a triunghiului:

$$E = \frac{1}{3}R + \frac{1}{3}V + \frac{1}{3}I \quad (3)$$

Toate celelalte culori sunt, de asemenea, reprezentate printr-un punct în interiorul, sau în exteriorul triunghiului culorilor unitare, prin coeficienții, sau coordonatele lor r, v și i (pozitive în interior, negative în exterior), definite prin (2), ca,

$$r = \frac{r'}{r'+v'+i'}; \quad v = \frac{v'}{r'+v'+i'}; \quad i = \frac{i'}{r'+v'+i'} \quad (4)$$

Percepția culorilor

Noi percepem culorile cu ochiul, de aceea excitațiile tricromatice, r', v' și i' , trebuie să fie corelate cu modul în care ochiul răspunde la radiațiile optice, de caracteristicile surselor de radiații care iluminează obiectul colorat, precum și de proprietățile optico-spectrale ale acestor corpuri.

*) Roșu, galben, verde, etc., alb, gri, negru, etc., sunt, toate, culori. Cele din prima grupă posedă nuanță, pe când cele din a doua nu au nuanță.

***) Cel mai cuprinzător triunghi se obține cu culori de referință monocromatice. Cu etaloane policromatice triunghiul este mai mic, ceea ce înseamnă o rezoluție mai mică, adică scăderea preciziei de măsurare.

C.I.E. (Commission Internationale d'Eclairage) a *standardizat*, în 1931, un prim *Sistem Tricromatic*, numit RGB, pentru măsurarea culorilor, bazat pe trei culori monocromatice ca etaloane, R(Red), G(Green) și B(Blue), având lungimile de undă $\lambda = 700 \text{ nm}$, 546.1 nm și $435,8 \text{ nm}$, respectiv (ultimele două fiind linii spectrale ale mercurului) [19-21].

Având în vedere că indivizi diferiți nu răspund exact în același fel la radiațiile optice, CIE a definit un "Observator Normal", adică unul mediu (în urma măsurărilor efectuate pe un mare număr de subiecți), stabilind "*Sensibilitatea Relativă*" *) a ochiului uman la diversele radiații optice având lungimile de undă, pentru radiațiile spectrului vizibil, cuprinse între 380 și 780 nm. Sursa radiațiilor optice cu care se stabilesc excitațiile tricromatice, în cadrul standardului 1931, este cea de "*egală densitate de energie*", în întregul spectru, aceste valori care se mai numesc și "*Tristimuli Spectrali*", reprezentate în tabela 1 (care este redată doar parțial, 400-500 nm) și în fig. 4. Noile excitații se notează cu \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ , (înlocuind notațiile r' , v' și i'). Făcând acest lucru, noi am "obiectivizat" un fenomen fiziologic, subiectiv. (Trebuie să fie subliniat faptul că \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ , sunt specifici și culorilor de referință, RGB, pe care le-am ales și că dacă le schimbăm, atunci toate valorile din tabela 1 și fig. 4 se vor schimba și ele). **)

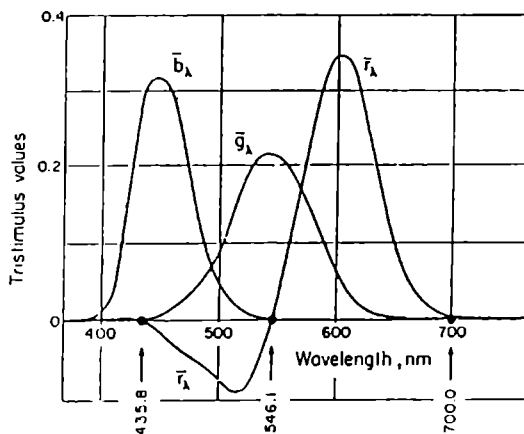


Fig.4

*) Calitatea de relativă este suficientă deoarece noi lucrăm cu rapoarte.

**) Ele se vor schimba, de asemenea, dacă modificăm unghiul de observare al câmpului fotometric.

În tabela 1 există și valori negative ale unora dintre excitații, câte una la fiecare λ . Asta înseamnă că, atunci când reproducem o culoare, acea culoare etalon care are parametri negativi trebuie să fie adăugată culorii care urmează să fie reprodusă și acest amestec să fie comparat cu amestecul celorlalte două culori etalon.

Tabela 1

C.I.E 1931 - reproducție parțială (domeniul 400 - 500 nm, din 5 în 5 nm) [20].

Valorile tristimulilor spectrali			λ	coordonatele tricromatice		
\bar{r}_λ	\bar{g}_λ	\bar{b}_λ	[nm]	r_λ	g_λ	b_λ
380						
0,00030	-0,00014	0,01214	400	0,0247	-0,0112	0,9865
0,00047	-0,00022	0,01969	405	0,0237	-0,0111	0,9874
0,00084	-0,00041	0,03707	410	0,0225	-0,0109	0,9884
0,00139	-0,00070	0,06637	415	0,0207	-0,0104	0,9897
0,00221	-0,00110	0,00110	420	0,0181	-0,0094	0,9913
0,00266	-0,00143	0,18575	425	0,0142	-0,0076	0,9934
0,00218	-0,00119	0,24769	430	0,0088	-0,0048	0,9960
0,00036	-0,00021	0,29012	435	0,0012	-0,0007	0,9995
-0,00261	0,00149	0,31228	440	-0,0084	0,0048	1,0036
0,00673	-0,00379	0,31860	445	-0,0213	0,0120	1,0093
-0,01213	0,00678	0,31670	450	-0,0390	0,0218	1,0172
-0,01874	0,01046	0,31166	455	-0,0618	0,0345	1,0273
-0,02608	0,01485	0,29821	460	-0,0909	0,0517	1,0392
-0,03324	0,01977	0,27295	465	-0,1281	0,0762	1,0519
-0,03933	0,02538	0,22991	470	-0,1821	0,1175	1,0646
-0,04471	0,03183	0,18592	475	-0,2584	0,1840	1,0744
-0,04939	0,03914	0,14494	480	-0,2667	0,2906	1,0761
-0,05364	0,04713	0,10968	485	-0,5200	0,4568	1,0632
-0,05814	0,05689	0,08257	490	-0,7150	0,6996	1,0154
-0,06414	0,06948	0,06246	495	-0,9459	1,0247	0,9212
-0,07173	0,08536	0,04776	500	-1,1685	1,3905	0,7780
-0,47030	0,40695	3,66788	parțial	-0,1305	0,1129	1,0176
780						
3,78204	3,78202	3,78200	Total	0,3333	0,3333	0,3333

"parțial" este o sumă parțială, pe domeniul 400 – 500 nm, inclusiv.

"Total" este suma extinsă la întregul spectru (380-780 nm), din 5 în 5 nm.

Putem să interpretăm curbele din fig.4 imaginându-ne un model privitor la felul în care răspunde ochiul omenesc la radiațiile vizibile: celulele fotosensibile din retină care răspund la radiații relativ intense (la lumina zilei). *conurile*, se comportă ca și cum ar avea, în ele, trei substanțe absorbante (caracterizate prin curbele \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ , fig. 4) care, transformând lumina absorbită, produc semnale electrice transmise la creier, unde sunt interpretate ca Roșu (R), Verde, (G), respectiv Albastru, (B). Proporții potrivite ale acestora produc, prin același mecanism, senzația oricărei alte culori.

Abordarea spectrală

Am lucrat până acum cu culori, abia am vorbit despre compoziția lor spectrală. Să intrăm, acum, în câteva detalii ale acestei probleme, propunându-ne să reproducem toate radiațiile "monocromatice", adică toate culorile din spectrul optic al sursei având o distribuție de egală energie, numită "*normală*" folosind sistemul RGB (aceasta se face, ca înainte, prin iluminarea unei jumătăți de câmp fotometric cu culoarea de reprodus *), iar cealaltă jumătate cu un amestec din cele trei culori de referință). Rezultatele acestor operații sunt arătate, cum am mai spus, în fig. 3. Valorile \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ , necesare pentru a reproduce pe unele dintre ele, sunt cele din tabela 1. De exemplu, pentru a reproduce culoarea unitară având lungimea de undă $\lambda = 460$ nm, este nevoie de - 0,02608 unități de R, 0,01485 de G și 0,29821 de B, punctul corespunzător având coordonatele $r = -0,0909$, $g = 0,0517$, și $b = 1,0392$, conform relațiilor (2) și (4), dar cu \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ , în loc de r' , v' și i' și o însumare, vezi (5).

În tabela 1 sunt date, de asemenea, și coordonatele celorlalte culori spectrale din intervalul menționat (tabela 1 este scrisă, de obicei, pentru intervale de 1, 5 sau 10 nm).

Culorile spectrale (pure, saturate), sunt reprezentate în fig. 3 constituind "*curba culorilor spectrale*", care se calculează cu (4), în condițiile menționate mai sus.

O linie dreaptă pornind din E și intersectând orice punct de pe curba culorilor spectrale va întâlni, acolo, o *nuanță*, o culoare, iar între E și acel punct culori având

*) Aceste culori spectrale sunt radiațiile sursei utilizate, după trecerea lor printr-un monocromator cu bună rezoluție, care parcurge, pe rând, toate lungimile de undă ale spectrului.

aceeași nuanță, dar mai mult sau mai puțin spălăcite, cu un conținut de alb depinzând de poziția punctului pe dreaptă. De aceea spunem că punctele de pe curba culorilor spectrale au culori *pure*, "saturate", pe când albul este o culoare complet nesaturată, toate celelalte puncte de pe dreaptă reprezentând culori parțial saturate (sau nesaturate).

Pe de altă parte, prelungind unele dintre liniile drepte, menționate, care trec prin E, găsim, uneori, două culori "opuse" pe curba culorilor spectrale, culori care se numesc *complementare*, fiindcă amestecul lor (într-o proporție dată de legea centrului maselor), reproduce culoarea albă.

Se poate vedea, în fig.3, că nu toate culorile spectrale au o culoare complementară pură, simplă. Nu există nimic, deocamdată, între punctele 380 și 780 nm, în partea de jos a fig. 3. Este un fapt experimental că un amestec de cantități variabile ale radiațiilor 380 și 780 nm, produce culori compuse, complementare culorilor verzi, "opuse". Astfel, închidem curba culorilor spectrale printr-o linie dreaptă dusă între cele două puncte (380-780 nm). Aria cuprinsă între această dreaptă și curba culorilor spectrale conține toate culorile reale, existente. Nu este nimic în afara acesteia.

Măsurarea culorilor

Am menționat deja, că culorile sunt aditive. Acest lucru este valabil totdeauna: atunci când culorile sunt aceleași, sau când ele sunt diferite. De exemplu în (2) am adunat culori diferite, R, V, I. Celălalt caz, în forma lui cea mai simplă, se întâlnește atunci când se calculează o culoare policromatică a cărei compoziție spectrală este cunoscută (cum ar fi sursa optică a cărei distribuție spectrală a densității de energie este uniformă, aceeași la toate λ) și când putem scrie, folosind tabela 1 și sumând după λ , între 380 și 780 nm:

$$r = \frac{\sum \bar{r}_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda}; \quad g = \frac{\sum \bar{g}_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda}; \quad b = \frac{\sum \bar{b}_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda} \quad (5)$$

Dacă, de exemplu, adunăm valorile tuturor tristimulilor \bar{r}_λ , tuturor \bar{g}_λ și tuturor \bar{b}_λ din tabela 1 completă, din 5 în 5 nm, sumă notată cu "Total" (căpătând 3,78204, 3,78202 și 3,78200 respectiv, făcând, împreună, 11,34606) și le introducem în (5) găsim,

$$r = \frac{3,78204}{11,34606} = 0,3333 ; \quad g = \frac{3,78202}{11,34606} = 0,3333; \quad b = \frac{3,78200}{11,34606} = 0,3333 \quad (6)$$

Aceasta înseamnă că radiația unei surse cu o distribuție uniformă a densității de energie (cantități egale de R, G și B), produce senzația de culoare albă, E, cum am mai spus.

Bineînțeles că dacă tăiem o parte din radiațiile spectrului sursei menționate, atunci trebuie să limităm suma (5) la cele rămase și culoarea rezultantă va fi diferită. Imaginându-ne că am face "tăierea" cu ajutorul unui filtru optic care are o transmittanță de 100% de la $\lambda = 400$ nm până la $\lambda = 500$ nm inclusiv și zero în afara acestui domeniu, tabela 1, coordonatele punctului reprezentând culoarea rezultantă vor fi:

$r = -0,1305$, $g = 0,1129$ și $b = 1,0176$, calculate cu (5), în care se introduc sumele "parțial" din tabela 1.

În realitate noi nu avem, de fapt, o sursă care să aibă o distribuție egală a densității de energie pe tot domeniul spectral util, adică pe tot domeniul vizibil. Ce am discutat mai sus a fost doar un model, dar unul folositor. Dacă luăm, acum, o sursă reală, cum ar fi, de exemplu, un bec electric (cu filament de tungsten, funcționând la temperatura de 2856 K), care are o distribuție cunoscută a densității spectrale de energie (sau putere) după λ , P_λ și vrem să cunoaștem culoarea radiației sale globale, tot ce avem de făcut este să înmulțim vechile valori care contribuie la culoare \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ , cu valorile P_λ din tabela 2, pentru fiecare λ din tabela 1, pe care apoi le introducem în (5) înlocuind \bar{r}_λ , \bar{g}_λ , \bar{b}_λ . În acest caz,

$$r = \frac{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda P_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda P_\lambda} ; \quad g = \frac{\sum \bar{g}_\lambda P_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda P_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda P_\lambda} ;$$

$$b = \frac{\sum \bar{b}_\lambda P_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda P_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda P_\lambda} \quad (7)$$

Prin aceasta am ținut seamă de faptul că sursa noastră reală (bec cu filament de Wolfram la 2856 K), are o variație în puterea ei de emisie, în lungul spectrului. Punctul corespunzător al culorii, A, este de asemenea, arătat în fig. 3.

Alt caz. Dacă sursa noastră are un spectru discret (ca, de exemplu, o lampă cu vapori de mercur, având 4 linii, la 578, 546, 435 și 405 nm), atunci, tot ce avem de făcut pentru a stabili culoarea globală a radiației ei, este să multiplicăm valorile \bar{r}_λ ,

\bar{g}_λ , \bar{b}_λ , deduse prin interpolare din tabela 1 (completă), la cele 4 lungimi de undă, cu puterea relativă a lămpii, P_λ , după care aplicăm (7). Puterea relativă P_λ , în cele patru linii este, aproximativ, 0,11, 0,33, 0,35 și 0,21, respectiv. Aceste calcule vor duce la rezultatele:

$r = 0,1168$, $g = 0,3974$ și $b = 0,4857$, punct reprezentat, și el, pe figura 3, cu Hg.

Tabela 2
Distribuția Puterii Spectrale Relative a Sursei A
(bec cu filament de wolfram la 2856 K) [19]

λ	P_λ	λ	P_λ	λ	P_λ	λ	P_λ
380	9,80	480	48,24	580	114,44	680	185,43
385	10,90	485	51,04	585	118,08	685	188,70
390	12,09	490	53,91	590	121,73	690	191,93
395	13,35	495	56,85	595	125,39	695	195,12
400	14,71	500	59,86	600	129,04	700	198,26
405	16,15	505	62,93	605	132,70	705	201,36
410	17,68	510	66,06	610	136,35	710	204,41
415	19,29	515	69,25	615	139,99	715	207,41
420	20,99	520	72,50	620	143,62	720	210,36
425	22,79	525	75,79	625	147,24	725	213,27
430	24,67	530	79,13	630	150,84	730	216,12
435	26,64	535	82,52	635	154,42	735	218,92
440	28,70	540	85,95	640	157,98	740	221,67
445	30,85	545	89,41	645	161,52	745	224,36
450	33,09	550	92,91	650	165,03	750	227,00
455	35,41	555	96,44	655	168,51	755	229,59
460	37,81	560	100,00	660	171,96	760	232,12
465	40,30	565	103,58	665	175,38	765	234,59
470	42,87	570	107,18	670	178,77	770	237,01
475	45,52	575	110,80	675	182,12	775	239,37
						780	241,68

Culoarea obiectelor

Știm, acum, cum să calculăm culoarea unei radiații optice, care vine direct de la o sursă de lumină. Asta nu reprezintă, însă, tot ce ne-am propus. Noi suntem cel puțin la fel, sau mai ales, interesați în măsurarea culorii obiectelor, fie că este vorba de obiecte opace, care reflectă lumina, colorate natural sau vopsite, fie de obiecte colorate dar transparente, cum sunt sticlele colorate, sau unele cristale, de exemplu.

Să luăm, la început, cazul unui obiect pe care îl privim prin transmisie, cum ar fi o sticlă colorată, un filtru optic. Culoarea pe care o observăm într-un experiment de percepere a culorii, este dată de către compoziția spectrală a luminii care, constând din câtă lumină (pentru fiecare λ) a plecat de la sursa utilizată minus cea care s-a pierdut prin absorbție în obiectele iluminate, ajunge la retina ochiului. În acest caz, produsul între \bar{r}_λ (\bar{g}_λ sau \bar{b}_λ), P_λ (P_λ fiind distribuția de putere a sursei care iluminează obiectul) și transmitanța t_λ *) a obiectului duce la coordonatele culorii, după cum urmează:

$$r = \frac{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda t_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda t_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda P_\lambda t_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda P_\lambda t_\lambda}; \quad g = \frac{\sum \bar{g}_\lambda P_\lambda t_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda t_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda P_\lambda t_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda P_\lambda t_\lambda};$$
$$b = \frac{\sum \bar{b}_\lambda P_\lambda t_\lambda}{\sum \bar{r}_\lambda P_\lambda t_\lambda + \sum \bar{g}_\lambda P_\lambda t_\lambda + \sum \bar{b}_\lambda P_\lambda t_\lambda} \quad (8)$$

Dacă privim un obiect opac, atunci în loc de transmitanța t_λ , trebuie să luăm în considerare reflectanța difuză d_λ *) a aceluși obiect și să aplicăm relația (8). Culoarea unui obiect depinde, deci, de calitățile ochiului (prin \bar{r}_λ , \bar{g}_λ și \bar{b}_λ) ale sursei (prin P_λ) și de cele ale obiectului (prin t_λ și d_λ). Evident că dacă schimbăm sursa de lumină, atunci P_λ va fi diferit și culoarea aceluși obiect va fi alta.

Cum am spus mai înainte, există multe sisteme pentru măsurarea culorilor. Am descris unul dintre cele mai mult folosite. Pe de altă parte am menționat, de asemenea, că nu toți oamenii sunt de acord cu privire la aparența culorilor, motiv pentru care CIE a introdus "Observatorul Normal". Astfel, măsurarea unei culori este bazată pe o convenție clară pentru înțelegerea comună a acestei probleme, adică pentru a fi capabili să asociem valori "obiective", acceptate de către toți, când vorbim despre culori.

*) Dacă I_i , I_t și I_d sunt intensitățile luminii incidente, transmise sau, respectiv, reflectate, atunci $t = I_t/I_i$, iar $d = I_d/I_i$. (t_λ și d_λ pot fi măsurate cu un spectrofotometru obișnuit, la toate lungimile de undă din tabela 1.

Sistemul X Y Z

Sistemul RGB, descris mai sus, are anumite dezavantaje: toate culorile spectrale, (cu excepția celor de referință RGB), și multe altele (toate din afara triunghiului), au și câte o coordonată negativă. Apoi, culorile nu sunt răspândite uniform în spațiul culorilor. În fine, trecerea de la sistemul de unități fotometric la cel tricromatic este relativ dificilă.

Pentru a evita, sau cel puțin a atenua, aceste dificultăți, CIE a introdus un alt "Sistem Tricromatic", pe care l-a numit X Y Z. Aici, culorile de referință X, Y și Z nu sunt reale: ele sunt calculate, pornind de la RGB, procedându-se în felul următor: a) se ia o tangentă la curba culorilor spectrale în punctul R ($\lambda = 700$ nm), fig.3 (multe alte culori, spre galben, vor fi, și ele, pe această tangentă din cauză că în acea regiune curba este, de fapt, o dreaptă); b) o a doua tangentă la curba culorilor spectrale se ia în punctul $\lambda = 503$ nm. La intersecția celor două tangente se va situa culoarea de referință Y; c) se trasează o linie dreaptă prin punctele de luminozitate nulă (la intersecția acestei drepte cu cele două tangente se vor găsi punctele culorilor de referință X și, respectiv Z, fig.3. Culorile de referință X și Z nu au, deci, luminozitate, au doar culoare. Nu trebuie să ne preocupăm prea mult de aceste condiții și nici de semnificațiile mai adânci ale noilor culori de referință, ci să ne concentrăm asupra rezultatelor convențiilor de mai sus:

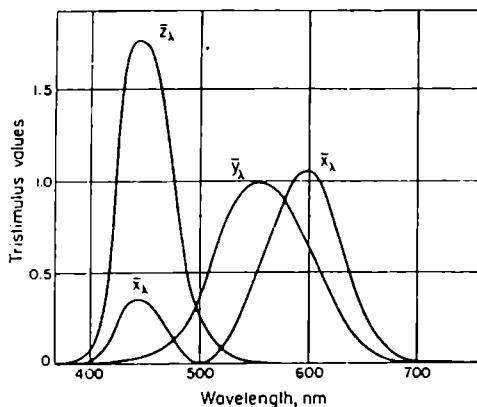


Fig.5

1. Avem o nouă tabelă 1 și o nouă figură 4 (respectiv tab.1' și fig.5) conținând valorile noilor *Tristimuli Spectrali*, \bar{x}_λ , \bar{y}_λ , \bar{z}_λ , pentru sursa "normală", caracterizând un ochi fictiv, precum și coordonatele corespunzătoare, x, y și z, ale culorilor spectrale.

2. Toate coordonatele, tuturor culorilor, sunt pozitive, adică toate culorile existente, reale, sunt în interiorul noului triunghi al culorilor.

3. Culorile sunt mai uniforme răspândite în noul grafic, în Triunghiul Culorilor.

4. Când se trece de la unitățile fotometrice la cele tricromatice, operăm doar cu Y fiindcă doar el are luminozitate.

Unitățile tricromatice ale noului sistem sunt stabilite, că înainte, luând cantități egale din culorile X, Y și Z, pentru a constitui albul, E, care este poziționat, din nou, ca înainte, în centrul triunghiului (cel nou). Și încă ceva: deoarece $x + y + z = 1$ (ca și cu r,

g ,b, de altfel), nu mai este nevoie să reprezentăm toate axele de culoare, ne ajung două. Pe de altă parte, având în vedere că putem modifica triunghiul culorilor cum dorim (cu condiția să avem un triunghi), îl alegem dreptunghic și calculăm doar valorile x și y de pe cele două axe X și Y, care formează un unghi drept. Aceasta este "Diagrama Culorilor", XY, fig.6, care înlocuiește triunghiul culorilor, R,G,B.

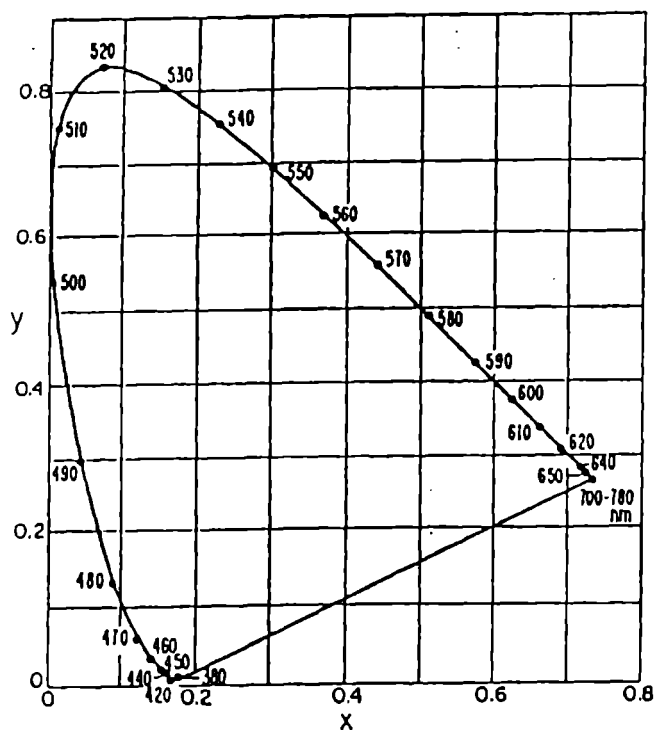


Fig.6

Tot ce am făcut în sistemul RGB este valabil, în principiu, în noul sistem.

Faptul că culorile de referință nu sunt reale, nu are nici o consecință nefavorabilă asupra măsurării culorilor adevărate. Acesta este un bun exemplu al unui model artificial foarte util care, operează cu date reale și produce rezultate reale.

Tabela 1'

Standardul CIE 1931, pentru 2° [19,20]

λ nm	Tristimulii Spectrali			Coordonatele tricromatice		
	\bar{x}_λ	\bar{y}_λ	\bar{z}_λ	x	y	z
380	0,001368	0,000039	0,006450	0,17411	0,00496	0,82093
385	0,002236	0,000064	0,010550	0,17401	0,00498	0,82101
390	0,004243	0,000120	0,020050	0,17380	0,00492	0,82128
395	0,007650	0,000217	0,036210	0,17356	0,00492	0,82152
400	0,014310	0,000396	0,067850	0,17334	0,00480	0,82186
405	0,023190	0,000640	0,110200	0,17302	0,00478	0,82220
410	0,043510	0,001210	0,207400	0,17258	0,00480	0,82262
415	0,077630	0,002180	0,371300	0,17209	0,00483	0,82308
420	0,134380	0,004000	0,645600	0,17141	0,00510	0,82349
425	0,214770	0,007300	1,039050	0,17030	0,00579	0,82391
430	0,283900	0,011600	1,385600	0,16888	0,00690	0,82422
435	0,328500	0,016840	1,622960	0,16690	0,00855	0,82455
440	0,348280	0,023000	1,747060	0,16441	0,01086	0,82473
445	0,348060	0,029800	1,782600	0,16111	0,01379	0,82510
450	0,336200	0,038000	1,772110	0,15664	0,01771	0,82565
455	0,318700	0,048000	1,744100	0,15099	0,02274	0,82627
460	0,290800	0,060000	1,669200	0,14396	0,02970	0,82634
465	0,251100	0,073900	1,528100	0,13550	0,03988	0,82462
470	0,195360	0,090980	1,287640	0,12412	0,05780	0,81808
475	0,142100	0,112600	1,041900	0,10960	0,08684	0,80356
480	0,095640	0,139020	0,812950	0,09129	0,13270	0,77601
485	0,057950	0,169300	0,616200	0,06871	0,20072	0,73057
490	0,032010	0,208020	0,465180	0,04539	0,29498	0,65963
495	0,014700	0,258600	0,353300	0,02346	0,41270	0,56384
500	0,004900	0,323000	0,272000	0,00817	0,53842	0,45341
505	0,002400	0,407300	0,212300	0,00386	0,65482	0,34132
510	0,009300	0,503000	0,158200	0,01387	0,75019	0,23594
515	0,029100	0,608200	0,111700	0,03885	0,81202	0,14913
520	0,063270	0,710000	0,078250	0,07430	0,83380	0,09190
525	0,109600	0,793200	0,057250	0,11416	0,82621	0,05963
530	0,165500	0,862000	0,042160	0,15472	0,80586	0,03942
535	0,225749	0,914850	0,029840	0,19288	0,78163	0,02549
540	0,290400	0,954000	0,020300	0,22962	0,75433	0,01605
545	0,359700	0,980300	0,013400	0,26578	0,72432	0,00990
550	0,433450	0,994950	0,008750	0,30160	0,69231	0,00609

555	0,512050	1,000000	0,005750	0,33736	0,65885	0,00379
560	0,594500	0,995000	0,003900	0,37310	0,62445	0,00245
565	0,678400	0,978600	0,002750	0,40873	0,58961	0,00166
570	0,762100	0,952000	0,002100	0,44406	0,55472	0,00122
575	0,842500	0,915400	0,001800	0,47878	0,52020	0,00102
580	0,916300	0,870000	0,001650	0,51249	0,48659	0,00092
585	0,978600	0,816300	0,001400	0,54479	0,45443	0,00078
590	1,026300	0,757000	0,001100	0,57515	0,42423	0,00062
595	1,056700	0,694900	0,001000	0,60293	0,39350	0,00057
600	1,062200	0,631000	0,000800	0,62704	0,37249	0,00047
605	1,045600	0,566800	0,000600	0,64823	0,35140	0,00037
610	1,002600	0,503000	0,000340	0,66576	0,33401	0,00023
615	0,938400	0,441200	0,000240	0,68008	0,31975	0,00017
620	0,854450	0,381000	0,000190	0,69151	0,30834	0,00015
625	0,751400	0,321000	0,000100	0,70061	0,29930	0,00009
630	0,642400	0,265000	0,000050	0,70792	0,29203	0,00005
635	0,541900	0,217000	0,000030	0,71403	0,28593	0,00004
640	0,447900	0,175000	0,000020	0,71903	0,28094	0,00003
645	0,360800	0,138200	0,000010	0,72303	0,27695	0,00002
650	0,283500	0,107000	0,000000	0,72599	0,27401	0,00000
655	0,218700	0,081600	0,000000	0,72827	0,27173	0,00000
660	0,164900	0,061000	0,000000	0,72997	0,27003	0,00000
665	0,121200	0,044580		0,73109	0,26891	
670	0,087400	0,032000		0,73199	0,26801	
675	0,063600	0,023200		0,73272	0,26728	
680	0,046770	0,017000		0,73342	0,26658	
685	0,032900	0,011920		0,73405	0,26595	
690	0,022700	0,008210		0,73439	0,26561	
695	0,015840	0,005723		0,73459	0,26541	
700	0,011359	0,004102		0,73469	0,26531	
705	0,008111	0,002929		0,73469	0,26531	
710	0,005790	0,002091		0,73469	0,26531	
715	0,004109	0,001484				
720	0,002899	0,001047				
725	0,002049	0,000740				
730	0,001440	0,000520				
735	0,001000	0,000361				
740	0,000690	0,000249				
745	0,000476	0,000172				
750	0,000332	0,000120				
755	0,000235	0,000085				
760	0,000166	0,000060				
765	0,000117	0,000042				
770	0,000083	0,000030				
775	0,000059	0,000021				
780	0,000042	0,000015	0,000000	0,73469	0,26531	0,00000

Total: 21,371523 21,371327 21,371540

Pentru comparație cu Grum, în tabela 3, este dat standardul german, DIN 5033 [2].

Tabela 3

Standardul DIN 5033

λ [nm]	Tristimulii Spectrali			Coordonatele Tricromatice		
	\bar{x}_λ	\bar{y}_λ	\bar{z}_λ	x	y	z
380	0,0014	0,0000	0,0065	0,1741	0,0050	0,8209
385	0,0022	0,0001	0,0105	0,1740	0,0050	0,8210
390	0,0042	0,0001	0,0201	0,1738	0,0049	0,8213
395	0,0076	0,0002	0,0362	0,1736	0,0049	0,8215
400	0,0143	0,0004	0,0679	0,1733	0,0048	0,8219
405	0,0232	0,0006	0,1102	0,1730	0,0048	0,8222
410	0,0435	0,0012	0,2074	0,1726	0,0048	0,8226
415	0,0776	0,0022	0,3713	0,1721	0,0048	0,8231
420	0,1344	0,0040	0,6456	0,1714	0,0051	0,8235
425	0,2148	0,0073	1,0391	0,1703	0,0058	0,8239
430	0,2839	0,0116	1,3856	0,1689	0,0069	0,8242
435	0,3285	0,0168	1,6230	0,1669	0,0086	0,8245
440	0,3483	0,0230	1,7471	0,1644	0,0109	0,8247
445	0,3481	0,0298	1,7826	0,1611	0,0138	0,8251
450	0,3362	0,0380	1,7721	0,1566	0,0177	0,8257
455	0,3187	0,0480	1,7441	0,1510	0,0227	0,8263
460	0,2908	0,0600	1,6692	0,1440	0,0297	0,8263
465	0,2511	0,0739	1,5281	0,1355	0,0399	0,8246
470	0,1954	0,0910	1,2876	0,1241	0,0578	0,8181
475	0,1421	0,1126	1,0419	0,1096	0,0868	0,8036
480	0,0956	0,1390	0,8130	0,0913	0,1327	0,7760
485	0,0580	0,1693	0,6162	0,0687	0,2007	0,7306
490	0,0320	0,2080	0,4652	0,0454	0,2950	0,6596
495	0,0147	0,2586	0,3533	0,0235	0,4127	0,5638
500	0,0049	0,3230	0,2720	0,0082	0,5384	0,4534
505	0,0024	0,4073	0,2123	0,0039	0,6548	0,3413
510	0,0093	0,5030	0,1582	0,0139	0,7502	0,2359
515	0,0291	0,6082	0,1117	0,0389	0,8120	0,1491
520	0,0633	0,7100	0,0782	0,0743	0,8338	0,0919
525	0,1096	0,7932	0,0573	0,1142	0,8262	0,0596
530	0,1655	0,8620	0,0422	0,1547	0,8059	0,0394
535	0,2257	0,9149	0,0298	0,1929	0,7816	0,0255
540	0,2904	0,9540	0,0203	0,2296	0,7543	0,0161
545	0,3597	0,9803	0,0134	0,2658	0,7243	0,0099
550	0,4334	0,9950	0,0087	0,3016	0,6923	0,0061
555	0,5121	1,0000	0,0057	0,3374	0,6589	0,0038
560	0,5945	0,9950	0,0039	0,3731	0,6245	0,0024
565	0,6784	0,9786	0,0027	0,4087	0,5896	0,0017
570	0,7621	0,9520	0,0021	0,4441	0,5547	0,0012

575	0,8425	0,9154	0,0018	0,4788	0,5202	0,0010
580	0,9163	0,8700	0,0017	0,5125	0,4866	0,0009
585	0,9786	0,8163	0,0014	0,5448	0,4544	0,0008
590	1,0263	0,7570	0,0011	0,5752	0,4242	0,0006
595	1,0567	0,6949	0,0010	0,6029	0,3965	0,0006
600	1,0622	0,6310	0,0008	0,6270	0,3725	0,0005
605	1,0456	0,5668	0,0006	0,6482	0,3514	0,0004
610	1,0026	0,5030	0,0003	0,6658	0,3340	0,0002
615	0,9384	0,4412	0,0002	0,6801	0,3197	0,0002
620	0,8544	0,3810	0,0002	0,6915	0,3083	0,0002
625	0,7514	0,3210	0,0001	0,7006	0,2993	0,0001
630	0,6424	0,2650	0,0000	0,7079	0,2920	0,0001
635	0,5419	0,2170	0,0000	0,7140	0,2859	0,0001
640	0,4479	0,1750	0,0000	0,7190	0,2809	0,0001
645	0,3608	0,1382	0,0000	0,7230	0,2770	0,0000
650	0,2835	0,1070	0,0000	0,7260	0,2740	0,0000
655	0,2187	0,0816	0,0000	0,7283	0,2717	0,0000
660	0,1649	0,0610	0,0000	0,7300	0,2700	0,0000
665	0,1212	0,0446	0,0000	0,7311	0,2689	0,0000
670	0,0874	0,0320	0,0000	0,7320	0,2680	0,0000
675	0,0636	0,0232	0,0000	0,7327	0,2673	0,0000
680	0,0468	0,0170	0,0000	0,7334	0,2666	0,0000
685	0,0329	0,0119	0,0000	0,7340	0,2660	0,0000
690	0,0227	0,0082	0,0000	0,7344	0,2656	0,0000
695	0,0158	0,0057	0,0000	0,7346	0,2654	0,0000
700	0,0114	0,0041	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
705	0,0081	0,0029	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
710	0,0058	0,0021	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
715	0,0041	0,0015	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
720	0,0029	0,0010	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
725	0,0020	0,0007	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
730	0,0014	0,0005	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
735	0,0010	0,0004	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
740	0,0007	0,0002	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
745	0,0005	0,0002	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
750	0,0003	0,0001	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
755	0,0002	0,0001	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
760	0,0002	0,0001	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
765	0,0001	0,0000	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
770	0,0001	0,0000	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
775	0,0000	0,0000	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000
780	0,0000	0,0000	0,0000	0,7347	0,2653	0,0000

Total: 21,3714 21,3711 21,3715

Programul

În partea care urmează, este prezentat un program care utilizează sistemul XYZ (pe departe cel mai răspândit și utilizat) pentru determinarea computerizată, spectrofotometrică, a culorilor unor obiecte, observate prin transmisie sau prin reflexie, atunci când sunt iluminate cu sursele "A", "C", și "D65", despre care vom vorbi în continuare.

Pentru a folosi acest program trebuie să cunoaștem spectrele de transmisie sau de reflexie (după caz) ale acestor obiecte, pe întreg domeniul vizibil al spectrului optic (380-780 nm). Apoi trebuie să alegem sursa. Știm că culorile obiectelor depind și de sursa de radiații optice cu care le iluminăm, când ne uităm la ele. Prima sursă standardizată "A", este cea menționată înainte: un bec electric uzual, cu filament de tungsten, la o temperatură de 2856 K, definit prin distribuția de putere în spectrul său, tabela 2. Sursa "C" este obținută din "A", prin filtrarea corespunzătoare a radiațiilor acesteia spre a face ca distribuția ei de putere să corespundă unei temperaturi de culoare mai înalte (6774 K). "D65" este o sursă calculată, virtuală (nu este reală), astfel încât să corespundă luminii zilei, cu temperatura soarelui de 6500 K. Există și alte surse reale, cum este "B", de asemenea obținut din "A", dar filtrat diferit, ca și virtuale, cum sunt "D55", "D60", "D70", "D75", "E", etc., care sunt utilizate în diferite ocazii.

Programul este scris pentru a lucra cu cele trei surse menționate la început, dar datele (DATA), constând din produsele $\bar{r}_\lambda P_\lambda$, $\bar{g}_\lambda P_\lambda$, $\bar{b}_\lambda P_\lambda$, se referă exclusiv la sursa "A" (P_λ este aceea a lui "A"). Pentru cazurile "C" sau "D65" se poate utiliza același program, introducând datele corespunzătoare, care se iau din Grum și pentru care au fost prevăzute spații de memorie rezervate fiecărei surse în parte (liniile de început pentru date sunt 365 în primul caz, "C", și 420 în cel de-al doilea, "D65").

O serie de comentarii au fost introduse direct în programul "color-02", în locurile unde am apreciat că este necesar.

Datele experimentale privind absorbanța (reflectanța) probelor se vor culege automat, cu un PC de la un spectrofotometru Cary-118, printr-o interfață pe 8 biți, care are o eroare de 1/256, adică de 0,4%, sub eroarea de măsurare.

Componentele HARD

- a) - un spectrofotometru în dublu-fascicul, Cary-118;
- b) - o sferă integratoare (în cazul măsurătorilor de reflectanță) [22, 23];
 - un standard de alb (MgO sau BaSO₄) ;
- c) - o interfață între spectrofotometru și calculator;
- d) - un calculator, PC, de orice tip.

Componentele SOFT:

- 1) - valorile tristimulilor spectrali (CIE - 1931, eventual și CIE - 1964), tab.1';
- 2) - distribuția densității de energie (putere) în sursa de radiații utilizată tab.2;
- 3) - programul de achiziție și prelucrare, "color-02" (care urmează).

Cum se vede din listarea programului, care este scris în GWBASIC, comentariile sunt menționate sub REM-uri și sunt subliniate părțile componente.

Toate părțile de SOFT sunt cuprinse în Programul color-02.

```
5 REM Programul "color-02", pentru Masurarea Automata a Culorilor (M.A.C.).
10 REM --- M.A.C. pentru un camp de 2 grade si iluminantii A, C si D65.
15 LET A$="alege illuminantul (A,C,D65)": REM Se alege iluminantul de lucru.
20 PRINT A$: INPUT "a$";A$: CLS
25 IF A$<"A" AND A$<"C" AND A$<"D65" THEN GOTO 15
30 IF A$="A" THEN RESTORE 280
35 IF A$="C" THEN RESTORE 340
40 IF A$="D65" THEN RESTORE 405
45 REM --- Se deseneaza Sistemul de Coordonate, Transmisie (Reflexie).
50 SCREEN 9
55 DIM T(81): REM Se masoara 81 de valori, intre 380 si 780 nm (din 5 in 5 nm)
60 PSET (24,0): DRAW "D320;R512"
65 FOR S=0 TO 320 STEP 32
70 PSET (22,S): PSET (23,S)
75 NEXT S
80 FOR S=0 TO 8
85 PSET (24+60*S,319): PSET (24+60*S,318)
90 NEXT S
95 REM --- Se reprezinta Datele Spectrale Masurate.
100 FOR N=81 TO 1 STEP -1
105 T(N)=INP (260): REM Adresa Portii de Citire este 260.
110 PSET(42+6*(82-N),300-T(N))
115 FOR I=1 TO 5800: REM Bucla de intarziere pentru sincronizare PC-Cary.
120 NEXT I
125 NEXT N
130 STOP: CLS
135 REM --- Se calculeaza Coordonatele Trichromatice.
140 LET C=0:LET D=0:LET E=0:LET YA=0
```

```

145 FOR N=1 TO 81
150 READ F,G,H
155 LET J=F*T(N):LET K=G*T(N):L=H*T(N)
160 LET C=C+J:LET D=D+K:LET E=E+L:LET YA=YA+G
165 NEXT N
170 LET U=C/YA:LET V=D/YA:LET W=E/YA
175 LET M=U+V+W
180 LET X=U/M: PRINT:PRINT TAB(50) "x=";X
185 LET Y=V/M: PRINT:PRINT TAB(50) "y=";Y
190 LET Z=W/M: PRINT:PRINT TAB(50) "z=";Z
195 REM --- Se traseaza Diagrama X,Y, Curba Culorilor Spectrale si Punctul XY.
200 PSET(40,0): DRAW"D320;R576;M137,0;L40;bm77,0;I37"
205 FOR N=1 TO 8
210 PSET(41,320-38.4*N):PSET(40+57.6*N,319)
215 NEXT N
220 RESTORE 475
225 FOR N=1 TO 42
230 READ U,V
235 PSET(40+576*U,320-384*V)
240 NEXT N
245 DRAW"m142,320"
250 PSET(38+576*X,320-384*Y):DRAW"r4":PSET(40+576*X,320-(384*Y+2)):DRAW"d4"
275 REM --- Date pentru Iluminantul "A".
280 DATA .0134064,.0003822,.06321,.0243724,.0006976,.114995,.05129787,
.0014508,.2424045,.1021275,.00289695,.4834035,.2105001,.00582516,.9980735,
.3745185,.010336,1.77973,.7692568,.0213928,3.666832,1.4974827,.0420522,7.162377
285 DATA 2.8206362,.08396,13.551144,4.8946083,.166367,23.679949,7.003813,
.286172,34.182752,8.75124,.4486176,43.235654,9.995636,.6601,50.140622,
10.737651,.91933,54.99321,11.124858,1.25742,58.63912,11.285167,1.69968,61.758581
290 DATA 10.995148,2.2686,63.112452,10.11933,2.97817,61.58243,8.3750832,
3.9003126,55.201127
295 DATA 6.468392,5.125552,47.427288,4.6136736,6.7063248,39.216708,2.957768,
8.641072,31.450848,1.7256591,11.214358,25.077854,.835695,14.70141,20.085105,
.293314,19.33478,16.28192,.151032,25.631389,13.360039,.614358,33.22818
300 DATA 10.450692,2.015175,42.11785,7.735225,4.587075,51.475,5.673125,
8.306584,60.116628,4.3389775,13.096015,68.21006,3.3361208,18.62889,
75.493422,2.4623968,24.95988,81.9963,1.744785,32.160777,87.648623,1.198094,40.271839
305 DATA 92.440804,.8129625,49.382102,96.44,.55453,59.45,99.5,.39,70.268672,
101.36339,.284845,81.681878,102.03536,.225078,93.349,101.42632,.19944,
104.86137,99.5628,.188826,115.55309,96.388704,.165312,124.9315,92.14961,.133903
310 DATA 132.49961,87.133511,.12539,137.06629,81.42424,.103232,138.75112,
75.21436,.07962,136.70451,68.58405,.046359,131.36662,61.763588,.0335976,
122.71611,54.71922,.0272878,110.62862,47.26083,.014723,96.899616,39.9726,.007542
315 DATA 83.680198,33.50914,.0046326,70.759242,27.6465,.0031596,58.276416,
22.322064,.0016152,46.786005,17.65821,0.0,36.853137,13.750416,0.0,28.356204,
10.48956,0.0,21.256056,7.8184404,0.0,15.624498,5.72064,0.0,11.582832,4.225184
320 DATA 0.0,8.6725611,3.15231,0.0,6.20823,2.249304,0.0,4.356811,1.5757453,
0.0,3.0907008,1.1166718,0.0,2.252075,.81326252,0.0,1.6332108,.58978344,0.0,
1.1835952,.42742131,0.0,.85235139,.30779644,0.0,.60989675,.22024692,0.0,.43703288
325 DATA .1578198,0.0,3112128,.1123824,0.0,.21889811,.079052012,0.0,
.15297447,.055240164,0.0,.10679536,.038567484,0.0,.0754321,.02724,0.0,
.053907732,.019469232,0.0,.038578344,.0139272,0.0,.027540866,.009946616
330 DATA 0.0,.019695531,.0071103,0.0,.014051019,.005074644,0.0,.01002972,.0036252,0.0
335 REM ---
340 REM --- Linii rezervate pentru Iluminantul "C" (pana la 395), vezi 500.
400 REM ---
405 REM --- Linii rezervate pentru Iluminantul "D65" (pana la 460), vezi 500.
465 REM ---
470 REM --- Date pentru Coordonatele Culorilor Spectrale.

```

475 DATA 0.174,.005,.165,.010,.157,.018,.144,.030,.131,.046,.121,.063,.113,
.080,.103,.103,.091,.133,.083,.157,.073,.185,.064,.217,.055,.254,.045,.295
480 DATA 0.036,.340,.027,.388,.020,.438,.013,.488,.008,.538,.005,.587,.004,
.633,.005,.676,.008,.715,.014,.750,.022,.780,.033,.803,.045,.819,.059,.829
485 DATA 0.082,.834,.106,.829,.128,.820,.147,.810,.170,.797,.193,.782,.215,
.766,.236,.749,.259,.731,.280,.712,.302,.692,.323,.672,.345,.652,.735,.265
490 REM --- BIBLIOGRAFIE

500 REM --- 1. F.GRUM and C.J.BARTLESON, Optical Radiation Measurement, vol. 2, COLOR
MEASUREMENT, Academic Press, N.Y., 1980.

510 REM --- 2. C.I.E. (1931 and 1964), de asemenea, D.I.N. Aprilie 1972).

520 REM --- 3. R. Grigorovici, M. Oncescu, Marimi si unitati in Fizica, 1958.

530 REM --- 4. Ath. Trutia, Color Measurement, Rom. Rep. Phys. 46, 339 (1994).

540 REM --- 5. Ath. Trutia, Integrating Sphere, Rev. R., Phys. 36, 903 (1991).

600 REM Pentru incercarea corectitudinii Programului este util sa se faca urmatoarele modificari: se
introduce linia 103 goto 108; se REM-uieste linia 105; se introduce linia 108 LET T(N)=0: LET
T(A)=1, unde A va fi, pe rand, 5, 20, 25, 30, 35, 40, 60.

610 REM Se va urmari deplasarea punctului reprezentand culoarea calculata, pe grafic. Se va schimba
valoarea lui T(A), de la 1 la 10, apoi la 100 si se va observa ca coordonatele culorii nu se schimba,
punctul reprezentand culoarea ramanand pe loc.

Mersul lucrării.

1. Se realizează montajul, adică se face legătura între ieşirea analogică a voltmetrului electronic al spectrofotometrului Cary-118 pentru afişarea datelor, şi interfaţa “Mark-1” care se leagă la un PC având montată o placă de achiziţii în interior.

2. Se încarcă Programul “color-02” şi se rulează, începând simultan cu pornirea parcurgerii spectrului de către Spectrofotometrul “Cary-118”, de la 780 nm până la 380 nm în acest sens.

3. Se repetă operaţia modificând timpul “buclei” (linia 115) până când se obţine sincronizarea Cary – PC, adică până când se ajunge la situaţia în care cele două componente îşi termină rularea în acelaşi moment.

4. Se parcurge domeniul spectral pentru achiziţia transmitanţei (reflectanţei) probei. (măsurarea efectivă).

5. Cary şi PC-ul se opresc. Calculatorul afişează diagrama conţinând spectrul măsurat al probei.

6. Se apasă pe F5 (Continue). PC-ul afişează diagrama culorilor, calculează coordonatele culorii, le afişează digital şi le reprezintă grafic printr-o cruce în diagramă.

BIBLIOGRAFIE

1. Ath. Truția, Spectroscopie atomică și moleculară, Ed. Univ. Buc. (1975)
2. Floriana Iova, Spectroscopie atomică, ed. II, , Ed. Univ. Buc. (2002)
3. Ath. Truția, Spectroscopie optică aplicată, Ed. Univ. Buc. (1990)
4. Ath. Truția, L. Nasta, F. Iova, I. Ioniță, D. Bejan, Spectroscopie optică aplicată (Aparate și metode), Ed. Univ. Buc. (1995)
5. J. Mika, T. Török, Analytical Emission Spectroscopy, Akademiai Kiado, Budapest (1973)
6. I. Iova el al, Spectroscopie și Laseri. Aplicații, , Ed. Univ. Buc. (2001)
7. W. Wendhandt, H. Hecht, Reflectance Spectroscopy, Interscience, N.Y. (1966)
8. Ath. Truția, Rev. Roum. Phys., 36(10), 903 (1991)
9. M. Avram, Introducere în Spectroscopie Raman, Ed. Facla, Timișoara (1982)
10. M. Avram, Gh. Mateescu, Spectroscopie în infraroșu, Ed. Tehnică, Buc. (1966)
11. A. Butucelea, Tehnici noi în Spectroscopie, Ed. Șt. și Enciclopedică, Buc. (1984)
12. P.R. Griffith, J.A. Haseh, Fourier Transform Infrared Spectrometrie (1986)
13. R.J. Bell, Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Acad. Press, N.Y. (1972)
14. F. Bertinetto, M.L. Pascu, M.A. Greco, M. Bisi, Tunable semiconductor lasers for use in spectroscopy measurements, Rom. Rep. Phys., 46, 7-8, 627 (1994)
15. G. Hertzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I, II, III, Van Nostrand Co., Princeton, N.Y. (1959-1966)
16. Ath. Truția, Spectroscopia optică a stărilor condensate, Ed. Univ. Buc. (1978)
17. Ath. Truția, A. Lupu, L. Nasta, A. Truția, F. Iova, Lucrări practice de Spectroscopie optică, Ed. Univ. Buc. (1987)
18. D. Bârcă-Gălățeanu, M. Giurgea, I. Iova, V. Sahini, Ath. Truția, R. Țițeica, Introducere în Spectroscopia experimentală, Ed. Tehnică – București (1966)
19. F.Grumb and C.J.Bartleson, Optical Radiation Measurement, vol. 2, Color Measurement, Academic Press, N.Y., (1980)
20. C.I.E. (1931 and 1964), de asemenea, D.I.N. (Aprilie 1972)
21. R. Grigorovici, M. Oncescu, Mărimi și unități în Fizică, (1958)
22. Ath. Truția, Color Measurement, Rom. Rep. Phys. 46, 339 (1994)
23. Ath. Truția, Integrating Sphere, Rev. R., Phys. 36, 903 (1991)



Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1018/2003 la
Tipografia Editurii Universității din București

B

DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

plus

ISBN 973-575-731-1

Lei 89000

LEI 8.900